

Isotopenanalysen an „gewöhnlichem Blei“

Von JOHANNES GEISS*

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **9a**, 218—227 [1954]; eingegangen am 27. Oktober 1953)

Mit einem einfach-focussierenden Massenspektrometer großer Meßgenauigkeit und guten Auflösungsvermögens wurden die Isotopen-Häufigkeiten in 30 Bleiglanzproben aus verschiedenen Lagerstätten bestimmt. Die Ergebnisse werden hinsichtlich ihrer geologischen Auswertbarkeit diskutiert.

I. Ziel der Arbeit

Blei ist — neben Strontium — das einzige schwerere Element, bei dem in der Natur Unterschiede in den relativen Isotopenhäufigkeiten gefunden wurden^{1–6}. Diese Eigenart der Bleivorkommen, die darauf beruht, daß aus Uran und Thorium durch radioaktiven Zerfall ständig Blei nachgebildet wird, ist von besonderem Interesse für die Erdgeschichte, und ihre quantitative Deutung ist Gegenstand verschiedener theoretischer Arbeiten geworden^{7–13}.

Bei dem in der Natur vorkommenden Blei sind drei Gruppen zu unterscheiden:

1. Minerale, die Blei, jedoch kein Uran oder Thorium enthalten („gewöhnliches Blei“). Hierzu gehören im allgemeinen die Bleierze (Bleiglanz).

2. Minerale, die Uran oder Thorium oder beides enthalten und deren Blei ausschließlich durch radioaktiven Zerfall des Urans oder des Thoriums dieses Minerals entstanden ist („radiogenes Blei“). Zu dieser Gruppe gehören z. B. reine Pechblenden.

3. Minerale, die schon bei der Entstehung Blei enthielten, und in denen außerdem Uran oder Thorium oder beides zu finden ist („Mischblei“).

Der Anteil anderer Elemente im Mineral ist in allen drei Gruppen ohne Bedeutung.

Während die Isotopenanalyse des „radiogenen Bleis“ und in vielen Fällen die des „Mischbleis“

eine direkte Altersbestimmung des Minerals ermöglicht^{2,4,6}, erweist sich die geologische Auswertung der Messungen an „gewöhnlichem Blei“ als viel schwieriger. Hier ist zunächst eine wesentliche Vermehrung der experimentellen Ergebnisse erforderlich.

Bisher wurden Isotopenhäufigkeitsbestimmungen von insgesamt 72 Proben „gewöhnlichen Bleis“ aus 68 Lagerstätten veröffentlicht^{1,4,5,6}. Diese Untersuchungen hatten das Ziel, möglichst große Variationen des Isotopenmischungsverhältnisses aufzufinden. Daher wurden Proben untersucht, deren Fundorte weit auseinander liegen und deren Bildungszeitpunkte große Unterschiede aufweisen (einige Milliarden Jahre). Auf diese Weise fand man Variationen im Isotopenmischungsverhältnis von „gewöhnlichem Blei“ bis zu Werten⁴ von 30–50%. Die Ergebnisse konnten qualitativ¹ und — mit Ausnahmen — auch quantitativ durch modellmäßige, theoretische Überlegungen gedeutet werden^{8,10}, vgl. IV.

Im Gegensatz zu diesen ersten Messungen war es nun die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, aus einem geographisch begrenzten und in der geologischen Datierung nicht zu unterschiedlichen Gebiet — nämlich Westdeutschland — eine Anzahl von Proben zu untersuchen. Bei den Bleierzen aus Westdeutschland, deren Alter nur um einige hundert Millionen Jahre variieren und die räumlich nahe

* Jetzt im Physikalischen Institut der Universität Bern.

¹ A. O. Nier, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1571 [1938].

² A. O. Nier, Phys. Rev. **55**, 153 [1939].

³ A. O. Nier, R. W. Thompson u. B. F. Murphy, Phys. Rev. **60**, 112 [1941].

⁴ C. B. Collins, R. M. Farquhar u. R. D. Russell, Phys. Rev. **88**, 1275 [1952]; Canad. J. Phys. **31**, 402 [1953].

⁵ A. P. Vinogradov, K. Sadoroshnij u. C. J. Sykov, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **85**, 1107 [1952].

⁶ H. F. Ehrenberg, Z. Phys. **134**, 317 [1953].

⁷ S. K. Gerling, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **34**, 282 [1942].

⁸ A. Holmes, Nature, Lond. **157**, 680 [1946].

⁹ F. G. Houtermans, Naturwiss. **33**, 185 [1946].

¹⁰ F. G. Houtermans, Z. Naturforschg. **2a**, 322 [1947].

¹¹ A. Holmes, Nature, Lond. **159**, 127 [1947].

¹² A. Holmes, Nature, Lond. **163**, 453 [1949].

¹³ R. A. Alpher u. R. C. Herman, Phys. Rev. **84**, 1111 [1951].



zusammenliegen, sind — etwa auf Grund des genannten Modells von Holmes⁸ und Houtermans¹⁰ — nur geringe Unterschiede in den relativen Isotopenhäufigkeiten des „gewöhnlichen Bleis“ zu erwarten. Um hier zu definierten geologischen Aussagen zu kommen, ist daher eine sehr große Meßgenauigkeit erforderlich.

II. Experimentelle Einzelheiten

Die Messungen wurden mit einem richtungsfocussierenden 60°-Sektorfeld-Massenspektrometer mit 20 cm Radius ähnlich dem von Paul¹⁴ durchgeführt. Zur Erzeugung der Ionen diente eine Elektronenstoß-Ionenquelle nach Heil¹⁵. Die Beschleunigungsspannung der Ionen — ca. 5000 V — wurde in einem Hochfrequenz-Lufttransformator erzeugt und mit einer kombinierten Vorwärts-Rückwärts-Regelung stabilisiert. (Eine ausführliche Beschreibung des Massenspektrometers wird gemeinsam mit R. Taubert an anderer Stelle gegeben.) Die Wahl einer hohen Beschleunigungsspannung steigert in zweifacher Hinsicht das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers:

1. Die Linienverbreiterung durch Gasstöße, die von Ehrenberg⁶ beschrieben wurde, nimmt mit zunehmender Ionenenergie ab, wodurch sich der Einfluß des Restgases auf das Auflösungsvermögen verringert. Damit wird eine schnellere Meßbereitschaft des Spektrometers nach dem Öffnen erreicht. Es zeigte sich, daß bei einem Gasdruck unter ca. $3 \cdot 10^{-6}$ mm Hg das Auflösungsvermögen nicht mehr vom Vacuum abhängt. Gemessen wurde im allgemeinen bei ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.

2. Bei vorgegebenen Potentialverhältnissen im Ionisationsgebiet wird die Energie-Unschärfe der Ionen bei Erhöhung der Beschleunigungsspannung kleiner.

Die Potentialverhältnisse im Ionisationsgebiet sind aus Abb. 1 zu ersehen. An Stelle eines „Ziehgitters“ oder „Ziehspaltes“ wurde ein „Ziehkanal“ verwendet, der ein Durchgreifen der Beschleunigungsspannung in das Ionisationsgebiet verhindert. Die Ionenintensität war trotz dem relativ langen Kanal dieselbe wie bei einem „Ziehspalt“ gleicher Öffnungsfläche, was darauf zurückgeführt wird, daß es keine Ionenverluste im Kanal gibt, da die Ionen hier stets vom Rande weggedrückt werden (vgl. Äquipotentialflächen in Abb. 1).

Zur Bündelung der Elektronen wurde meistens ein Führungsmagnet verwendet, dessen Feldstärke nie höher war als 200 Örsted. Es wurde nachgeprüft, daß das Verhältnis der Ionenströme zweier Isotope von der Feldstärke dieses Magneten unabhängig ist; neben den Bleisotopen wurden hierzu wegen ihrer größeren relativen Massendifferenzen auch die Zn-Isotope verwendet.

Der Eintrittsspalt des Spektrometers war ca. 0,1 mm, der Austrittsspalt ca. 0,2 mm breit.

