

## Über Altersbestimmungen von Gesteinen nach der Rubidium—Strontium-Methode

Von H. EWALD, G. FELKEL, E. HEBEDA u. H. KOCHER

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule München  
(Z. Naturforsch. **13 a**, 235 [1958]; eingegangen am 12. Januar 1958)

Altersbestimmungen von Gesteinen nach der Rubidium—Strontium-Methode<sup>1-5</sup> erfordern einerseits massenspektrometrische Bestimmungen der relativen Häufigkeiten der Strontium-Isotope und andererseits Bestimmungen der Strontium—Rubidium-Atomzahlverhältnisse in den Gesteinen. Die letzteren Messungen bereiteten in den vergangenen Jahren die größeren Schwierigkeiten. Rein chemische quantitative Verfahren sind möglich, aber langwierig<sup>2</sup>. Massenspektrometrische Verdünnungsanalysen<sup>6</sup> führen zu guten Resultaten<sup>7-10</sup>, erfordern aber stark angereicherte Einzelisotope beider Elemente. Auch optisch-spektroskopische Verfahren führen zum Ziele<sup>11,12</sup>, jedoch blieb die erreichte Genauigkeit der Ergebnisse (Streuung der Einzelmessungen etwa  $\pm 15\%$ ) zunächst erheblich unter derjenigen der mit eingehenden massenspektrometrischen Sr-Isotopen-Häufigkeitsmessungen.

Wir haben deshalb als Beispiel für den Mikroklin (Feldspat  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) aus Varuträsk (Schweden) optisch-spektroskopische Bestimmungen des Strontium—Rubidium-Verhältnisses durchgeführt, mit dem Ziel, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu verbessern. Die Flußsäure-Aufschlüsse von jeweils etwa 1 g Gestein wurden in die Perchlorate überführt und daraus mit Hilfe von Ionenaustauschern (Dowex 50 X 8, 200 bis 400 mesh) die Rb- und Sr-Fractionen quantitativ (zu mehr als 99,5%) abgetrennt<sup>13</sup>. Die Sauberkeit der Trennungen wurde durch radioaktive Indizierungen mit <sup>22</sup>Na, <sup>86</sup>Rb, <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr und durch chemischen Nachweis von K und Ca kontrolliert. Die Mischung beider Fractionen wurde mit soviel KCl-Lösung verdünnt, daß die K<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration immer mehr als 30-mal größer war als die der Rb<sup>+</sup>- und Sr<sup>++</sup>-Ionen. Sie wurde dabei durch Leitfähigkeitsmessungen auf eine für die Messungen optimale Normalität von 0,3 Mol/Liter eingestellt. Der so erhaltene Elektrolyt wurde an der Kathode einer Photovolta-Zelle<sup>14</sup> zum Leuchten erregt und es wurde spektrographisch-photometrisch das Intensitätsverhältnis der Linien SrI 4607 (auch SrII 4077) zu RbI 4201 und daraus mittels Eichlösungen das gesuchte Konzentrationsverhältnis bestimmt<sup>15</sup>. Die Belich-

tungszeiten betragen bei Verwendung eines Prismenspektrographen 15 Minuten. Bei Mittelbildung der Ergebnisse z. B. von je etwa 5 Einzelmessungen an der Lösung eines Aufschlusses ergab sich ein relativer wahrscheinlicher Fehler von etwa  $\pm 1,5\%$  für die Mittelwerte, entsprechend einem wahrscheinlichen Fehler von etwa 3–4% für die Einzelmessungen. Diese Genauigkeit ist erreichbar, wenn die Photovolta-Zelle thermostatisch gekühlt ( $\pm 0,3^\circ\text{C}$ ) und die Zellenspannung bei 72 Volt (in diesem Falle etwa 2 Volt oberhalb der Löschspannung des kathodischen Photovolta-Leuchtens) elektronisch auf etwa 1% genau konstant gehalten wird (Zellenstrom etwa 0,35 Amp.). Zusätzlich wurde die Eintauchtiefe der Kathode mit einer dritten Elektrode, die die Elektrolyt-Oberfläche gerade berührt, elektrisch kontrolliert. Die Ergebnisse von drei Aufschlüssen zeigen nach Anbringung kleiner, bei weiteren Messungen vollkommen vermeidbarer Korrekturen (wegen Einbringung von Trägersubstanz bei der Indizierung mit zu weit abgeklungenem <sup>86</sup>Rb und wegen kleiner, vermeidbarer Substanzverluste kontrollierter Größe) weitgehende Übereinstimmung. Es ergibt sich für den Mikroklin

