

hältnisse werden also hier komplizierter. Dagegen werden die drei niedrigsten Ionisationspotentiale in der Weise angeregt, daß ein Elektron aus einem bestimmten Molekülzustand das Molekül verläßt, während die übrigen Molekülzustände dem Grundzustand ähnlich bleiben.

Die Diskussion der Ionenausbeutekurve des Stickstoffs zeigt, daß es mit Hilfe der massenspektrometrischen Analyse der Photoionisation möglich geworden ist, Anregungszustände von Molekülen zu messen. Weiterhin wird es unter den angegebenen

Voraussetzungen möglich sein, die für die Anregungen charakteristischen Übergangswahrscheinlichkeiten sowie die für die Instabilität hochangeregter Zustände verantwortliche quantenmechanische Störung zu bestimmen. Diese Größen werden einen weitgehenden Einblick in den Bau der Moleküle gestatten.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. GROTH für die ständige Förderung unserer Arbeit und dem Cambridge Research Directorate für die Bereitstellung von Mitteln für ihre Durchführung.

Massenspektrometrische Isotopenhäufigkeitsmessungen an Kalium aus Eisenmeteoriten und das Problem der Bestimmung der ^{41}K – ^{40}K -Strahlungsalter

Von H. VOSHAGE und H. HINTENBERGER

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 16 a, 1042–1053 [1961]; eingegangen am 10. Juli 1961)

In 11 iron meteorites the isotopic abundances of potassium have been measured. For some meteorites we obtained mass spectra of essentially cosmogenic potassium. For example, we obtained from Aroos ^{39}K 42.0%, ^{40}K 18.9%, ^{41}K 39.1%. In other meteorites (e. g. Lombard ^{39}K 88.0%, ^{40}K 2.1%, ^{41}K 9.9%) the primordial potassium predominates. From the isotopic abundances, the radiation ages of the iron meteorites were calculated from two different approaches: in the first case under the assumption that the potassium isotopes were produced in the same proportion in all meteorites; in the second case it was assumed that the energy spectrum of the radiation and hence the production ratios of the potassium isotopes differed from meteorite to meteorite. The He/Ne-ratios in the meteorites were taken to be characteristic of the nature of the energy spectrum. Since the relationship between the He/Ne-ratio and the production ratios for the potassium isotopes is not yet well known the calculated radiation ages are probably only approximately correct. They vary between $1400 \cdot 10^6$ years (Clark County) and $200 \cdot 10^6$ years (Lombard).

Bereits 1959 berichteten wir in zwei Mitteilungen^{1, 2} über massenspektrometrische Bestimmungen der relativen Isotopenhäufigkeiten von Kaliumproben, welche wir aus Eisenmeteoriten abgetrennt hatten. In diesen Proben waren die Häufigkeiten von ^{40}K um mehrere Größenordnungen, die von ^{41}K um etwa einen Faktor 2 höher als in Kaliumproben terrestrischen Ursprungs. Ein Überschuß an ^{40}K zeigte sich auch bei der Bestimmung des ^{40}K -Absolutgehaltes in Eisenmeteoriten^{3, 4}.

Diese Beobachtungen wurden durch die Tatsache erklärt, daß die untersuchten Meteorite mehrere hundert Millionen Jahre lang im interplanetarischen

Raum der kosmischen Strahlung ausgesetzt waren. Die hochenergetischen Teilchen der kosmischen Strahlung lösen beim Stoß mit Eisen- und Nickelkernen im Meteoriten Spallations- und Fragmentationsprozesse aus, bei deren Ablauf unter anderen „kosmogenen“ Reaktionsprodukten auch die drei auf der Erde vorkommenden Kaliumisotope ^{39}K , ^{40}K und ^{41}K gebildet werden. Die Bildungswahrscheinlichkeiten für die Isotope 39, 40 und 41 verhalten sich etwa wie 0,7 : 0,6 : 1. Die von uns gefundenen Massenspektren erklären sich als Spektren von Mischungen aus kosmogenem Kalium und aus normalem Kalium mit einer dem terrestrischen Kalium gleichen oder sehr ähnlichen Isotopenhäufigkeitsverteilung.

Wir haben uns in der Zwischenzeit mit der Frage auseinandergesetzt, ob der vor zwei Jahren in den Spektren beobachtete Anteil an normalem Kalium

¹ H. VOSHAGE u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. 14 a, 194 [1959].

² H. VOSHAGE u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. 14 a, 828 [1959].

³ M. HONDA, Geochim. Cosmochim. Acta 17, 148 [1959].

⁴ H. STAUFFER u. M. HONDA, preprint, May 1961.



in erster Linie durch einen Gehalt des Meteoriten an akzessorischem Kalium oder durch eine Verunreinigung der Probe mit terrestrischem Kalium bedingt sei. Da die Konzentrationen von kosmogenem Kalium in Eisenmeteoriten bei 10^{-10} bis zu wenigen 10^{-9} und die aufgearbeiteten Meteoritenmengen in der Größenordnung von nur 3 bis 6 g liegen, bedeutet schon die kleinste bei der Abtrennung und massenspektrometrischen Untersuchung eingeschleppte Verunreinigung eine starke Beeinflussung des Massenspektrums von meteoritischem Kalium. Indem wir in Leerversuchen die Prozedur der Kaliumabtrennung und Isotopenhäufigkeitsbestimmung ohne Material durchgeführt haben, haben wir festgestellt, daß in einigen Arbeitsgängen in der Tat beträchtliche Kaliummengen als Verunreinigung eingeschleppt wurden. Daher war der vor zwei Jahren in unseren Spektren gefundene Anteil an normalem Kalium nur teilweise durch akzessorisches Meteoritenkalium bedingt.

Etwa gleichzeitig hat WÄNKE⁵ durch Bestimmung von ^{41}K in Eisenmeteoriten mittels Neutronenaktivierungsanalyse gefunden, daß der Kaliumgehalt des Meteoriten Clark County nahezu vollständig durch die kosmische Strahlung gebildet sein muß. Da wir vor zwei Jahren bei der Untersuchung von Kalium aus Clark County sehr viel normales Kalium gefunden hatten, muß unsere Probe damals mit terrestrischem Kalium verunreinigt gewesen sein.

Die Lösung des Problems, die kleinen Kaliummengen nahezu verunreinigungsfrei aus dem Meteoritenmaterial abzutrennen, sowie eine relativ kleine Konzentration an akzessorischem Kalium in der untersuchten Meteoritenprobe sind wesentliche Voraussetzungen dafür, daß durch massenspektrometrische Isotopenhäufigkeitsbestimmungen an meteoritischem Kalium genaue Aussagen über die Strahlungsalter der Eisenmeteorite gewonnen werden können.

I. Die ^{41}K — ^{40}K -Methode der Bestimmung von Strahlungsaltern

Unter dem Strahlungsalter eines Meteoriten versteht man die Zeit, während welcher der Meteorit im interplanetaren Raum der kosmischen Strahlung ausgesetzt ist. Der Beginn dieser Zeitspanne ist nach der heute anerkannten Vorstellung durch den Zeitpunkt gegeben, in welchem der Meteorit

aus einem größeren interplanetaren Objekt ausbricht. Dieser größere Körper hat das Fragment vorher vor der Einwirkung der kosmischen Strahlung abgeschirmt. Das Ende der Zeitspanne ist durch den Fall des Meteoriten auf die Erde gegeben, wenn die irdische Atmosphäre den Meteoriten vor der Einwirkung der Strahlung schützt.

