

63. Quantitative Bestimmung von Rubidium und Strontium in Steinmeteoriten mit der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsmethode

von Ernst Schumacher.

(25. I. 56.)

1. Altersbestimmungen an Steinmeteoriten mit Hilfe des radioaktiven Zerfalls von ^{87}Rb – ^{87}Sr erfordern eine möglichst genaue Bestimmung des Rubidium-Strontium-Verhältnisses in diesen Körpern. Die Emissionsspektralanalyse, die von *Ahrens, Pinson & Kearns*¹⁾, sowie von *Pinson, Ahrens & Franck*²⁾ zur Bestimmung von Spurenelementen in Meteoriten herangezogen worden ist, liefert Ergebnisse, die bis um Faktoren 2 unsicher sein können³⁾, da Vergleichsproben zur Standardisierung fehlen. Seitdem durch die elektromagnetischen Separatoren angereicherte Isotope fast aller Elemente erhältlich geworden sind⁴⁾, erweist sich zur Analyse im Bereich unter 10^{-5} g die Isotopenverdünnungsmethode als das genaueste Verfahren⁵⁾. Deshalb haben *Aldrich* und Mitarbeiter⁶⁾, sowie *Tomlinson & Das Gupta*⁷⁾ für Altersbestimmungen an Mineralien diese Technik verwendet. Bei Meteoriten sind die Verhältnisse insofern komplizierter, als sowohl Rb wie Sr nur in einer Konzentration von 10^{-7} – 10^{-5} g/g vorliegen. Gelingt es aber, diese kleinen Mengen rein zu isolieren⁸⁾, so sind die Voraussetzungen zur Anwendung dieser Methode gegeben und eine Reproduzierbarkeit von ± 1 –2% ist erreichbar.

Das Prinzip des Verfahrens ist kurz folgendes⁵⁾: Die gemessene Intensität des Ionenstromes eines bestimmten Isotops ist im Massenspektrometer mit guter Näherung proportional seiner Menge in der untersuchten Probe. Um diese Menge zu bestimmen, muss der Proportionalitätsfaktor ermittelt werden. Dazu braucht man „Eichsignale“, die durch die Intensitäten der Isotope einer bekannten, bei-

¹⁾ *L. H. Ahrens, W. H. Pinson & M. M. Kearns*, *Geochim. cosmochim. Acta* **2**, 229 (1952).

²⁾ *W. H. Pinson, L. H. Ahrens & M. L. Franck*, *Geochim. cosmochim. Acta* **4**, 251 (1953).

³⁾ *L. F. Herzog & W. H. Pinson*, *Meetg. Amer. Geol. Soc. Washington* **1955**, Comm. 31.

⁴⁾ Z. B. von Stable Isotope Branch (Director Dr. C. P. Keim), Oak Ridge, National Laboratory.

⁵⁾ Vgl. *M. G. Inghram*, *J. physical Chemistry* **57**, 809 (1953); *Amer. Rev. Nucl. Science* **4**, 81 (1954); *H. v. Buttlar*, *Naturw.* **42**, 90 (1955).

⁶⁾ *L. T. Aldrich*, *Geol. Soc. Amer. 65th Ann. Meeting* **1952**; *L. T. Aldrich & G. L. Davis*, *Bull. geol. Soc. Amer.* **64**, 379 (1953).

⁷⁾ *R. A. Tomlinson & A. K. Das Gupta*, *Can. J. Chemistry* **31**, 909 (1953).

⁸⁾ *E. Schumacher*, *Helv.* **39**, 531 (1956).

gemischten Menge des gleichen Elementes, aber verschiedener isotoper Zusammensetzung, geliefert werden. Das Überlagerungsspektrum der Mischprobe erlaubt dann Bestimmung der Menge des Elementes in der unbekanntem Probe. Eine quantitative Isolierung ist dazu nicht nötig, d.h. das Ergebnis ist unabhängig von der Ausbeute der Aufarbeitung, vorausgesetzt, dass sich die Eichisotope⁹⁾ völlig mit der Probe gemischt haben.

Die Genauigkeit des Resultats einer solchen Bestimmung hängt natürlich vom Mischungsverhältnis ab, das möglichst nahe gleich 1 sein soll. Ausserdem sollen die Eichisotope eine vom normalen Element möglichst verschiedene Häufigkeitsverteilung besitzen.

2. Experimentelle Durchführung.

21) Zusammensetzung der verwendeten Eichisotope: *Rubidium*: Dr. L. F. Herzog, Geological Department, Mass. Inst. of Techn., war so freundlich, uns einige mg des Rb-Indikators als Chlorid zu überlassen. Dieses Material stammte ursprünglich von der Calutron-Gruppe des Oak Ridge National Laboratory (Stable Isotope Branch, Director: Dr. C. P. Keim).

