

Altersbestimmung von Steinmeteoriten mit der Rubidium-Strontium-Methode

Von ERNST SCHUMACHER *

Institute for Nuclear Studies, USA. University of Chicago, Chicago, Ill.
(Z. Naturforschg. **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}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}Rb . Ein neuer oberer Grenzwert von $6,75 \pm 0,03\%$ für die „primordiale“ Häufigkeit von ^{87}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 gemacht¹. In den letzten Jahren sind massenspektrometrische Analysenmethoden für 10^{-6} bis 10^{-12} g Substanz entwickelt worden². 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) ³	$^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$ $^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$ $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$	4,5
GERLING und PAVLOVA (1951) ⁴	$^{40}\text{K} - ^{40}\text{Ar}$	0,5–3
WASSERBURG und HAYDEN (1955) ⁵		4,66; 4,82
THOMSON und MAYNE (1955) ⁶		1,8–3,6
REASBECK und MAYNE (1955) ⁷	^{238}U ^{235}U ^{232}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_r : Atomare Häufigkeit des radiogenen Isotops im Meteoriten,
- λ : Zerfallskonstante des instabilen Isotops:

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

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.
¹ W. J. ARROL, R. B. JACOBI und F. A. PANETH, *Nature*, Lond. **149**, 235 [1942].
² Vgl. MARK G. INGRAM, *Mass-Spectroscopy in Physics Research*, Nat. Bur. Stand. Circ. **522**, 151 [1953].
³ C. C. PATTERSON, *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 151 [1955]; *Proc. Conf. Nucl. Proc. in Geol. Settings*, Williamsbay (Wisc.) 1953, p. 36.

⁴ K. K. GERLING u. T. G. PAVLOVA, *Dokl. Akad. Nauk. USSR* **77**, 85 [1951].
⁵ G. J. WASSERBURG u. R. J. HAYDEN, *Phys. Rev.* **97**, 86 [1955]) sowie unpubl. Messungen 1955.
⁶ S. J. THOMSON u. K. I. MAYNE, *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 169 [1955].
⁷ P. REASBECK u. K. I. MAYNE, *Nature*, Lond. **176**, 186 [1955].



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

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

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 andere⁸ haben darauf hingewiesen, daß eine *Zeitabhängigkeit der Naturkonstanten* die Geschwindigkeit einer α - oder β -Desintegration verschieden beeinflussen muß. Während die Zerfallsrate der α -Prozesse praktisch konstant bleiben würde, ergäbe sich für die β - und K-Einfang-Prozesse ein Zerfallsgesetz der Form: $d \ln N/dt = c/\sqrt{t}$. Der Vergleich der Resultate von einer im wesentlichen auf α -Prozessen beruhenden Methode (U, Th – Pb Zerfall) mit denjenigen der K – A (β , K-Einfang) und der Rb – Sr (β)-Methoden setzt deshalb der zeitlichen Veränderung dieser Konstanten Grenzen, die um so enger sind, je kleiner die relative Zeitdifferenz zwischen den α - und β -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 Tochterelementes 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}K – ^{40}Ar - 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 aufwiesen⁹. – 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}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 $t_1 - t_0 \simeq t - t_0$. 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:

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

⁸ P. M. S. BLACKETT, *Nature*, Lond. **144**, 30 [1939]; F. G. HOUTERMANS u. P. JORDAN, *Z. Naturforsch.* **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. Naturforsch.* **2a**, 1 [1947].

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

Mit den Definitionen

$$(N_{\text{Sr}}^{87})_t = x (N_{\text{Sr}})_t, \quad (N_{\text{Sr}}^{87})_{t_0} = x_0 (N_{\text{Sr}})_{t_0},$$

$$(N_{\text{Rb}}^{87})_t = y (N_{\text{Rb}})_t, \quad R = (N_{\text{Rb}})_t / (N_{\text{Sr}})_t$$

erhält man¹⁰

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

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}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 Steinsmeteorite 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 sein¹¹. 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}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}Sr aus einem Differenzierungsprozeß hervor (z. B. in einem Asteroiden¹²), 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 Probenahme 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 nahes 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_{t_1} . Ist eine Erhitzung auf mindestens 1200°C eingetreten, so sublimiert Rb_2O gegenüber SrO bevorzugt weg, ähnlich dem Prozeß, den man angenommen hat zur Erklärung der anomal hohen Konzentration der Erdalkalimetalle in basaltischen Achondriten¹¹. 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.

¹⁰ 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 worden sind, wurden damals irrtümlicherweise ohne den Faktor $1/(1-x_0)$ ermittelt und sind daher um 70% zu niedrig angegeben worden.