Wenn die kosmische Strahlung während der außerirdischen Lebensdauer des Meteoriten mit gleichbleibender Intensität und Energieverteilung auf einen bestimmten Bereich des Meteoriten einwirkt — d. h. wenn sich weder die Intensität der kosmischen Strahlung noch die Form und Größe des Meteoriten wesentlich ändert —, dann wachsen die Konzentrationen von kosmogenem ^{39}K und ^{41}K zeitlinear an. Die Konzentration von kosmogenem ^{40}K wächst dagegen wegen der Radioaktivität dieses Isotops ($T_{1/2} = 1,27 \cdot 10^9$ a) verzögert an. Die Verhältnisse $^{39}\text{K}/^{40}\text{K}$ und $^{41}\text{K}/^{40}\text{K}$, die man heute in kosmogenem Kalium aus Meteoriten feststellen kann, sind daher ein Maß für das Strahlungsalter.

Wie wir früher² gezeigt haben, lassen sich aus den Massenspektren von meteoritischem Kalium auch dann Aussagen über die Strahlungsalter gewinnen, wenn außer dem kosmogenen Kalium ein Anteil von normalem Kalium — sei es von akzessorischem Meteoriten-Kalium, terrestrischem Verunreinigungs-Kalium oder einer Mischung aus beiden — in der untersuchten Probe vorhanden ist. Es gilt der Zusammenhang

$$F(T) = \frac{\lambda T}{1 - e^{-\lambda T}} = \left(\frac{^{41}\text{K}}{^{40}\text{K}} - a \frac{^{39}\text{K}}{^{40}\text{K}} \right) / \left(\frac{P_{41}}{P_{40}} - a \frac{P_{39}}{P_{40}} \right), \quad (1)$$

wo T das Strahlungsalter (bei zeitlich konstanter Bestrahlung), λ die Zerfallskonstante von ^{40}K , P die Produktionsraten und a das Isotopenhäufigkeitsverhältnis $^{41}\text{K}_n/^{39}\text{K}_n$ von normalem Kalium ist.

Es wird dabei angenommen, daß die relativen Isotopenhäufigkeiten und damit die Größen a für akzessorisches Meteoritenkalium und für terrestrisches Kalium, welches bei der Abtrennung und Handhabung der Probe als Verunreinigung hinzukommt, dieselben sind. Der Ausdruck

$$M = \frac{^{41}\text{K}}{^{40}\text{K}} - a \frac{^{39}\text{K}}{^{40}\text{K}} \quad (2)$$

ist eine für den Meteoriten charakteristische Größe, ganz gleich wie groß die Anteile von akzessorischem und terrestrischem Kalium in der Probe und damit die Verhältnisse $^{41}\text{K}/^{40}\text{K}$ sowie $^{39}\text{K}/^{40}\text{K}$ selbst sind. Es darf jedoch keine Isotopenfraktionierung bei der

⁵ H. WÄNKE, Z. Naturforschg. 16 a, 127 [1961].

Abtrennung und massenspektrometrischen Untersuchung auftreten.

Wenn man annehmen könnte, daß der Ausdruck

$$N = \frac{P_{41}}{P_{40}} - a \frac{P_{39}}{P_{40}} \quad (3)$$

im Nenner auf der rechten Seite der Gl. (1) eine für alle Eisenmeteorite gleiche Zahl ist, dann würden die aus den Massenspektren ableitbaren Zahlen M eine relative Skala für die Strahlungsalter der Meteorite darstellen. Je größer der „ M -Wert“ des Meteoriten ist, desto größer wäre sein Strahlungsalter (Abb. 1). Mit dieser vereinfachenden Annahme haben wir früher^{2, 6} Aussagen über die Strahlungsalter der Eisenmeteorite Carbo und Treysa gemacht, welche wir heute jedoch nicht mehr als ganz zutreffend anerkennen können.

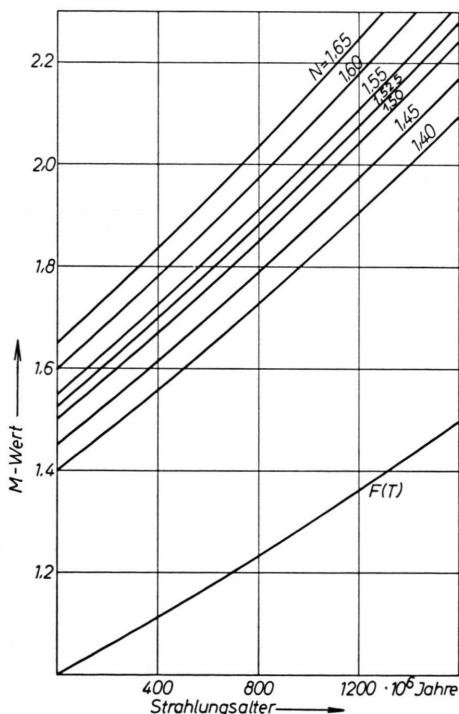


Abb. 1. Zusammenhang zwischen M -Wert, N -Wert und Strahlungsalter.

Wir müssen heute annehmen, daß die Produktionsverhältnisse für die Kaliumisotope in verschiedenen Meteoriten durchaus unterschiedlich gewesen sind und überdies in jedem größeren Meteoriten noch einen Tiefeneffekt zeigen. Diese Tatsache ist dadurch bedingt, daß sich das Energiespektrum der

Strahlung beim Durchgang durch den Eisenmeteoriten ändert: die kosmische Primärstrahlung wird geschwächt, der Anteil der durch Kernreaktionen im Meteoriten erzeugten niederenergetischen Sekundärstrahlung nimmt mit der Tiefe prozentual zu.

Bevor daher auf Grund einer experimentellen Bestimmung des M -Wertes einer Meteoritenprobe das Strahlungsalter des Meteoriten angegeben werden kann, muß auch der N -Wert bekannt sein, der speziell für diese Probe gültig ist. In Abschnitt IV wird gezeigt, daß man durch Bestimmung von kosmogenem Helium und Neon in den Meteoriten eine Aussage über den jeweils in Gl. (1) einzusetzenden N -Wert gewinnen kann. Die Beziehung zwischen den Edelgas-Konzentrationen und dem N -Wert ist jedoch bislang noch nicht gut bekannt, so daß die Strahlungsalter zunächst nur näherungsweise berechnet werden können.

II. Experimenteller Teil

Obgleich es im Prinzip für die Bestimmung der M -Werte gleichgültig ist, ob und wieviel normales Kalium einen Beitrag zum Massenspektrum liefert, läßt sich der M -Wert als Differenz zweier Verhältnisse in der Praxis doch wesentlich genauer bestimmen, wenn der Gehalt an normalem Kalium gering ist. Es kommt hinzu, daß sich die durch Isotopenfraktionierung bei der Kalium-Abtrennung und der Probenverdampfung im Massenspektrometer bedingten systematischen Meßfehler sehr stark auf den M -Wert auswirken, wenn der Anteil an normalem Kalium im Massenspektrum groß ist. In der Reduzierung der Probenverunreinigung mit terrestriischem Kalium haben wir daher in letzter Zeit die wichtigste experimentelle Aufgabe gesehen.