Analyse ⁸⁷ Rb/ ⁸⁵ Rb:	Herzog ¹⁰⁾	Oak Ridge	Unsere Messung	Gew. Rb
	8,829	8,634	8,640 ± 0,030	0,3860 ¹¹⁾

Es wird eine Lösung in reinstem Wasser (vgl. ⁸⁾) hergestellt, die ca. 0,1 µg At/ml enthält. *Strontium*: Das Präparat in Form von SrCO₃ stammt von Oak Ridge, sample 679 (a).

Analyse ⁸⁴ Sr/ ⁸⁸ Sr:	Herzog ¹²⁾	Oak Ridge	Unsere Messung	Gew. Sr ¹¹⁾
	1,500	1,489	1,530 ± 0,010	0,00683

Lösung: ca. 0,1 µg At/ml.

22) Kalibrierung der Lösungen der Eichisotope: 1. Einwägen: Auf einer Mikrowaage werden je etwa 1,5 mg RbCl und SrCO₃ eingewogen und gelöst in etwa 100 ml Wasser und etwas HCl; Aufbewahrung in Polyäthylenflaschen.

2. Isotopenverdünnung: Durch Auflösen und exaktes Verdünnen von genau gewogenem RbCl und SrCO₃ gewöhnlicher isotoper Zusammensetzung in Mengen von 1 g werden Lösungen ungefähr derselben Konzentration hergestellt, wie die Eichisotopen-Lösungen. Mischen gleicher Volumina, Bestimmung des Massenspektrums des Rb wie Sr erlaubt aus der bekannten Menge n_c des normalen Elementes die Ermittlung der Konzentration der Eichisotope. Diese Kalibrierungsmethode wird für die diskriminationsfreie Auswertung verwendet (vgl. 5).

23) Der Zusatz der Eichisotope erfolgt am Anfang der chemischen Aufarbeitung, wie in der vorhergehenden Arbeit geschildert⁸⁾. Da das Meteoritenmaterial dabei in Lösung geht, ist völlige Mischung leicht erreichbar. Nach der Ionenausch-Chromatographie fällt das Rb oder Sr in Form des Chlorids an und wird bis zur massenspektrometrischen Messung in einem Polyäthylenstopfen aufbewahrt.

⁹⁾ Im angelsächsischen Schrifttum macht man eine Unterscheidung zwischen den als „tracers“ bezeichneten radioaktiven Leit isotopen (Indikatoren) und den „spikes“ genannten, zur Isotopenverdünnungsanalyse verwendeten stabilen (oder langlebigen) Isotopen. Hier wird für die letzteren der Ausdruck „Eichisotope“ verwendet, der ihre Funktion bezeichnet, und manchmal der Ausdruck „Indikator“.

¹⁰⁾ L. F. Herzog, Meetg. on Mass-Spectrometry, May 23—27, 1955, San Francisco.

¹¹⁾ A. O. Nier, Physical Rev. 77, 789 (1950); K. T. Bainbridge & A. O. Nier, Prelim. Rep. 9, Nucl. Sci. Ser. Nat. Res. Council, 55 pp. (1950).

¹²⁾ L. F. Herzog, W. H. Pinson, M. M. Bachus, L. Strickland & P. M. Hurley, Ann. Progr. Rep. 1953/54, MIT-DIC Proj. 7033.

24) Massenspektrometrische Messungen: *Instrument*: Zur Verfügung steht ein richtungsfokussierendes Instrument mit 60⁰–30 cm-Radius magnetischem Analytator, das Prof. *Mark G. Inghram* im Physics Department, Eckhardt Hall, University of Chicago, entwickelt hat¹³). Die Ionenquelle: Für feste Proben in der Grösse < 10⁻⁶ g kommt nur die Oberflächenionisation (surface ionization) in Frage. Die Probe wird dazu in wenigen Tropfen verd. HCl gelöst und ein Tropfen enthaltend ca. 0,5 µg Sr oder 0,05 µg Rb auf ein Ta-Bändchen von 0,75 mm Breite aufgetragen, das in den austauschbaren Kopf der Ionenquelle eingebaut ist. Dieses Auftragen geschieht mit einer fein ausgezogenen Polyäthylen-Spitze an einer Injektionsspritze, mit der man die Grösse eines Tropfens wegen der schlechten Benetzung besser dotieren kann als mit einer Glaspipette. Der Tropfen verdunstet unter einer Infrarotlampe. Da das Oxyd für Sr stabiler emittiert als das Chlorid¹²), wird auf den kaum sichtbaren Salzleck auf dem Ta-Bändchen 1 Tropfen verdünnte NH₄-Oxalat-Lösung gegeben und ebenfalls eingedunstet. Nachher erhitzt man das Bändchen langsam bis das NH₄-Oxalat wegsублиmiert. Das zurückbleibende Sr-Oxalat wird kurze Zeit auf Rotglut erhitzt, wobei es das Oxyd liefert. Gleichzeitig überzieht sich das Ta mit einer Oxydschicht, die die Austrittsarbeit für Elektronen erhöht und daher nach folgender Beziehung¹⁴)