¹¹ Vgl. H. C. UREY u. H. CRAIG, *Geochim. Cosmochim. Acta* 4, 36 [1953].

¹² 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 Rb^+ etwas kleiner als für Sr^{2+} (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°C in der Größenordnung $\sim 10^{-25}\text{ cm}^2/\text{sec}$ ¹³ 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}Rb - ^{87}Sr -Methode

Der Rb-Zerfall wurde von HAHN, STRASSMANN und WALLING¹⁴ in Zusammenarbeit mit MATTAUCH¹⁵ zum ersten Mal 1937 zur Altersbestimmung eines Lepidolithen eingesetzt. Seit 1947 hat AHRENS¹⁶ verschiedene Mineralien datiert mit Hilfe optischer Bestimmung von Mutter- und Tochterelement. L. T. ALDRICH und Mitarb. sowie TOMLINSON und DAS GUPTA¹⁷ 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 DAVIS¹⁸ entwickelten Ionentauschtrennungen 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} g/g , der Sr-Gehalt 10^{-5} g/g beträgt und somit nur ein kleiner Effekt in der ^{87}Sr -Häufigkeit zu erwarten ist.

Eine Aufschluß- und Aufarbeitungsmethode ist entwickelt worden, die völlig verunreinigungsfrei durchführbar ist¹⁹. Die quantitative Bestimmung von Rb und Sr erfolgt mit der Isotopenverdünnungsanalyse, der einzigen Methode, die bei Proben der Ordnung 10^{-7} g auf etwa $\pm 2\%$ genau ist²⁰.

Während diese Arbeit im Gange war, erwähnte ein Bericht von HERZOG und Mitarb. Vorarbeiten über ähnliche Untersuchungen²¹. Ich möchte hier Dr. L. F. HERZOG danken, daß er für diese Messungen einige mg ^{87}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 CRAIG¹¹ 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 gut²². 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.²³). EDWARDS und UREY haben in ausführlichen Untersuchungen gefunden²⁴, daß die Natrium- und Kalium-Konzentration der Chondrite nur um etwa $\pm 20\%$ variiert. Ähnliche Konstanz finden die gleichen Autoren sowie PINSON, AHRENS und FRANCK²⁵ bei den Rb-Werten. Die Wahl eines normalen Chondriten als Untersuchungsobjekt ist deshalb ange-

¹³ 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 Sylvit bei 20°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°C .

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

¹⁵ J. MATTAUCH, *Naturwiss.* **25**, 189 [1937].

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

¹⁷ 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].

¹⁸ L. T. ALDRICH, J. R. DOAK u. G. L. DAVIS, *Amer. J. Sci.* **251**, 877 [1953].

¹⁹ E. SCHUMACHER, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

²⁰ E. SCHUMACHER, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

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

²² A. UNSÖLD, *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.

²³ H. C. UREY u. H. E. SUSS, *Rev. Mod. Phys.*, im Druck.

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

²⁵ 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 ist²⁶.

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 aus¹¹, 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, gewählt²⁷. 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, Bustit²⁸, 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 ⁸⁷Sr enthalten.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die Isotopenverdünnungsanalysen ergeben folgende Daten (über die experimentelle Durchführung vgl. ²⁰).

	$\mu\text{g Sr/g}$	$\mu\text{g Rb/g}$	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 ⁸⁷Sr werden folgendermaßen gefunden:

²⁶ Als Fallprobe erhalten von H. H. NININGER, American Meteorite Museum, Winslow, Arizona.

²⁷ Als Fallprobe No. 197.68 ebenfalls von H. H. NININGERS Museum.

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

²⁹ I. GEESE-BÄHNISCH, Z. Phys. **142**, 565 [1955].

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

Forest City	(FC 013)	$7,348 \pm 0,02$	^{90}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, Sr CO₃; 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 ⁸⁷Rb ist kürzlich von GEESE-BÄHNISCH²⁹ neu bestimmt und eine ausführliche Diskussion der Fehlerquellen älterer Bestimmungen angegeben worden³⁰. Aus den Messungen von Frau GEESE ergibt sich folgender Wert

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

WETHERILL, ALDRICH und DAVIS haben mit der ⁴⁰K-, ⁴⁰A- und der ⁸⁷Rb-⁸⁷Sr-Methode vergleichende Altersbestimmungen an Lepidolithen durchgeführt³¹. 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 ALDRICH³² 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 ⁸⁷Rb 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 GEESE zu nehmen.

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

³² 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 ¹⁰ a	Alter · 10 ⁹ 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 Zählrohrmessungen³³.