Die Technik bei der Abtrennung und massenspektrometrischen Isotopenhäufigkeitsbestimmung des Kaliums ist in den Grundzügen die gleiche geblieben wie bei unseren früheren Messungen: Die Meteoritenprobe wird in einer Vakuumapparatur² geschmolzen, wobei das Kalium fraktioniert verdampft. Im Gegensatz zu anderen flüchtigen Bestandteilen der Meteoritenschmelze entweicht das Kalium zu einem großen Teil in Form von positiven Ionen. Diese Ionen werden durch ein starkes elektrisches Ziehfeld auf einen Platindraht gelenkt, so daß sich das Kalium auf der Drahtoberfläche ansammelt. Anders als bei unseren früheren Untersuchungen wird dieser mit Kalium beladene Draht jetzt

⁶ H. VOSHAGE U. H. HINTENBERGER, Nature, Lond. 185, 88 [1960].

direkt als Heizfaden einer thermischen Einfaden-Oberflächen-Ionenquelle benutzt. Dazu wird der ganze Kollektoreinsatz, der sich bei der Kaliumabtrennung oberhalb des Blendenflansches der Abtrennungsapparatur befindet (vgl. Abb. 1 der Arbeit²), als Ionenquelle in ein Massenspektrometer eingebaut.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, haben wir bei Leerversuchen gefunden, daß bei einigen Schritten der früher durchgeführten Prozedur größere Mengen von terrestrischem Kalium eingeschleppt wurden. Das gilt besonders für das „Sauberheizen“ des Kollektordrahtes in der Abtrennapparatur. Dieses Sauberheizen wird daher jetzt im Massenspektrometer unter ständiger Kontrolle der emittierten Ionenströme vorgenommen.

Der 0,4 mm starke Platindraht befindet sich dabei ebenso wie bei der Isotopenhäufigkeitsanalyse der abgetrennten Kaliumprobe in einem Abstand von etwa 7 mm von einem wassergekühlten, 1 mm weiten Eingangsspalten entfernt. Es werden überhaupt keine zusätzlichen Elektroden für die Feldhomogenisierung oder für die Fokussierung des emittierten Ionenbündels benutzt, damit der Draht beim Sauberheizen nicht etwa gleichzeitig infolge einer Miterwärmung anderer Ionenquellenbauelemente mit terrestrischem Kalium bedampft wird, wie es beim Sauberheizen in der Verdampfungsapparatur überraschenderweise der Fall gewesen war. Nach einer Ausheizzeit von ca. 50 Stunden bei einem Heizstrom von 6 A liegen die K⁺- und die Ca⁺-Ionenströme, die mit einem Sekundärelektronenvervielfacher gemessen werden, unter 10⁻¹⁷ A. Dann kann das Sauberheizen beendet werden. Die Verwendung von Draht aus spektralreinem Platin bringt keinen Vorteil, weil auch dieses Material beträchtliche Alkali- und Calcium-Ionenströme emittiert.

Inzwischen hat in der Verdampfungsapparatur auch das Ausheizen eines neuen Kohletiegels und das Vorheizen der Meteoritenprobe in der gleichen Weise wie früher stattgefunden. Während die Meteoritenprobe beim Vorheizen ca. 80 min lang dicht unterhalb ihrer Schmelztemperatur erhitzt wird, wird nicht nur die terrestrische Kaliumverunreinigung der Oberfläche verflüchtigt, sondern es sublimiert auch die an akzessorischem Kalium relativ reiche Troilitphase aus der Probe heraus, soweit bei der mechanischen Vorbearbeitung der Probe ein Troilitknollen oder Troilitgang ange schnitten worden ist, jedoch nicht ausgesondert wurde.

Nach Beendigung des Vorheizens der Meteoritenprobe wird die Kollektoranordnung mit dem sauber geheizten Platindraht aus dem Massenspektrometer in die Abtrennapparatur überführt. Während der Meteorit niedergeschmolzen und anschließend zwei Stunden lang auf einer etwa um 100° höheren Temperatur gehalten wird, liegt am Kollektordraht eine Spannung von -4000 V an, mit der das Kalium gesammelt wird. Anschließend wird die Kollektoranordnung mit dem gesammelten Kalium wieder in das Massenspektrometer überführt.

Die Emission von Kaliumionen setzt im Massenspektrometer schon bei einem Heizstrom von 2 A ein. Der Heizstrom wird einem kommerziellen, unter Verwendung von Transistoren stabilisierten Gerät für die Versorgung mit Gleichströmen bis zu 10 A bei 0 bis 30 V entnommen. Da die Spannung dieses Gerätes nur stufenweise eingestellt werden kann, wurde hinter das Gerät die in Abb. 2 dargestellte Anordnung geschaltet; durch Bedienung des 10-gängigen Wendelpotentiometers können alle Ströme zwischen 0 und 10 A kontinuierlich und fein eingestellt werden.

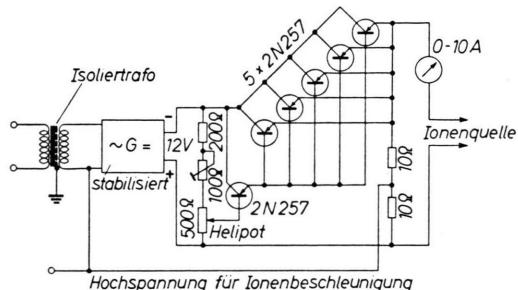


Abb. 2. Heizstrom-Stabilisierung und -Einstellung für Einfaden-Ionenquelle unter Verwendung eines kommerziellen stabilisierten Transistor-Gleichstromgerätes G (Solartron-Typ AS 758, 0–30 V in Stufen von 0,1 einstellbar, 0–10 A). Mit der einfachen Schaltung zwischen dem Ausgang von G und dem Heizfaden kann der Ionenstrom stufenlos kontinuierlich geregelt werden, während die Spannung von G fest eingestellt bleibt. Helipot-Wendelpotentiometer mit 10 Umdrehungen.

Während die Ionenströme über längere Zeiten beobachtet wesentlich konstanter waren als bei unseren früheren Versuchen (vgl. Abb. 3 und 4 der Arbeit²), zeigen sie in der jetzt verwendeten Anordnung kurzfristige Schwankungen, die auch unter den günstigsten Bedingungen einige Prozente ausmachten. Diese Schwankungen sind weniger dem Rauschen des Sekundärelektronenvervielfachers als vielmehr statistischen Schwankungen in der Verdampfungsgeschwindigkeit des Kaliums zuzuschreiben und bei der Untersuchung extrem kleiner Festkörperproben mit Einfaden-Ionenquellen wahrscheinlich nicht zu vermeiden. Bei dem früher verwendeten Ionenquellentyp mitteln sich solche Schwankungen als Folge der vielen Wandstöße zwischen dem Verdampfungsprozeß und der Bildung des Ionenbündels nahezu vollkommen aus.

Ebenso wie früher ist das Verhältnis aus kosmogenem und normalem Kalium in den Massenspektren während eines jeden Versuches ständig mehr oder weniger schnellen Änderungen unterworfen. Wegen dieser zeitlichen Veränderungen der Spektren führen wir mit jeweils einer Probe außergewöhnlich viele Isotopenhäufigkeitsbestimmungen nach Möglichkeit über eine Versuchszeit von zwei bis vier zehn-Stunden-Tagen durch. Wir hoffen, daß sich bei diesem Vorgehen etwaige durch Isotopenfraktionierungsvorgänge bedingte systematische Fehler bei der Bestimmung der M-Werte zeigen.

III. Massenspektrometrische Ergebnisse

1. Massenspektren

Die Abb. 3 zeigt als Beispiel eine massenspektrometrische Registrierkurve von Kalium aus dem Meteoriten Aroos. Offensichtlich liegt hier das kosmogene Kalium nahezu rein vor. Auch in den Spektren von Kalium aus den Meteoriten Clark County, Williamstown und Treysa überwiegt der kosmogene Anteil, während in den Meteoriten Carbo, Tamarugal, Charlotte, Bristol und Lombard mehr akzessorisches Kalium gefunden wird. In allen gemessenen Spektren ist jedoch der kosmogene Anteil so beträchtlich, daß das ^{40}K (wegen der geringen Häufigkeit dieses Isotops in normalem Kalium) als reines Reaktionsprodukt der kosmischen Strahlung angesehen werden kann.