$$n^+/n^0 = \exp [e(w - \Phi)/kT]$$

die Emission der positiven Ionen verbessert: Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten n^+/n^0 , dass ein Atom oder eine Molekel als positives Ion oder neutrale Partikel von einer Oberfläche verdampft, ist im wesentlichen bestimmt durch die Differenz zwischen der Austrittsarbeit w für Elektronen aus der Oberfläche und dem Ionisationspotential Φ der Partikel, und durch die Temperatur T . e ist die Elementarladung, k die Boltzmann'sche Konstante. Bei einer Beladung von ca. 10⁻⁶ g SrO und einer Temperatur von ca. 1200⁰ C (entspricht 2,2 Amp durch das Bändchen; Temperatur pyrometrisch durch ein Quarzfenster gemessen) erhält man einen Ionenstrom von ⁸⁸Sr von etwa 10⁻¹² Amp (Verstärkungsfaktor des Elektronenvervielfachers etwa 10³–10⁴), der in dieser Stärke 8 Std. lang fliesst. Bei plausiblen Annahmen über die optische Durchlässigkeit des Systems erhält man $n^+/n^0 \simeq 10^{-2}$, was einer Austrittsarbeit von 5,1 V entspricht, anstelle des für polykristallines, reines Ta angegebenen Wertes von 4,19 V. Für Rb eignet sich das Chlorid gut zur Emission, die wegen des kleineren Ionisationspotentials von 4,18 V (Sr 5,69 V)¹⁵) schon bei 600⁰ C (1,2 Amp) reichlich ist.

Das Ta-Bändchen und die Kovarhalterungen werden nur für eine Messung verwendet. Es hat sich bei einem Versuch gezeigt, dass auch auf einem Bändchen, das bis zur Erschöpfung der Emission betrieben worden war, nach Auftragen einer ganz anderen isotopen Mischung ein mit der Zeit stark veränderliches Spektrum erhalten wird.

Der Kollektor: ist einfach und stellt die erste Dynode eines 10-stufigen 2% Ag-Mg-Sekundärelektronenvervielfachers dar. Der Ausgang wird an ein Vibrating Reed Elektrometer angeschlossen; es wird die direkte Integrationsmethode verwendet¹⁶). Die Ausgangsspannung des Elektrometers wird auf einem Spedomax-Recorder (*Leeds & Northrup*) registriert und das Spektrum durch Verändern des Magnetfeldes bei konstanter Beschleunigungsspannung von 4000 V erzeugt. Die geringe Änderung in der ⁸⁷Sr-Häufigkeit erfordert Ausnützung der höchstmöglichen Genauigkeit des Instrumentes. Dazu ist nötig:

1. Grosse Stabilität der Emission. Diese ist hauptsächlich bedingt durch die Reinheit der Probe und des Ta-Bändchens. Bereits kleine Fe³⁺-Spuren in der Probe verschlechtern die Stabilität besonders stark. Das Ta-Band wird vor der Messung mindestens 5 Std. im Hochvakuum bei einer Temperatur ausgeglüht, die wesentlich höher als die höchste Arbeitstemperatur in der Ionenquelle ist. Ein gut sichtbarer Salzbelag auf dem Ta-Band, entsprechend mehreren µg Salz, führt nicht zu stabiler Emission. Die besten Resultate werden erhalten mit etwa 0,5 µg Sr und 0,05 µg Rb.

¹³) *M. G. Inghram & R. J. Hayden*, Handbook on Mass Spectroscopy, Nucl. Sci. Ser. Rep. No. 14 (1954), p. 15.

¹⁴) *M. G. Inghram & R. J. Hayden*, l. c. ¹³), p. 30.

¹⁵) *G. Herzberg*, Atomic Spectra and Atomic Structure, Dover Publ. 1944.

¹⁶) *M. G. Inghram & R. J. Hayden*, l. c. ¹³), p. 45.

2. Reines Spektrum. Da Rb bei 1200°C etwa 10^9 mal besser ionisiert wird als Sr, ist eine grosse Abreicherung von Rb nötig, damit die Verunreinigung bei der Masse 87 nicht stört. Auch die sorgfältigste chemische Trennung und ein ausgeheiztes Ta-Band geben stets eine Rb-Emission. Diese lässt sich aber in den meisten Fällen vor der Sr-Emission erschöpfen. Es werden keine Spektren ausgewertet, bei denen das ^{85}Rb -Maximum mehr als 10% des ^{84}Sr -Maximums natürlichen Strontiums ausmacht, was zu einer Korrektur von $-0,014\%$ im ^{87}Sr -Maximum führt. Diese war nur bei einer Messung nötig, bei der das Rb hartnäckig zurückblieb. Bei der Untersuchung des analysenreinen gewöhnlichen Sr wurde beim ^{84}Sr ein Isobar gefunden von wenig erhöhter Masse. Das hohe Auflösungsvermögen von 1:1000 des verwendeten Apparates erlaubte, die beiden Maxima sauber zu trennen, so dass keine Störung auftrat. Obwohl die Analyse der Sr-Isotope schon mit einem Auflösungsvermögen von 1:200 zuverlässig ausgeführt werden kann¹⁷⁾, zeigt dieses Beispiel, dass zusätzliche Reserve sehr von Nutzen sein kann. Auf der Fig. 1 ist ein unretouchiertes Spektrum von mit ^{84}Sr -Indikator versehenem Meteoritenstrontium wiedergegeben.

