

Zur Bestimmung der β -Halbwertszeit des ^{176}Lu durch den Nachweis von radiogenem ^{176}Hf

Von W. HERR und E. MERZ

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

und P. EBERHARDT * und P. SIGNER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Bern

(Z. Naturforsch. 13 a, 268—273 [1958]; eingegangen am 10. Januar 1958)

Eine Nachprüfung der Halbwertszeit des Lutetiums über die Analyse der wahrscheinlichen Zerfallsprodukte wurde durchgeführt und damit die Verwendbarkeit dieser natürlichen β -Radioaktivität zur geologischen Datierung geprüft. An verschiedenen Seltene-Erden-Mineralien wurden die Lu- und Hf-Gehalte, sowie die Isotopenhäufigkeiten des Hf bestimmt. In einem Gadolinit-Mineral konnte erstmals ein radiogenes ^{176}Hf nachgewiesen werden. An diesem Mineral wurde außerdem das Mineralalter nach bewährten Methoden bestimmt. Unter der Annahme, daß der K-Einfang gegen den β -Zerfall beim ^{176}Lu vernachlässigt werden kann, läßt sich aus den Messungen am Gadolinit die Halbwertszeit des ^{176}Lu berechnen. Diese ergibt sich zu $(2,17 \pm 0,35) \cdot 10^{10}$ a.

Mehrere Untersuchungen befassen sich mit der Bestimmung der Halbwertszeit des natürlichen β -Zerfalls des 1936 von GOLLNOW¹ entdeckten seltenen Lutetiumisotopes, dem 1938 MATTAUCH und LICHTBLAU² die Massenzahl 176 zuordnen konnten. Die für diesen Kern mit ungerader Protonen- und Neutronenzahl nach den Isobarenregeln von MATTAUCH³ zu erwartende natürliche Radioaktivität wurde 1938 von HEYDEN und WEFELMEIER⁴ als β -Aktivität erkannt und ihre Halbwertszeit zu $4 \cdot 10^{10}$ a bestimmt. LIBBY⁵ führte im folgenden Jahr eine neue Messung durch und gab $7,3 \cdot 10^{10}$ a an. FLAMMERSFELD und MATTAUCH⁶ glaubten aus dem γ -Spektrum auf einen K-Einfang schließen zu können und FLAMMERSFELD⁷ gab für das Verzweigungsverhältnis 2 an, so daß der K-Einfang doppelt so häufig wäre wie der β -Zerfall. In neuerer Zeit bestimmte ARNOLD⁸ aus Messungen des γ -Spektrums die β -Halbwertszeit zu $(2,15 \pm 0,1) \cdot 10^{10}$ a, während DIXON et al.⁹ sie aus Messungen des β -Spektrums zu $(4,56 \pm 0,3) \cdot 10^{10}$ a berechnet. Für das Verzweigungsverhältnis gibt ARNOLD 10% als sichere obere Grenze an, und DIXON et al. bestimmen es zu $(3 \pm 1)\%$.

Diese Unstimmigkeiten und die u. U. möglich erscheinende Anwendung der Lu-Radioaktivität zur geologischen Datierung veranlaßten uns, dieses Problem über die chemische Isolierung des Zerfallsproduktes ^{176}Hf anzugehen¹⁰.

* Zur Zeit: Enrico Fermi Inst. for Nuclear Studies, University of Chicago.

¹ H. GOLLNOW, Z. Phys. 103, 443 [1936].

² J. MATTAUCH u. H. LICHTBLAU, Z. Phys. 111, 514 [1938].

³ J. MATTAUCH, Z. Phys. 91, 361 [1934]; Naturwiss. 25, 738 [1937].

⁴ M. HEYDEN u. W. WEFELMEIER, Naturwiss. 26, 612 [1938].

⁵ W. F. LIBBY, Phys. Rev. 56, 21 [1939].

Nach Abschluß unserer Untersuchungen veröffentlichten GLOVER und WATT¹¹ neue, durch Zählung gewonnene Daten, die sich mit unseren und auch denen von ARNOLD sehr gut decken. Auf Grund von Messungen des γ -Spektrums finden sie eine β -Halbwertszeit von $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{10}$ a und betrachten das von DIXON et al. angegebene Verzweigungsverhältnis als obere Grenze.