Um die Abbildungseigenschaften des Magneten zu verbessern, besonders um das Ionenbild in die Ebene

des Austrittsspalt zu verlegen, wurden eiserne „Justierklötze“ nach Bucka¹⁶ an den Polschuhen des Magneten angebracht. Darüber hinaus wurde vor das Magnetfeld (ca. 30 cm hinter dem Eintrittsspalt) eine kreisförmige Aperturblende von 5 mm Durchmesser gestellt, was eine weitere Verbesserung des Auflösungsvermögens ergab, ohne die Intensität des Ionenstrahles merklich herabzusetzen. Das zeigt, daß der Hauptteil des Ionenstrahles die Ionenquelle stark gebündelt verläßt. Nur ein kleiner Teil hat einen größeren Öffnungswinkel als 1:60 und wird ausgeblendet. Dieser Teil der Ionen wird im wesentlichen am Rande des Ionisationsgebietes entstehen, daher eine merkliche Energieabweichung vom Hauptstrahl haben und, würde er nicht ausgeblendet, außerdem noch schlecht vom Magneten abgebildet werden.

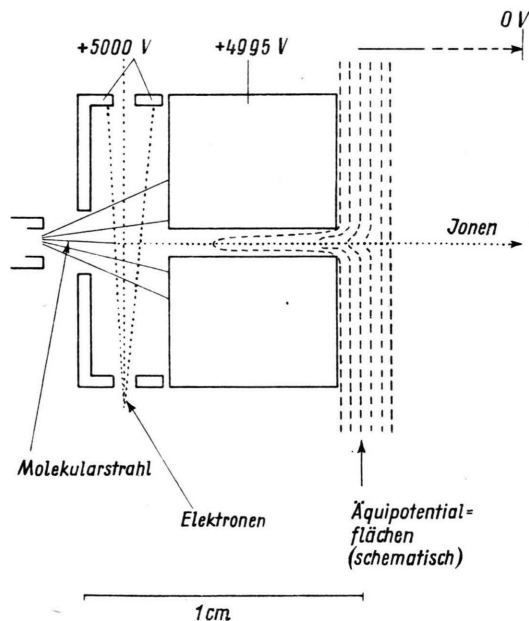


Abb. 1. Ionenentstehung und Potentiale in der Ionenquelle.

Ein praktisches Maß für das Auflösungsvermögen des Massenspektrometers bei Messungen an „gewöhnlichem Blei“ ist das Verhältnis Q des Ionenstrom-Minimums zwischen den Massenzahlen 207 und 208 zum Maximalstrom der Masse 208. — Nachdem der „Ziehspalt“ durch den „Ziehkanal“ ersetzt, die „Justierklötze“ einmal in die richtige Lage gebracht und die Aperturblende von 5 mm aufgestellt waren, wurde — ohne jedes Nachjustieren der Klötze — während der folgenden 5 Monate, in denen die eigentlichen Messungen stattfanden, nie ein Auflösungsvermögen beobachtet, das schlechter war als $Q = 0,3\%$. Bei den Messungen war fast immer $Q \leq 0,1\%$. In einigen Fällen ging das Minimum zwischen den Massenzahlen 207 und 208 in den Nullpunktsschwankungen des Verstär-

¹⁴ W. Paul, Z. Phys. **124**, 244 [1948].

¹⁵ H. Heil, Z. Phys. **120**, 212 [1943].

¹⁶ H. Bucka, Diplomarbeit Göttingen 1951; W. Paul, Nat. Bur. Stand. Circular **522**, 107 [1953].

kers unter; das bedeutet $Q < 0,003\%$. Die Spannungen der Ionenquelle, in Grenzen sogar die Ziehspannung, und die Einstellung des Führungsfeldes, hatten keinen Einfluß auf das Auflösungsvermögen, sondern nur auf die Intensität des Ionenstrahles, der jetzt bequem und unabhängig vom Auflösungsvermögen geregelt werden konnte.

Eine gewisse Beschränkung erfährt die Meßgenauigkeit durch die Schwankungen der Ionenintensität, die selten ganz verschwanden, obwohl alle Spannungen der Ionenquelle stabilisiert waren. Es zeigte sich jedoch, daß diese Intensitätsschwankungen am kleinsten wurden (ca. 1% in 10 min), wenn alle Parameter der Ionenquelle auf maximale Ionenintensität justiert waren. Die Stärke des Ionenstromes wurde dann allein mit der Ofentemperatur eingestellt.

Nier¹ wählte als Bleiverbindung Bleijodid und maß die Pb^{+} -Ionen; Collins, Farquhar und Russell⁴ führten das Blei in das gasförmige $Pb(CH_3)_4$ über und maßen die $Pb(CH_3)_3^{+}$ -Ionen, während Ehrenberg⁶ die Pb^{+} - und die PbS^{+} -Ionen aus dem Bleisulfid zur Messung verwendete. Für Messungen an gewöhnlichem Blei hat Bleisulfid die meisten Vorteile:

1. Das Erz (Bleiglanz) läßt sich direkt verwenden. Dadurch wird eine Vermischung des Bleis der Probe mit Blei aus Chemikalien etc. vermieden.

2. Man kann sowohl die Pb^{+} - als auch die PbS^{+} -Ionenströme messen und hat damit eine Kontrolle dafür, daß keine der Massenzahlen des Bleis mit fremden Ionen belegt sind.

3. Mit den bekannten¹⁷ Isotopenhäufigkeiten des Schwefels¹⁸⁻²⁰ lassen sich aus den PbS^{+} -Ionenströmen die Isotopenmischungsverhältnisse des Bleis exakt berechnen. Man benötigt nicht die relativ unsicheren Korrekturen, die bei den wasserstoffhaltigen organischen Verbindungen nötig sind.

Für die Messungen dieser Arbeit wurde daher das Bleisulfid gewählt. Der Bleiglanz wurde pulverisiert und eine Menge von etwa 20 mg aus einem Ofen bei ca. 350–500°C verdampft.

Bei der Analyse von festen Substanzen muß man das Massenspektrometer zur Einführung einer neuen Probe stets öffnen.

Die Öffnungsdauer wurde jedoch möglichst klein gehalten — in günstigen Fällen nur 10 Minuten; — dadurch wird anschließend das erforderliche Vakuum schneller erreicht. Außerdem wurde das gesamte Spektrometer bei 280°C ausgeheizt. So konnte schon etwa 4–5 Stunden nach dem Öffnen wieder gemessen werden.

Der Ionenstrom wurde mit einer Elektrometerröhre T 114 in Bartscher Schaltung²¹ oder mit einem Schwingkondensator verstärkt und mit einem Galvanometer gemessen.

Bei den ersten Versuchsmessungen ergaben sich Unterschiede zwischen dem aus den Pb -Ionen und dem aus den PbS -Ionen ermittelten Mischungsverhältnis der Blei-Isotope. Durch plötzliches Abschalten der Ofenheizung wurde festgestellt, daß die Massenzahlen 207, 208 und 209 mit fremden Ionen belegt waren. Tagelanges starkes Ausheizen verstärkte den Effekt, woraus geschlossen wurde, daß es sich nicht um eine Verunreinigung im Spektrometer handeln konnte. Probeweise wurden daraufhin verschiedene in der Apparatur verwendete Materialien im Ofen erhitzt und ihre Massenspektren aufgenommen. Es zeigt sich, daß die störenden Ionen Komponenten des Silicon-Gummis sind, der zur Dichtung von Flanschverbindungen im Spektrometer diente. Es wurde ein Verhältnis von 207:208:209 = 100:23:8 gemessen. Außerdem waren, neben dem Auftreten leichterer Massen, einige Massenzahlen zwischen 280 und 300 belegt. Diese Messungen stimmen überein mit den Ergebnissen einer später erschienenen Arbeit von Zemany²². — Nachdem die Silicon-Gummi-Dichtungen durch Metall-Dichtungen ersetzt waren, wurden keine fremden Ionen mehr auf den Massenzahlen des Pb oder des PbS beobachtet.