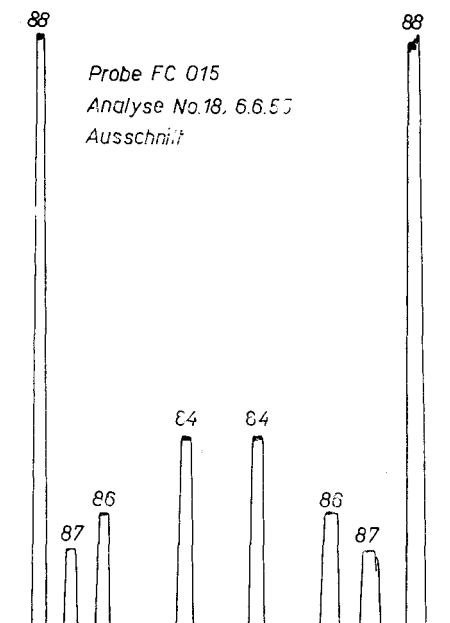


Fig. 1.

Unretouchierter Ausschnitt aus der Aufnahme des Massenspektrums Nr. 18, Probe FC 015, die aus meteoritischem und Eich-Strontium besteht. Die Ordinate gibt die Intensität der Ionenströme in willkürlichen Einheiten. Das Spektrum wurde durch Veränderung des Magnetfeldes erhalten. In der Mitte wird die Feldänderung umgekehrt.

3. Kleine statistische Schwankungsbreite. Der auf den Kollektor auffallende Ionenstrom von 10^{-13} – 10^{-17} Amp besitzt statistische Schwankungen, die trotz grosser Zeitkonstante (ca. 0,3 sec) des Ausgangsverstärkers nicht ganz verschwinden. Dazu kommt der thermische Untergrund aller Zwischenstufen. Erhöhung der Signalintensität und Ausdehnung der Beobachtungszeit sind die üblichen Mittel, den Einfluss statistischer Schwankungen zu vermindern. Dem ersten ist durch die Bedingungen in der Ionenquelle und im Auffänger eine Grenze gesetzt. Die Beobachtungszeit lässt sich dagegen verlängern. Um

¹⁷⁾ Z. B. L. T. Aldrich und Mitarb., Ann. Rep. Carnegie-Inst. Washington, DFM 1953/54, 55.

z. B. einen Strom von 10^{-17} Amp auf $\pm 1\%$ genau zu messen, muss man 2 Min. lang beobachten. Die übliche Registriergeschwindigkeit, bei der ein Maximum weniger als 5 sec beobachtet wird, ist nur zulässig, wenn Ströme $> 10^{-15}$ Amp miteinander verglichen werden, falls man sie auf etwa $\pm 0,5\%$ genau kennen will. Man kann nun, wie das Herzog et al.¹²⁾ machen, das Spektrum etwa 150mal registrieren und auf die erhaltenen Messwerte die statistische Fehlertheorie anwenden. Es ist aber zu beachten, dass zu den statistischen Schwankungen infolge diskontinuierlicher Struktur der Ströme noch langsamere und grössere Schwankungen hinzukommen, die durch makroskopische Änderungen der emittierenden Oberfläche bedingt sind. Solche sind oft von einer Dauer, die etwa dem Überfahren einer Linie entspricht und lassen sich daher nicht erkennen. Es ist deshalb nicht gerechtfertigt, sie auf die gleiche Weise statistisch zu behandeln, da sie erst über viel grössere Beobachtungszeiten als zufällig angesehen werden dürfen. Die Messungen in dieser Arbeit sind daher folgendermassen ausgeführt worden: Man bleibt auf dem flachen Maximum eines Isotops, bis man den statistischen Fehler klein genug gemacht hat, geht dann möglichst schnell auf das Maximum des damit zu vergleichenden Isotops über, verfährt dort ebenso und wechselt nachher mehrere Male. Dadurch erhält man eine über Zeiten von etwa 20 Min. fast kontinuierliche Registrierung, aus der es sofort ersichtlich ist, wenn sich eine Störung ausserhalb der statistischen Schwankungen ereignet. Die effektive Beobachtungszeit beträgt über 90%, während sie bei Herzog et al.¹²⁾ 50% nicht erreicht. Je zwei Paare aus dem Sr-Isotopengemisch werden in dieser Weise gemessen und die Messreihen in verschiedener Reihenfolge mindestens zweimal wiederholt. Man erhält dadurch die Isotopenverhältnisse mit einem Fehler von ungefähr $\pm 0,2\%$. Es werden durchschnittlich 15 Messungen eines Verhältnisses durchgeführt. Der in Tab. I angegebene Fehler ist der mittlere Fehler der Einzelmessung. Fig. 2 zeigt eine unretouchierte Messreihe zweier Isotope.

