

Weitere Isotopen-Analysen an Bleierzen

H. FR. EHRENBURG und G. HORLITZ

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. 9a, 951—954 [1954]; eingegangen am 16. August 1954)

In Fortführung früherer Arbeiten werden weitere massenspektrometrische Messungen der Isotopenzusammensetzung von Bleierzen, vorwiegend aus Lagerstätten der westdeutschen Erzprovinzen, mitgeteilt. Die Ergebnisse werden im Rahmen der üblichen Modellvorstellungen ausgewertet und in einigen Fällen die Bedeutung des Modellalters p unter Hinzuziehung geologischer Tatsachen diskutiert.

A) Einleitung und theoretischer Überblick

Die natürlichen Bleivorkommen zeigen im Gegensatz zu denen der meisten übrigen Elemente Unterschiede in ihrer Isotopenzusammensetzung, die auf einem verschieden hohen Gehalt an den teilweise aus dem radioaktiven Zerfall von ^{238}U , ^{235}U und ^{232}Th stammenden Isotopen ^{206}Pb , ^{207}Pb und ^{208}Pb beruhen¹. Da die Bleierze selbst die radioaktiven Elemente Uran und Thorium nicht enthalten, müssen die Anteile der in ihnen enthaltenen radiogenen Isotope in der Zeit vor der Erzbildung aus dem Zerfall des im Ursprungsmagma dieser Erze enthaltenen Uran und Thorium entstanden sein. Sie sind in ihren Häufigkeiten — bezogen auf das nicht radiogene Bleisotop ^{204}Pb — ein Maß für die in dem Magma, aus dem das betrachtete Erz gebildet wurde, enthaltene Uran- bzw. Thoriummenge (relativ zum Blei) und für die zeitliche Dauer, während der das Zerfallsblei dieses Urans und Thoriums von der im Magma vorhandenen Bleimenge bis zur Auskristallisation eines Bleierzes aufgenommen wurde^{2,3}. Damit ist z. B. das im Erz vorliegende Isotopenverhältnis gegeben durch:

$$\left(\frac{[^{206}\text{Pb}]}{[^{204}\text{Pb}]}\right)_h = \int_{-w}^p \left(\frac{[^{238}\text{U}]}{[^{204}\text{Pb}]}\right)_h e^{-\lambda_1 t} \lambda_1 dt + \left(\frac{[^{206}\text{Pb}]}{[^{204}\text{Pb}]}\right)_w.$$

Der erste Summand stellt den radiogenen Anteil dar, dabei bedeutet $\left(\frac{[^{238}\text{U}]}{[^{204}\text{Pb}]}\right)_h$ das (über den radioaktiven Zerfall) auf heute extrapolierte Atomzahlverhältnis im Magma, aus dem sich das Bleierz abgetrennt hat, p den Zeitpunkt dieser Abtrennung und λ_1 die Zerfallskonstante des ^{238}U .

Der Summand $\left(\frac{[^{206}\text{Pb}]}{[^{204}\text{Pb}]}\right)_w$ gibt den Anteil ^{206}Pb an, der nicht radiogenen Ursprungs ist, sondern — ebenso wie alles ^{204}Pb und ein Teil der Isotope 207 und 208 — bereits seit der Entstehung der Elemente vorhanden war. Diese Anteile, bezogen auf die Häufigkeit des ^{204}Pb , werden als Isotopenmischungsverhältnis des „Urbleis“ bezeichnet. Mit guten Gründen benutzt man dafür die gemessenen⁴ Isotopenhäufigkeiten des in dem Meteoriten von Cañon Diablo enthaltenen Bleis⁵ und erhält dabei auch den Wert für w , d. h. den Zeitpunkt, von dem an das Blei, welches sich heute in der Erdrinde befindet, angefangen hat, merkliche Mengen Zerfallsblei aus dem Uranzerfall aufzunehmen. Erdgeschichtlich fällt w etwa mit der 1. geochemischen Trennung der Elemente zusammen.