Die von uns angewandte Methode ist eine Umkehrung der Altersbestimmung von Mineralien durch radioaktiven Zerfall eines im Mineral vorkommenden Elementes. Es müssen daher die gleichen Voraussetzungen über die Mineralbildung gemacht werden: Bei der Mineralisation soll eine möglichst quantitative Trennung des früher gebildeten Folgeproduktes vom Mutterelement erfolgen und die Menge des bei der Mineralisation eingebauten Mutterelementes soll bis auf den Zerfall desselben unverändert bleiben. Das Folgeprodukt muß quantitativ im Mineral aufgesammelt werden. Unter diesen Voraussetzungen gilt dann für das durch den Zerfall des ^{176}Lu entstandene ^{176}Hf

$$\begin{aligned} {}_{\text{rad}}^{176}\text{Hf} &= {}_{\text{rad}}^{176}\text{Lu} \frac{\lambda_{\beta^-}}{\lambda_{\beta^-} + \lambda_K} (e^{(\lambda_{\beta^-} + \lambda_K)t} - 1) \\ &\approx {}_{\text{rad}}^{176}\text{Lu} \lambda_{\beta^-} t [1 + \frac{1}{2} (\lambda_{\beta^-} + \lambda_K) t], \end{aligned}$$

t = Mineralalter.

⁶ A. FLAMMERSFELD u. J. MATTAUCH, Naturwiss. 31, 66 [1943].

⁷ A. FLAMMERSFELD, Z. Naturforsch. 2a, 86 [1947].

⁸ J. R. ARNOLD, Phys. Rev. 93, 743 [1954].

⁹ D. DIXON, A. McNAIR u. S. C. CURRAN, Phil. Mag. (7) 45, 683 [1954].

¹⁰ W. HERR u. E. MERZ, International Conference on Radioisotopes in Scientific Research, Paris 1957, Rep. No. UNESCO/NS/RIC/218. Proceedings Pergamon Press, London 1957.



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.

Der K-Einfang beeinflußt die gebildete Menge ^{176}Hf nur wenig, sofern das Verzweigungsverhältnis klein ist. (5% K-Einfang würde die gebildete Menge ^{176}Hf nur um 0,13% vermindern.) Es wird wohl kaum möglich sein, λ_K mit dieser Methode zu messen, da die Unterschiede im geochemischen Verhalten von Lu und Yb zu klein sind.

Wenn die Halbwertszeit des ^{176}Lu gesichert ist, kann der β -Zerfall dieses Isotopes zur radioaktiven Altersbestimmung von Mineralien herangezogen werden. Es ist indessen nicht zu erwarten, daß dem Lu für Altersbestimmungen dieselbe Bedeutung zu kommen wird wie etwa dem Uran, Thorium, Rubidium und Kalium. In vielen Fällen enthalten Lu-haltige Mineralien bereits eine relativ hohe Konzentration an accessorischem Hf, so daß durch die Verdünnung des Folgeproduktes der Nachweis erschwert wird. Trotzdem mag das Lu/Hf-Alter in besonderen Fällen aufschlußreiche Informationen über die Mineralgeschichte geben, da der Lu-Zerfall den gemachten Voraussetzungen besser genügt als andere Zerfälle, wo teilweise gasförmige Folgeprodukte auftreten.

thanidengruppe abschließt, ist es verständlich, daß Lu in gewissen Mineraltypen gegenüber den stärker basischen Anfangsgliedern angereichert ist. Hierher gehören Mineralien vom Typus der Gadolinite, Thortveitite, Xenotime etc.

Der Nachweis und die Bestimmung des Lu gelang, soweit uns bekannt ist, bisher lediglich auf röntgenspektroskopischem Wege. Zur quantitativen Lu-Bestimmung haben wir eine neue analytische Methode entwickelt, indem wir die Isotopenverdünnungstechnik mit der Neutronenaktivierungsanalyse kombinierten.