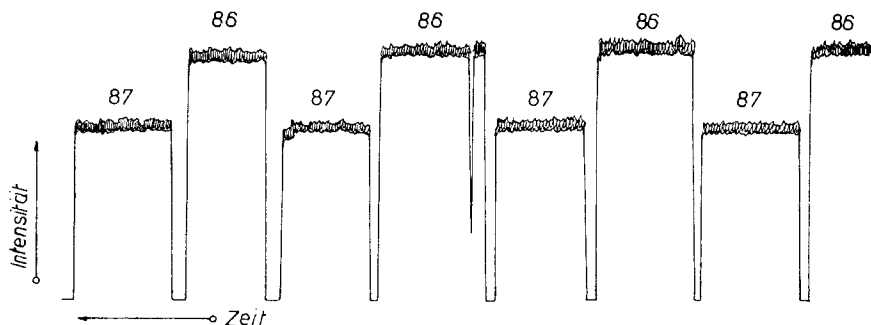


Fig. 2.

Messreihe des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses.

Unretouchierter Ausschnitt aus der Aufnahme des Massenspektrums Nr. 21, Probe Pe 011. Aus solchen Messreihen werden die Isotopenverhältnisse bestimmt. Die Intensität ist hier sehr klein, so dass die statistischen Schwankungen der Ströme auf dem flachen Scheitel der Massenlinien gross erscheinen.

Diskrimination: Die erhaltenen Isotopenverhältnisse sind, besonders bei Verwendung eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV), nicht frei von systematischen Fehlern.

1. Diskrimination im Instrument: Sie ist bei Oberflächenionisation vernachlässigbar, da kein Magnetfeld in der Quelle eine Vorzerlegung verursacht.

2. Diskrimination des SEV¹⁸⁾: In erster Näherung müssen die Isotopenverhältnisse mit der Wurzel aus dem reziproken Massenverhältnis multipliziert werden.

3. Diskrimination bei der Oberflächenionisation: Eine statistische Untersuchung der über mehrere Emissionsstunden aufgenommenen Daten einer Probe ergibt keine signifikante Abhängigkeit der Isotopenverhältnisse von der Zeit (vgl. dagegen¹⁷⁾).

¹⁸⁾ M. G. Inghram & R. J. Hayden, l. c. ¹³⁾, p. 42; W. Koch & W. Walcher, Rev. Sci. Instr. 22, 1028 (1951).

4. Diskrimination bei der chemischen Aufarbeitung: Die Ionenauschromatographie vermag Isotopenverhältnisse zu verschieben¹⁹). Bei der verwendeten Kolonnenlänge konnte aber bei Rb kein solcher Effekt beobachtet werden zwischen zwei Proben, die bei der Rb-Fraktion bzw. bei der Sr-Fraktion (sehr kleine Spuren, Ordnung 10⁻¹¹ g) entnommen worden sind.

Vibrating Reed and Recorder werden auf Linearität geprüft und geben Abweichungen, die kleiner sind als 0,5%. Die Hochohmwiderstände am Eingang des Vibrating Reeds sind auf fehlende Polarisierbarkeit hin geprüft.

Der Druck in der Ionenquelle beträgt 10⁻⁶ mm, jener des Analysators 10⁻⁷ mm im Betrieb.

3. Auswertung der Isotopenverdünnungsanalysen.

M. G. Inghram hat in zwei zusammenfassenden Artikeln einschlägige Fragen diskutiert⁵). Im folgenden wird am Fall des Rb und an dem des Sr gezeigt, wie die Diskrimination eliminiert werden kann unter der Annahme, dass sie zeitlich konstant ist.

Symbolik:

n_s	Gramm-Atome, gAt der Probe, unbekannt.		
n_t	gAt Eichisotope (Indikator).		
n_c	gAt normales Rb oder Sr, die zur Kalibrierung der Eichisotope benützt werden.		
x, u	} Molenbruch eines Isotops	{	in meteor. bzw. norm. Rb oder Sr,
y			im Indikator Rb oder Sr,
z, w			bei der meteor. Isotopenverdünnungsanalyse bzw. Indikatorkalibrierung.
X_{ik}, U_{ik}	} Verhältnis von Isotop i zu Isotop k	{	in meteor. bzw. norm. Rb oder Sr,
Y_{ik}			im Indikator Rb oder Sr,
Z_{ik}, W_{ik}			bei der meteor. Isotopenverdünnungsanalyse bzw. Indikatorkalibrierung.

