

# Altersbestimmung von Steinmeteoriten mit der Rubidium-Strontium-Methode

Von ERNST SCHUMACHER \*

Institute for Nuclear Studies, USA. University of Chicago, Chicago, Ill.

(Z. Naturforsch. **11** a, 206–212 [1956]; eingegangen am 28. Januar 1956)

Mit Hilfe der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse erfolgt eine auf  $\pm 2\%$  genaue Bestimmung von aus Steinmeteoriten isoliertem Rb und Sr. Diese Messungen erlauben mit der Ermittlung des radiogenen  $^{87}\text{Sr}$ -Gehaltes eine Altersbestimmung, die  $(4,7 \pm 0,4) \cdot 10^9$  a ergibt. Die zur Auswertung nötigen Modellvorstellungen über die Geschichte der Proben werden diskutiert. Der Vergleich mit anderen Datierungen erlaubt kritische Bemerkungen über die Halbwertszeit von  $^{87}\text{Rb}$ . Ein neuer oberer Grenzwert von  $6,75 \pm 0,03\%$  für die „primordiale“ Häufigkeit von  $^{87}\text{Sr}$  wird erhalten.

Um das Problem des Alters der Meteorite hat sich besonders PANETH und seine Schule durch Ermittlung des Uran- und Thorium-, sowie des radiogenen Heliumgehalts von Eisenmeteoriten verdient gemacht<sup>1</sup>. In den letzten Jahren sind massenspektrometrische Analysenmethoden für  $10^{-6}$  bis  $10^{-12}$  g Substanz entwickelt worden<sup>2</sup>. Diese haben es ermöglicht, alle für Alter der Ordnung  $10^9$  a verwendbaren Radioaktivitäten für die Datierung von Steinmeteoriten heranzuziehen und eine vorher nicht erreichte Genauigkeit zu erzielen. Eine Reihe von Beiträgen geben die folgenden Resultate.

Autoren	Zerfallsschema	Alter in $10^9$ a
PATTERSON et al. (1953, 1955) <sup>3</sup>	$^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$ $^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$ $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	4,5
GERLING und PAVLOVA (1951) <sup>4</sup>		0,5–3
WASSERBURG und HAYDEN (1955) <sup>5</sup>	$^{40}\text{K} - ^{40}\text{A}$	4,66; 4,82
THOMSON und MAYNE (1955) <sup>6</sup>		1,8–3,6
REASBECK und MAYNE (1955) <sup>7</sup>	$^{238}\text{U}$ $^{235}\text{U}$ $^{232}\text{Th}$ } – $^{4}\text{He}$	1,2–3,2
Diese Arbeit	$^{87}\text{Rb} - ^{87}\text{Sr}$	4,7

Die Verwendung verschiedener Radioaktivitäten zur Datierung der gleichen Körper ergibt außer un-

abhängigen Meßwerten wertvolle Anhaltspunkte zu ihrer Interpretation.

## 1. Diskussion der Voraussetzungen

Das *Experiment* besteht in der Bestimmung der folgenden drei Größen:

*N*: Atomare Häufigkeit des radioaktiven Isotops in Meteoriten,

*N<sub>r</sub>*: Atomare Häufigkeit des radiogenen Isotops im Meteoriten,

$\lambda$ : Zerfallskonstante des instabilen Isotops:

$$\lambda(t - t_0) = \ln((N + N_r)/N). \quad (1)$$

Zur Interpretation des Zeitintervalls  $t - t_0$  als Alter des Körpers muß man Annahmen machen über

1. die Struktur der Zeit,
2. die Exaktheit des radioaktiven Zerfallsgesetzes,
3. die Zeitabhängigkeit der Naturkonstanten,
4. die Definierbarkeit eines „Anfangs“, also eines zeitlichen Nullpunkts  $t_0$  des Meteoriten und
5. die Geschichte der Probe.

Die *Struktur der Zeit*, mit der (1) interpretiert wird, ist natürlich dieselbe, die der Bestimmung der Zerfallskonstanten zugrundeliegt, also unsere (NEWTONSche) Lokalzeit. Ob diese adäquat ist, hängt von der Wahl des kosmologischen Modells ab. Die *Extra-*

\* Jetzt am Chemischen Institut der Universität Zürich.

<sup>1</sup> W. J. ARROL, R. B. JACOBI und F. A. PANETH, Nature, Lond. **149**, 235 [1942].

<sup>2</sup> Vgl. MARC G. INGRAM, Mass-Spectroscopy in Physics Research, Nat. Bur. Stand. Circ. **522**, 151 [1953].

<sup>3</sup> C. C. PATTERSON, Geochim. Cosmochim. Acta **7**, 151 [1955]; Proc. Conf. Nucl. Proc. in Geol. Settings, Williamsbay (Wisc.) 1953, p. 36.

<sup>4</sup> K. K. GERLING u. T. G. PAVLOVA, Dokl. Akad. Nauk. USSR **77**, 85 [1951].

<sup>5</sup> G. J. WASSERBURG u. R. J. HAYDEN, Phys. Rev. **97**, 86 [1955] sowie unpubl. Messungen 1955.

<sup>6</sup> S. J. THOMSON u. K. I. MAYNE, Geochim. Cosmochim. Acta **7**, 169 [1955].

<sup>7</sup> P. REASBECK u. K. I. MAYNE, Nature, Lond. **176**, 186 [1955].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

pulation über  $10^9$  a setzt weiterhin voraus, daß die einfache Form (1) exakt ist, daß also z. B. in

$$-\frac{d \ln N}{dt} = \lambda + \mu t + \nu t^2 \dots$$

alle Koeffizienten  $\mu = \nu = \dots = 0$  sind.