Entsprechende Gleichungen wie für ^{206}Pb gelten für die Isotope 207 und 208, wobei das ^{238}U durch ^{235}U bzw. ^{232}Th sowie λ_1 durch die entsprechenden Zerfallskonstanten λ_2 bzw. λ_3 zu ersetzen sind. Diese Gleichungen lassen sich praktisch in der angegebenen Form nicht auswerten, sofern über das Verhältnis $\left(\frac{[^{238}\text{U}]}{[^{204}\text{Pb}]}\right)_h$ als Funktion der Zeit nichts Näheres bekannt ist. Es ist daher üblich und durch die Erfahrung an den meisten bisher gemessenen Bleiproben^{4,5,6} berechtigt, das Verhältnis $\left(\frac{[^{238}\text{U}]}{[^{204}\text{Pb}]}\right)_h = \mu$ für die Zeit von $-w$ bis $-p$ konstant anzusetzen. Dann wird:

$$\alpha - \alpha_w = \mu (e^{\lambda_1 w} - e^{\lambda_1 p}),$$

$$\beta - \beta_w = \frac{\mu}{139} (e^{\lambda_2 w} - e^{\lambda_2 p}),$$

$$\gamma - \gamma_w = z \cdot \mu (e^{\lambda_3 w} - e^{\lambda_3 p}).$$

⁴ A. O. Nier, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1571 [1938].
⁵ A. Holmes, Nature, Lond. **157**, 680 [1946].

⁶ F. G. Houtermans, Z. Naturforschg. **2a**, 322 [1947].
⁷ F. G. Houtermans, Nuovo Cim. **10**, 1623 [1953].
⁸ J. Geiß, Z. Naturforschg. **9a**, 218 [1954].



Dabei bedeuten die Abkürzungen:

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{[{}^{238}\text{U}]}{[{}^{204}\text{Pb}]} \right)_h & \alpha &= \left(\frac{[{}^{206}\text{Pb}]}{[{}^{204}\text{Pb}]} \right) \\ \kappa &= \left(\frac{[{}^{\text{Th}}]}{[{}^{238}\text{U}]} \right)_h & \beta &= \left(\frac{[{}^{207}\text{Pb}]}{[{}^{204}\text{Pb}]} \right) \\ 139 &= \left(\frac{[{}^{238}\text{U}]}{[{}^{235}\text{U}]} \right)_h & \gamma &= \left(\frac{[{}^{208}\text{Pb}]}{[{}^{204}\text{Pb}]} \right) \end{aligned} \quad \left| \begin{array}{l} \text{im Magma bzw. im} \\ \text{Muttergestein des Erzes} \\ \text{im Urbel.} \\ \text{Mit Index } w: \text{im Urbel.} \end{array} \right.$$

Die durch diese Gleichungen definierten drei Größen p , μ und κ lassen sich an Stelle der gemessenen drei Werte α , β und γ zur Charakterisierung einer individuellen Bleierzprobe benutzen. Sie bieten diesen gegenüber den Vorteil, eine anschaulichere Bedeutung zu haben insofern, als für eine Probe, für die obige Voraussetzung über die zeitliche Konstanz von μ zutrifft, p das wahre Alter des Erzes und μ und κ die geochemischen Verhältnisse U/Pb bzw. Th/U im Muttergestein angeben. p wird aus diesem Grunde auch als „Modellalter“ der betreffenden Probe bezeichnet und stimmt erfahrungsgemäß in den meisten Fällen mit dem wahren geologischen Alter überein. Zu einer ausführlichen Betrachtung der hier nur in groben Zügen skizzierten Theorie sei auf die Literatur verwiesen¹⁻⁹.

Die vorliegende Arbeit ist eine direkte Fortsetzung früherer Untersuchungen^{6,7} mit dem Ziel, einen weiteren Überblick über die Variationen der Isotopenzusammensetzungen und damit der p und

μ innerhalb der Bleivorkommen Westdeutschlands zu gewinnen. Es wurde das gleiche 60°-Massenspektrometer wie bei Geiß⁶ verwendet und die Messungen auch in der dort beschriebenen Weise durchgeführt.