Nach dem Aufschluß der Erze wurde die Gesamtmenge der seltenen Erden über die Oxalate bzw. Oxyde bestimmt. Nach der Indizierung mit praktisch gewichtslosem ^{177}Lu ($T = 6,8$ d) führte eine anschließende wiederholte fraktionierte Fällung mit Mandelsäure¹² ($p_{\text{H}} = 1,3$) zu einer Anreicherung des Lu-Gehaltes auf das 10–12-fache. Die weitere Trennung der angereicherten Produkte erfolgte durch Anwendung der Ionenaustauschertechnik. Es wurde der Kationenaustauscher Dowex 50 verwendet. Als Eluiermittel diente eine 5-prozentige Ammoniumcitratlösung ($p_{\text{H}} = 2,8$).

Nach ein- bis zweimaliger Wiederholung des Trennprozesses wurden schließlich Lu-Präparate von 40–95% Lu-Gehalt gewonnen. Kennt man den genauen Lu-Gehalt in diesen Präparaten, so läßt sich die ursprünglich im Mineral vorhandene Lu-Menge berechnen, wenn man nach dem Prinzip der Ver-

Messungen und Resultate

a) Bestimmung des Lu-Gehaltes der Mineralien

Die Elemente der seltenen Erden sind durch ihre sehr große chemische Ähnlichkeit stets vergesellschaftet. Da Lu als schwächstes basisches Glied die Lan-

Probe Nr.	Mineral	Fundort	Gehalt an Gesamt-erden-oxyden %	Lu-Anreicherungsfaktor bei		Gesamt-anreich. Faktor	Lu ₂ O ₃ Gehalt im aktivierte. Präp. %	Lu-Gehalt im Erz %
				Fällg. mit Mandel-säure	Trenng. mit Dowex 50			
1	Gadolinit	Frikstad Iveland Norwegen	49,9 $\pm 0,10$	10,66	8,89	94,7	38,8	0,179 $\pm 0,012$
2	Gadolinit	Frikstad Iveland Norwegen	49,8 $\pm 0,11$	8,72	11,58	100,9	38,7	0,166 $\pm 0,012$
3	Euxenit	Norwegen	28,1 $\pm 0,09$	12,9	17,2	221,8	82,0	0,326 $\pm 0,025$
4	Thortveitit	Norwegen	21,3 $\pm 0,08$	7,7	11,2	85,6	91,2	0,919 $\pm 0,071$

Tab. 1. Ergebnisse der Lu-Analysen.

$$\text{Lu-Anreicherungsfaktor } A_{\text{Lu}} = \frac{\text{spez. } ^{177}\text{Lu-Aktivität nach d. Trennung}}{\text{spez. } ^{177}\text{Lu-Aktivität vor d. Trennung}}$$

(spez. Aktivität bezogen auf Gewichtsmenge seltene Erden-Oxyde).

¹¹ R. N. GLOVER u. D. E. WATT, Phil. Mag. (8) **2**, 699 [1957].

¹² B. WEAVER, Analyt. Chem. **26**, 476 [1954].

dünnungsanalyse die spezifische Aktivität der isolierten Proben durch Radioaktivitätsmessung ermittelt.

Die Lu-Gehaltsbestimmung der Präparate (von ca. 100 mg Oxyd) erfolgte durch Neutronenaktivierung über das $^{176}\text{Lu}^m$ ($T = 3,7$ h). Diese induzierte Radioaktivität hat eine durchdringende β -Strahlung (1,2 MeV) und kann bei kurzer Bestrahlungszeit mit thermischen Neutronen (Kaskadengenerator, ca. 50 kg RaBe-Äquivalent) mit relativ hoher Intensität gewonnen werden. Die schon von der Markierung mit ^{177}Lu herrührende (bzw. zum geringen Teil neu erzeugte) Radioaktivität des ^{177}Lu hat eine verhältnismäßig weiche β -Strahlung (0,2 – 0,5 MeV), die leicht durch Absorption mit 500 μ Al herausgefiltert werden kann, so daß praktisch nur die 3,7 h Aktivität zur Messung gelangt.