Es gilt:

$$(n_s + n_t) \cdot z = n_s \cdot x + n_t \cdot y \tag{1}$$

$$(n_t + n_c) \cdot w = n_t \cdot y + n_c \cdot u \tag{1}$$

$$n_s = n_t \cdot \frac{z - y}{x - z} \text{ und } n_t = n_c \cdot \frac{u - w}{w - y}, \tag{2}$$

so dass

$$n_s = n_c \cdot \frac{u - w}{w - y} \cdot \frac{z - y}{x - z}. \tag{3}$$

Infolge der Diskriminierung dürfen die gemessenen Intensitäten nicht einfach proportional den Molenbrüchen gesetzt werden. Bei Verwendung von Intensitätsverhältnissen lassen sich aber die Diskriminationsfaktoren immer dann eliminieren, wenn das zu analysierende Material die gleiche isotope Zusammensetzung besitzt wie das in der Kalibrierung verwendete.

Fall Rubidium: Schreibt man (1) noch für das andere Isotop an und bildet den Quotienten beider Ausdrücke, so erhält man mit der Definition: $x_1 + x_2 = y_1 + y_2 = u_1 + u_2 \equiv 1$:

$$n_s = n_c \cdot \frac{U_{12} - W_{12}}{W_{12} - Y_{12}} \cdot \frac{Z_{12} - Y_{12}}{X_{12} - Z_{12}} \cdot \frac{1 + X_{12}}{1 + U_{12}}. \tag{4}$$

¹⁹) *F. H. Spedding*, Vortrag an der Gordon Research Conference on the Chemistry and Physics of Isotopes, Meriden (N.H.), 11—15 July 1955; *F. H. Spedding, J. E. Powell & H. J. Svec*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 1393 (1955).

Falls $X_{12} = U_{12}$, lassen sich an Stelle der Molenbruchverhältnisse die gemessenen Intensitätsverhältnisse einführen, da Zähler und Nenner durch den Diskriminationsfaktor dividiert werden können.

Für Rb ist im Laufe meiner Versuche ein Vergleich von terrestrischem und meteoritischem Material durchgeführt worden. Die isotope Zusammensetzung ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Somit ergibt sich für die Rb-Analysen folgende Formel, in die nur gemessene Grössen eingehen:

$$n_s = n_c \cdot \frac{U_{12} - W_{12}}{W_{12} - Y_{12}} \cdot \frac{Z_{12} - Y_{12}}{X_{12} - Z_{12}}. \quad (5)$$

Dieser Ausdruck bleibt selbstverständlich unverändert bei einer Vertauschung der Isotope. $n_c/ml = 0,07723 \mu gAt$ Rb/ml.

Fall Strontium: Meteoritisches und „normales“ Strontium sind nicht gleich zusammengesetzt. Man erhält daher folgenden Ausdruck:

$$n_s = n_c \cdot \frac{U_{14} - W_{14}}{W_{14} - Y_{14}} \cdot \frac{Z_{14} - Y_{14}}{X_{14} - Z_{14}} \cdot \frac{1 + X_{14} + X_{24} + X_{34}}{1 + U_{14} + U_{24} + U_{34}}. \quad (6)$$

Der letzte Faktor ist bei kleinen radiogenen Strontium-Gehalten von 1 nur wenig verschieden. Setzt man an Stelle der Molenbruchverhältnisse die Intensitätsverhältnisse der entsprechenden Ionenströme, so genügt daher eine rohe Diskriminationskorrektur, z. B.

$$X_{14} = \sqrt{88/84} \cdot I_{84}/I_{88}.$$

Das Verhältnis 14 bedeutet hier $^{84}Sr/^{88}Sr$. Da ein an ^{84}Sr angereicherter Indikator benutzt wird, ist die Genauigkeit am grössten bei Verwendung dieser Verhältnisse. $n_c = 0,09740 \mu gAt$ Sr/ml.

Die Massen von Rb und Sr sind natürlich zu bestimmen aus:

$$\begin{aligned} m_{Rb} &= n_{s(Rb)} \cdot A_{Rb} \\ m_{Sr} &= n_{s(Sr)} \cdot A_{Sr} \end{aligned} \quad \text{wobei } A = \text{Atomgewicht der gemessenen Probe.}$$

4. Ergebnisse und Diskussion.

Die Wahl der untersuchten Steinmeteorite erfolgte im Hinblick auf Rb-Sr-Altersbestimmungen und wird in jenem Zusammenhang diskutiert. Ihre Herkunft ist in der vorangehenden Arbeit⁸⁾ angegeben.

„Forest City“ ist ein Chondrit, gehört also zu der häufigsten Gruppe von Steinmeteoriten, die eine recht konstante chemische Zusammensetzung aufweisen, wie die Diskussion von *H. C. Urey & H. Craig*²⁰⁾ zeigt.