Zur Untersuchung gelangten im wesentlichen Proben aus verschiedenen westdeutschen Lagerstätten — z. T. auch Proben, die verschiedenen Stellen der gleichen Lagerstätte entnommen waren —, daneben auch einige außerdeutsche Erze.

Das Blei wurde als Sulfid in der Ionenquelle verdampft und die Messungen sowohl am PbS^+ als auch am Pb^+ vorgenommen. Die aus den PbS^+ -Ionenströmen mit den bekannten Häufigkeiten des Schwefels errechneten Pb-Verhältnisse stimmten in allen Fällen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen sehr gut mit den direkt gemessenen Werten überein. Die zur Messung benötigte Menge konnte auf 2–3 mg reduziert werden.

B) Meßergebnisse

In Tab. I sind die in dieser Arbeit untersuchten Proben zusammengestellt. Die ersten drei Spalten enthalten die unmittelbar gemessenen Werte der Häufigkeitsverhältnisse, jeweils als Mittelwert mehrerer Meßreihen an Pb^+ und PbS^+ . Die aus diesen umgerechneten Verhältnisse $\alpha = [{}^{206}\text{Pb}]/[{}^{204}\text{Pb}]$, $\beta = [{}^{207}\text{Pb}]/[{}^{204}\text{Pb}]$ und $\gamma = [{}^{208}\text{Pb}]/[{}^{204}\text{Pb}]$ sind in den folgenden Spalten aufgeführt.