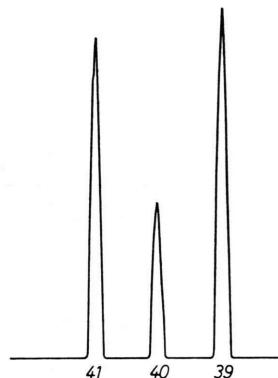


Abb. 3. Massenspektrum von Kalium aus dem Meteoriten Aroos.

In Tab. 1 sind die massenspektrometrischen Meßergebnisse in relativ ausführlicher Weise angegeben, so daß eine Diskussion der systematischen Meßfehler erfolgen kann, welche sich auf die zu berechnenden Strahlungsalter auswirken.

Die in den Spalten 4, 5 und 6 angegebenen relativen Isotopenhäufigkeiten stellen die unkorrigierten Ergebnisse von Einzelmessungen dar, welche für jede Probe entsprechend der zeitlichen Entwicklung der Massenspektren untereinander eingetragen sind: in der ersten Zeile ist also das Ergebnis der ersten Messung des ersten Tages, in der zweiten Zeile das Ergebnis der letzten Messung des ersten Tages usw. eingetragen. Wenn für eine Probe ein Maximalwert für die Häufigkeiten von ^{40}K und ^{41}K während eines Tages erhalten wurde, ist auch dieses Ergebnis angegeben (z. B. Probe Aroos 1, 2. Tag). Die angegebenen Werte charakterisieren also nicht nur die

zeitliche Entwicklung der Spektren (vgl. auch die Abb. 3 und 4 der Arbeit²), sondern auch die Grenzen der Häufigkeitswerte, die mit jeder Probe erhalten wurden. In der Spalte 3 ist die Anzahl der während des jeweils angegebenen Zeitabschnittes durchgeführten Häufigkeitsbestimmungen eingetragen.

2. M-Werte

In der 8. Spalte der Tab. 1 sind die Mittelwerte von

$$M_0 = \frac{i_{41}}{i_{40}} - a \frac{i_{39}}{i_{40}} \quad (4)$$

für das jeweils in der Spalte 2 angegebene Zeitintervall eingetragen. Dabei wurde $a = 0,07424$ benutzt⁷. Bei der Berechnung der M_0 -Werte wurden keine Korrekturen für Massendiskriminierung an den Häufigkeitswerten angebracht. Es ist jedoch bekannt⁸, daß die Massendiskriminierung bei Isotopenhäufigkeitsbestimmungen an Kalium relativ groß ist. Daher muß geprüft werden, ob und in welchem Maße die nach Gl. (4) berechneten M_0 -Werte systematisch von den nach Gl. (2) definierten M -Werten abweichen.

Zur Abschätzung des systematischen Fehlers, der durch Isotopie-Effekte bei der Kalium-Abtrennung und bei der Verdampfung in der Ionenquelle u. a. bedingt ist, werden – möglicherweise etwas zu summarisch – zeitabhängige Diskriminierungskoeffizienten $f(t)$ eingeführt:

$$\frac{i_{39}}{i_{40}} = f(t) \frac{^{39}\text{K}}{^{40}\text{K}} \quad \text{und} \quad \frac{i_{41}}{i_{40}} = \frac{1}{f(t)} \frac{^{41}\text{K}}{^{40}\text{K}}. \quad (5)$$

Die Verhältnisse $^{39}\text{K}/^{40}\text{K}$ und $^{41}\text{K}/^{40}\text{K}$ entsprechen dabei den Isotopenverhältnissen für eine Kaliumprobe, welche man durch irgendeine Mischung von meteoritischem Kalium, das ohne Isotopenfraktionierung abgetrennt wurde, mit terrestrischem Kalium erhalten würde. Mit i werden die Ionenströme bezeichnet. Die infolge der Zeitabhängigkeit des Fraktionierungskoeffizienten auftretenden Veränderungen der Ionenstrom-Verhältnisse haben jedoch nichts mit den wesentlich stärkeren Veränderungen zu tun, die sich infolge der schlechten Durchmischung von kosmogenem, akzessorischem und terrestrischem Kalium auf dem Ionenquellendraht ergeben.

Die Werte von $f(t)$ liegen natürlich nahe bei eins, so daß man die Massendiskriminierung noch bequem

⁷ A. O. NIER, Phys. Rev. 77, 789 [1950].

⁸ Vgl. die zusammenfassende Darstellung bei C. REUTERSWÄRD, Ark. Fys. 11, 1 [1956].

mer durch die prozentuale Abweichung vom Wert 1 kennzeichnet:

$$\Delta f(\%) = 100(f - 1). \quad (6)$$

Mit den Gln. (2) und (4) erhalten wir den Zusammenhang:

$$\begin{aligned} M &= M_0 + \left(\frac{dM}{df} \right)_{f=1} \Delta f \\ &= M_0 + \frac{1}{100} \left[\frac{i_{41}}{i_{40}} + a \frac{i_{39}}{i_{40}} \right] \Delta f(\%). \end{aligned} \quad (7)$$

In der Spalte 7 der Tab. 1 sind die Meßwerte für

$$\frac{1}{100} \left[\frac{i_{41}}{i_{40}} + a \frac{i_{39}}{i_{40}} \right]$$

eingetragen. Wenn $\Delta f(\%) = 1$ wäre ($f = 1,01$), müßten genau diese Werte als Korrekturen zu den berechneten M_0 -Werten addiert werden. Die Korrekturen wären besonders in den Fällen sehr beträchtlich, in denen ein hoher Anteil von normalem Kalium im Spektrum vorliegt.

Bei der Sichtung des vollständigen Materials an Meßergebnissen fällt folgendes auf (natürgemäß gibt die Tab. 1 hierüber nur unvollständig Aufschluß):

a) Die erhaltenen M_0 -Werte zeigen im allgemeinen mit wachsender Zahl durchgeführter Häufigkeitsbestimmungen, d. h. mit dem Verbrauch des Kaliumvorrates auf dem Ionenquellen-Draht ein anfänglich starkes Anwachsen (vgl. M_0 -Werte in Spalte 8 für Aroos 1, Williamstown 1, Treysa 2, Treysa 4 und Lombard 2). Wenn der Anteil an normalem Kalium, also die Zahl

$$\frac{1}{100} \left[\frac{i_{41}}{i_{40}} + a \frac{i_{39}}{i_{40}} \right]$$

besonders groß ist (Lombard 2), macht sich dieser Gang besonders stark bemerkbar.

Diese Beobachtungen lassen sich durch die Annahme erklären [vgl. Gl. (7)], daß $f(t)$ eine von einem Wert größer als 1 aus fallende Funktion ist. Die leichten Isotope werden am Anfang des Versuches also bevorzugt emittiert, so daß eine schwache Anreicherung der schweren Isotope auf dem Ionenquellendraht stattfindet. Durch einen Vergleich der Differenzen verschiedener M_0 -Werte für jeweils eine Probe mit den in Spalte 7 eingetragenen Größen findet man, daß sich f in Verlauf eines Versuches um maximal 1% ändern kann (Williamstown 1). Meistens scheinen die Veränderungen jedoch wesentlich kleiner zu sein.

b) Im Verlauf von drei Versuchen (Tamarugal 3, Treysa 2 und Charlotte 1) wurde deutlich, daß die

M_0 -Werte sich auch systematisch mit dem Anteil von normalem Kalium in den Spektren verändern. Nach Gl. (7), in der M als Konstante betrachtet werden muß, ist diese Beobachtung auch zu erwarten, wenn die während des Versuches beobachteten Werte für

$$\frac{1}{100} \left[\frac{i_{41}}{i_{40}} + a \frac{i_{39}}{i_{40}} \right]$$

stark variieren. Da mit der Probe Tamarugal 3 am zweiten Tag sowohl die höchsten Häufigkeiten von ^{40}K und ^{41}K als auch die höchsten M_0 -Werte erhalten wurden, muß angenommen werden, daß f während des ganzen Versuches größer als 1 war. Aus einem Vergleich der in Spalte 7 und 8 vorkommenden Differenzen kann man schließen, daß im zeitlichen Mittel $f \approx 1,01$, also $\Delta f(\%) \approx 1$ war. Nach Gl. (7) ist also $M \approx 1,733 + 0,039 = 1,772$.