Während die Annahmen 1. und 2. die Ergebnisse verschiedener Altersbestimmungsmethoden gleichermaßen beeinflussen, ist das anders für die folgenden.

BLACKETT und andere<sup>8</sup> haben darauf hingewiesen, daß eine *Zeitabhängigkeit der Naturkonstanten* die Geschwindigkeit einer  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Desintegration verschieden beeinflussen muß. Während die Zerfallsrate der  $\alpha$ -Prozesse praktisch konstant bleiben würde, ergäbe sich für die  $\beta$ - und K-Einfang-Prozesse ein Zerfallsgesetz der Form:  $d \ln N/dt = c/\sqrt{t}$ . Der Vergleich der Resultate von einer im wesentlichen auf  $\alpha$ -Prozessen beruhenden Methode (U, Th – Pb Zerfall) mit denjenigen der K – A ( $\beta$ , K-Einfang) und der Rb – Sr ( $\beta$ )-Methoden setzt deshalb der zeitlichen Veränderung dieser Konstanten Grenzen, die um so enger sind, je kleiner die relative Zeitdifferenz zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Messungen ist.

Besonders spezifisch sind 4. und 5. von der Wahl der Methode abhängig. Der *zeitliche Nullpunkt* für das Alter wird gewöhnlich als das Datum gesetzt, bei dem der feste Körper die letzte Kristallisation erfahren hat. Hierbei wird angenommen, daß a) die Dauer der Bildung dieses Zustandes aus dem unmittelbar vorhergehenden Zustand  $\ll (t - t_0)$  ist und b) die gesetzmäßige Zunahme der Menge des Tochterelements nur in unveränderten festen Phasen vor sich geht. Der Teil b) ist für gasförmige Tochterisotope im wesentlichen richtig (He, A, Rn), weil ihr Verlust durch Diffusion in einer flüssigen Phase oder bei einer Umkristallisation um Größenordnungen höher wäre. Beim Sr kann man Annahme b) nicht ohne weiteres machen, wie noch genauer ausgeführt wird. Hingegen vermag man der prinzipiellen Unmöglichkeit auszuweichen, den „Anfang“ eines Dinges zu definieren, mit einer verallgemeinerten Fassung von a): Alle Vorgänge, die von der ursprünglichen, chemisch anderen Zusammensetzung der Materie zur heutigen Struktur und Zusammensetzung der Meteorite geführt haben, sind in einer Zeit abgelaufen, die kurz ist gegen  $t - t_0$ . In diesem Sinne wollen wir zum mindesten den „Zeitpunkt“ ihrer Entstehung auffassen.

Die Bestimmung von  $N_r = N_{r,t} - N_{r,t_0}$  erfordert die Kenntnis der atomaren Häufigkeit  $N_{r,t_0}$  des radiogenen Isotops zur Zeit der Bildung des Meteoriten. Bei den  $^{40}\text{K}$  –  $^{40}\text{A}$ - und U – He-Methoden wird  $N_{r,t_0} = 0$  angenommen (b). Bei den anderen Zerfallsprozessen setzt die Ermittlung von  $N_{r,t_0}$  zwei Meteorite mit verschiedenem Gehalt  $N$  des radioaktiven Isotops voraus, die „zur gleichen Zeit“ entstanden sind aus Materialien, die die gleiche relative Häufigkeit des radiogenen Isotops aufwiesen<sup>9</sup>. – Die zwei unabhängigen Messungen ergeben dann das Alter und  $N_{r,t_0}$ . Diese Werte sind um so genauer, je stärker  $N$  differiert in den beiden Meteoriten. Eine Probe mit  $N = 0$  ist am günstigsten, da dann die Annahme der Kogenese nicht erforderlich ist. Gleiche relative Häufigkeit des radiogenen Isotops in dem die Proben bildenden Material ist nur zu erwarten, wenn dieses vorher nicht oder nur während einer vergleichsweise sehr kurzen Zeit mit dem radioaktiven Element in Berührung war, oder überall die gleiche relative Menge davon enthielt. Die Bildung der Meteorite bestand aus Differenzierungsvorgängen, die z. B. das Rb/Sr-Verhältnis lokal änderten, die Massenspektren dieser Elemente aber nicht veränderten. Von diesen zwei Proben ist also zu verlangen: Die beiden Meteorite müssen aus Materie mit dem gleichen  $x_{r,t_0}$  [Atombruch des  $^{87}\text{Sr}$ ;  $x_{r,t_0} = (N^{87}\text{Sr}) / (N^{84}\text{Sr} + N^{86}\text{Sr} + N^{87}\text{Sr} + N^{88}\text{Sr})$ ] durch verschiedene Differenzierungsvorgänge in bezug auf  $R$  (Verhältnis von Rb zu Sr) und ungefähr zur gleichen Zeit entstanden sein.

Von der *Geschichte* der Meteorite seit ihrer Bildung berühren uns hier nur Ereignisse, die eine Veränderung des Rb-Sr-Inventars bewirkt haben könnten zu einem Zeitpunkt  $t_1 - t_0 \approx t - t_0$ . Gl. (1) gilt natürlich nur, wenn das untersuchte System geschlossen ist in bezug auf das Mutter- und Tochterisotop über die in Frage kommende Zeit.

