

# Zur Bestimmung der Halbwertszeit des $^{187}\text{Re}$

Weitere Datierungen nach der Re/Os-Methode

Von W. HERR und E. MERZ

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. 13 a, 231–233 [1958]; eingegangen am 10. Januar 1958)

Die Zerfallskonstante des bisher energieärmsten  $\beta$ -Strahlers  $^{187}\text{Re}$  ( $E < 7 \text{ keV}$ ) wurde auf chemischem Wege über die Analyse von Mutter- und Tochtersubstanz in geeigneten Mineralien bestimmt. Eine spezielle Neutronenaktivierungs- und Meßtechnik erlaubt die quantitative Erfassung der Spurenelemente Re und Os bis herab zu  $10^{-7}\%$ . Die  $^{187}\text{Os}$ -Häufigkeitsmessungen wurden ebenfalls auf Neutronenaktivierungs-analytischem Wege durchgeführt. Das Mineralalter konnte teilweise nach bewährten U/Pb-Methoden ermittelt werden. Aus diesen Messungen ergab sich eine Halbwertszeit des  $^{187}\text{Re}$  in den Grenzen von

$$5,5 \leq T \leq 6,8 \cdot 10^{10} \text{ Jahren.}$$

Damit war die Voraussetzung für die Datierung von 18 Mineralien definierter Fundorte nach der Re/Os-Methode gegeben. Den Datierungen wurde eine Halbwertszeit von  $6,2 \cdot 10^{10} \text{ a}$  zugrunde gelegt. Dieser Wert gibt gute Übereinstimmung mit anderen Datierungen.

In einer früheren Arbeit wurde gezeigt<sup>1</sup>, daß geologische Altersbestimmungen an Re-haltigen Mineralien sehr wohl möglich sind, sofern die Zerfallskonstante des  $\beta$ -instabilen  $^{187}\text{Re}$  genau genug bekannt ist. Die Strahlung dieses natürlich radioaktiven  $\beta$ -Strahlers ist extrem weich ( $E_\beta < 7 \text{ keV}$ ), so daß einer Bestimmung der Zerfallskonstanten auf dem üblichen Wege über Zählrohrmessungen sehr große Schwierigkeiten entgegenstehen.

Wir versuchten daher die Halbwertszeitbestimmung auf chemischem Wege durch Erfassung von Mutter- und Tochtersubstanz und Anwendung des radioaktiven Zerfallsgesetzes durchzuführen. Voraussetzung dafür ist, daß das geologische Alter der untersuchten Mineralien bekannt ist.

Der Vorteil dieser Methode besteht augenfällig darin, daß das Ergebnis nicht von Fehlernmöglichkeiten, die durch Selbstabsorption und dergleichen bedingt sind, beeinflußt wird. Das Ergebnis der Messung ist somit nur von der Genauigkeit der chemischen Analyse und von der Unsicherheit des geologischen Alters der betreffenden Mineralien abhängig. Alle bisher durchgeföhrten Versuche zur Bestimmung der Halbwertszeit des  $^{187}\text{Re}$  können auf Grund der geschilderten Schwierigkeiten nur als Annäherungen betrachtet werden. Doch ist die genaue Kenntnis der Zerfallskonstanten nicht nur zur geologischen Datierung eine wesentliche Voraussetzung, auch für die Kernsystematik ist die Halbwertszeit dieses un-

gewöhnlich energiearmen  $\beta$ -Strahlers von großem Interesse.

Für unsere ersten Halbwertszeitbestimmungen auf chemischem Wege konnten wir lediglich eine Grenze von  $5 \cdot 10^9 \leq T \leq 2,5 \cdot 10^{11} \text{ a}$  angeben, da das Alter und der Fundort des untersuchten Minerals nicht bekannt waren<sup>2</sup>. Abschätzungen des mutmaßlichen geologischen Alters von Molybdänglanzen bekannter Fundorte haben uns dann bewogen, einen Wert von  $8 \cdot 10^{10} \text{ Jahren}$  für unsere ersten Datierungen nach der Re/Os-Methode zu verwenden<sup>1</sup>. Dieser Wert liegt damit schon beträchtlich unter der zuerst von LIBBY und NALDRETT angegebenen Halbwertszeit von  $4 \cdot 10^{12} \text{ Jahren}$ <sup>3</sup>. Neuerdings wurde von SUTTLE und LIBBY die Halbwertszeit auf physikalischem Wege neu bestimmt und ein Wert von  $< 10^{11} \text{ Jahren}$  angegeben<sup>4</sup>. Mit einem Vergleich der errechneten Re/Os Alterswerte von verschiedenen Molybdänglanzvorkommen mit bereits bekannten Datierungen konnten wir jedoch bald feststellen, daß auch unser Wert von  $8 \cdot 10^{10} \text{ Jahren}$  noch zu hoch bemessen ist<sup>5</sup>.