Bei den Versuchen Treysa 2 und Charlotte ist dieser Zusammenhang ebenfalls deutlich. Eine genauere Diskussion ergibt, daß f im Mittel ebenfalls größer als 1 ist und in derselben Größenordnung liegt.

c) Schließlich läßt sich ein Anhaltspunkt über die Größe des mittleren Fraktionierungskoeffizienten f auch durch Vergleich der Meßergebnisse für verschiedene Proben ein und desselben Meteoriten gewinnen. Die Gesamtmittel der M_0 -Werte, die bei den Versuchen Treysa 2 und Treysa 4 gewonnen wurden, unterscheiden sich um 0,006. Die Unterschiede in dem im Mittel erhaltenen Wert für

$$\frac{1}{100} \left[\frac{i_{41}}{i_{40}} + a \frac{i_{39}}{i_{40}} \right]$$

betrugen ebenfalls etwa 0,006. Mit Gl. (7) folgt daraus $\Delta f(\%) \approx 1$. Die bei unserem früher durchgeführten Versuch mit Treysa (Treysa 1, vgl. Anmerkung²) erhaltenen M_0 -Werte lagen mit 1,65 bis 1,72 im Mittel unter den in der vorliegenden Arbeit errechneten Werten: auch die ^{40}K - und ^{41}K -Häufigkeiten lagen jedoch darunter, so daß unsere Abschätzung auch durch diesen Versuch bestätigt wird.

Bei einem Vergleich der Messungen an Carbo 1 (vgl. Anm.²) und Carbo 5 muß berücksichtigt werden, daß der Versuch Carbo 5 nach dem ersten Tag abgebrochen wurde, obgleich aus experimentellen Gründen dazu keine Veranlassung bestanden hat. Wegen der Zeitabhängigkeit von f ist der mit Carbo 5 gewonnene Wert für M_0 daher sicherlich wesentlich zu niedrig. Da außerdem die Messung mit Carbo 1 bei höheren ^{40}K - und ^{41}K -Häufigkeiten erfolgte, sind wir geneigt, das alte Ergebnis ($M = 1,90$ bis 2,05) für zuverlässig zu halten. Wir haben daher in Tab. 1

Meteorit Typ Einwaage		Anzahl der Messungen	Rel. Häufigkeit (%) (unkorrigiert)			$\frac{i_{41}}{i_{40}} + a \frac{i_{39}}{i_{40}}$ 100	M_0 -Wert	M -Wert
			³⁹ K	⁴⁰ K	⁴¹ K			
Clark County 2 Mittl. Oktaedrit 4,76 g	1. Tag	24	53,62 51,27	13,62 14,36	32,76 34,36	0,027 0,027	2,118	$2,144 \pm 0,027$
	2. Tag	23	51,51 54,03	14,32 13,44	34,17 32,53	0,027 0,027		
	Mittel	47				0,027	2,117	
Carbo 5 Mittl. Oktaedrit 3,82 g	1. Tag	20	85,6 87,4	2,8 2,1	11,6 10,5	0,063 0,081	1,865	$1,97 \pm 0,07$
	Mittel	20				0,07		
Arispe Gröbster Oktae. 4,00 g	1. Tag	27	81,61 80,53	4,28 4,62	14,12 14,85	0,047 0,045	1,902	$1,95 \pm 0,045$
	2. Tag	15	80,30 80,67	4,72 4,60	14,98 14,73	0,045 0,045		
	Mittel	42				0,045	1,905	
Aroos 1 Grober Oktaedrit 3,41 g	1. Tag	30	52,32 44,51	15,08 18,01	32,60 37,48	0,024 0,023	1,901	$1,928 \pm 0,023$
	2. Tag	22	44,29 42,02 42,40	18,02 18,90 18,69	37,68 39,08 38,91	0,023 0,022 0,023		
	3. Tag	21	42,16 43,99	18,78 18,14	39,06 37,88	0,023 0,023	1,907	
	Mittel	73				0,023	1,908	
							1,905	
Thunda Mittl. Oktaedrit 5,3 g	1. Tag	37	67,19 64,57	9,99 10,98	22,82 24,45	0,028 0,027	1,798	$1,823 \pm 0,027$
	2. Tag	12	64,42 65,32	11,05 10,72	24,54 23,96	0,027 0,027		
	Mittel	49				0,027	1,796	
Williamstown 1 Mittl. Oktaedrit 3,55 g	1. Tag vormitt.	16	54,87 58,09	14,79 13,60	30,35 28,31	0,023 0,024	1,762	$1,803 \pm 0,023$
	1. Tag nachm.	18	57,76 49,95	13,75 16,61	28,49 33,44	0,024 0,022		
	2. Tag	21	49,65 51,24	16,78 16,10	33,56 32,66	0,022 0,023	1,779	
	3. Tag	22	51,62 53,21	16,04 15,31	32,34 31,48	0,023 0,023	1,787	
	4. Tag	5	53,49	15,28	31,23	0,023	1,787	
	Mittel	82				0,023	1,788	
							1,780	
Tamarugal 3 Mittl. Oktaedrit 4,76 g	1. Tag	29	80,81 78,74	4,88 5,64	14,41 15,63	0,042 0,037	1,730	$1,772 \pm 0,04$
	2. Tag	27	79,79 77,11	5,22 6,33	14,99 16,57	0,039 0,035		
	3. Tag	20	77,58 81,47	6,10 4,59	16,32 13,93	0,036 0,044	1,732	
	Mittel	76				0,039	1,733	
Treysa 2 Mittl. Oktaedrit 4,40 g	1. Tag	34	74,57 59,49	7,45 13,32	17,98 27,19	0,032 0,024	1,693	$1,743 \pm 0,026$
	2. Tag	41	59,81 68,98	13,08 9,45	27,12 21,58	0,024 0,028		
	Mittel	75				0,026	1,717	