Quecksilber hat — wie Blei — ein Isotop der Masse 204. Um Korrekturen zu vermeiden, die durch das Auftreten von Hg im Massenspektrum erforderlich wären, wurde folgende Pumpenanordnung gewählt:

Massenspektrometer — Ausfriervorrichtung — Öldiffusionspumpe — Ausfriervorrichtung — Quecksilberdiffusionspumpe — Vorvakuumgefäß — (rotierende Vorpumpe).

Mit dieser Anordnung war in keinem Falle Quecksilber im Massenspektrum zu finden. Dies wurde bei jeder Probe ein- bis zweimal kontrolliert.

Das Blei und das Bleisulfid, das aus dem Ofen verdampft wurde, kondensierte an der gegenüberliegenden Seite des Ionisationsraumes (vgl. Abb. 1) und bildete an den Rändern einen scharfen Schatten, es gab also einen richtigen Molekularstrahl. Die geometrischen Verhältnisse waren derart, daß der Molekularstrahl nur kalte Stellen der Ionenquelle traf. Die Wahrscheinlichkeit für eine neue Verdampfung war also klein. Daher zeigte das Massenspektrometer nur ein geringes „Erinnerungsvermögen“, d. h. selbst wenn die Ionenquelle nicht gereinigt wurde, war die Verfälschung des Isotopenmischungsverhältnisses durch Blei einer vorübergehenden Probe in allen Fällen zu vernachlässigen. Dies wurde auf zweierlei Weise wiederholt nachgeprüft:

1. Das Massenspektrum wurde bei leerem Ofen beobachtet, dabei die Ofentemperatur gegenüber der normalen, bei den Messungen verwendeten sogar erheblich gesteigert. Es ergab sich ohne vorherige Rei-

¹⁷ Die von Thode und Macnamara¹⁸ festgestellten Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung natürlicher Schwefelvorkommen sind so gering, daß ihre Berücksichtigung bei der Umrechnung von PbS auf Pb nicht notwendig ist.

¹⁸ H. G. Thode u. J. Macnamara, Nat. Bur. Stand. Circular 522, 235 [1953].

¹⁹ A. O. Nier, Phys. Rev. 53, 282 [1938].

²⁰ J. Macnamara u. H. G. Thode, Phys. Rev. 78, 307 [1950].

²¹ G. Bart, Z. Phys. 87, 399 [1934].

²² P. D. Zemany, Analyt. Chem. 24, 1709 [1952].

nigung der Ionenquelle von verdampftem Blei und Bleisulfid eine Blei-Intensität im Massenspektrum von 0,7% der normalen Intensität während der Probenmessungen. Nach Reinigung der Ionenquelle konnte bei leerem Ofen kein Blei im Massenspektrum gefunden werden.

2. In zwei Fällen fiel zufällig während einer Messung der Einsatz mit der PbS-Probe aus dem Ofen. Dabei wurde ein sofortiges Absinken der Pb⁺- und Pb⁺-Ionenströme auf 0,3% beobachtet. Die Intensität konnte auch durch Veränderung der Justier-Parameter nicht nennenswert gesteigert werden.

Bei Berücksichtigung der größten gemessenen Unterschiede im Isotopenmischungsverhältnis (vgl. Tab. 1) ergibt sich daraus eine maximal mögliche Verfälschung der Ergebnisse, die weit unter den Fehlergrenzen der Tab. 1 liegt. Zur Sicherheit wurde trotzdem in allen Fällen, in denen ein größerer Unterschied der Isotopenmischungsverhältnisse zweier nacheinander gemessener Proben vermutet wurde, zwischen beiden Messungen das verdampfte Pb und PbS aus der Ionenquelle entfernt.

III. Ergebnisse

Tab. 1 zeigt die Ergebnisse der Messungen an 30 Bleiglanz-Proben. Die Proben Nr. 1 bis Nr. 24 sind aus Bleiglanzlagerstätten Westdeutschlands entnommen worden, die Fundstellen innerhalb jeder Lagerstätte sind genau registriert. Die Proben Nr. 25 bis Nr. 28 sind kleine Bleisulfidkristalle aus der Bleiglanzbank des Keupers in Süddeutschland. Außerdem wurden zwei Bleiglanze (Nr. 29 und 30) aus afrikanischen Lagerstätten gemessen. Die Werte für $\alpha = [^{206}\text{Pb}]/[^{204}\text{Pb}]$, $\beta = [^{207}\text{Pb}]/[^{204}\text{Pb}]$ und $\gamma = [^{208}\text{Pb}]/[^{204}\text{Pb}]$ in Tab. 3, Spalte 4 bis 6, wurden aus den Meßergebnissen (Tab. 1) berechnet.

Von jeder Probe wurden mehrere Meßreihen innerhalb eines Zeitraumes von ca. 6 Stdn. aufgenommen und die Ergebnisse gemittelt. Der in Tab. 1 angegebene Fehler ist der dreifache mittlere quadratische Fehler des Mittelwertes. Die relativen Fehler beim Vergleich der Isotopenmischungsverhältnisse verschiedener Proben werden daher höchstens von der Größe der Fehler in Tab. 1 sein. Die gute Übereinstimmung der Proben aus der Bleiglanzbank des süddeutschen Keupers zeigt sogar, daß die relativen Meßfehler im allgemeinen kleiner sein werden als die angegebenen Fehler. — Aus einem Vergleich mit dem Isotopenmischungsverhältnis der Probe Meggen B, das Ehrenberg⁶ mit dem Paulschen Massenspektrometer¹⁴ gemessen hat, kann man schließen, daß auch die absoluten Meßfehler nicht größer sind als die in Tab. 1 angegebenen Fehler.

Mehrere Proben wurden ein zweites Mal gemessen, nachdem inzwischen viele andere Proben untersucht worden waren. In allen Fällen lagen die Ergebnisse der zwei Messungen innerhalb der Fehlergrenzen. — Bei jeder Probe wurde das Isotopenmischungsverhältnis sowohl aus den Pb⁺- als auch aus den PbS⁺-Ionenströmen ermittelt. Die Unterschiede zwischen den beiden Werten lagen bei allen