Die Ermittlung bediente sich der vergleichenden Aktivitätsmessung von Lu-Standardpräparaten. Dies setzte voraus, daß alle den Lu Aktivitätsnachweis störenden seltenen Erden (d. h. alle vor dem Tm liegenden Elemente) abgetrennt waren. Es ließ sich dies leicht durch die Ionenaustauschertrennung bei entsprechender Indikatorzugabe (^{170}Tm) überprüfen.

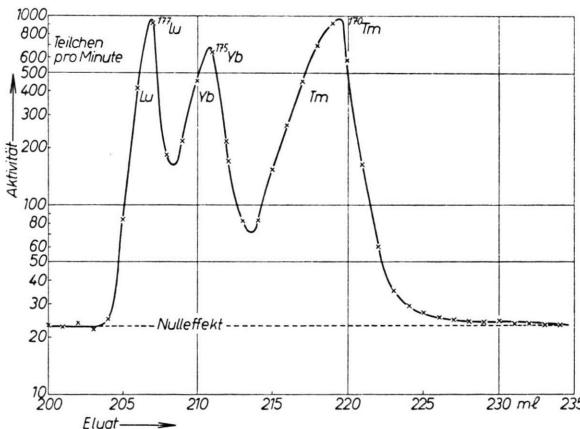


Abb. 1. Trennung der Seltenen Erden an Dowex 50. Trennsäule: 800 mm \times 10 mm 2 ; Harz: Dowex 50 \times 8, 200 bis 400 mesh; Eluiermittel: 5-proz. Ammoniumcitrat-Lösung, $\text{pH}=2,8$; Tropfgeschwindigkeit: 0,1 ml/min; jede Fraktion = 1 ml.

b) Hf-Isolierung und Bestimmung

Für die verschiedenen Mineralien mußten jeweils besondere Verfahren zur Hf-Abtrennung entwickelt werden. Große analytische Schwierigkeiten waren zu überwinden, um einmal die geringen Hf + Zr-Mengen von den Mineralbestandteilen abzutrennen und zum anderen Hf von Zr zu trennen. Phenylarsinsäure erwies sich als bestgeeignetes Fällungsreagenz zur Abscheidung des

Zr und Hf von anderen Elementen. Aus stark saurer Lösung ergeben nur Zr-Hf, Niob und Tantal (unter bestimmten Bedingungen auch Sn^{4+}) schwer lösliche Niederschläge. Die Trennung des Hf von Zr gelang durch Anwendung von Ionenaustauschern.

Das Gadolinit-Mineral (4 kg) wurde durch konz. HCl aufgeschlossen. Hierbei ging der überwiegende Zr + Hf-Anteil in Lösung. Bedingt durch das starke Adsorptionsvermögen der reichlich vorhandenen Kieselsäure-Hydrate verblieb das restliche Zr und Hf im unlöslichen Rückstand. Zur Erfassung auch dieses Anteils wurde der Silikatrückstand mit NaOH wiederholt geschmolzen und das Zr- und Hf-Gemisch auch hieraus abgeschieden. Schließlich wurde die Trennung von Hf und Zr in einer 80 cm langen Austauschersäule (Dowex-50; 0,9-n. H_2SO_4 als Elutionsmittel) durchgeführt.

Um die Isotopenverdünnungsmethode zur quantitativen Hf-Analyse anwenden zu können, wurde bereits beim Aufschluß des Minerals eine kleine, bekannte Menge von Pile-aktiviertem Hf mit ^{181}Hf -Leitisotop ($T = 45$ d) zugesetzt.