## 2. Modelle für eine Rb-Sr-Altersbestimmung an Meteoriten

Nach Gl. (1) gilt für ein geschlossenes System:

$$\begin{aligned} (N^{87}\text{Sr})_{r,t} &= (N^{87}\text{Rb})_t (e^{\lambda(t-t_0)} - 1) \\ &= (N^{87}\text{Sr})_t - (N^{87}\text{Sr})_{t_0} = (N_{\text{Sr}})_t - (N_{\text{Sr}})_{t_0}. \end{aligned}$$

<sup>8</sup> P. M. S. BLACKETT, Nature, Lond. **144**, 30 [1939]; F. G. HOUTERMANS u. P. JORDAN, Z. Naturforschg. **1**, 125 [1946]; E. TELLER, Phys. Rev. **73**, 801 [1948]; P. A. M. DIRAC, Nature, Lond. **139**, 323 [1937]; P. JORDAN u. P. MÜLLER, Z. Naturforschg. **2a**, 1 [1947].

<sup>9</sup> Vgl. die Methode zur Ermittlung des Alters der Erde von C. C. PATTERSON, H. BROWN, G. TILTON u. M. INGHAM, Phys. Rev. **92**, 1234 [1953]; C. C. PATTERSON, G. TILTON u. M. INGHAM, Science **121**, 69 [1955].

Mit den Definitionen

$$(N^{87}\text{Sr})_t = x(N_{\text{Sr}})_t, \quad (N^{87}\text{Sr})_{t_0} = x_0(N_{\text{Sr}})_{t_0}, \\ (N^{87}\text{Rb})_t = y(N_{\text{Rb}})_t, \quad R = (N_{\text{Rb}})_t / (N_{\text{Sr}})_t$$

erhält man<sup>10</sup>

$$\frac{x-x_0}{1-x_0} = y R (e^{\lambda(t-t_0)} - 1). \quad (2)$$

Aus den Messungen an zwei Meteoriten ergibt sich dann

$$x_0 = (x_2 R_1 - x_1 R_2) / (R_1 - R_2), \quad (3)$$

$$\lambda(t-t_0) = \ln \left[ 1 + \frac{x_1-x_0}{y R_1 (1-x_0)} \right]. \quad (4)$$

Zur Interpretation der aus Gl. (3) und (4) ermittelten Werte der ursprünglichen  $^{87}\text{Sr}$ -Häufigkeit und des „Alters“ muß man bestimmte Modelle der Entstehung und Geschichte der gemessenen Meteorite annehmen. Wir betrachten dazu einen Vorgang, an dem wir die wesentlichen Punkte diskutieren können.

Zur Zeit  $t_1$  existiere das Material, aus dem sich die Meteorite gebildet haben, als homogene Masse (d. h. Inhomogenitäten klein gegenüber Probengröße) in bezug auf Rb-Sr-Verteilung, also z. B. in geschmolzenem Zustand. Daraus entstehen feste Phasen verschiedener  $R$ -Werte, die nun für Rb und Sr als geschlossene Systeme anzusehen sind. Gln. (1) und (2) gelten für jede solche Phase einzeln und daher auch für eine beliebige Probe, die viele verschiedene Phasen umfassen kann. Die meisten Steinmeteorite sind hochgradig komplexe Aggregate, die selten homogene Bereiche von  $>1 \text{ cm}^3$  aufweisen. Diese Inhomogenitäten müssen z. Tl. aus Schmelzprozessen (z. B. Chondren), z. Tl. aus mechanischer Zerkleinerung und Vermengung hervorgegangen sein<sup>11</sup>. Entnimmt man zur Zeit  $t_2$  zwei Proben aus demselben Meteoriten, die von der Größe der Inhomogenitäten sind, also zwei mineralogisch gut unterscheidbare Fraktionen, so findet man wahrscheinlich verschiedene  $R$ -Werte und dementsprechend verschiedene  $^{87}\text{Sr}$ -Häufigkeiten. Die Kombination der Resultate erlaubt nach Gl. (3) und (4) Bestimmung eines Wertepaares  $(x_0, t)$ , das nun Zeit und Zusammensetzung *beim letzten Differenzierungsprozeß* angibt. Dieser Fall ist verwirklicht in unserem

**Modell 1:** Zwei Meteorite A und B gehen zur Zeit  $t_0$  mit einer relativen Konzentration  $x_0$  von  $^{87}\text{Sr}$  aus einem Differenzierungsprozeß hervor (z. B. in einem Asteroiden<sup>12</sup>), der ein verschiedenes Rb/Sr-Verhältnis bewirkt. Sie bilden seit dieser Zeit geschlossene Systeme. Dann ist das Alter nach Gl. (4) die Zeit seit dieser Differenzierung und das Ergebnis ist unabhängig von der Probennahme an den Meteoriten.

**Modell 2:** Die beiden Meteorite entstehen mit der gleichen Zusammensetzung  $x_0$  und  $R$ . Meteorit A passiert zur Zeit  $t_1$  auf einer stark exzentrischen Bahn ein sehr nahe Perihel und wird durch die Sonne auf die Schmelztemperatur erhitzt. Dabei entsteht durch Diffusion und Konvektion eine homogene Rb-Sr-Verteilung. Beim Erstarren bilden sich wieder verschiedene Phasen mit unterschiedlichen  $R$ -Werten. Zur Zeit  $t_2$  wird aus beiden Meteoriten – B hat sich nicht verändert in der Zwischenzeit – eine kleine Probe herausgenommen, die verschiedene  $R$ -Werte ergeben. In diesem Fall ist eine Interpretation der aus Gl. (4) bestimmten Zeit als „Alter“ nur möglich, wenn  $t_1 - t_0 \ll t_2 - t_1$ , andernfalls erhält man nicht  $t_2 - t_0$ , sondern  $t_2 - t_1$  und  $x_1$ . Ist eine Erhitzung auf mindestens  $1200^\circ\text{C}$  eingetreten, so sublimiert  $\text{Rb}_2\text{O}$  gegenüber  $\text{SrO}$  bevorzugt weg, ähnlich dem Prozeß, den man angenommen hat zur Erklärung der anomal hohen Konzentration der Erdalkalimetalle in basaltischen Achondriten<sup>11</sup>. Auch dann gilt dieselbe Bedingung für die Interpretierbarkeit des „Alters“.