	2	3	4	5
Nr.	Herkunft	$\frac{[^{204}\text{Pb}]}{[^{206}\text{Pb}]} \cdot 100$	$\frac{[^{207}\text{Pb}]}{[^{206}\text{Pb}]} \cdot 100$	$\frac{[^{208}\text{Pb}]}{[^{206}\text{Pb}]} \cdot 100$
Westdeutsche Bleiglanzlagerstätten:				
1	Mühlenbach a)	5,510 ± 0,02	85,9 ± 0,3	210,2 ± 0,8
2	Mühlenbach b)	5,510 ± 0,02	85,8 ± 0,2	210,4 ± 0,6
3	Mühlenbach c)	5,500 ± 0,02	85,7 ± 0,2	210,3 ± 0,6
4	Christian Lewin 284	5,455 ± 0,02	85,4 ± 0,2	210,2 ± 0,6
5	Christian Lewin 275	5,530 ± 0,03	85,9 ± 0,2	210,3 ± 0,8
6	Oberharz HG 687	5,460 ± 0,02	84,8 ± 0,3	210,7 ± 0,5
7	Oberharz BW 292	5,480 ± 0,03	84,6 ± 0,2	210,0 ± 0,8
8	Schauinsland 79	5,460 ± 0,03	84,4 ± 0,2	209,0 ± 0,6
9	Schauinsland 84	5,450 ± 0,02	84,3 ± 0,3	208,6 ± 0,8
10	Lüderich 185	5,515 ± 0,02	85,8 ± 0,3	209,4 ± 0,8
11	Lüderich 253	5,505 ± 0,02	86,0 ± 0,2	209,8 ± 0,7
12	Holzappel 70 g	5,490 ± 0,03	85,7 ± 0,2	209,2 ± 0,6
13	Holzappel a)	5,510 ± 0,03	85,6 ± 0,2	208,9 ± 0,6
14	Wiesloch 14	5,390 ± 0,03	83,7 ± 0,3	207,3 ± 0,8
15	Wiesloch 35	5,370 ± 0,03	83,6 ± 0,2	208,3 ± 0,8
16	Rammelsberg 1	5,505 ± 0,02	85,7 ± 0,2	210,4 ± 0,4
17	Rammelsberg 2	5,515 ± 0,03	85,9 ± 0,2	210,7 ± 0,6
18	Ramsbeck 45	5,470 ± 0,03	85,5 ± 0,3	210,5 ± 0,8
19	Ramsbeck 46 a	5,470 ± 0,03	85,8 ± 0,2	210,2 ± 0,5
20	Maubach a)	5,495 ± 0,02	85,2 ± 0,3	209,6 ± 0,8
21	Maubach b)	5,480 ± 0,02	85,0 ± 0,2	209,6 ± 0,8
22	Königstiel I	5,465 ± 0,02	85,8 ± 0,2	209,2 ± 0,5
23	St. Adreasberg	5,415 ± 0,02	84,8 ± 0,2	208,4 ± 0,6
24	Meggen B	5,445 ± 0,02	85,5 ± 0,2	210,2 ± 0,6
Bleiglanzbank des Keupers in Süddeutschland:				
25	1 km WNW Altmannshausen b. Windsheim SO Würzburg	5,405 ± 0,02	84,5 ± 0,2	208,6 ± 0,6
26	Stiftsberg bei Heilbronn	5,415 ± 0,03	84,7 ± 0,2	208,3 ± 0,6
27	Hertmannsweiler NO v. Winnenden NO Stuttgart (Kellerausschüttung in Nr. 10)	5,400 ± 0,03	84,6 ± 0,2	208,3 ± 0,6
28	Linsenberg ONO Rottweil	5,405 ± 0,02	84,6 ± 0,2	208,6 ± 0,6
Afrikanische Lagerstätten:				
29	Mitwaba (Nr. RG 1831 Kongo-Museum Tervuren)	5,630 ± 0,02	89,4 ± 0,3	211,6 ± 0,7
30	Broken Hill, Nord-Rhodesien, Kopje I, Schneiderhöhle 1929, Nr. 220	5,520 ± 0,02	87,4 ± 0,2	213,2 ± 0,7

Tab. 1. Isotopenverhältnisse in 30 Bleiglanzproben.

Proben innerhalb der Fehlergrenzen. Um darüber hinaus festzustellen, ob zwischen den Pb- und PbS-Messungen noch feinere systematische Abweichungen existieren, die für die Einzelproben innerhalb der Fehlergrenzen verschwinden, wurde folgende statistische Betrachtung angestellt: Für jede Probe

wurde die Differenz der Ergebnisse aus den Pb- und den PbS-Messungen gebildet und diese Differenzen über alle Proben gemittelt. Es zeigten sich keine systematischen Abweichungen, wie aus der folgenden Aufstellung hervorgeht:

$$\frac{([^{208}\text{Pb}]/[^{206}\text{Pb}])_{\text{PbS}} - ([^{208}\text{Pb}]/[^{206}\text{Pb}])_{\text{Pb}}}{([^{208}\text{Pb}]/[^{206}\text{Pb}])} = (0,01 \pm 0,05)\%,$$

$$\frac{([^{207}\text{Pb}]/[^{206}\text{Pb}])_{\text{PbS}} - ([^{207}\text{Pb}]/[^{206}\text{Pb}])_{\text{Pb}}}{([^{207}\text{Pb}]/[^{206}\text{Pb}])} = (-0,03 \pm 0,03)\%,$$

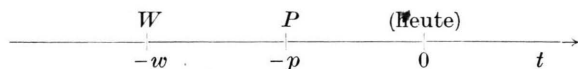
$$\frac{([^{204}\text{Pb}]/[^{206}\text{Pb}])_{\text{PbS}} - ([^{204}\text{Pb}]/[^{206}\text{Pb}])_{\text{Pb}}}{([^{204}\text{Pb}]/[^{206}\text{Pb}])} = (0,05 \pm 0,07)\%.$$

Inwieweit die Messungen durch eine mögliche Verschiebung des Isotopenverhältnisses während des Verdampfungsprozesses beeinflusst sein könnten, wurde durch eine ähnliche statistische Rechnung geprüft. Einen solchen Effekt hat Brewer²³ bei der Verdampfung von Lithium gefunden, aber auch bei schweren Elementen ist eine Anreicherung auf Grund einer bevorzugten Verdampfung der leichteren Isotope in der Größenordnung der hier erreichten Meßfehler möglich, wenn nur die Diffusion so stark ist, daß die leichteren Isotope genügend schnell an die Oberfläche gelangen können. Es wurde bei jeder Probe für jedes Isotopenverhältnis der Durchschnitt der zwei zuletzt gemessenen Werte von dem der zwei zuerst gemessenen Werte subtrahiert und diese Differenz über alle Proben gemittelt. Es ergab sich, daß relative Meßfehler durch eventuelle Anreicherungen bestimmt wesentlich kleiner sind, als die in Tab. 1 angegebenen Fehler.

IV. Diskussion

In allen Arbeiten, die die Deutung der Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung des „gewöhnlichen Bleis“ zum Thema haben^{4,7-12}, wird angenommen, daß alles Blei (zum mindesten soweit es uns heute zugänglich ist) zu einem früheren Zeitpunkt W vor w Jahren einheitliche Isotopenzusammensetzung gehabt hat (vgl. Skizze); diese ursprüngliche Isotopenmischung wird mit „Urblei“ bezeichnet. In verschiedenen Arbeiten^{8,10} wird die Möglichkeit diskutiert, daß W der Zeitpunkt der Bildung der Erdkruste ist. Die heute aufgefundenen

Differenzen im Isotopenmischungsverhältnis zwischen verschiedenen Bleivorkommen werden auf mehr oder weniger starke Zusätze von Zerfallsblei aus Uran und Thorium zum Urblei zurückgeführt.



Um den Verlauf dieser zeitlichen Änderungen in der Isotopenzusammensetzung zu verfolgen, sei eine bestimmte Menge von Urblei betrachtet, dessen Isotopenverhältnis mit

$$\alpha_w = \frac{[^{206}\text{Pb}]}{[^{204}\text{Pb}]}; \quad \beta_w = \frac{[^{207}\text{Pb}]}{[^{204}\text{Pb}]}; \quad \gamma_w = \frac{[^{208}\text{Pb}]}{[^{204}\text{Pb}]}$$

bezeichnet wird. Dieser Menge ist nun im allgemeinen in der Zeit zwischen W und heute ($t=0$) ein bestimmter Teil Zerfallsblei aus Uran und Thorium beigemischt und dadurch das Isotopenverhältnis in die heutigen α, β, γ geändert worden. Ist $[^{238}\text{U}]_t$ die Anzahl von ^{238}U -Atomen, deren zur Zeit t gebildetes Zerfallsblei (^{206}Pb) heute in der betrachteten Bleimenge gefunden wird, so beträgt der gesamte Zusatz an ^{206}Pb zwischen W und heute:

$$\int_{-w}^0 [^{238}\text{U}]_t(t) \lambda_1 dt$$

(λ_1 = Zerfallskonstante von ^{238}U).

Für das heutige Verhältnis $[^{206}\text{Pb}]/[^{204}\text{Pb}] = \alpha$ ergibt sich damit

$$\alpha = \alpha_w + \int_{-w}^0 \frac{[^{238}\text{U}]_t(t)}{[^{204}\text{Pb}]} \lambda_1 dt. \quad (1)$$

Bei den zeitlichen Änderungen der ^{238}U -Häufigkeit (relativ zur ^{204}Pb -Häufigkeit) muß man unterscheiden zwischen der durch den radioaktiven Zerfall bedingten Abnahme und sonstigen Änderungen, die durch andere (z. B. geochemische) Vorgänge bewirkt werden; dazu setzt man zweckmäßig

$$\frac{[^{238}\text{U}]_t(t)}{[^{204}\text{Pb}]} = m_1(t) e^{-\lambda_1 t}.$$

Wenn außer dem radioaktiven Zerfall keine Veränderungen aufgetreten sind, so wird in diesem Ansatz die Funktion $m_1(t)$ eine Konstante und bedeutet das heutige Verhältnis $[^{238}\text{U}]/[^{204}\text{Pb}]$; ist dies nicht der Fall, so werden die sonstigen Einflüsse auf das Uran/Blei-Verhältnis durch den Verlauf von $m_1(t)$ beschrieben.