Fortsetzung der Tabelle nächste Seite

Meteorit Typ Einwaage		Anzahl der Messungen	Rel. Häufigkeit (%) (unkorrigiert)			$\frac{i_{41}}{i_{40}} + a \frac{i_{39}}{i_{40}}$ 100	M_0 -Wert	M -Wert
			^{39}K	^{40}K	^{41}K			
Treysa 4 Mittl. Oktaedrit 3,38 g	1. Tag	30	74,69 71,67	7,27 8,49	18,04 19,85	0,032 0,030	1,709	.
	2. Tag	29	71,50 76,05	8,57 6,74	19,94 17,21	0,029 0,034	1,710	.
	3. Tag	16	76,19 73,93	6,73 7,58	17,08 18,49	0,034 0,032	1,717	.
	Mittel	75				0,032	1,711	$1,743 \pm 0,032$
Lombard 1 Hexaedrit 4,62 g	1. Tag	27	89,39 88,04	1,55 2,07	9,06 9,90	0,10 0,08	1,59	.
	2. Tag	21	88,00 89,3	2,07 1,6	9,93 9,1	0,08 0,10	1,65	.
	Mittel	48				0,09	1,615	$1,705 \pm 0,09$
Bristol Feiner Oktaedrit 4,45 g	1. Tag vormitt.	25	69,22 69,18	9,67 9,70	21,12 21,12	0,027	1,654	.
	1. Tag nachm	21	69,24 69,81	9,64 9,43	21,13 20,77	0,027	1,653	.
	2. Tag	10	69,91	9,37	20,73	0,028	1,650	.
	Mittel	56				0,027	1,653	$1,680 \pm 0,027$
	1. Tag vormitt.	13	78,02 87,4	6,24 2,4	15,74 10,2	0,035 0,070	1,561	.
Charlotte Feiner Oktaedrit 2,40 g	1. Tag nachm.	15	84,37 83,06	3,69 4,19	11,94 12,75	0,049 0,042	1,542	.
	Mittel	28				0,046	1,551	$1,597 \pm 0,046$

Tab. 1. Massenspektrometrische Meßergebnisse.

Carbo zwischen Clark County und Aroos eingesetzt, um schon durch die Anordnung in der Tabelle die richtige Reihenfolge der verschiedenen Meteorite in der M -Wert-Skala zu kennzeichnen.

Bei der Berechnung der in Spalte 9 der Tab. 1 angegebenen Ergebnisse und Fehler wurde folglich für alle Proben, außer für Carbo 5, ein $\Delta f(\%)$ -Wert von 1, für Carbo dagegen ein $\Delta f(\%)$ -Wert von 1,5 zugrunde gelegt. Wir erhalten damit nach Gl. (7)

$$M = \overline{M}_0 + \frac{1}{100} \left[\frac{i_{41}}{i_{40}} + a \frac{i_{39}}{i_{40}} \right] \text{Mittel}$$

bzw. für Carbo 5

$$M = \overline{M}_0 + \frac{1,5}{100} \left[\frac{i_{41}}{i_{40}} + a \frac{i_{39}}{i_{40}} \right] \text{Mittel}.$$

Da diese Korrektur auf einer ziemlich rohen Abschätzung des Mittelwertes $\Delta f(\%)$ beruht, wird als Fehler der in Spalte 9 angegebenen korrigierten M -Werte eine Unsicherheit in der Kenntnis des mittleren $\Delta f(\%)$ -Wertes berücksichtigt. Damit wird auch der Möglichkeit Rechnung getragen, daß die Massendiskriminierung nicht reproduzierbar ist. Mit

$\overline{f(t)} = 1,01 \pm 0,01$, also $\overline{\Delta f(\%)} = 1,0 \pm 1,0$, erhalten wir als Fehler der Ergebnisse für die M -Werte etwa

$$m = \pm \frac{1}{100} \left[\frac{i_{41}}{i_{40}} + a \frac{i_{39}}{i_{40}} \right] \text{Mittel}.$$

3. Einige weitere Ergebnisse

Auf einige weitere Ergebnisse unserer Untersuchungen sei noch kurz hingewiesen:

a) Aus den mit Kalium aus dem Meteoriten Aroos gemessenen Isotopenhäufigkeiten (^{39}K : 42,0%; ^{40}K : 18,9%; ^{41}K : 39,1%) folgt $P_{39}/P_{41} < 1,08$. Aus diesem Spektrum und der von STAUFFER und HONDA⁴ vermutlich in einer benachbarten Probe gemessenen Konzentration von kosmogenem ^{40}K ergeben sich folgende Gehalte an kosmogenem Kalium:

kosmogenes $^{39}\text{K} < (1,12 \pm 0,07) \cdot 10^{-9}$,

kosmogenes $^{40}\text{K} = (0,51 \pm 0,03) \cdot 10^{-9}$,

kosmogenes $^{41}\text{K} = (1,05 \pm 0,07) \cdot 10^{-9}$.

b) Im Massenspektrum von Kalium aus dem Eisenmeteoriten Aroos wurde nochmals nach einem Kalium-Peak bei der Masse 38 gesucht (vgl. Anm. 1).

Meteorit	Typ	Gew. (kg)	<i>M</i> -Wert	Alter mit <i>N</i> = 1,525 (10^6 a)	He in 10^{-6} cm 3 /g	Ne in 10^{-8} cm 3 /g	He/Ne	<i>N</i> -Wert	Alter mit <i>N</i> = $f(\text{He}/\text{Ne})$ (10^6 a)
Clark County	Mittlerer Oktaedrit	11,3	$2,144 \pm 0,027$	1325 ± 50	49,0 ^a	39,0 ^a	126	1,499	1400
Carbo	Mittlerer Oktaedrit	454	$1,97 \pm 0,07$	980 ± 140	20,4 ^a	12,2 ^a	167	1,558	895
Arispe	Größter Oktaedrit	185	$1,95 \pm 0,045$	940 ± 90	9,47 ^a	5,96 ^a	159	1,546	885
Aroos	Großer Oktaedrit	150	$1,928 \pm 0,023$	895 ± 45	30,0 ^a	22,6 ^a	133	1,508	940
Thunda	Mittlerer Oktaedrit	60	$1,823 \pm 0,027$	670 ± 55	27,1 ^a	18,7 ^a	145	1,526	670
Williamstown	Mittlerer Oktaedrit	30	$1,803 \pm 0,023$	630 ± 50	24,0 ^b	20,2 ^b	119	1,489	725
Tamarugal	Mittlerer Oktaedrit	320	$1,772 \pm 0,04$	565 ± 85	23,1 ^c	14,7 ^c	157	1,543	515
Treysa	Mittlerer Oktaedrit	63	$1,743 \pm 0,026$	500 ± 55	24,8 ^a	21,8 ^a	114	1,483	610
Lombard	Hexaedrit	7,2	$1,705 \pm 0,09$	415 ± 200	3,39 ^d	1,65 ^d	205	1,613	205
Bristol	Feiner Oktaedrit	20	$1,680 \pm 0,027$	360 ± 60	16,5 ^a	15,0 ^a	110	1,477	480
Charlotte	Feiner Oktaedrit	4,4	$1,597 \pm 0,046$	170 ± 105	15,7 ^a	15,2 ^a	103	1,467	315

Edelgas-Ergebnisse: ^a H. WÄNKE 1961 (unveröffentlicht); ^b O. A. SCHAEFFER u. J. ZÄHRINGER, Geochim. Cosmochim. Acta **19**, 94 [1960]; ^c H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **15 a**, 953 [1960]; ^d H. WÄNKE 1961 (unveröffentlicht; Werte unsicher).

Tab. 2. Berechnung der Strahlungsalter aus den *M*-Werten. Die Alter in Spalte 5 wurden unter Annahme eines konstanten *N*-Wertes (*N*=1,525), die Alter in Spalte 10 unter Benutzung von Daten über kosmogene Edelgase und der in Abb. 4 dargestellten Beziehung zwischen den *N*-Werten und He/Ne-Verhältnissen berechnet.

Als obere Grenze für die Konzentration an einem langlebigen kosmogenen ^{38}K -Isotop wurde gefunden: $^{38}\text{K}/^{40}\text{K} < 5 \cdot 10^{-4}$.