Falls bei Modell 1 einer der beiden Meteorite zur Zeit  $t_1$  einen Homogenisierungsprozeß ohne Veränderung des Rb-Sr-Inventars durchläuft, wird die Zeitregistrierung nicht zerstört. Jedoch muß die untersuchte Probe nun repräsentativ für den ganzen Körper sein. Dies kann man z. B. auf folgende zwei Arten erreichen: Man zerkleinert eine große Menge des Materials und nimmt eine durchschnittliche Probe (häufige Meteorite) oder es werden zwei kleine, möglichst verschiedene, Proben genommen (bei seltenen Meteoriten), um einen Eindruck zu gewinnen über die maximale Variation des  $R$ -Wertes. Ist die Variation klein, so kann man annehmen, daß man repräsentative Proben analysiert.

<sup>10</sup> Die Resultate dieser Arbeit, die von Prof. H. C. UREY an der II. Conference on Nucl. Proc. in Geol. Settings (9. Sept. 1955) in University Park (Pa.) vorgetragen wurden sind, wurden damals irrtümlicherweise ohne den Faktor  $1/(1-x_0)$  ermittelt und sind daher um 7% zu niedrig angegeben worden.

<sup>11</sup> Vgl. H. C. UREY u. H. CRAIG, Geochim. Cosmochim. Acta 4, 36 [1953].

<sup>12</sup> Zum Beispiel F. A. PANETH, The Origin of Meteorites; HALLEY-Lecture, Oxford Clarendon Press, 1940.

Modell 3: Die Aktivierungsenergie für die Diffusion im festen Silicat ist für  $\text{Rb}^+$  etwas kleiner als für  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{SrSiO}_3$  ist etwas stabiler). Die Rb-Konzentration wird sich deshalb etwas rascher ausgleichen zwischen verschiedenen Phasenbereichen, soweit diese nicht in thermodynamischem Gleichgewicht sind. Freilich ist die Diffusionskonstante bei  $300^\circ\text{C}$  in der Größenordnung  $\sim 10^{-25}\text{ cm}^2/\text{sec}$ <sup>13</sup> und es gibt noch keinen experimentellen Hinweis, daß Diffusion die Zeitregistrierung bei der Rb-Sr-Methode fälschen könnte. Außerdem kann man diese Möglichkeit ebenfalls durch eine repräsentative Probenahme umgehen.

Unter den angegebenen Bedingungen besitzen Modell 1 und 2 die zur Interpretation der Altersbestimmungen nötigen Kriterien. Die Proben müssen nun so ausgewählt werden, daß diese erfüllt sind.

### 3. Die $^{87}\text{Rb}$ - $^{87}\text{Sr}$ -Methode

Der Rb-Zerfall wurde von HAHN, STRASSMANN und WALLING<sup>14</sup> in Zusammenarbeit mit MATTUAUCH<sup>15</sup> zum ersten Mal 1937 zur Altersbestimmung eines Lepidolithen eingesetzt. Seit 1947 hat AHRENS<sup>16</sup> verschiedene Mineralien datiert mit Hilfe optischer Bestimmung von Mutter- und Tochterelement. L. T. ALDRICH und Mitarb. sowie TOMLINSON und DAS GUPTA<sup>17</sup> verwendeten die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse für diese Bestimmungen, erhöhten die Genauigkeit damit beträchtlich und erweiterten den Anwendungsbereich auf Proben, die neben radiogenem erhebliche Mengen gewöhnliches Sr enthielten. ALDRICH, DOAK und DAVIS<sup>18</sup> entwickelten Iontentauschtrennungen für die aufgeschlossenen Mineralien, die eine genügende Reinheit der isolierten Elemente für die Oberflächenionisation im Massenspektrometer lieferten.

Bei Meteoriten sind die Verhältnisse insofern verschieden, als der Rb-Gehalt von der Ordnung  $10^{-6}\text{ g/g}$ , der Sr-Gehalt  $10^{-5}\text{ g/g}$  beträgt und somit nur ein kleiner Effekt in der  $^{87}\text{Sr}$ -Häufigkeit zu erwarten ist.

Eine Aufschluß- und Aufarbeitungsmethode ist entwickelt worden, die völlig verunreinigungsfrei durchführbar ist<sup>19</sup>. Die quantitative Bestimmung von Rb und Sr erfolgt mit der Isotopenverdünnungsanalyse, der einzigen Methode, die bei Proben der Ordnung  $10^{-7}\text{ g}$  auf etwa  $\pm 2\%$  genau ist<sup>20</sup>.

Während diese Arbeit im Gange war, erwähnte ein Bericht von HERZOG und Mitarb. Vorarbeiten über ähnliche Untersuchungen<sup>21</sup>. Ich möchte hier Dr. L. F. HERZOG danken, daß er für diese Messungen einige mg  $^{87}\text{Rb}$ -angereichertes Rb zur Verfügung gestellt hat.