Man erhält so aus Gl. (1):

$$\alpha = \alpha_w + \int_{-w}^0 m_1(t) e^{-\lambda_1 t} \lambda_1 dt. \quad (2a)$$

²³ A. K. Brewer, Phys. Rev. **47**, 571 [1935].

Entsprechend gelten:

$$\beta = \beta_w + \int_{-w}^0 m_2(t) e^{-\lambda_2 t} \lambda_2 dt$$

$$= \beta_w + \frac{1}{139} \int_{-w}^0 m_1(t) e^{-\lambda_2 t} \lambda_2 dt, \quad (2b)$$

$$\gamma = \gamma_w + \int_{-w}^0 m_3(t) e^{-\lambda_3 t} \lambda_3 dt, \quad (2c)$$

wobei λ_2 die Zerfallskonstante von ^{235}U , λ_3 die von

^{232}Th , $m_3(t) = \frac{[^{232}\text{Th}]_t}{[^{204}\text{Pb}]} e^{\lambda_3 t}$ und der Zahlenwert

$$\frac{1}{139} = \left[\frac{[^{235}\text{U}]}{[^{238}\text{U}]} \right]_{t=0} \text{ ist (vgl. }^{24}\text{)}.$$

Laut Definition des „gewöhnlichen Bleis“ in der Einleitung war dieses nur vom Zeitpunkt W bis zur Auskristallisation (P) mit Uran bzw. Thorium gemischt. Zwischen P und heute war der Uran-Thorium-Gehalt des Pb-Minerals $= 0$ ($m_1 = m_3 = 0$).

In den Gln. (2) können daher die Integrationsintervalle auf die Zeit zwischen W und P reduziert werden. Die Deutung des Isotopenmischungsverhältnisses einer Probe „gewöhnlichen Bleis“ setzt prinzipiell die Kenntnis des Verlaufs der Funktionen $m_1(t)$ und $m_3(t)$ zwischen W und P voraus, der jedoch unbekannt ist. Daher ersetzen Gerling⁷, Holmes⁸ und Houtermans^{9,10} in ihren Überlegungen $m_1(t)$ und $m_3(t)$ näherungsweise durch Konstanten μ_1 und μ_3 , wobei diese für verschiedene Lagerstätten verschieden sein können. Dieses Modell entspricht z. B. der Vorstellung, daß zwischen den Zeitpunkten W und P Uran, Thorium und Blei in einer magmatischen Schmelze in einem Verhältnis zueinander vermischt waren, das sich zeitlich nur durch den radioaktiven Zerfall, nicht aber durch sonstige Vorgänge änderte. Für das Magma verschiedener Lagerstätten kann nach dem Modell das Thorium/Uran/Blei-Verhältnis verschieden sein. — Aus den Gln. (2) wird dann¹⁰

$$\alpha = \alpha_w + \mu_1 (e^{\lambda_1 w} - e^{\lambda_1 p}), \quad (2a')$$

$$\beta = \beta_w + \frac{\mu_1}{139} (e^{\lambda_2 w} - e^{\lambda_2 p}), \quad (2b')$$

$$\gamma = \gamma_w + \mu_3 (e^{\lambda_3 w} - e^{\lambda_3 p}). \quad (2c')$$

Aus (2a') und (2c') ergibt sich das heutige Verhältnis $\text{Th}/^{238}\text{U}$ im Muttergestein des betrachteten Bleierzes¹⁰

$$\kappa = \left[\frac{[^{232}\text{Th}]}{[^{238}\text{U}]} \right]_{\text{heute}} = \frac{\mu_3}{\mu_1} = \frac{\gamma - \gamma_w}{\alpha - \alpha_w} \frac{e^{\lambda_1 w} - e^{\lambda_1 p}}{e^{\lambda_2 w} - e^{\lambda_2 p}}. \quad (3)$$

Die allgemeinen Konstanten α_w , β_w , γ_w , w wurden von verschiedenen Autoren durch Extrapolation aus den Isotopenverhältnissen datierter Bleiprobe bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2, Nr. 1–6, zusammengestellt.

Nr.	Literaturangaben	w [10 ⁹ a.]	α_w	β_w	γ_w
1	Gerling ⁷ (1942)	3,23			
2	Holmes ⁸ (1946)	3,0	12,50	14,28	31,82
3	Houtermans ⁹ (1946)	2,9	11,52	14,03	31,6
4	Holmes ¹¹ (1947)	3,35	10,95	13,51	
5	Bullard ²⁵ u. a. (1949)	3,29	11,86	13,86	
6	Collins ⁴ u. a. (1952)	3,5	11,33	13,55	31,10
7	Houtermans ²⁶ (1953)	4,46	9,41	10,27	29,16

Tab. 2. Allgemeine Konstanten von „Urblei“.

Kürzlich ist es nun Patterson²⁷ u. a. gelungen, das Isotopenmischungsverhältnis von Blei aus dem Meteoriten Cañon Diablo zu bestimmen. Daraufhin hat Houtermans²⁸ (vgl. auch¹⁰) gezeigt, daß auf Grund des sehr geringen Uran/Blei-Verhältnisses in diesem Meteoriten, insbesondere in seiner Troilit-Phase ($\mu_1 = 0,025$), die Isotopenmischung des „Urbleis“ nicht sehr verschieden von der im Troilit des Meteoriten sein sollte. Er setzt daher die Isotopenverhältnisse α und β des Troilit gleich α_w und β_w und bestimmt damit w . Diese Werte sind in Tab. 2, Nr. 7, angegeben.

Die Isotopenverhältnisse des Troilit vom Meteoriten Cañon Diablo liegen mit Sicherheit dem „Urblei“ näher als die früheren, durch Extrapolation bestimmten Werte für α_w und β_w ; denn jedes — an terrestrischem oder meteoritischem Blei — gemessene Isotopenverhältnis α , β oder γ ergibt eine obere Grenze für α_w , β_w bzw. γ_w , weil diese Isotopenverhältnisse durch den radioaktiven Zerfall des Urans bzw. des Thoriums nur wachsen können und weil Messungen von Isotopenhäufigkeiten an anderen Elementen keinen Unterschied zwischen terrestrischer und meteoritischer Herkunft ergeben haben^{18,28,29}. Für die Diskussion der Meßergebnisse dieser Arbeit werden daher

²⁴ A. O. Nier, Phys. Rev. **55**, 150 [1939].

²⁵ E. C. Bullard u. J. P. Stanley, Veröff. Finn. Geodät. Inst. **36**, 33 [1949].

²⁶ F. G. Houtermans, Nuovo Cim. **10**, 1623 [1953].

²⁷ Patterson, G. Tilton, M. Inghram u. H. Brown, Phys. Rev. **92**, 1234 [1953].

²⁸ B. F. Murphey u. A. O. Nier, Phys. Rev. **59**, 771 [1941].

²⁹ H. F. Ehrenberg, Diplomarbeit Göttingen 1950.

$$\alpha_w = 9,41; \beta_w = 10,27; \gamma_w = 29,16; \\ w = 4,46 \cdot 10^9 \text{a} \quad (4)$$

benutzt.