Vergleicht man die ⁸⁷Rb-⁸⁷Sr-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 ⁹ a
PATTERSON ³	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	Forest City	4,5
		Modoc	4,4
		Nuevo Laredo	4,6
WASSERBURG ⁵ und HAYDEN	⁴⁰ K — ⁴⁰ A	Forest City	4,66 ± 0,2
		Beardsley	4,82 ± 0,2
SCHUMACHER mit $T_{1/2} = 4,9 \cdot 10^{10}$ a	⁸⁷ Rb — ⁸⁷ Sr	Forest City/	4,59 ± 0,4
		Pasamonte	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 ⁴⁰K/⁴⁰A-Bestimmungen wurde von WASSERBURG und HAYDEN ein Gabelungsverhältnis λ_K/λ_β von 0,085 verwendet³⁴, 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 MAYNE⁶ weitere Steinmeteorite mit der ⁴⁰K/⁴⁰A-Methode datiert. Sie benützen aber zu hohe K-Werte und eine Druckmessung für die Argonabgabe (Korrektur für nicht radiogenes ⁴⁰A wird angebracht), die nicht so

genau ist wie die Isotopenverdünnungsanalyse. EDWARDS³⁵ zeigt, daß bei entsprechender Korrektur die Altersangaben dieser Autoren in den Bereich von über 4 Milliarden Jahren kommen.

REASBECK und MAYNE⁷ führen U,Th-He-Messungen aus 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 UREY³⁶ 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 zuzuordnen³⁷.

Die ⁸⁷Sr-Messungen an Pasamonte und Bustee ergeben einen Wert für die primordiale ⁸⁷Sr-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 ⁸⁷Sr-Gehalt

³³ Ich danke Herrn Dr. HARO VON BUTTLAR für eine Diskussion dieser Messungen.

³⁴ 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. **10 a**, 832 [1955].

³⁵ G. EDWARDS, Geochim. Cosmochim. Acta **8**, 292 [1955].

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

³⁷ 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 Blei⁹ wahrscheinlich erscheinen lassen, und setzen wir voraus, daß der in Sedimenten heute ge-

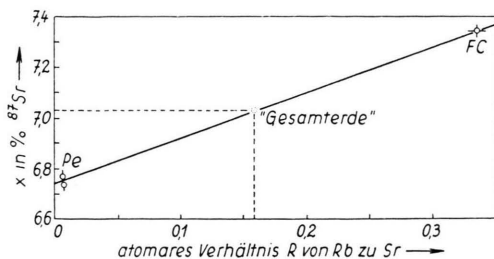


Abb. 1. Diagramm der Funktion: $x = b/a \cdot R + x_0$, wobei $1/a = 1 - x_0$, $b = 0,2785 (e^{\lambda(t-t_0)} - 1)$.

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

messene Wert von 7,03% ^{87}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 UREY²³ geschätzten Wert von 0,18 für das kosmische Häufigkeitsverhältnis dieser Elemente (vgl. ³⁸).

Herrn Prof. HAROLD C. UREY danke ich bestens für die unvergeßliche Gastfreundschaft in seinen Laboratorien sowie für anregende Diskussion und Hinweise. Herr Prof. MARK G. INGRAM 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.

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

Das kontinuierliche β -Spektrum des RaC

Von H. DANIEL und R. NIERHAUS

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

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

Das β -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 α -Strahlung in RaC'' und zu >99% über β -Strahlung in RaC'¹. Dem β -Kontinuum ist eine große Anzahl Konversionslinien überlagert². Die Resultate älterer Messungen am Kontinuum sind bei SARGENT³ zusammengefaßt; als Grenze werden 3,15 MeV angegeben. BOTHE und MAIER-LEIBNITZ⁴ zerlegten das im magnetischen Koinzidenzspektrometer aufgenommene RaC-Spektrum in Gruppen von 3,15 MeV und etwa 1,9 MeV. CONSTANTINOV und LATYSHEV⁵

haben das β -Spektrum einer Emanationsquelle mit einem Halbkreispektrometer gemessen und fanden RaC-Komponenten von 3,17 MeV (etwa 23%) und 1,65 MeV (etwa 77%). Auf die gleiche Art ermittelte KAGEYAMA⁶ 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. WAPSTRA⁷ fand mit Koinzidenzabsorption β -Gruppen von 3,17 MeV (19%) und 1,75 MeV (0,3%). In ähnlicher Weise ermittelten RICCI und

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

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

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

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

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

⁶ S. KAGEYAMA, J. Phys. Soc. Japan 8, 689 [1953].

⁷ A. H. WAPSTRA, Physica 18, 1247 [1952].