„Pasamonte“, ein basaltischer Euerit-Achondrit, besteht aus zwei gut unterscheidbaren Fraktionen: aus grauen, harten Fragmenten (Pe 1), die in eine weisse, bröckelnde Masse (Pe 0) eingebaut sind. Diese beiden Fraktionen wurden gesondert aufgearbeitet und untersucht.

Die massenspektrometrischen Messungen sind auf Tab. I zusammengestellt. Tab. II und III geben die Resultate der Isotopenverdünnungsanalysen wieder. q = Anzahl ml Eichisotopen-Lösung. Tab. IV enthält die Daten zur Kalibrierung der Eichisotope.

²⁰⁾ *H. C. Urey & H. Craig*, Geochim. cosmochim. Acta **4**, 36—82 (1953); vgl. *H. E. Suess & H. C. Urey*, Rev. Mod. Physics, im Druck.

Tabelle I.
Massenspektrometrische Messungen (unkorrigiert für Massendiskrimination).

Strontium					
Nr.	Probe	88/87	88/86	88/84	
1	Norm. Sr	11,61 ± 0,043	8,120 ± 0,031	142,3	± 1,0
2	Eichisotope	3,452 ± 0,016	2,122 ± 0,011	0,6386	± 0,0023
6	Eichisotope, Kalibr.	7,238 ± 0,060	4,654 ± 0,029	2,348	± 0,020
24	FC 012	11,19 ± 0,07	8,440 ± 0,060	149,1	± 1,8
7	FC 013	6,142 ± 0,071	4,033 ± 0,028	1,682	± 0,029
4	FC 014	5,732 ± 0,044	3,686 ± 0,031	1,468	± 0,012
18	FC 015	7,590 ± 0,047	5,170 ± 0,032	3,066	± 0,019
21	Pe 011	12,16 ± 0,08	8,345 ± 0,060	148,9	± 2,2
22	Pe 111	12,24 ± 0,08	8,425 ± 0,082	149,6	± 2,2
19	Pe 012	13,96 ± 0,07	7,375 ± 0,074	18,09	± 0,12
20	Pe 112	12,91 ± 0,12	7,160 ± 0,050	15,71	± 0,34
5	Sr-Blindvers.	3,385 ± 0,056	2,081 ± 0,039	0,632	± 0,012
26	¹³⁷ Cs: Sr-Wert	—	—	0,637	± 0,020
27	⁸⁹ Sr: Sr-Wert	—	—	0,657	± 0,020

Rubidium					
Nr.	Probe	87/85	Nr.	Probe	87/85
25	Norm. Rb	0,3824 ± 0,0015	16	Pe 021	6,274 ± 0,038
14	Eichisotope	8,538 ± 0,039	20	Pe 121	5,856 ± 0,060
28	Eichisotope, Kalibr.	1,840 ± 0,016	33	Rb-Blindvers.	8,21 ± 0,2
29	Eichisotope, Kalibr.	3,078 ± 0,008	31	¹³⁷ Cs: Rb-Wert	8,64 ± 0,1
13	FC 021	2,491 ± 0,085	32	⁸⁹ Sr: Rb-Wert	8,39 ± 0,2
15	FC 022	1,953 ± 0,011			

Tabelle II.
Strontium-Analysen.

Probe	Einwaage g	q	Z ₁₄	n _s	n _s /g
FC 013	1,6602	3,89	0,5809	0,2305	0,1389 ± 0,0014
FC 014	1,4287	4,09	0,6656	0,1925	0,1350 ± 0,0010
FC 015	1,0255	1,00	0,3186	0,1396	0,1360 ± 0,0012
Pe 012	0,7374	1,00	0,0716 ₃	0,803	1,08 ± 0,02
Pe 112	0,7112	1,00	0,0774 ₆	0,727	1,022 ± 0,02

Tabelle III.
Rubidium-Analysen.

Probe	Einwaage g	q	Z ₁₂	n _s	n _s /g
FC 021	2,1028	2,00	2,518	0,0966	0,0458 ± 0,0008
FC 022	1,0255	0,667	1,977	0,0470	0,0458 ± 0,0008
Pe 021	0,7374	0,667	6,347	0,00431	0,00585 ± 0,0006
Pe 121	0,7112	0,667	5,924	0,00549	0,00771 ± 0,0008

Tabelle IV.
Kalibrierung der Eichisotope.

<i>Sr</i>	$U_{14} = 0,00686 \pm 0,0002$	<i>Rb</i>	$U_{12} = 0,3872 \pm 0,002$
	$Y_{14} = 1,530 \pm 0,010$		$Y_{12} = 8,640 \pm 0,039$
	$W_{14} = 0,4162 \pm 0,0030$		$W_{12} = 1,862 \pm 0,016$

In Tab. V sind die Mittelwerte der Messungen aufgeführt:

Tabelle V.