Sind α_w , β_w und w auf irgendeine Weise bestimmt (oder ist eine entsprechende Vereinbarung über sie getroffen), so können aus Messungen des Isotopenmischungsverhältnisses für jedes Bleimineral die entsprechenden Größen μ_1 , κ und p berechnet werden. Für viele der bisher gemessenen Bleiprobe stimmt das „Modell-Alter“ p befriedigend mit sonstigen Datierungen überein²⁶. Doch gibt es auch einige Proben, auf die die Annahmen des Modells nicht einmal näherungsweise zutreffen können. Leider gibt es bisher kein Kriterium für die Anwendbarkeit der Gln. (2a') und (2b') zur Altersbestimmung, so daß Altersbestimmungen an „gewöhnlichem Blei“ bisher nicht die gleiche Sicherheit erreichen wie die Altersbestimmungen an „radiogenem Blei“. Ein Fortschritt ist hier erst zu erwarten, wenn geochemische Bestimmungen des Th/U/Pb-Verhältnisses (und auch des Blei-Isotopenverhältnisses³⁰) in den zugehörigen Eruptivgesteinen vorliegen, deren Vergleich mit den Isotopenverhältnissen des Blei-Erzes und den daraus nach (2a') und (3) bestimmten μ_1 - und κ -Werten eine Kontrolle der Voraussetzungen des Modells ermöglicht.

Houtermans¹⁰ hat gezeigt, daß die aus den massenspektrometrischen Messungen berechneten μ_1 - und κ -Werte mit den Blei-, Uran- und Thoriumgehalten von Eruptivgesteinen im Mittel übereinstimmen. Individuelle Vergleiche wurden bisher nicht unternommen. Von ihnen kann man auch ohne die speziellen Annahmen eines Modells Ergebnisse über allgemeine genetische Zusammenhänge erwarten¹⁰.

Das α - β -Diagramm (Abb. 2) zeigt die Abhängigkeit der p - und μ_1 -Werte von α und β . Setzt man in den Gln. (2') $p = \text{const.}$, so erhält man Geraden gleichen Alters („Isochronen“); setzt man $\mu_1 = \text{const.}$, so ergeben sich die Kurven mit chemisch unverändertem Uran/Blei-Verhältnis („Blei-Entwicklungslinien“)³².

Im α - β -Diagramm läßt sich die zeitliche Änderung des Isotopenverhältnisses eines bestimmten Bleis anschaulich verfolgen, es wandert nach dem

Modell längs der entsprechenden „Blei-Entwicklungslinie“ $\mu_1 = \text{const.}$, bis es zum Auskristallisierungszeitpunkt — am Schnittpunkt mit der „Isochronen“ $p = \text{const.}$ — fixiert wird.

Die einfachste Abweichung von der Voraussetzung des Modells, $\mu_1 = \text{const.}$, ist die Annahme einer einmaligen, sprunghaften Änderung von μ_1 . Im α - β -Diagramm läßt sich dieser Fall quantitativ verfolgen, wie an einem angenommenen Beispiel in Abb. 2 gezeigt werden soll: Der μ_1 -Wert möge zur Zeit $t = -2000$ Ma von $\mu_1 = 5$ auf $\mu_1 = 10$ springen, das

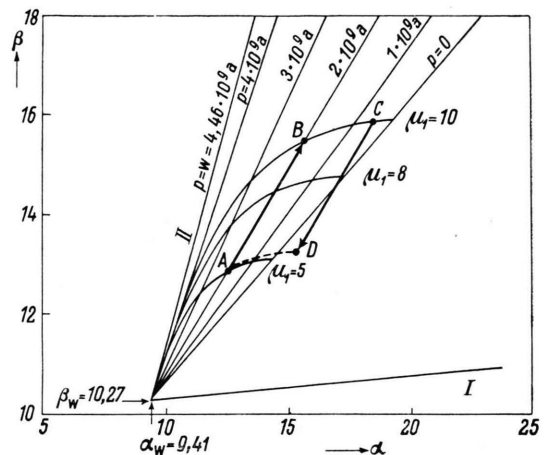


Abb. 2. α - β -Diagramm. $\alpha = [^{206}\text{Pb}]/[^{204}\text{Pb}]$, $\beta = [^{207}\text{Pb}]/[^{204}\text{Pb}]$, $p =$ „Modell-Alter“. Die Geraden $p = \text{const.}$ sind die „Isochronen“. μ_1 ist das heutige Verhältnis $[^{238}\text{U}]/[^{204}\text{Pb}]$ im Magma der betr. Probe, das sich aus den Isotopenhäufigkeiten ergibt. Die Kurven $\mu_1 = \text{const.}$ sind die „Blei-Entwicklungslinien“.

Mineralalter sei $p = 500$ Ma. Das Isotopenmischungsverhältnis wandert dann zwischen $t = -w$ und $t = -2000$ Ma entlang der „Blei-Entwicklungslinie“ $\mu_1 = 5$ und folgt danach, zwischen A und D, der gestrichelten Linie, die sich durch Parallelverschiebung des Kurvenstückes BC der „Blei-Entwicklungslinie“ $\mu_1 = 10$ ergibt. (Mit Hilfe der Vektoren \vec{AB} und \vec{CD} läßt sich der Punkt D, der das Isotopenmischungsverhältnis des auskristallisierten Bleis darstellt, leicht konstruieren; es gilt $\vec{AB} = -\vec{CD}$.) Auf diese Weise kann man auch die Wirkung

³⁰ Bisher wurde nur in einem Falle die Isotopenzusammensetzung von Gesteinsblei untersucht: Heß, H. Brown, Inghram, Patterson u. Tilton³¹ maßen das Isotopenmischungsverhältnis des Bleis verschiedener Minerale aus dem Granit von Esconville, Ontario.

³¹ D. C. Heß, H. Brown, M. G. Inghram, C. Patterson u. G. Tilton, Nat. Bur. Stand. Circular 522, 183 [1953].

³² Für die Zerfallskonstanten wurden die folgenden Zahlenwerte verwendet: $\lambda_1 = 0,154 \cdot 10^{-9} \text{a}^{-1}$ (vgl.⁴); $\lambda_2 = 0,9804 \cdot 10^{-9} \text{a}^{-1}$ (vgl.³⁷); $\lambda_3 = 0,0498 \cdot 10^{-9} \text{a}^{-1}$ (vgl.¹³).

von mehrfachen Änderungen des Uran/Blei-Verhältnisses auf die α - und β -Werte konstruieren. Vergrößerungen von μ_1 ergeben zu kleine Alterswerte, Verkleinerungen zu große. Insbesondere müssen Minerale, die im α - β -Diagramm unterhalb der „Isochronen“ $p = 0$ liegen, eine Zunahme von Uran oder einen Bleiverlust erfahren haben, vorausgesetzt, daß die Werte von α_w , β_w und w richtig sind.

Aus den Gln. (2a) und (2b) ergeben sich Grenzgeraden für die möglichen Werte der Isotopenverhältnisse α und β :

(I): Das Urblei ist nur mit Zerfallsblei vermischt, das in jüngster Zeit gebildet wurde.

(II): Alles Zerfallsblei ist praktisch am Zeitpunkt W entstanden ($p = w$). Man erhält so:

$$\beta - \beta_w = \frac{\alpha - \alpha_w}{139} \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \quad (I)$$

$$\beta - \beta_w = \frac{\alpha - \alpha_w}{139} \frac{\lambda_2}{\lambda_1} e^{(\lambda_2 - \lambda_1)w}. \quad (II)$$

Da diese Grenzgeraden ohne jede spezielle Annahme folgen, ist die Bedingung, daß alle Isotopenverhältnisse von Blei innerhalb dieser Grenzen liegen müssen, bei der Bestimmung von α_w , β_w und w streng zu erfüllen.

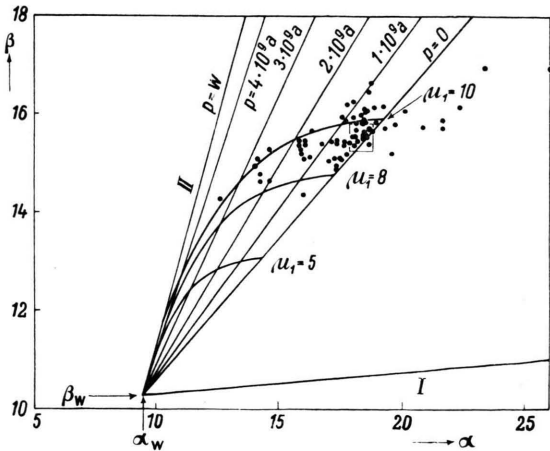


Abb. 3. α - β -Diagramm mit den Isotopenverhältnissen der bisher gemessenen Bleierzproben. α , β wie in Abb. 2, p = „Modell-Alter“ der Lagerstätte. $\mu_1 = [^{238}\text{U}]/[^{204}\text{Pb}]_{\text{heute}}$.