### 4. Wahl der Proben

Die Anwendung der unter 2. diskutierten Modelle erfordert eine sorgfältige Probenwahl. Chondrite sind die häufigsten Steinmeteorite und die Diskussion von Analysendaten durch UREY und CRAIG<sup>11</sup> zeigt, daß es recht konstant zusammengesetzte Körper sind mit Ausnahme ihrer Unterteilung in zwei Gruppen. Weiterhin folgen die atomaren Häufigkeiten in Chondriten denjenigen der nichtflüchtigen Elemente der Sonne recht gut<sup>22</sup>. Es handelt sich demnach um Körper, die eine relativ wenig differenzierte chemische Zusammensetzung aufweisen und daher eine wichtige Rolle spielen zur Schätzung kosmischer Häufigkeiten chemischer Elemente (vgl.<sup>23</sup>). EDWARDS und UREY haben in ausführlichen Untersuchungen gefunden<sup>24</sup>, daß die Natrium- und Kalium-Konzentration der Chondrite nur um etwa  $\pm 20\%$  variiert. Ähnliche Konstanz finden die gleichen Autoren sowie PINSON, AHRENS und FRANCK<sup>25</sup> bei den Rb-Werten. Die Wahl eines normalen Chondriten als Untersuchungsobjekt ist deshalb ange-

<sup>13</sup> W. GENTNER, R. PRÄG u. F. SMITS, Geochim. Cosmochim. Acta 4, 11 [1953] geben  $D=10^{-19}\text{ cm}^2/\text{sec}$  für Argon in Sylvin bei  $20^\circ\text{C}$ ; H. H. UHLIG, ibid. 6, 282 [1954] berechnet für Fe in metallischem Eisen Werte von  $D$  bis  $10^{-30}\text{ cm}^2/\text{sec}$  für  $20^\circ\text{C}$ .

<sup>14</sup> O. HAHN, F. STRASSMANN u. E. WALLING, Naturwiss. 25, 189 [1937]; vgl. Forsch. u. Fortschr. 18, 1 [1942].

<sup>15</sup> J. MATTUAUCH, Naturwiss. 25, 189 [1937].

<sup>16</sup> L. H. AHRENS in H. FAUL ed.: Nuclear Geology, John Wiley and Sons, New York 1954, p. 331 ff.

<sup>17</sup> L. T. ALDRICH, Geol. Soc. Amer. 65th Ann. Meetg. 1952; L. T. ALDRICH u. G. L. DAVIS, Bull. Geol. Soc. Amer. 64, 379 [1953]; R. H. TOMLINSON u. A. K. DAS GUPTA, Canad. J. Chem. 31, 909 [1953].

<sup>18</sup> L. T. ALDRICH, J. R. DOAK u. G. L. DAVIS, Amer. J. Sci. 251, 877 [1953].

<sup>19</sup> E. SCHUMACHER, Helv. Chim. Acta, im Druck.

<sup>20</sup> E. SCHUMACHER, Helv. Chim. Acta, im Druck.

<sup>21</sup> L. F. HERZOG, W. H. PINSON, M. M. BACKUS, L. STRICKLAND u. P. M. HURLEY, Ann. Progr. Rep. 1953/54, MIT-DIC Proj. 7033.

<sup>22</sup> A. ÜNSÖLD, Z. Astrophys. 24, 306 [1948]; W. J. CLAAS, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 52, 518 [1951]; M. MINNAERT: The Sun, G. P. KUIPER ed., University of Chicago Press 1953.

<sup>23</sup> H. C. UREY u. H. E. SUESS, Rev. Mod. Phys., im Druck.

<sup>24</sup> G. EDWARDS u. H. C. UREY, Geochim. Cosmochim. Acta 7, 155 [1955]; G. EDWARDS, ibid. 8, 292 [1955].

<sup>25</sup> W. H. PINSON, L. H. AHRENS u. M. L. FRANCK, Geochim. Cosmochim. Acta 4, 251 [1953].

bracht und zudem wenig kritisch. Es wurde „Forest City“ (FC), ein breccierter, sphärischer Bonzit-Chondrit, gewählt, der schon mit anderen Methoden datiert ist<sup>26</sup>.

Unter den Chondriten wird man kaum Objekte finden, die zur Auswertung für eine Altersbestimmung genügend verschiedene Rb/Sr-Verhältnisse besitzen. Diesen gegenüber zeichnen sich jedoch Achondrite durch ein über 10-mal größeres Ca/Na- oder K-Verhältnis aus<sup>11</sup>, was eine entsprechende Änderung im Rb/Sr-Verhältnis erwarten lässt. Die Achondrite sind nicht so einheitlich zusammengesetzt, so daß die Wahl der zweiten Probe schwieriger zu treffen ist. Wir haben „Pasamonte“ (Pe), einen basaltischen Eucrit-Achondrit, gewählt<sup>27</sup>. Die beiden mineralogisch gut unterscheidbaren Fraktionen – eine harte, graue Pe 1 und eine weiche, weiße Matrix Pe 0, ermöglichen unabhängige Bestimmungen, die sich allerdings nicht zu einer Altersbestimmung verwenden ließen. Die dritte Probe, „Bustee“, ein chondritischer Enstatit-Achondrit, Bustit<sup>28</sup>, interessierte uns deswegen, weil sie große Mengen CaS enthält, in dem aus geochemischen Gründen eine starke Abreicherung der Alkalimetalle erfolgt sein muß. Das darin gefundene Sr sollte deshalb praktisch kein radiogenes <sup>87</sup>Sr enthalten.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die Isotopenverdünnungsanalysen ergeben folgende Daten (über die experimentelle Durchführung vgl. <sup>20</sup>).

	$\mu\text{g Sr/g}$	$\mu\text{g Rb/g}$	Atomares Verhältnis Rb/Sr
Forest City	$11,97 \pm 0,26$	$3,91 \pm 0,06$	0,3354
Pasamonte 0	$94,7 \pm 1,8$	$0,500 \pm 0,05$	0,00542
Pasamonte 1	$89,5 \pm 1,7$	$0,658 \pm 0,07$	0,00755

Tab. 1.