$$\text{Sr/Rb} = (10,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}.$$

Der Fehler erscheint hier wegen dieser Korrekturen gegenüber den oben gemachten Angaben etwas vergrößert.

Angemerkt sei hier, daß Versuche an nicht radioaktiv indizierten Eichlösungen zeigten, daß auch auf flammenspektroskopischem Wege annähernd die gleiche Genauigkeit erreichbar ist. Für radioaktiv indizierte Meßlösungen ist diese Methode wegen der notwendigen Zerstäubung der Lösungen und der dann notwendig werdenden Strahlen-Schutzmaßnahmen wenig brauchbar und wurde deshalb nicht angewandt.

Gesonderte Abtrennungen des Strontiums aus dem Mikroklin wurden massenspektrometrisch auf den relativen Gehalt an radiogenem Strontium im Verhältnis zum gesamten Strontium untersucht. Es ergab sich

$$^{87}\text{Sr}/\text{Sr} = 0,745 \pm 0,006.$$

Mit der Halbwertszeit<sup>10</sup>  $T = 5,0 \cdot 10^{10}$  a des <sup>87</sup>Rb folgt daraus (unter Außerachtlassung des Fehlers der Halbwertszeit) und aus obigen Wert für das Sr/Rb-Verhältnis für den Mikroklin ein Alter von  $(2,08 \pm 0,04) \cdot 10^9$  a. Dies stimmt gut überein mit dem Wert von  $2,06 \cdot 10^9$  a, der von FRITZE und STRASSMANN<sup>16</sup> für einen Lepidolith vom gleichen Fundort mit der Kalium—Argon-Methode ermittelt wurde.

<sup>1</sup> O. HAHN, F. STRASSMANN u. E. WALLING, Naturwiss. **25**, 189 [1937].

<sup>2</sup> F. STRASSMANN u. E. WALLING, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 1 [1938].

<sup>3</sup> O. HAHN u. E. WALLING, Z. anorg. Chem. **236**, 78 [1938].

<sup>4</sup> J. MATTAUCH, Naturwiss. **25**, 189 [1937].

<sup>5</sup> J. MATTAUCH, Z. angew. Chem. **59 A**, 37 [1947].

<sup>6</sup> M. G. INGRAM, Ann. Rev. Nucl. Sci. **4**, 81 [1954].

<sup>7</sup> L. T. ALDRICH u. G. L. DAVIS, Bull. Geol. Soc. Amer. **64**, 379 [1953].

<sup>8</sup> R. H. TOMLINSON u. A. K. DASGUPTA, Canad. J. Chem. **31**, 909 [1953].

<sup>9</sup> E. SCHUMACHER, Z. Naturforsch. **11 a**, 206 [1956]; Helv. Chim. Acta **39**, 531 [1956].

<sup>10</sup> L. T. ALDRICH, G. W. WETHERILL, G. R. TILTON u. G. L. DAVIS, Phys. Rev. **103**, 1045 [1956].

<sup>11</sup> L. H. AHRENS, Trans. Proc. Geol. Soc. S. Afr. **50**, 23 [1947].

<sup>12</sup> L. H. AHRENS u. A. M. MACGREGOR, Science **114**, 64 L [1951].

<sup>13</sup> L. T. ALDRICH, J. B. DOAK u. G. L. DAVIS, Amer. J. Sci. **251**, 377 [1953].

<sup>14</sup> D. LÖBEL, Z. angew. Phys. **4**, 462 [1952].

<sup>15</sup> H. KOCHER, im Druck in Z. angew. Phys.

<sup>16</sup> K. FRITZE u. F. STRASSMANN, Z. Naturforsch. **11 a**, 277 [1956].