Nr.	Probe	$\frac{[{}^{204}\text{Pb}]}{[{}^{206}\text{Pb}]} \cdot 100$	$\frac{[{}^{207}\text{Pb}]}{[{}^{206}\text{Pb}]} \cdot 100$	$\frac{[{}^{208}\text{Pb}]}{[{}^{206}\text{Pb}]} \cdot 100$	α	β	γ	p [Ma]	μ	κ
1	Siegerland 4611	5,51 ± 0,02	85,5 ± 0,1	209,1 ± 0,3	18,14 ± 0,07	15,52 ± 0,08	37,95 ± 0,2	300 ± 50	9,32 ± 0,1	4,02 ± 0,06
2	Siegerland 4370	5,495 ± 0,02	85,3 ± 0,2	209,1 ± 0,4	18,20 ± 0,06	15,53 ± 0,1	38,1 ± 0,15	260 ± 50	9,33 ± 0,15	4,05 ± 0,06
3	Stein V	5,41 ± 0,02	85,1 ± 0,2	209,4 ± 0,4	18,49 ± 0,07	15,73 ± 0,08	38,65 ± 0,15	300 ± 60	9,70 ± 0,2	4,18 ± 0,06
4	Werlau 79	5,51 ± 0,03	85,1 ± 0,1	208,1 ± 0,4	18,14 ± 0,1	15,44 ± 0,1	37,78 ± 0,25	200 ± 50	9,17 ± 0,2	3,94 ± 0,06
5	Werlau 32	5,51 ± 0,01	85,5 ± 0,2	208,2 ± 0,3	18,14 ± 0,04	15,52 ± 0,06	37,80 ± 0,1	300 ± 40	9,32 ± 0,1	3,96 ± 0,06
6	Werlau 104	5,51 ± 0,02	85,6 ± 0,1	209,3 ± 0,3	18,14 ± 0,07	15,54 ± 0,08	38,00 ± 0,2	320 ± 100	9,36 ± 0,1	4,06 ± 0,05
7	Bundenbach x	5,52 ± 0,03	85,3 ± 0,2	209,0 ± 0,4	18,11 ± 0,1	15,45 ± 0,12	37,86 ± 0,25	230 ± 70	9,19 ± 0,2	3,99 ± 0,1
8	Holzappel b	5,51 ± 0,01	85,8 ± 0,1	209,0 ± 0,5	18,14 ± 0,04	15,52 ± 0,05	37,93 ± 0,15	300 ± 30	9,32 ± 0,08	4,03 ± 0,06
9	Holzappel c	5,515 ± 0,02	85,6 ± 0,1	209,0 ± 0,4	18,13 ± 0,07	15,52 ± 0,07	37,90 ± 0,2	300 ± 40	9,32 ± 0,15	4,02 ± 0,05
10	Lüderich 540	5,55 ± 0,02	86,0 ± 0,2	209,5 ± 0,5	18,01 ± 0,07	15,50 ± 0,08	37,75 ± 0,2	370 ± 40	9,30 ± 0,15	4,01 ± 0,08
11	Ramsbeck 50	5,50 ± 0,02	86,0 ± 0,1	210,3 ± 0,4	18,18 ± 0,07	15,64 ± 0,06	38,25 ± 0,25	410 ± 40	9,55 ± 0,15	4,17 ± 0,06
12	Nicolaus Phönix	5,52 ± 0,02	86,2 ± 0,2	210,0 ± 0,4	18,11 ± 0,07	15,62 ± 0,08	38,00 ± 0,25	440 ± 60	9,52 ± 0,2	4,09 ± 0,05
13	Aachener Bezirk	5,51 ± 0,01	85,1 ± 0,1	208,1 ± 0,3	18,14 ± 0,04	15,44 ± 0,04	37,78 ± 0,1	200 ± 30	9,17 ± 0,1	3,94 ± 0,05
14	Aachener Bezirk	5,51 ± 0,02	85,1 ± 0,1	208,2 ± 0,6	18,14 ± 0,07	15,44 ± 0,08	37,80 ± 0,15	200 ± 70	9,17 ± 0,15	3,95 ± 0,07
15	Klappershard bei Münsterfeil	5,49 ± 0,02	86,1 ± 0,2	210,0 ± 0,8	18,21 ± 0,07	15,68 ± 0,09	38,25 ± 0,3	430 ± 70	9,63 ± 0,2	4,16 ± 0,1
16	Gondenau	5,51 ± 0,02	86,1 ± 0,2	310,2 ± 0,4	18,14 ± 0,07	15,62 ± 0,07	38,15 ± 0,15	420 ± 80	9,52 ± 0,2	4,15 ± 0,07
17	Bleiberg 3	5,40 ± 0,08	84,8 ± 0,4	208,1 ± 1,0	18,51 ± 0,3	15,70 ± 0,3	38,5 ± 0,8	250 ± 150	9,63 ± 0,4	4,10 ± 0,1
18	Bleiberg 8	5,415 ± 0,02	84,8 ± 0,1	208,5 ± 0,4	18,46 ± 0,07	15,66 ± 0,09	38,50 ± 0,2	230 ± 40	9,56 ± 0,1	4,12 ± 0,07
19	Bleiberg Kärnten Schacht Rolf	5,48 ± 0,02	85,5 ± 0,2	208,9 ± 0,3	18,25 ± 0,07	15,61 ± 0,09	38,1 ± 0,25	320 ± 40	9,49 ± 0,15	4,06 ± 0,07
20	Bleiberg Kärnten Schacht Rudolf	5,47 ± 0,02	85,5 ± 0,1	208,6 ± 0,3	18,28 ± 0,07	15,64 ± 0,06	38,15 ± 0,2	340 ± 30	9,50 ± 0,15	4,07 ± 0,05
21	Przibram	5,60 ± 0,02	86,3 ± 0,2	211,0 ± 1,5	17,85 ± 0,07	15,41 ± 0,09	37,70 ± 0,4	375 ± 70	9,14 ± 0,2	4,07 ± 0,15
22	Monte Poni	5,58 ± 0,03	87,7 ± 0,1	213,0 ± 0,6	17,92 ± 0,1	15,72 ± 0,1	38,18 ± 0,3	685 ± 70	9,74 ± 0,2	4,32 ± 0,1
23	Barcelona	5,47 ± 0,03	85,0 ± 0,2	209,5 ± 0,6	18,28 ± 0,1	15,54 ± 0,12	38,29 ± 0,3	220 ± 80	9,35 ± 0,2	4,11 ± 0,1

Tab. 1. Meßergebnisse.