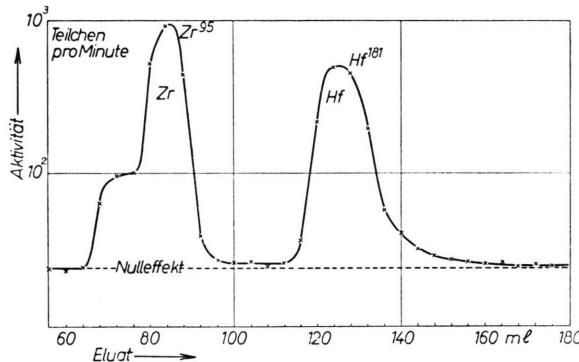


Abb. 2. Zirkon-Hafnium Trennung an Dowex 50. Trennsäule: 800 mm \times 5 mm 2 ; Harz: Dowex 50 \times 4; 200 – 400 mesh; Eluiermittel: 0,9-n. H_2SO_4 ; Tropfgeschwindigkeit: 0,15 ml/min. jede Fraktion = 4 ml.

c) ^{176}Hf -Häufigkeitsbestimmung

1. Neutronenaktivierung

Aus Tab. 2 ist ersichtlich, daß allein der Gadolinit einen so geringen Hf-Gehalt aufweist, daß ein radiogener Zuwachs an ^{176}Hf gut zu messen ist. Dagegen dürfte bei den übrigen Mineralien der accessorische Hf-Anteil zu hoch sein, um den geringen radiogenen Zuwachs mit Sicherheit erfassen zu können. Messungen von MATTAUCH und EWALD¹³ an einem Thortveitit-Mineral bestätigen dies.

Das normale, in der Natur vorkommende Hf setzt sich aus 6 Isotopen zusammen, von denen aber nur die Isotope der Massenzahlen 174, 178 und 180

¹³ J. MATTAUCH u. H. EWALD, Z. Phys. 122, 314 [1944].

Mineral	Fundort	% Lu_2O_3 - Gehalt	% ZrO_2 - Gehalt	% HfO_2 - Gehalt	Verhältnis $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$
Gadolinit	Frikstad Iveland Norwegen	0,191 $\pm 0,013$	$6,8 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,4 \cdot 10^{-4}$	$3,12 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,4 \cdot 10^{-4}$	0,458
Euxenit	Norwegen	0,372 $\pm 0,029$	0,72 $\pm 0,03$	0,45 $\pm 0,02$	0,625
Thortveitit	Norwegen	1,050 $\pm 0,083$	0,93 $\pm 0,04$	0,92 $\pm 0,04$	0,988
Blomstrandin	Kabuland Norwegen	—	0,61 $\pm 0,03$	0,55 $\pm 0,03$	0,902

Tab. 2. Ergebnisse der Zr- und Hf-Analysen.

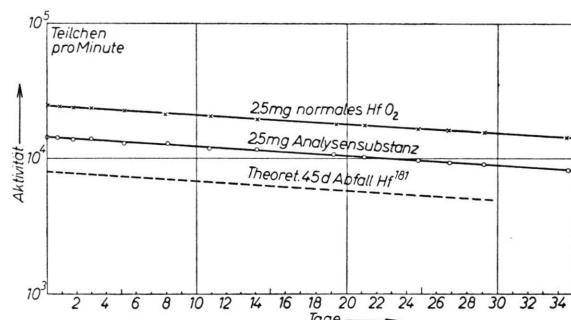
durch thermischen Neutroneneinfang zur Bildung von Radioisotopen beitragen.

Zum radiometrischen Nachweis des Hf durch Aktivierung verwendet man meist das ^{181}Hf ($T = 45$ d). Das ^{176}Hf geht durch Neutroneneinfang in das stabile Hf-Isotop der Massenzahl 177 über. Bestrahlen wir nun ein Hf-Präparat, welches an ^{176}Hf angereichert ist, mit Neutronen, so wird entsprechend eine geringere spezifische Aktivität im Vergleich zu einer Standardprobe resultieren und sich der Überschuß an ^{176}Hf aus der Differenz der spezifischen Aktivitäten leicht ermitteln lassen. Voraussetzung ist die absolute chemische Reinheit der Proben. Zu erwähnen wäre, daß auch die induzierte Aktivität des $^{179}\text{Hf}^m$ ($T = 19$ s) aus ^{178}Hf (n, γ) sich für diese Isotopenanalyse recht gut verwenden ließ¹⁴.