Die Konzentrationen  $x$  von <sup>87</sup>Sr werden folgendermaßen gefunden:

<sup>26</sup> Als Fallprobe erhalten von H. H. NININGER, American Meteorite Museum, Winslow, Arizona.

<sup>27</sup> Als Fallprobe No. 197.68 ebenfalls von H. H. NININGERS Museum.

<sup>28</sup> Eine kleine Probe wurde von Dr. CLIFFORD FRONDEL, Mineralogical Museum der Harvard University, überlassen.

<sup>29</sup> I. GESE-BÄHNISCH, Z. Phys. **142**, 565 [1955].

<sup>30</sup> I. GESE-BÄHNISCH u. E. HUSTER, Naturwiss. **41**, 495 [1954]. Ich danke Herrn Dr. E. HUSTER, Marburg, bestens für die

Forest City	(FC O13)	$7,348 \pm 0,02$	${}^0/\% {}^{87}\text{Sr}$
Pasamonte	(Pe 0)	$6,775 \pm 0,02$	
	(Pe 1)	$6,745 \pm 0,02$	
Bustee		$6,740 \pm 0,02$	
„Normales“ Sr		$7,030 \pm 0,02$	

Die letztgenannte Probe stammt von General Chemical Co. New York, C. P. Lot 10,  $\text{Sr CO}_3$ ; wahrscheinlich aus Strontianit hergestellt.

Mit den Gln. (3) und (4) lassen sich die beiden Unbekannten  $x_0$  und  $t - t_0$  aus den entsprechenden Beziehungen für FC und den beiden Pe-Resultaten ermitteln.

	$x_0$	$(t - t_0) \cdot T_{1/2}$
FC – Pe 0	$6,764 \pm 0,03$	$0,0937 \pm 0,006$
FC – Pe 1	$6,726 \pm 0,03$	$0,0995 \pm 0,006$

Die Halbwertszeit von <sup>87</sup>Rb ist kürzlich von GESE-BÄHNISCH <sup>29</sup> neu bestimmt und eine ausführliche Diskussion der Fehlerquellen älterer Bestimmungen angegeben worden <sup>30</sup>. Aus den Messungen von Frau GESE ergibt sich folgender Wert

$$T_{1/2} = (4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{10} \text{ a.}$$

WETHERILL, ALDRICH und DAVIS haben mit der <sup>40</sup>K-, <sup>40</sup>A- und der <sup>87</sup>Rb-<sup>87</sup>Sr-Methode vergleichende Altersbestimmungen an Lepidolithen durchgeführt <sup>31</sup>. Die Rb-Sr-Alter sind dabei mit dem bisherigen „Standard“-Wert der Halbwertszeit von  $6,0 \cdot 10^{10}$  a systematisch um  $14 - 23\%$  höher, während Vergleichsmessungen mit den U-Pb- und Th-Pb-Methoden an einem Monazit der gleichen Lokalität das K-A-Alter bestätigen. Eine weitere Untersuchung von WETHERILL, TILTON, DAVIS und ALDRICH <sup>32</sup> an Glimmern und Uraniniten bzw. Zirkonen der gleichen Pegmatite ergeben Abweichungen der Rb-Sr-Alter von den U-Pb-Altern von  $+13\%$  bis  $+30\%$ . Eine Übereinstimmung mit den wohl genauesten U-Pb-Werten läßt sich erzielen mit einer Halbwertszeit von <sup>87</sup>Rb von

$$T_{1/2} = (4,9 \pm 0,3 (?)) \cdot 10^{10} \text{ a.}$$

den wir als geologischen Wert bezeichnen. Mit den drei Halbwertszeiten ergeben sich die folgenden Alter für unsere Messung.

Diskussion dieser Resultate sowie für die Möglichkeit, vor deren Erscheinen Einsicht in die Arbeit von Frau GESE zu nehmen.

<sup>31</sup> G. W. WETHERILL, L. T. ALDRICH u. G. L. DAVIS, Meetg. Amer. Phys. Soc. Chicago 1954, Comm. Y 3.

<sup>32</sup> G. W. WETHERILL, G. R. TILTON, G. L. DAVIS u. L. T. ALDRICH, Meetg. Amer. Geol. Soc., Washington, April 1955, Comm. 36; zudem L. T. ALDRICH u. Mitarb., Ann. Rep. DTM 1953/54, p. 55–62.

	Halbwertszeit · 10 <sup>10</sup> a	Alter · 10 <sup>9</sup> a	
		FC/Pe 0	FC/Pe 1
Zählrohrmessung (ältere)	5,83*	5,46	5,80
geologischer Wert	4,9	4,59	4,87
neuer Zählrohrwert	4,3	4,03	4,28

\* Dieser Wert ist ein gewogenes Mittel älterer Zählrohrmessungen<sup>33</sup>.

Vergleicht man die <sup>87</sup>Rb-<sup>87</sup>Sr-Alter mit denjenigen der besten Messungen mit anderen Methoden an Steinmeteoriten, so zeigt es sich, daß der ältere Standard-Wert der  $T_{1/2}$  damit nicht vereinbar ist.

Autoren	Methode	Probe	Alter 10 <sup>9</sup> a
PATTERSON <sup>3</sup>	<sup>206</sup> Pb/ <sup>207</sup> Pb	Forest City Modoc Nuevo Laredo	4,5 4,4 4,6
WASSERBURG <sup>5</sup> und HAYDEN	<sup>40</sup> K - <sup>40</sup> A	Forest City Beardsley	4,66 ± 0,2 4,82 ± 0,2
SCHUMACHER mit $T_{1/2} = 4,9 \cdot 10^{10}$ a	<sup>87</sup> Rb - <sup>87</sup> Sr	Forest City/ Pasamonte	4,59 ± 0,4 4,87 ± 0,4

Tab. 2.