Benutzte Konstanten: $\lambda_1 = 0,154 \cdot 10^{-9}$ a⁻¹; $\lambda_2 = 0,9804 \cdot 10^{-9}$ a⁻¹; $\lambda_3 = 0,0498 \cdot 10^{-9}$ a⁻¹; $\alpha_w = 9,41$; $\beta_w = 10,27$; $\gamma_w = 29,16$; $w = 4,46 \cdot 10^9$ a.

⁷ H. F. Ehrenberg, Z. Phys. **134**, 680 [1953].

⁸ R. A. Alpher u. R. C. Herman, Phys. Rev. **84**, 1111 [1951].

⁹ C. B. Collins, R. M. Farquhar u. R. D. Russel,

Canad. J. Phys. **31**, 402 [1953].

Als Fehlergrenzen sind die dreifachen mittleren quadratischen Fehler der Meßreihen angegeben, innerhalb deren alle Meßwerte liegen. So ist sicher gestellt, daß alle Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung verschiedener Proben, die außerhalb der angegebenen Fehlergrenzen liegen, auch wirklich reell sind und nicht auf zufälligen Schwankungen beruhen.

In den letzten drei Spalten der Tab. 1 sind die „Modellalter“ p sowie die Verhältnisse

$$\mu = [^{238}\text{U}]/[^{204}\text{Pb}] \text{ und } \alpha = [^{232}\text{Th}]/[^{238}\text{U}]$$

im Muttergestein der Erze so, wie sie sich aus den Meßwerten nach den oben angeführten Formeln errechnen, angegeben. Inwieweit diese mit dem wirklichen Alter bzw. mit den geochemischen Verhältnissen U/Pb und Th/Pb übereinstimmen, hängt davon ab, wie genau die einzelnen Proben in ihrem genetischen Entwicklungsgang dem Schema des Modells mit den in der Einleitung erklärten Voraussetzungen gefolgt sind. Immerhin zeigen die errechneten p -Werte, daß die Altersrelationen im allgemeinen übereinstimmen mit dem, was aus geologischen Daten über das Alter der verschiedenen Lagerstätten bekannt ist, so daß man annehmen darf, daß das Modell für die meisten Proben die Verhältnisse — zumindest im integralen Effekt — gut wiedergibt. Für die μ - und α -Werte sind leider keine chemischen Analysen genügender Genauigkeit zum Vergleich bekannt.

Abb. 1 enthält in einem α -, β -Diagramm die Kurven $\mu = \text{const}$ (Bleientwicklungslien) und die Geraden $p = \text{const}$ (Isochronen) mit den eingetragenen Meßpunkten (vgl. die entsprechenden Diagramme bei Geiß⁶).

C) Diskussion

Ohne einer späteren zusammenfassenden Diskussion der bisherigen Ergebnisse innerhalb der westdeutschen Erzprovinz voregreifen zu wollen, sei hier schon auf einige bemerkenswerte Ergebnisse hingewiesen.

In den Fällen Aachener Bezirk (13, 14), Bleiberg Kärnten (19, 20), Holzappel (8, 9) und Siegerland (1, 2) zeigt sich, daß die verschiedenen Proben derselben Lagerstätte die gleiche Isotopenzusammensetzung und damit mit großer Wahrscheinlichkeit gleiche Entwicklungsgeschichte haben.

Demgegenüber treten in Werlau (4, 5, 6) zwei verschiedene Typen auf, die sich deutlich in ihren p - und μ -Werten unterscheiden.