	$\mu\text{g Sr/g}$	$\mu\text{g Rb/g}$	Rb/Sr atomares Verhältnis	
Forest City . .	$11,9_7 \pm 0,2_6$	$3,91 \pm 0,0_8$	$0,335_3$	
Pasamonte 0 . .	$94,7 \pm 1,8$	$0,50_0 \pm 0,0_5$	$0,0054_2$	
Pasamonte 1 . .	$89,5 \pm 1,7$	$0,65_8 \pm 0,0_7$	$0,0075_5$	
Für Forest City gefunden durch Emissionsspektrographie:		<i>Sr</i> $\mu\text{g/g}$	<i>Rb</i> $\mu\text{g/g}$	Rb/Sr atomares Verhältnis
<i>Pinson, Ahrens & Franck</i> ²⁾		15*)	6*)	0,39
<i>Ahrens, Pinson & Kearns</i> ¹⁾		—	6	
<i>Edwards & Urey</i> ²¹⁾ (flammenphotometrisch)		—	6	
*) Auf metallfreier Basis berechnet.				

Für Pasamonte liegen noch keine anderen Rb-Sr-Messungen vor. Hingegen lassen sich folgende Daten zur Stütze der gefundenen Resultate anführen:

1. Aus den Analysen von *G. Kunz*²²⁾ (FC) und *W. Foshag*²³⁾ (Pe) für Ca, denjenigen von *G. Edwards & H. C. Urey*²⁴⁾ für Na und K und unseren für Sr, Rb ergibt sich für:

	FC	Pe			Pe/FC	
		0	1	0	1	
Ca/Na	1,47	18,7	17,3	12,8	11,8	
Ca/K	12,1	141	129	11,6	10,6	
Ca/Rb	2580	1,08	$1,50 \times 10^5$	58,9	41,6	
Sr/Rb	3,06	189	136	62,5	45,5	
Ca/Sr	845	795		0,944		

Das Ca/Sr-Verhältnis ist in beiden Meteoriten annähernd gleich, so dass die Alkalimetalle und besonders das Rb in Pe gegenüber den

²¹⁾ *G. Edwards & H. C. Urey*, *Geochim. cosmochim. Acta* **7**, 155 (1955).

²²⁾ *G. Kunz*, *Amer. J. Sci.* **40**, 320 (1890).

²³⁾ *W. Foshag*, *Amer. J. Sci.* (3) **35**, 374 (1938).

²⁴⁾ *G. Edwards, H. C. Urey & J. Ingersoll*, *Compiled Na, K-analyses of meteorites*, preprint 1955.

Erdalkalien stark abgereichert erscheinen, wie es typisch ist für „basaltische“ Achondrite (*Urey & Craig*²⁰). Die Verhältnisse Ca/Na, K, Rb (11,8; 10,6 und 41,6) geben roh die Reihenfolge der Flüchtigkeit der Alkalimetalloxyde wieder (geschätzt aus Siedepunkten der Alkalihalogenide und der Stabilität der Metasilikate). Der Unterschied in den beiden Fraktionen des Pasamonte liegt bei Na und K in derselben Richtung wie bei Rb.

2. Der ⁸⁷Sr-Gehalt beider Fraktionen ist tiefer als irgendein bis jetzt gemessener Wert. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit dem kleinen Rb/Sr-Verhältnis.

5. In einer an anderem Orte erscheinenden Arbeit wird diskutiert, unter welchen Voraussetzungen aus diesen Messungen das Alter der untersuchten Meteorite berechnet werden kann²⁵).

Zur Ermittlung der kosmischen Häufigkeit von Rb und Sr sind weitere Messungen an möglichst vielen Meteoriten nötig. Analoge Bestimmungen der Häufigkeit von Ba und der seltenen Erden sind im Gange.

Diese Arbeit ist im Physics Department, Eckhardt Hall, University of Chicago, ausgeführt worden. Ich möchte Herrn Prof. *Mark G. Inghram* herzlich danken, dass ich bei ihm die Technik der Oberflächen-Ionisation lernen konnte und sein hervorragendes Massenspektrometer für meine Messungen verwenden durfte.

Diese Arbeit ist unterstützt worden durch Grant G. 785 von der *National Science Foundation*.

Ich bin der „*Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie*“ zu vielem Dank verpflichtet für die Ermöglichung meines USA-Aufenthaltes. Den Herren Dr. *R. Porter & P. Schissel* danke ich für Hilfe im Labor.

SUMMARY.

Age determination of meteoritic material by the Rb-Sr-method requires accurate knowledge of the Rb-Sr-abundances. This is accomplished by the mass-spectrometric isotope-dilution technique. The experimental procedure is described in some detail and attention is called to various precautions necessary for this type of work. The evaluation of isotope-dilution results has often been done wrongly. A complete derivation is therefore given which allows to eliminate discrimination of the mass-spectrometer. The results are discussed in comparison with those of other authors.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

²⁵) *E. Schumacher*, Z. f. Naturforschg. (im Druck).