Durch die freundlichen Bemühungen von Herrn Dr. NEUMANN, Geologisk Museum Oslo, war es uns nun möglich, viele norwegische Molybdänglanzvorkommen geologisch genau definierter Fundorte zu untersuchen. Besonders wertvoll waren die beiden Proben 2 B und 38 B, da bei ihnen das Alter des Fundortes auf Grund der in derselben Pegmatit-Lagerstätte gefundenen und nach der U/Pb-Methode datierten,

<sup>1</sup> W. HERR u. E. MERZ, Z. Naturforschg. **10 a**, 613 [1955].

<sup>2</sup> W. HERR, H. HINTENBERGER u. H. VOSHAGE, Phys. Rev. **95**, 1691 [1954].

<sup>3</sup> S. N. NALDRETT u. W. F. LIBBY, Phys. Rev. **73**, 487, 929 [1948].

<sup>4</sup> A. D. SUTTLE jr. u. W. F. LIBBY, Phys. Rev. **95**, 866 [1954].

<sup>5</sup> W. HERR u. E. MERZ, Angew. Chem. **68**, 496 [1956].



uranhaltigen Mineralien als bekannt vorausgesetzt werden darf. Die Datierung der Fundstelle der Probe 2B (Oslobeken) wurde von amerikanischer Seite vorgenommen; es ergab sich hier ein Alter von 224 Millionen Jahren<sup>6</sup>. Das Alter der Fundstelle der Probe 38B wurde von uns an einem Blomstrandin-Mineral bestimmt. Bemerkenswerterweise zeigt unser RaD-Alter gute Übereinstimmung mit den massenspektrometrischen Befunden ( $p_{206/207} = 920 \pm 60$  Ma). Die Messungen der  $^{210}\text{Pb}$ -Aktivität ergaben ein Alter des Blomstrandins von  $884 \pm 75$  Millionen Jahren. Diese beiden Analysen würden es gestatten, die ersten absoluten Bezugspunkte für unsere bisher relative Altersskala festzulegen. Darüberhinaus konnten wir an einem norwegischen Gadolinit-Mineral gleichzeitig Datierungen nach der Re/Os- und nach der U/Pb-Methode durchführen. An diesem Gadolinit-Mineral konnten wir kürzlich außerdem ein radiogen gebildetes  $^{176}\text{Hf}$ -Isotop nachweisen<sup>7</sup>.

Es muß als ein besonders günstiger Umstand gewertet werden, wenn man an dem gleichen Mineral nach mehreren, verschiedenen Methoden geologische Datierungen durchführen und somit durch direkten Vergleich zu verlässlichen Daten gelangen kann.

Das hier gemessene  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  Alter ergab einen Wert von  $820 \pm 30$  Ma. Die in diesem Mineral enthaltenen Spuren an Re und Os sind leider nur äußerst gering, daher ist der Bestimmungsfehler hier größer anzusetzen als an den Molybdänglanzen.

Die Re- und Os-Analysen, sowie die  $^{187}\text{Os}$ -Häufigkeitsmessung beruhen im wesentlichen auf Neutronenaktivierungen in Verbindung mit der Isotopenverdünnungstechnik. Es gelang die exakte Erfassung der Elemente Re und Os bis zu  $10^{-7}\%$  herab. Einzelheiten wurden in der bereits zitierten Arbeit<sup>1,8</sup> mitgeteilt.

Die quantitative Bestimmung und Isolierung der z. Tl. submikro  $^{187}\text{Os}$ -Substanzmengen war nur durch die Verwendung von  $^{191}\text{Os}$ - bzw.  $^{193}\text{Os}$ -Leitisotopen mit sehr hoher spezifischer Aktivität durchführbar. Es konnte hierfür mit gutem Erfolg ein SZILARD-CHALMERS-Trennverfahren an Reaktor-bestrahltem  $\text{K}_2\text{OsCl}_6$ <sup>9</sup> verwendet werden.