Nach den Voraussetzungen der Theorie bedeutet p den Zeitpunkt, zu dem sich die Erzlösung vom Magma getrennt hat und somit keiner weiteren Veränderung durch Zerfallsblei ausgesetzt war. Es kann also nur dann mit dem geologischen Alter des Erzes übereinstimmen, wenn letzteres sofort nach der Abtrennung auskristallisiert und in der betreffenden geologischen Umgebung verblieben ist (primäre Lagerstätten). Erfolgte die Erzbildung nicht gleichzeitig mit — oder doch wenigstens unmittelbar nach — der Abtrennung vom Magma, so ist p als das „magmatische Alter“ des Erzes größer als das geologische Alter seiner heutigen Lagerstätte.

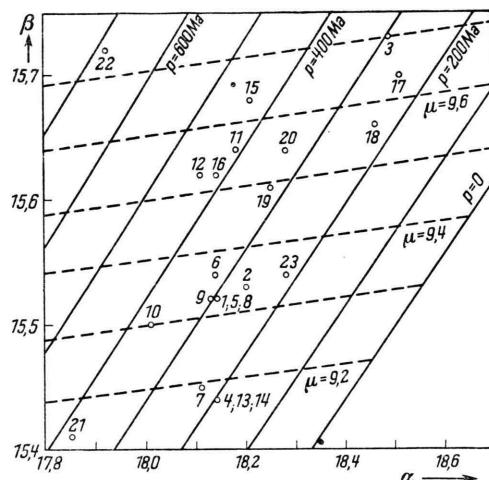


Abb. 1. α - β -Diagramm der untersuchten Proben.
 $\alpha = [^{206}\text{Pb}]/[^{204}\text{Pb}]$; $\beta = [^{207}\text{Pb}]/[^{204}\text{Pb}]$.

Für die metasomatischen Pb-Zn-Erzlagerstätten des Aachener Bezirks ergibt sich beispielsweise das geologische Alter aus der Tatsache, daß sie in Spalten des mitteldevonischen Kalkes auftreten, zeitlich also mit dem Einbruch der niederrheinischen Bucht im Tertiär zusammenfallen und frühestens nach diesem Zeitpunkt zum Absatz gekommen sind. Dieses Alter von etwa 30 Ma stimmt nicht mit dem p -Alter überein (200 Ma). Daraus ergibt sich, daß die Erzlösungen nach ihrer Abtrennung vom Magma lange Zeit (etwa 170 Ma) entweder vagabundierten, ohne zur Kristallisation zu gelangen, oder zwischenzeitlich zum Absatz kamen und bei der tertiären Gebirgsbildung wieder mobilisiert wurden. (Über die Art eines zwischenzeit-

¹⁰ A. O. Nier, R. W. Thompson u. B. F. Murphrey, Phys. Rev. 60, 112 [1941].

lichen Absatzes können aus den massenspektrometrischen Messungen keine Angaben gemacht werden, d. h. ob sie schon als konzentrierte Pb-Zn-Erzlagerstätten sich ausgebildet haben und demnach die heutigen Absatzstellen als durchgepaust im Sinne Schneiderhöhns anzusprechen sind, oder ob der Pb-Gehalt nur extensiv in einem Gestein verteilt war, ohne eine Erzlagerstätte im eigentlichen Sinne zu bilden.)

Demgegenüber ergibt sich für Wiesloch (Geiß⁶, $p=0$), daß die dortigen Spalten mit Pb-Erzen ausgefüllt sind, die sich vor etwa 40 Ma (höchstens 80 Ma) vom Magma abgetrennt haben. Für eine

größere Magmanähe dieser Erze gegenüber den Aachener Vorkommen spricht auch der unvergleichlich vielfältigere Mineralbestand dieser Lagerstätten, wie die neueren Untersuchungen von Ramdohr¹¹ gezeigt haben.

Die Proben Gondena und Klappertshard (15, 16) scheinen einer Gruppe mit gemeinsamer Herkunft anzugehören, wie aus der Übereinstimmung der p - und α -Werte zu entnehmen ist.