2. Massenspektrometrische Isotopenanalysen

Die Isotopenhäufigkeit des aus dem Gadolinit extrahierten Hf wurde mit einem einfachfokussierenden Massenspektrometer mit 60° Sektorfeld und 20 cm Krümmungsradius gemessen¹⁵. Die Ionen wurden durch Oberflächenionisation erzeugt, indem das Hf als $\text{Hf}(\text{OH})_4$ -Gel auf ein Wolframbandchen aufgetragen wurde. Bei niedrigeren Bändchentemperaturen wurden hauptsächlich HfO^+ , bei höheren Hf^+ -Ionen erzeugt. Der Ionennachweis erfolgte mit einem Multiplier mit 18 Stufen¹⁶ und Schwing kondensatorverstärker. Um von einer eventuellen Massenabhängigkeit des Multipliers und Nichtlinearitäten der Verstärkung unabhängig zu werden, wurde vor und nach der Messung des aus dem Gadoliniten extrahierten Hf eine Standardprobe unter möglichst gleichen Bedienungsbedingungen gemessen. Als Standard diente Hafnium, das aus einem sehr alten Tantalit (Bikita-Mine, South Rhodesia) extrahiert wurde. Die Isotopenhäufigkeit der Standardprobe stimmt innerhalb der Fehlergrenze gut mit den Messungen der Isotopenhäufigkeit des Hafniums von WHITE et al.¹⁷ überein. Um Störmassen erkennen zu können, wurden die Messungen an den Hf^+ - und HfO^+ -Ionen gemacht. Es wurde immer Übereinstimmung gefunden.

Die Frage nach der ursprünglichen Isotopenzusammensetzung des Hafniums ist nicht von großer Bedeutung für unser Ergebnis. Da das ^{176}Lu als u-u-Kern nur eine kleine kosmische Häufigkeit hat und außerdem die Halbwertszeit groß ist, kann die Isotopenhäufigkeit des Hafniums als zeitlich konstant betrachtet werden.

Abb. 3. Zeitlicher Abfall der Neutroneninduzierten Radioaktivität des ^{181}Hf von normalem Hf und Hf aus Gadolinit.

$$\text{Ergebnis: } \frac{^{176}\text{Hf}^{\text{radioigen}}}{\text{Hf}} = (42,6 \pm 4,2)\%$$

¹⁴ A. H. W. ATEN jr., Nederl. Tijdschr. Natuurkunde **10**, 257 [1943].

¹⁵ H. FR. EHRENBURG, J. GEISS u. R. TAUBERT, Z. angew. Phys. **7**, 416 [1955].

¹⁶ Eine ausführliche Arbeit ist in Vorbereitung.

¹⁷ F. A. WHITE, T. C. COLLINS u. F. M. ROUKE, Phys. Rev. **101**, 1786 [1956].

Die Isotopenhäufigkeit der Standardprobe und des aus dem Gadolinit extrahierten Hafniums sind in Tab. 3 zusammengestellt. Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um den dreifachen Wert der mittleren quadratischen Schwankung.

Der Gehalt an radiogenem ^{176}Hf des gesamten Hafniums ergibt sich zu $(45,0 \pm 1,0)\%$ und steht in guter Übereinstimmung mit der Bestimmung durch die Neutronenaktivierung.

Abb. 4 zeigt das Massenspektrum des aus dem Gadolinit extrahierten Hafniums und des gewöhnlichen Hafniums.

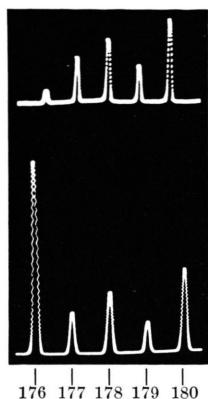


Abb. 4. Massenspektrum von normalem Hf (oben) und von Hf aus Gadolinit (unten).

d) Bestimmung des Mineralalters

1. Uran und Thoriumgehalt

Die Urananalyse wurde auf radiometrischem Wege durch die Messung der UX_1 -Aktivität und Vergleich mit einer Standardprobe durchgeführt. Dazu wird die relativ kurzlebige Tochtersubstanz, das ^{234}Th (UX_1), aus einer Uranlösung mit Hilfe eines Trägers abgeschieden¹⁸. Die Anwesenheit nicht allzu großer Th-Mengen stört die Analyse nicht, da das Th selbst ein α -Strahler ist und deshalb kurz nach der Abtrennung keine den Uran-Nachweis störende β -Aktivität besitzt.