Während die GEESESche Halbwertszeit einen Wert ergibt, der etwas unter der angegebenen Fehlergrenze liegt, so erscheint der geologische etwas zu hoch. Die Unsicherheit unserer Messungen erlaubt aber keine weitergehende Einschränkung der Halbwertszeit. Mit Einbeziehung aller Fehler ergibt sich ein Rb-Sr-Alter von

$$(4,7 \pm 0,4) \cdot 10^{10} \text{ a}.$$

Die Messungen PATTERSONS sind wahrscheinlich die zuverlässigsten, da die dabei eingehenden Zerfallskonstanten gut bekannt sind. Bei den <sup>40</sup>K/<sup>40</sup>A-Bestimmungen wurde von WASSERBURG und HAYDEN ein Gabelungsverhältnis  $\lambda_K/\lambda_A$  von 0,085 verwendet<sup>34</sup>, während neuere Vergleichsmessungen 0,095 bis 0,105 ergeben. Der höchste Wert würde die K-A-Alter auf  $4,4 \cdot 10^9$  a erniedrigen.

Kürzlich haben THOMSON und MAYNE<sup>6</sup> weitere Steinmeteorite mit der <sup>40</sup>K/<sup>40</sup>A-Methode datiert. Sie benutzen aber zu hohe K-Werte und eine Druckmessung für die Argonausbeute (Korrektur für nicht radiogenes <sup>40</sup>A wird angebracht), die nicht so

genau ist wie die Isotopenverdünnungsanalyse. EDWARDS<sup>35</sup> zeigt, daß bei entsprechender Korrektur die Altersangaben dieser Autoren in den Bereich von über 4 Milliarden Jahren kommen.

REASBECK und MAYNE<sup>7</sup> führen U,Th-He-Messungen an Steinmeteoriten, die Werte liefern von 1,2 bis 3,2 Milliarden Jahren. Da He-Verlust bedeutend wahrscheinlicher ist als Argon-Verlust (kleinere Aktivierungsenergie für He-Diffusion, viel größerer Strahlungsschaden der U,Th- als der K-Desintegration), wäre es wünschenswert, wenn diese Autoren die gleichen Meteorite, die in Chicago mit drei verschiedenen Zerfallsschemata datiert worden sind, mit ihrer Methode untersuchen würden.

Gegenwärtig läßt sich an Hand der wenigen Messungen noch nicht entscheiden, ob die Chondrite ein ebenso konstantes „Alter“ haben wie sie eine uniforme chemische Zusammensetzung aufweisen.

Da im wesentlichen Übereinstimmung besteht zwischen den Pb-Pb-, den K-A- und den Rb-Sr-Altern, ist folgende Aussage über das verwendete Modell der Auswertung dieser Messungen möglich:

Der „Zeitpunkt“ des Differenzierungsprozesses, der Pasamonte von Forest City verschieden werden ließ, fällt innerhalb der Fehlergrenze zusammen mit demjenigen der „letzten Kristallisation“ von Forest City (und den anderen Meteoriten der Übersicht). Wir sind also berechtigt, Modell 1 anzuwenden und diesen Differenzierungsvorgang als mit der Entstehung der Meteorite zusammenhängend anzusehen.

Die kosmologische Bedeutung dieser Altersbestimmungen ist von UREY<sup>36</sup> diskutiert worden. Sie sind als das Alter des Sonnensystems aufzufassen. Damit ergeben sie auch einen unteren Grenzwert für das Alter des Universums, womit nichts ausgesagt wird, ob dieses begrenzt oder unendlich ist oder ob es überhaupt sinnvoll ist, dem Universum ein Alter zuzuordnen<sup>37</sup>.

Die <sup>87</sup>Sr-Messungen an Pasamonte und Bustee ergeben einen Wert für die primordiale <sup>87</sup>Sr-Häufigkeit von  $x_0 = 6,75 \pm 0,03\%$ . Dieser wird wenig beeinflußt durch die Unsicherheit in der Halbwertszeit, wie Abb. 1 zeigt. Auf dieser ist der <sup>87</sup>Sr-Gehalt

<sup>33</sup> Ich danke Herrn Dr. HARO VON BUTTLAR für eine Diskussion dieser Messungen.

<sup>34</sup> G. J. WASSERBURG u. R. J. HAYDEN, Phys. Rev. **93**, 645 [1954]; Geochim. Cosmochim. Acta **7**, 51 [1955]. — Vgl. W. GENTNER u. W. KLEY, Z. Naturforschg. **10a**, 832 [1955].

<sup>35</sup> G. EDWARDS, Geochim. Cosmochim. Acta **8**, 292 [1955].

<sup>36</sup> H. C. UREY, Proc. Nat. Acad. Sci., Wash. **41**, 127 [1955]; Nature, Lond. **175**, 321 [1955].

<sup>37</sup> Vgl. die Diskussionen im Heft No. 19 des British J. for the Phil. of Science: **5**, 179—252 [1954].

als Funktion des Rb/Sr-Verhältnisses  $R$  für die gemessenen Meteorite aufgetragen. Nehmen wir an, daß die Erde mit den Meteoriten kogenetisch ist, wie es die  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -Verhältnisse an gewöhnlichem Blei<sup>9</sup> wahrscheinlich erscheinen lassen, und setzen wir voraus, daß der in Sedimenten heute ge-

messene Wert von 7,03%  $^{87}\text{Sr}$  für die ganze Erde charakteristisch ist, so ergibt Abb. 1 ein Rb/Sr-Verhältnis von 0,16. Dieser Wert stimmt gut überein mit dem von SUESS und UREY<sup>23</sup> geschätzten Wert von 0,18 für das kosmische Häufigkeitsverhältnis dieser Elemente (vgl. <sup>38</sup>).