Eine ausführliche Diskussion der bisherigen Ergebnisse wird zusammenfassend an anderer Stelle demnächst gegeben werden.

¹¹ P. Ramdohr, Fortschr. Mineralogie 31, 13 [1952].

Die elektrischen Eigenschaften von Indiumarsenid II

Von O. G. FOLBERTH, O. MADELUNG und H. WEISS

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforschg. 9a, 954—958 [1954]; eingegangen am 15. September 1954)

Es werden Messungen der spez. Leitfähigkeit und des Hall-Koeffizienten der halbleitenden Verbindung InAs mitgeteilt und diskutiert. Für die Breite der verbotenen Zone am absoluten Nullpunkt der Temperatur ergibt sich der Wert $0,47 \pm 0,02$ eV. Ihre Temperaturabhängigkeit ist angenehrt $-4,5 \cdot 10^{-4}$ eV/K. Die Elektronenbeweglichkeit hat bei Zimmertemperatur einen Maximalwert von etwa $30\,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$, die Löcherbeweglichkeit von etwa $200 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$.

Im Rahmen der Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften der halbleitenden Verbindungen vom Typus $A^{III}B^V$ soll in der vorliegenden Arbeit über die elektrischen Eigenschaften der Verbindung InAs berichtet werden. Neben InSb und GaSb ist InAs unter den bisher untersuchten $A^{III}B^V$ -Verbindungen die einzige mit einer Breite der verbotenen Zone kleiner als bei Ge. Über InSb und GaSb liegen bereits eingehende Untersuchungen vor^{1,2}. Die bisherigen Untersuchungen zeigten^{3,4,5}, daß InAs

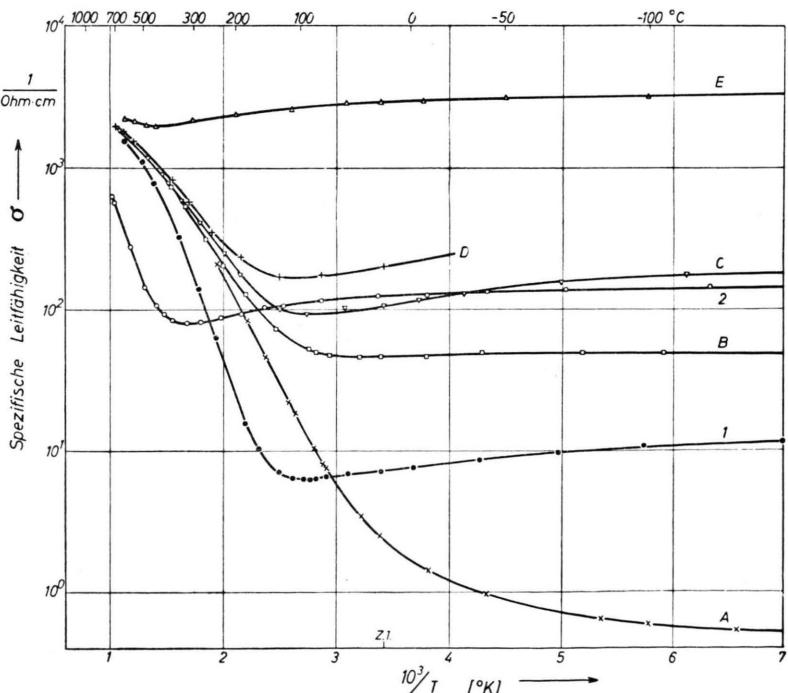


Abb. 1. Spez. Leitfähigkeit von sieben InAs-Proben in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur.

¹ InSb: O. Madelung und H. Weiss, Z. Naturforschg. 9a, 527 [1954].

² GaSb: H. N. Leifer u. W. C. Dunlap, Phys. Rev. 95, 51 [1954].

³ O. G. Folberth, R. Grimm u. H. Weiss: Z. Naturforschg. 8a, 826 [1953].