IV. Berechnung der Strahlungsalter

Der Zusammenhang zwischen Strahlungsalter und *M*-Wert eines Meteoriten ist durch die Gleichung $F(T) = M/N$ [vgl. Gln. (1) bis (3) sowie Abb. 1] gegeben. Für ^{40}K wird eine Halbwertszeit $T_{1/2} = 1,27 \cdot 10^9$ a zugrunde gelegt. Zur Bestimmung der Größe *N* werden zwei Möglichkeiten geprüft und miteinander verglichen.

1. Näherung: Berechnung der Strahlungsalter unter der Annahme eines konstanten *N*-Wertes

Bei der ersten Art der Berechnung der Strahlungsalter wird angenommen, daß die Verhältnisse P_{41}/P_{40} und P_{39}/P_{40} und damit die Zahlen *N* für alle Meteorite gleich sind. Die Bestimmung von *N* erfolgt durch Messung des *M*-Wertes von einem Meteoriten, dessen Strahlungsalter auf Grund einer anderen Messung bekannt ist.

Wir schließen uns dabei VILCSEK und WÄNKE⁹ an und legen der $^{41}\text{K}/^{40}\text{K}$ -Alters-Skala mit konstantem *N* ein Strahlungsalter von etwa $5,0 \cdot 10^8$ a für den Meteoriten Treysa zugrunde. Aus $T = 5,0 \cdot 10^8$ a und dem Mittelwert $M = 1,743$ erhalten wir $N = 1,525$. Mit der hierdurch festgelegten Skala wurden die in Spalte 5 der Tab. 2 angegebenen Strahlungsalter und ihre Fehlergrenzen berechnet. In Abb. 1 ist die Beziehung zwischen *M*-Wert und Strahlungsalter für *N* = 1,525 gesondert eingezzeichnet.

2. Näherung: Berechnung der Strahlungsalter unter Berücksichtigung des Energiespektrums der einwirkenden Strahlung

Die zweite Art der Berechnung der *N*-Werte und damit der Strahlungsalter trägt der Tatsache Rechnung, daß die Verhältnisse der Produktionsraten von verschiedenen Reaktionsprodukten vom Energiespektrum der auslösenden Strahlung abhängen.

In den Spalten 6, 7 und 8 der Tab. 2 sind die He- und Ne-Konzentrationen sowie die He/Ne-Verhältnisse für alle Eisenmeteorite zusammengestellt,

⁹ E. VILCSEK u. H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **16 a**, 379 [1961].

die wir bisher nach der $^{41}\text{K}/^{40}\text{K}$ -Methode untersucht haben. Diese Daten zeigen, daß die Annahme konstanter Produktionsverhältnisse für die verschiedenen Reaktionsprodukte in Eisenmeteoriten zumindest nicht verallgemeinert werden kann.

Wie WÄNKE¹⁰ ausführlich begründet hat, wird das kosmogene Neon hauptsächlich durch den hochenergetischen Anteil der auf die Meteoritenprobe einwirkenden Strahlung erzeugt. Hohe He/Ne-Verhältnisse deuten also auf einen relativ hohen Anteil niederenergetischer Teilchen in der Strahlung hin. Die hohen He/Ne-Verhältnisse, die vornehmlich in den größeren Eisenmeteoriten gefunden werden, sind demnach durch den hohen Anteil an niederenergetischen Sekundärteilchen in diesen Objekten bedingt.

Es ist zu erwarten, daß auch die Produktionsverhältnisse für die Kaliumisotope und damit die Zahlen N vom Anteil der niederenergetischen Teilchen in der auslösenden Strahlung abhängig sind und einen Tiefeneffekt zeigen. Das Verhältnis P_{41}/P_{40} und damit die Zahl N sollte bei niedriger Bestrahlungsenergie relativ groß sein, weil die Massenverteilung der produzierten Kerne bei niedriger Bestrahlungsenergie stärker nach den leichteren Kernen abfällt als bei höherer Bestrahlungsenergie. Demnach ist für Eisenmeteorite mit hohem He/Ne-Verhältnis ein hoher N -Wert zu erwarten. Eine gute Möglichkeit, diese Erwartung zu prüfen, bietet die gleichzeitige Messung der M -Werte und der He/Ne-Verhältnisse in verschiedenen Proben eines größeren Eisenmeteoriten, wie z. B. des von SIGNER und NIER¹¹ untersuchten Meteoriten Grant. Leider ist es uns bisher nicht gelückt, genügend große Proben von verschiedenen Stellen dieses Meteoriten zu beschaffen.

In einer theoretischen Untersuchung haben ARNOLD, HONDA und LAL¹² jedoch kürzlich die Produktionsraten einer großen Zahl von Kernen für verschiedene Tiefen in Eisenmeteoriten berechnet. Aus diesen Berechnungen ergibt sich die in Tab. 3 angegebene Tiefenabhängigkeit für die Verhältnisse He/Ne, P_{41}/P_{40} , P_{39}/P_{40} und die Zahl N . Diese Zahlen ermöglichen die Aufstellung der in Abb. 4 dargestellten Beziehung zwischen den meßbaren He/Ne-Verhältnissen und den N -Werten. In Spalte 9 der Tab. 2 sind die so aus den He/Ne-Verhältnissen er-

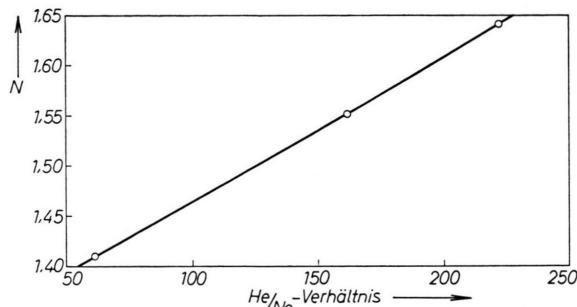


Abb. 4. Die aus den von ARNOLD, HONDA und LAL¹² berechneten relativen Produktionsraten abgeleitete Beziehung zwischen dem N -Wert und dem He/Ne-Verhältnis. Kreise: Werte aus Tab. 3.

Tiefe Verhältnis	13 cm	1,3 cm	Oberfläche
He/Ne	222	162	61,5
P_{41}/P_{40}	1,73	1,64	1,50
P_{39}/P_{40}	1,20	1,22	1,25
N	1,64	1,55	1,41

Tab. 3. Tiefenabhängigkeit der He/Ne-, P_{41}/P_{40} , P_{39}/P_{40} -Produktionsverhältnisse und N -Werte in Eisenmeteoriten. Berechnet aus den relativen Produktionsraten nach J. R. ARNOLD, M. HONDA und D. LAL¹².

mittelten N -Werte und in Spalte 10 die damit berechneten Strahlungsalter eingetragen.

3. Diskussion

Größere Unterschiede in den nach den verschiedenen Berechnungsarten erhaltenen Strahlungsaltern ergeben sich erwartungsgemäß bei den Meteoriten, bei denen das He/Ne-Verhältnis besonders niedrig (Charlotte, Bristol, Treysa) oder besonders hoch ist (Carbo und Lombard). Solange jedoch die Beziehung zwischen den He/Ne-Verhältnissen und den N -Werten noch nicht experimentell geprüft ist, müssen zusätzliche Argumente herangezogen werden, die eine Entscheidung zugunsten einer der beiden Näherungen ermöglichen könnten.

Hierzu werden die Konzentrationen an kosmogenen Edelgasen (Spalten 6 und 7 der Tab. 2) mit den nach beiden Berechnungsarten gewonnenen Strahlungsaltern verglichen. Die Daten für die Meteorite Charlotte und Lombard scheinen nun in der Tat die Annahme einer Veränderlichkeit von N in dem oben erläuterten Sinn zu rechtfertigen: In der Altersskala mit konstantem N hat der Meteorit Charlotte mit einem kosmogenen He-Gehalt von $15,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ ein niedrigeres Alter als der Me-

¹⁰ H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **15a**, 953 [1960].