Für die Bestimmung kleiner Thoriummengen benutzten wir das von EVANS und Mitarbeitern¹⁹ entwickelte Verfahren, den Thoriumgehalt durch Zählung der dem ThC' zukommenden α -Teilchen zu bestimmen. Wir verwendeten einen Szintillationszähler,

der die α -Impulse gegen β - und γ -Impulse disriminierte.

Der ermittelte Uran- und Thorium-Gehalt betrug:

$$(0,028 \pm 0,001)\% \text{ U}$$

$$(0,022 \pm 0,001)\% \text{ Th}$$

2. Spezifische Aktivität des extrahierten Bleies und berechneter Bleigehalt

Der Bleigehalt des Gadolinit-Minerals konnte, da er sehr gering war, auf chemisch-analytischem Wege nicht mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Es war aber möglich, die spezifische RaD-Aktivität des aus dem Gadolinit extrahierten Bleies zu bestimmen, welche sich zu $77,6 \pm 7 \frac{\text{Imp.}}{\text{sec mg Blei}}$ ergab²⁰.

Daraus lässt sich mit dem Uran- und Thoriumgehalt des Minerals, sowie der unten angeführten Isotopenzusammensetzung des extrahierten Bleies der Gesamtbleigehalt des Gadolinit berechnen. Dieser ergibt sich zu $(0,0044 \pm 0,0004)\%$.

3. Isotopenhäufigkeit des Bleies

Die Isotopenzusammensetzung des aus dem Gadolinit extrahierten Bleies wurde im gleichen Massenspektrometer gemessen wie die des Hafniums. Das Blei wurde als PbS verdampft und durch Elektronenstoß ionisiert. Der Nachweis der häufigeren Isotope 208, 207 und 206 erfolgte mit dem Schwingkondensatorverstärker. Das Isotop 204 wurde wegen der geringen Häufigkeit mit dem Multiplier gemessen.

Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt. Der angegebene Fehler ist derselbe wie beim Hf. Die Korrektur auf accessorisches Blei wird dank des geringen Anteils von ca. 5% weitgehend von der Wahl des Korrekturbleis unabhängig. Die Isotopenzusammensetzung des zur Korrektur verwendeten Bleies entspricht dem Mittelwert der von GEISS²¹ gemessenen europäischen Bleierze.

Aus der gemessenen Isotopenzusammensetzung des Bleies ergibt sich direkt ein $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ -Alter von 820 ± 30 Ma. Dieses ist von quantitativen chemischen Analysen unabhängig und daher nur mit den Fehlern der massenspektrometrischen Messung behaftet.

¹⁸ K. E. ZIMEN u. J. HEDVALL, Ark. Kemi Mineral Geol. Scr. A **22**, Nr. 25 [1946].

¹⁹ R. D. EVANS, G. D. FINNEY, A. F. KIP u. R. A. MUGELE, Phys. Rev. **47**, 791 [1935].

²⁰ F. G. HOUTERMANS, Sitzungsber. Heidelberg, Akad. Wiss. Math.-nat. Kl. 1951, 2. Abh.

²¹ J. GEISS, Z. Naturforschg. **9a**, 218 [1954].

	$\frac{176}{177}$	177	$\frac{178}{177}$	$\frac{179}{177}$	$\frac{180}{177}$
Hafnium aus Tantalit (Standard)	0,28 $\pm 0,02$	1,00	1,45 $\pm 0,05$		
Hafnium aus Gadolinit	4,65 $\pm 0,2$	1,00	1,45 $\pm 0,05$	0,71 $\pm 0,03$	1,89 $\pm 0,05$
Hafnium nach WHITE et al.	0,281 $\pm 0,001$	1,00	1,460 $\pm 0,006$	0,7408 $\pm 0,0002$	1,898 $\pm 0,006$
Gadolinit-Hf	$\frac{^{176}\text{Hf}_{\text{rad}}}{\text{Hf}} = (45,0 \pm 1,0)\%$				

Tab. 3. Isotopenhäufigkeiten des Hafniums.