Die Analysen des Gadolinit-Minerals wurden in ähnlicher Weise ausgeführt. Wegen des relativ hohen Gehaltes dieses Minerals an seltenen Erdelementen (die sich zum großen Teil durch extrem hohe Neu-

troneneinfangquerschnitte auszeichnen), war es zweckmäßig, die Elemente der seltenen Erden schon vor der Neutronenaktivierung vom Rhenium abzutrennen, um Fehlbestimmungen zu vermeiden. Die äußerst schwierige quantitative Abtrennung des Re läßt sich jedoch umgehen, wenn man hier die Isotopenverdünnungstechnik anwendet. Nach Zusatz von  $^{186}\text{Re}$ -Indikator gewinnt man den Hauptteil des Rheniums frei von seltenen Erdelementen und führt erst dann eine Neutronenaktivierungsanalyse auf Rhenium durch. Der ursprüngliche Re-Gehalt läßt sich dann leicht errechnen. Die Ergebnisse der Altersbestimmungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Das Alter der meisten Süd- und Mittelnorwegischen Gebiete wird größtenteils zu 800 Millionen Jahren datiert. Die in der Tabelle errechneten Re/Os-Alterswerte der Glanze aus Mittel- und Nordnorwegen liegen teilweise beachtlich höher. Von besonderem Interesse für die Geologie könnten hier die Proben Nr. 39 und 35B sein. Die hohen Alterswerte von  $2,1$  bzw.  $2,3 \cdot 10^9$  a weisen darauf hin, daß die dem skandinavischen Festland vorgelagerten Lofoteninseln zu einem der alten Gebiete der Erde (vergleichbar etwa mit dem kanadischen- oder südrhodesischen Schild) zu rechnen sind.

Die Fehlergrenze der Datierungen an den Molybdänglanzen liegt, ohne Berücksichtigung der Unsicherheit, die noch der Halbwertszeit anhaftet, bei  $\pm 10\%$ . Die Bestimmung am Gadolinit ist mit einem Fehler von nicht mehr als  $\pm 22\%$  behaftet. Für alle Berechnungen wurde eine Halbwertszeit des  $^{187}\text{Re}$  von  $T = 6,2 \cdot 10^{10}$  Jahren angesetzt. Diese Zahl dürfte dem wirklichen Wert sehr nahe kommen und wurde nach einem kritischen Abwägen des vorliegenden Versuchsmaterials ermittelt. Heute können wir bereits mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß die Halbwertszeit des  $^{187}\text{Re}$  in die relativ engen Grenzen von

$$5,5 \cdot 10^{10} \leq T \leq 6,8 \cdot 10^{10} \text{ a}$$

gelegt werden muß.

An den besonders interessanten Beispielen 2B und 38B ist zu erkennen, daß die Halbwertszeit noch immer ein wenig zu hoch bemessen sein mag. Es erscheint jedoch ratsam, die Korrektur nur von der oberen Grenze her zu führen.

<sup>6</sup> Private Mitteilung von Herrn Dr. NEUMANN, Oslo.

<sup>7</sup> W. HERR, E. MERZ, P. EBERHARDT u. P. SIGNER, Z. Naturforschg. 13a [1958], im Erscheinen.

<sup>8</sup> Siehe auch E. MERZ, Dissert. Mainz 1957.

<sup>9</sup> W. HERR u. R. DREYER, Z. anorg. allgem. Chem. 293, 1 [1957].