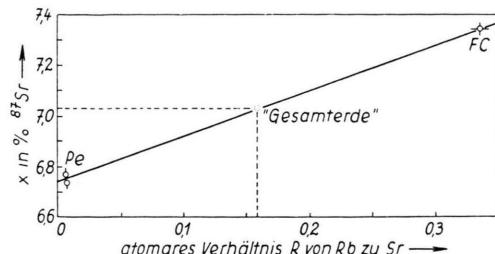


Abb. 1. Diagramm der Funktion:  $x = b/a \cdot R + x_0$ , wobei  $1/a = 1 - x_0$ ,  $b = 0,2785 (e^{\lambda(t-t_0)} - 1)$ .

Alle Materialien, die mit den Meteoriten kogenetisch sind und ihr Rb-Sr-Inventar nicht verändert haben, liefern  $x$ ,  $R$ -Werte-Paare, die Punkte dieser Geraden sind. Unter der Annahme, daß der  $^{87}\text{Sr}$ -Gehalt des Meerwassers einen Mittelwert darstellt für das gesamte Sr-Inventar der am Kreislauf beteiligten Erdschichten, erhält man den dafür gültigen  $R$ -Wert.

Herrn Prof. HAROLD C. UREY danke ich bestens für die unvergängliche Gastfreundschaft in seinen Laboratorien sowie für anregende Diskussion und Hinweise. Herr Prof. MARK G. INGHAM hat mich in die Technik der Oberflächenionisation eingeführt und sein hervorragendes Massenspektrometer, Physics Department, ECKHARDT-Hall, University of Chicago, für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Ich möchte ihm dafür und für sein Interesse herzlich danken. — Mein USA-Aufenthalt ist durch die Schweizerische „Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie“ ermöglicht worden, der ich zu vielem Dank verpflichtet bin.

<sup>38</sup> Vgl. Rb/Sr-Werte von L. F. HERZOG u. W. H. PINSON, Metg. Amer. Geol. Soc. Washington 1955, Comm. 31; Rb/Sr=0,2 als „Kosmisches Verhältnis“.

## Das kontinuierliche $\beta$ -Spektrum des RaC

Von H. DANIEL und R. NIERHAUS

Aus dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

(Z. Naturforsch. 11 a, 212—215 [1956]; eingegangen am 3. Februar 1956)

Das  $\beta$ -Kontinuum des RaC wurde mit einem magnetischen Doppellinsenspektrometer aufgenommen und in Gruppen von  $(3,26 \pm 0,03)$  MeV (19%),  $(1,88 \pm 0,08)$  MeV (9%),  $(1,51 \pm 0,05)$  MeV (40%),  $(1,02 \pm 0,12)$  MeV (23%) und  $(0,42 \pm 0,15)$  MeV (9%) zerlegt.

### 1. Ziel der Untersuchung

RaC (19,7 min) zerfällt zu 0,04% über  $\alpha$ -Strahlung in RaC'' und zu >99% über  $\beta$ -Strahlung in RaC'. Dem  $\beta$ -Kontinuum ist eine große Anzahl Konversionslinien überlagert<sup>2</sup>. Die Resultate älterer Messungen am Kontinuum sind bei SARGENT<sup>3</sup> zusammengefaßt; als Grenze werden 3,15 MeV angegeben. BOTHE und MAIER-LEIBNITZ<sup>4</sup> zerlegten das im magnetischen Koinzidenzspektrometer aufgenommene RaC-Spektrum in Gruppen von 3,15 MeV und etwa 1,9 MeV. CONSTANTINOV und LATYSHEV<sup>5</sup>

haben das  $\beta$ -Spektrum einer Emanationsquelle mit einem Halbkreisspektrometer gemessen und fanden RaC-Komponenten von 3,17 MeV (etwa 23%) und 1,65 MeV (etwa 77%). Auf die gleiche Art ermittelte KAGEYAMA<sup>6</sup> RaC-Gruppen von 3,2; 1,65; 1,00 und 0,36 MeV im ungefähren Intensitätsverhältnis von 80 : 200 : 70 : 35; wie der Autor angibt, sind die Zuordnung der 1 MeV-Komponente zum RaC und die Existenz der 0,36 MeV-Komponente nicht sicher. WAPSTRA<sup>7</sup> fand mit Koinzidenzabsorption  $\beta$ -Gruppen von 3,17 MeV (19%) und 1,75 MeV (0,3%). In ähnlicher Weise ermittelten Ricci und

<sup>1</sup> Vgl. J. M. HOLLANDER, I. PERLMAN u. G. T. SEABORG, Rev. Mod. Phys. 25, 469 [1953].

<sup>2</sup> Vgl. z. B. M. MLADJENOVIC u. H. SLÄTIS, Ark. Fys. 8, 65 [1954].

<sup>3</sup> B. W. SARGENT, Proc. Roy. Soc., Lond. 139 A, 659 [1933].

<sup>4</sup> W. BOTHE u. H. MAIER-LEIBNITZ, Z. Phys. 104, 604 [1937].

<sup>5</sup> A. A. CONSTANTINOV u. G. D. LATYSHEV, J. Phys. USSR 5, 239 [1941]; G. D. LATYSHEV, Rev. Mod. Phys. 19, 132 [1947].

<sup>6</sup> S. KAGEYAMA, J. Phys. Soc. Japan 8, 689 [1953].

<sup>7</sup> A. H. WAPSTRA, Physica 18, 1247 [1952].