Abb. 3 zeigt dasselbe α - β -Diagramm (mit den gleichen Konstanten α_w , β_w und w) wie Abb. 2, nur sind hier die von Nier¹, Collins u. a.⁴, Vinogradov u. a.⁵ und Ehrenberg⁶ gemessenen Bleierze sowie aus dieser Arbeit die Proben Nr. 29 und 30 eingetragen. Man erkennt, daß alle Meßpunkte innerhalb der Grenzgeraden (I) und (II) liegen. Die Isotopenverhältnisse der anderen Proben dieser

Arbeit unterscheiden sich sehr wenig, daher wird in Abb. 4, einem Ausschnitt des α - β -Diagramms

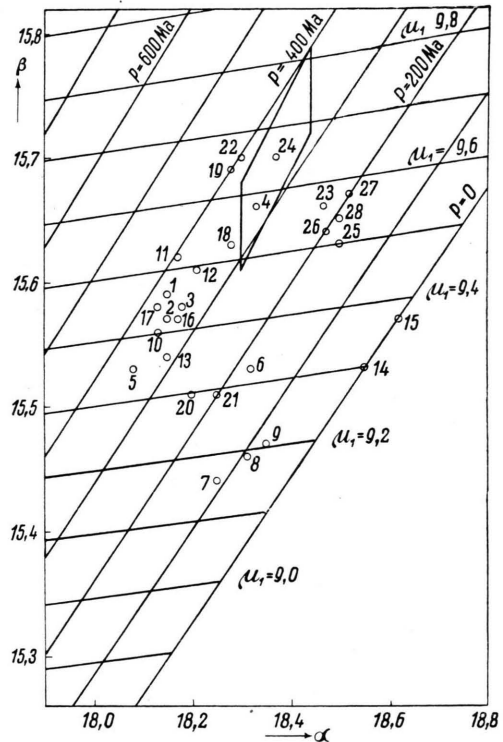


Abb. 4. Ausschnitt aus dem α - β -Diagramm (vgl. eingetragtes Gebiet in Abb. 3) mit den Isotopen-Verhältnissen der westdeutschen Proben. α , β , μ_1 wie in Abb. 3, p = „Modell-Alter“.

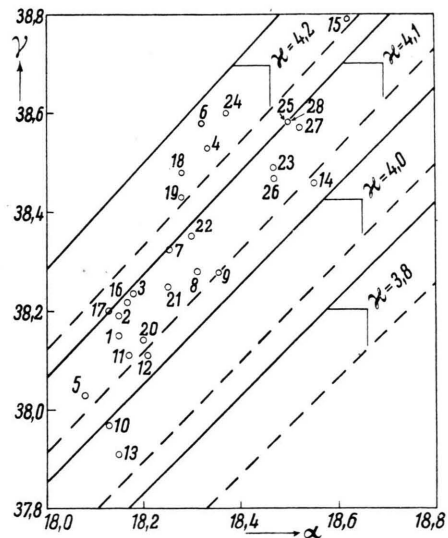


Abb. 5. α - γ -Diagramm zur Ablesung der Werte von $\gamma = [^{232}\text{Th}]/[^{238}\text{U}]_{\text{heute}}$ für das Magma der betr. Bleiprobe. α wie in Abb. 2, $\gamma = [^{208}\text{Pb}]/[^{204}\text{Pb}]$. p = „Modell-Alter“; — $p = 0$, --- $p = 400$ Ma.

(vgl. eingerahmtes Gebiet in Abb. 3), die Verteilung der westdeutschen Blei-Proben gezeigt.

Abb. 5 gibt einen Ausschnitt des α - γ -Diagramms wieder. Es gibt hier im Gegensatz zum α - β -Diagramm für jeden Wert von $\kappa = ([^{232}\text{Th}]/[^{238}\text{U}])_t = 0$ eine Schar von „Isochronen“ [vgl. Gl. (3)], da die Häufigkeiten von ^{232}Th und ^{238}U voneinander unabhängig sind. Jeder dieser „Isochronen-Fächer“ ($\kappa = \text{const.}$) ist jedoch wegen der gegenüber w großen Halbwertszeiten von ^{232}Th und ^{238}U sehr eng¹⁰. In Abb. 5 sind für verschiedene κ -Werte jeweils die „Isochronen“ $p = 0$ und $p = 400$ Ma eingezeichnet. Man erkennt, daß die westdeutschen Proben sehr

eng zusammen liegen, was bedeutet, daß das Th/U-Verhältnis im Magma dieser Proben örtlich nur wenig variiert.

In Tab. 3, Spalten 7–9, sind für die in dieser Arbeit gemessenen Proben die „Modell-Alter“ p und die aus (2a'), (2b') und (3) berechneten Werte für μ_1 und κ angegeben. Die Fehler im „Modell-Alter“ p ergeben sich aus den Meßfehlern der Tab. 1 für feste Werte von α_w , β_w , γ_w und w . Für μ_1 erhält man so mittlere Fehler von ca. $\pm 0,2$, für κ ca. $\pm 0,06$.

Als Beispiel sind in Abb. 4 die Fehlergrenzen der Probe Nr. 24 (Parallelogramm) eingezeichnet. Man erkennt, daß ein Fehler in der Messung des Blei-

³³ F. Buschendorf, private Mitteilung.

³⁴ E. Bederke, private Mitteilung.

³⁵ H. Ehrenberg, private Mitteilung.

³⁶ L. Cahen, private Mitteilung.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nr.	Herkunft	geologisches Alter [Ma] u. Literat.	α	β	γ	p [Ma]	μ_1	κ
1.	Mühlenbach a) }	~ 300 ³³	{ 18,15	15,59	38,15	370 \pm 70	9,46	4,13
2.	Mühlenbach b) }		{ 18,15	15,57	38,19	350 \pm 50	9,42	4,15
3.	Mühlenbach c) }		{ 18,18	15,58	38,24	340 \pm 50	9,44	4,15
4.	Christian Lewin 248 }	~ 200 ³³	{ 18,33	15,66	38,53	330 \pm 50	9,58	4,21
5.	Christian Lewin 275 }		{ 18,08	15,53	38,03	350 \pm 60	9,35	4,11
6.	Oberharz HG 687 }	~ 220 ³³	{ 18,32	15,53	38,58	170 \pm 70	9,32	4,21
7.	Oberharz BW 292 }		{ 18,25	15,44	38,32	110 \pm 60	9,15	4,12
8.	Schauinsland 79 }	≤ 200 ^{33, 34}	{ 18,31	15,46	38,28	90 \pm 60	9,19	4,07
9.	Schauinsland 84 }		{ 18,35	15,47	38,27	80 \pm 70	9,20	4,04
10.	Lüderich 185 }	~ 300 ³³	{ 18,13	15,56	37,97	350 \pm 70	9,40	4,04
11.	Lüderich 253 }		{ 18,17	15,62	38,11	390 \pm 50	9,51	4,11
12.	Holzappel 70g }	~ 300 ³³	{ 18,21	15,61	38,11	350 \pm 60	9,49	4,08
13.	Holzappel a) }		{ 18,15	15,54	37,91	310 \pm 60	9,36	4,01
14.	Wiesloch 14 }	≤ 30 ^{33, 34}	{ 18,55	15,53	38,46	0 \pm 80	9,30	4,03
15.	Wiesloch 35 }		{ 18,62	15,57	38,79	0 \pm 60	9,37	4,13
16.	Rammelsberg 1 }	~ 300 ³³	{ 18,17	15,57	38,22	340 \pm 50	9,42	4,15
17.	Rammelsberg 2 }		{ 18,13	15,58	38,20	380 \pm 60	9,44	4,17
18.	Ramsbeck 45 }	~ 240 ³³	{ 18,28	15,63	38,48	330 \pm 80	9,52	4,21
19.	Ramsbeck 46a }		{ 18,28	15,69	38,43	400 \pm 60	9,64	4,20
20.	Maubach a) }	< 170 ³³	{ 18,20	15,51	38,14	240 \pm 70	9,30	4,08
21.	Maubach b) }		{ 18,25	15,51	38,25	200 \pm 50	9,29	4,10
22.	Königstiel I	~ 300 ³³	18,30	15,70	38,35	390 \pm 50	9,66	4,16
23.	St. Andreasberg	~ 220 ³³	18,47	15,66	38,49	220 \pm 50	9,56	4,11
24.	Meggen B	~ 300 ³⁵	18,37	15,70	38,60	340 \pm 50	9,65	4,23
25.	Altmanntshausen	~ 150 ³⁴	{ 18,50	15,63	38,59	170 \pm 50	9,50	4,13
26.	Stiftsberg		{ 18,47	15,64	38,47	200 \pm 60	9,52	4,10
27.	Hertmannsweiler		{ 18,52	15,67	38,57	200 \pm 60	9,57	4,12
28.	Linsenbergl		{ 18,50	15,65	38,59	190 \pm 50	9,54	4,13
29.	Mitwaba	~ 1100 ³⁶	17,76	15,88	37,58	1150 \pm 70	10,22	4,20
30.	Broken Hill	?	18,12	15,83	38,62	650 \pm 50	9,93	4,42