	204	206	207	208
Isotopenhäufigkeit des Gesamtbleies	0,107 $\pm 0,005$	100	8,15 $\pm 0,06$	38,61 $\pm 0,15$
Isotopenhäufigkeit des Korrekturbleies	5,465	100	85,2	209,5
Isotopenhäufigkeit des Zerfallsbleies		100 $\pm 0,1$	6,61 $\pm 0,1$	35,21 $\pm 0,25$

Tab. 4. Isotopenhäufigkeiten des Bleies.

Eine weitere unabhängige Altersbestimmung ergibt sich aus der Isotopenzusammensetzung des extrahierten Bleies, sowie seiner RaD-Aktivität. Das RaD-Alter²² ergibt sich zu 755 ± 65 Ma. Auch dieses Alter ist von quantitativen chemischen Analysen unabhängig.

Aus den am Gadolinit und seinem Zerfallsblei gemachten Messungen läßt sich ein weiteres Alter berechnen, nämlich das $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$ -Alter. Dieses ist, wie sich schon aus dem Vergleich des $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ - und U/Th-Verhältnisses erkennen läßt, höher als die beiden anderen. Es ist jedoch bekannt, daß sich das $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$ -Alter in mehreren Mineralien, an denen sichere Altersbestimmungen durchgeführt werden konnten, als unzuverlässig erwiesen hat.

Zur Berechnung der Zerfallskonstanten wird das Alter des Gadolinit als gewogenes Mittel des $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ - und RaD-Alters zu $p = 810 \pm 70$ Ma angenommen.

Außer der U/Pb-Methode wurde zur Altersbestimmung des Minerals auch noch die Re/Os-Methode angewandt. Infolge der extrem niedrigen Gehalte an Osmium und Rhenium ist dieses Ergebnis jedoch mit größeren Fehlern behaftet²².

e) Die Halbwertszeit des ^{176}Lu

Unter der heute berechtigten Annahme, daß der K-Einfang gegen den β -Zerfall beim ^{176}Lu selten ist,

²² W. HERR u. E. MERZ, Z. Naturforschg. 13a, 231 [1958].

läßt sich aus den Gehalten an Lutetium und radioaktivem Hafnium im Gadolinit und dem bekannten Mineralalter die β -Halbwertszeit des ^{176}Lu berechnen. Mit $\frac{^{176}\text{Hf}_{\text{rad}}}{\text{Hf}} = (44,9 \pm 0,16)\%$ als gewogenem Mittel beider Meßmethoden ergibt sich diese aus unseren Messungen zu $(2,17 \pm 0,35) \cdot 10^{10}$ a. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den von ARNOLD und auch von GLOVER et al. mitgeteilten Werten, die aus den Intensitäten der γ -Spektren berechnet wurden. Mit dem aus dem β -Spektrum von DIXON et al. bestimmten Wert von $(4,56 \pm 0,3) \cdot 10^{10}$ a steht unsere Messung nicht in Übereinstimmung.

Das Auffinden eines radiogenen Zerfallsproduktes des Lutetiums und die Kenntnis der β -Halbwertszeit geben prinzipiell die Möglichkeit, geologische Datierungen an Lu-haltigen Mineralien, vom Typ des untersuchten Gadolinit, durchzuführen.

Wir danken Herrn Dr. H. NEUMANN, Geologisk Museum Oslo, für seine freundliche Hilfe bei der Beschaffung geeigneter Mineralien, sowie für wertvolle Ratschläge. Dem Präsidenten der Max-Planck-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. O. HAHN, danken wir für finanzielle Unterstützung. Der Schweizerischen Kommission für Atomforschung verdanken wir finanzielle Hilfe für die in Bern durchgeföhrten Untersuchungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft sei für die Überlassung von Geräten gedankt.