Probe Nr.	Fundort	aufgearb. Menge in g	Re-Gehalt in %	Os-Gehalt in %	radioge-ner An- teil in %	Mineralalter in a (bei $T=6,2 \cdot 10^{10}$ a)
<i>Molybdänglanze</i>						
16	Dalen, Telemark, Norwegen	10,0	0,0517	$2,50 \cdot 10^{-4}$	98,7	$6,87 \cdot 10^8$
20	Hosas bei Risør, Norwegen	5,6	0,0344	$1,70 \cdot 10^{-4}$	96,5	$6,79 \cdot 10^8$
29	Riehammeren, Berge, Norwegen	5,9	0,0405	$1,97 \cdot 10^{-4}$	97,6	$6,76 \cdot 10^8$
32	Rollag I, Nummedal, Norwegen	18,0	0,0347	$1,75 \cdot 10^{-4}$	98,6	$7,09 \cdot 10^8$
39	Lofoten, Norwegen	20,0	0,0509	$7,75 \cdot 10^{-4}$	97,0	$2,08 \cdot 10^9$
48	Stavanger, Norwegen	1,4	0,3360	$1,93 \cdot 10^{-3}$	98,6	$8,04 \cdot 10^8$
2B	Sørumsasen, Røyken, Norwegen	19,5	0,0108	$1,77 \cdot 10^{-5}$	98,9	$2,35 \cdot 10^8$
10B	Oterstrand, Gildeskål, Norwegen	20,0	0,0157	$0,67 \cdot 10^{-4}$	99,3	$5,65 \cdot 10^8$
15B	Tveit, Iveland, Norwegen	16,3	0,0133	$0,82 \cdot 10^{-4}$	99,0	$8,82 \cdot 10^8$
18B	Kobbernuten, Bykle, Norwegen	26,0	0,0083	$0,50 \cdot 10^{-4}$	98,7	$8,62 \cdot 10^8$
35B	Vatterfjord, Nordland, Norwegen	20,3	0,0272	$4,34 \cdot 10^{-4}$	99,9	$2,29 \cdot 10^9$
36B	Thoreby, Varteig, Norwegen	25,4	0,0075	$3,24 \cdot 10^{-5}$	99,4	$6,15 \cdot 10^8$
38B	Tuftan, Iveland, Norwegen	17,6	0,0155	$7,98 \cdot 10^{-5}$	99,1	$9,62 \cdot 10^8$
45	San Antonio, Chile	50,0	0,0519	$< 6 \cdot 10^{-6}$	—	$< 2,5 \cdot 10^7$
57	Preissac, Lacorner, Canada	22,2	0,0055	$3,70 \cdot 10^{-5}$	99,0	$9,68 \cdot 10^8$
60	Xamchab, Namaqualand, Afrika	16,1	0,0795	$1,02 \cdot 10^{-3}$	99,3	$1,82 \cdot 10^9$
62	Natas mine, Reboth, Afrika	13,8	0,0502	$2,02 \cdot 10^{-4}$	98,9	$5,51 \cdot 10^8$
<i>Gadolinit</i>						
1	Frikstad, Iveland, Norwegen	400,0	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$2,75 \cdot 10^{-7}$	12,1	$8,38 \cdot 10^8$

Tab. 1. Ergebnisse der geologischen Altersbestimmungen.

Zum Verständnis der Schwierigkeiten, welche die Aufgabe der Bestimmung der Halbwertszeit des  $^{187}\text{Re}$  auf chemischem Wege belasten (wo es vor allem darauf ankommt, eine glückliche Auswahl von Mineralproben zu treffen), ist noch zu erwähnen, daß man bisher leider nur in sehr seltenen Fällen Molybdänglanzvorkommen gefunden hat, die mit U- bzw. Th-führenden Gesteinen vergesellschaftet sind. Diese Eigenschaft der  $\text{MoS}_2$ -Minerale ist einerseits gewiß geeignet, den Wert der Re/Os-Datierung für die geologische Forschung zu erhöhen, andererseits bedeutet sie jedoch, bis zur Sicherung der Halbwertszeit, eine mühevolle Durchmusterung und Suche nach geeignetem Vergleichsmaterial.

Herrn Dr. H. NEUMANN vom Geologisk Museum, Oslo, sei für die Beschaffung zahlreicher Molybdänglanze, sowie auch für wertvolle Hinweise und Ratschläge an dieser Stelle besonders gedankt. Ebenso den Herren Dr. P. EBERHARDT und Dr. P. SIGNER, Bern, für die von Ihnen durchgeführte massenspektrometrische Bestimmung des  $^{206}\text{pb}/^{207}\text{pb}$ -Alters des Blomstrandinbleies. Dank sei auch den Herren Dr. J. A. MAXWELL, Ottawa, und dem Direktor des Geological Survey, Union of South Africa, Dr. F. C. TRUTER für die freundliche Überlassung von Mineralproben gesagt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für die Überlassung von Geräten zu danken.