Tab. 3. Allgemeine Konstanten von 30 Bleiglanzproben. $\alpha = [^{206}\text{Pb}]/[^{204}\text{Pb}]$, $\beta = [^{207}\text{Pb}]/[^{204}\text{Pb}]$, $\gamma = [^{208}\text{Pb}]/[^{204}\text{Pb}]$, $p =$ „Modell-Alter“, $\mu_1 = ([^{238}\text{U}]/[^{204}\text{Pb}])$ heute, $\kappa = ([^{232}\text{Th}]/[^{238}\text{U}])$ heute.

Isotops ^{204}Pb relativ zu den andern Isotopen kaum eine Änderung von p bewirkt, während das Verhältnis $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ das „Modell-Alter“ p sehr stark beeinflusst. Es ist daher zweckmäßig, dieses Verhältnis direkt und mit großer Genauigkeit zu messen.

Aus den Ergebnissen der Messungen an den Proben Nr. 1–28 errechnen sich nur relativ geringe Unterschiede für p . Somit können schon kleine Abweichungen von der Modell-Hypothese ($\mu_1 = \text{const}$ für den Zeitraum zwischen W und P , $\mu_1 = 0$ nach P) auf falsche Altersrelationen führen. Die p -, μ_1 - und α -Werte sind daher zunächst als Koordinaten aufzufassen, die sich zur Beschreibung geologischer Tatbestände besser eignen als die Größen α , β und γ . Darüber hinaus ist es möglich, daß die p -, μ_1 - und α -Werte verschiedener Proben relativ zueinander in vielen Fällen einen direkten Zusammenhang mit dem Alter der Blei-Mineralen und dem $\text{Th}/\text{U}/\text{Pb}$ -Verhältnis der Eruptivgesteine des entsprechenden Magmas zeigen. Dies wäre der Fall, wenn zwar die Voraussetzungen des Modells nicht genau zutreffen, die Funktionen $m_1(t)$ und $m_3(t)$ der betrachteten Proben jedoch verwandt sind. Eine solche Ähnlichkeit dieser Funktionen kann darin bestehen, daß größere Änderungen des $\text{Th}/\text{U}/\text{Pb}$ -Verhältnisses für alle in gleicher Weise eintreten oder daß die Funktionen bis zu einem Zeitpunkt übereinstimmen und sich erst danach infolge stärker einsetzender örtlicher Differentiationsprozesse unterscheiden.

Die bisher veröffentlichten Arbeiten enthielten nur wenig Messungen an Proben aus gleichen Lagerstätten: Die 3 Bleiglanzproben Niers¹ von Joplin (Missouri) zeigen Unterschiede im Isotopenverhältnis von über 2%. Die beiden Proben Rex property vom Großen Sklavensee von Collins, Farquhar und Russell⁴ unterscheiden sich nicht stärker als um 0,6%. Ehrenberg⁶ maß 2 Proben aus Meggen (Westfalen), die Unterschiede (max. 0,4%) liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Tab. 1 enthält einen Fall (Mühlenbach) von drei Proben und 8 Fälle von zwei Proben aus einer Lagerstätte. Im allgemeinen liegen die Ergebnisse der Messungen einer Lagerstätte gut innerhalb der Fehlergrenzen (vgl. Tab. 1). Ein Unterschied ist bei den ^{208}Pb -Werten der Proben Nr. 14 und 15 (Wiesloch) wahrscheinlich. Den einzig eindeutigen und durch Wiederholung der Messung gesicherten Unterschied zeigt die Lagerstätte Christian Lewin (Nr. 4 und 5). Hier liegen die Ergebnisse für $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ und $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ außerhalb der Fehlergrenzen. Die Isotopenverhältnisse der beiden Proben führen je-

doch zu „Modell-Altern“ p , die innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Dagegen scheint ein Unterschied bei dem Verhältnis $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb} = \mu_1$ vorzuliegen. Aus der Lagerstätte Christian Lewin sollen weitere Proben untersucht werden.

Die 4 Proben der Bleiglanzbank des süddeutschen Keupers (Nr. 25–28), deren Fundorte mehrere hundert Kilometer auseinanderliegen, zeigen eine sehr genaue Übereinstimmung.

Die westdeutschen Bleierze unterscheiden sich in ihren Isotopenhäufigkeiten nur um einige Prozent. Die gefundenen Werte liegen innerhalb der Grenzen:

$$18,0 \leq \alpha = ^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \leq 18,7;$$

$$15,4 \leq \beta = ^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \leq 15,7;$$

$$37,9 \leq \gamma = ^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \leq 38,8.$$

Es ist kaum zu erwarten, daß durch weitere Messungen diese Grenzen erheblich erweitert werden. Obwohl diese Unterschiede an sich sehr gering sind, so sind sie doch größer als die Schwankungen innerhalb einer Lagerstätte. Man kann also mit Recht schließen, daß diesen Unterschieden eine Systematik zugrunde liegt, die geologische Zusammenhänge wiedergibt.

Zur Durchführung der Arbeit wurde eine großzügige finanzielle Unterstützung der Fachvereinigung Metallergbergbau e. V. gewährt, wofür ich auch an dieser Stelle danken möchte. Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. F. Buschendorf, der als Leiter der Lagerforschungsstelle der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute eine systematische Untersuchung der westdeutschen Bleierze ermöglicht und den größten Teil der Proben ausgewählt hat.

Herrn Prof. Dr. W. Paul danke ich besonders für die ständige Förderung der Arbeit durch Diskussionen und praktische Ratschläge; ebenso Herrn Prof. Dr. F. G. Houtermans für vielfache Diskussionen über die geologische Deutung von massenspektrometrischen Messungen sowie für die Beschaffung der afrikanischen Proben Nr. 29 und 30. Herrn Prof. Dr. E. Bederke, der die Anregung zur Messung der Proben aus der Bleiglanzbank des Keupers in Süddeutschland gab, danke ich für die Überlassung dieser Proben. Herr Dr. H. Ehrenberg stellte mir die Probe Meggen B zur Verfügung, wodurch ein Vergleich von Messungen derselben Probe mit zwei verschiedenen Massenspektrometern möglich wurde. Ihm und Herrn R. Taubert gilt auch mein Dank für viele praktische Ratschläge und Diskussionen während der ganzen Dauer der Arbeit.

Die Arbeit wurde im II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt, ein kleiner Teil der Messungen im Physikalischen Institut der Universität Bonn.