¹¹ P. SIGNER u. A. O. NIER, J. Geophys. Res. **65**, 2947 [1960].

¹² J. R. ARNOLD, M. HONDA u. D. LAL, preprint, May 1961.

teorit Lombard mit einem viel geringeren kosmogenen He-Gehalt. Da man erwarten darf, daß der kosmogene Edelgasgehalt zumindest ein sehr rohes Maß für das Strahlungsalter darstellt, erscheint dieses Ergebnis bei einem so hohen Unterschied in den Edelgaswerten als völlig unglaublich. Dagegen scheinen die nach der zweiten Berechnungsart erhaltenen Strahlungsalter speziell für diese beiden Meteorite wesentlich besser der Wahrheit zu entsprechen.

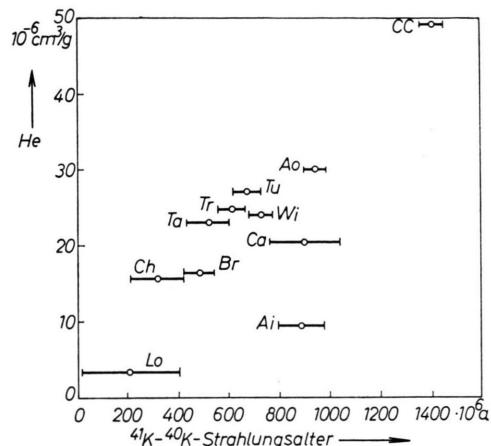


Abb. 5. Zusammenhang zwischen dem He-Gehalt und dem als zweite Näherung berechneten Strahlungsalter von Eisenmeteoriten. (Lo=Lombard, Ai=Arispe, Ch=Charlotte, Br=Bristol, Ca=Carbo, Ta=Tamarugal, Wi=Williamstown, Tr=Treysa, Tu=Thunda, Ao=Aroos, CC=Clark County).

In der Abb. 5 ist der kosmogene He-Gehalt gegen das nach der zweiten Methode berechnete Strahlungsalter aufgetragen. Erwartungsgemäß sind bei der Mehrzahl der Meteorite die kosmogenen Edelgaskonzentrationen um so größer, je größer ihr Strahlungsalter ist. Ausnahmen bilden die Meteorite Arispe, Lombard und Carbo, welche zu geringe Edelgaskonzentrationen aufweisen. Auffällig ist, daß es sich hierbei nur um Meteorite mit hohen He/Ne-Verhältnissen handelt. Da aber auch die Meteorite Tamarugal und Thunda ein hohes He/Ne-Verhältnis haben, ohne daß ihr Edelgasgehalt anomal niedrig ist, und da auch auf Grund der anderen Daten keine eindeutige Beziehung zwischen den Produktionsraten und den He/Ne-Verhältnissen zu erkennen ist, ergeben sich keine weiteren Argumente für die erste oder die zweite Art der Berechnung der Strahlungsalter aus den M -Werten.

Es besteht jedoch kein Zweifel, daß durch die Bestimmung einer größeren Anzahl von stabilen kosmogenen Kernen – insbesondere von solchen Kernen, die den Kaliumisotopen benachbart sind, – eine weit bessere Übersicht über die Produktionsverhältnisse der Kaliumisotope in den einzelnen Eisenmeteoriten gewonnen werden kann als aus den He/Ne-Verhältnissen allein. Wenn solche Daten und damit genauere Werte für die $^{41}\text{K}/^{40}\text{K}$ -Strahlungsalter zur Verfügung stehen werden, wird auch die Frage nach der zeitlichen Entwicklung der Intensität der kosmischen Strahlung zuverlässiger beantwortet werden können.

Herr Dr. H. WÄNKE hat – außer durch die Bemerkungen in der Arbeit⁹ – auch in privaten Diskussionen schon frühzeitig darauf hingewiesen, daß bei der Bestimmung der $^{41}\text{K}-^{40}\text{K}$ -Strahlungsalter auch das Energiespektrum der auf die Meteoritenprobe einwirkenden Strahlung berücksichtigt werden müsse. Er hat uns in diesem Zusammenhang auf den Meteoriten Charlotte mit seinem extrem niedrigen He/Ne-Verhältnis aufmerksam gemacht und uns eine Probe dieses wertvollen Meteoriten verschafft. Außerdem hat er uns seine unveröffentlichten neueren Ergebnisse über die He- und Ne-Konzentrationen in Eisenmeteoriten (vgl. Tab. 2) zur Verfügung gestellt. Wir möchten Herrn Dr. WÄNKE dafür besonders herzlich danken.

Die Probe des Meteoriten Williamstown erhielten wir aus der Sammlung des American Museum of Natural History (Probe AMNH Nr. 801) durch die freundliche Vermittlung von Herrn Dr. B. MASON. Die Probe des Meteoriten Aroos verdanken wir Herrn Dr. E. L. KRINOV (Meteoriten-Komitee Moskau) durch die freundliche Vermittlung der Herren Prof. H. E. SUESS und Dr. H. WÄNKE. Alle übrigen Meteoritenproben entstammen der Sammlung Prof. F. A. PANETH.

Frau J. HEDGELOCK und Herrn F. A. GÜNTHER danken wir herzlich für ihre Mithilfe bei dieser Arbeit.

A n m. b. d. K o r r.: Inzwischen wurden neue Meßergebnisse bekannt, die eine Beurteilung der in der vorliegenden Arbeit gefundenen Beziehungen zulassen. VILCSEK und WÄNKE haben in Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten^{9, 13} u. a. die spezifischen ^{36}Cl - und ^{39}Ar -Aktivitäten in den Meteoriten Charlotte, Treysa und Aroos gemessen. Da es sich bei diesen Meteoriten um datierte Fälle handelt, gibt die auf die Fallzeit zurück-extrapolierte Aktivität ein Maß für die Produktionsrate während etwa der letzten Halbwertszeit der Isotope an. Ein Vergleich der Produktionsraten von ^{36}Cl und ^{39}Ar mit den aus Tab. 2 oder aus Abb. 5 unter der Annahme zeitlich konstanter Einstrahlung berechneten Helium-Produktionsraten zeigt, daß die Produktion aller drei kosmogenen Kerne im Meteoriten Charlotte relativ am höchsten, im Meteoriten Treysa für alle drei Kerne etwa im gleichen Verhältnis kleiner und schließlich im Meteoriten Aroos relativ am niedrigsten war. Auf diese Weise ist die Verteilung der Meßpunkte im Diagramm der Abb. 5 zu verstehen. Diese Systematik scheint in der Tat durch die verschiedene präatmosphärische

¹³ H. WÄNKE u. E. VILCSEK, Z. Naturforschg. 14a, 929 [1959].

Größe der Meteoriten und damit durch die verschiedene Abschirmung der Proben bedingt zu sein: Bei Charlotte betrug die tatsächlich aufgefundene Masse nur 4,4 kg, bei Treysa 63 kg und bei Aroos 150 kg. Auch die gefundenen He/Ne-Verhältnisse (Charlotte 103, Treysa 114, Aroos 133) können mit

diesen Vorstellungen in Einklang gebracht werden. Über diese und ähnliche Beziehungen, welche überdies für die als zweite Näherung berechneten K-K-Alter zu sprechen scheinen, wird in einer Arbeit berichtet werden, welche zur Zeit vorbereitet wird.

Versuch zur Datierung von Eisenmeteoriten nach der Rhenium-Osmium-Methode

Von W. HERR und W. HOFFMEISTER *

Institut für Kernchemie der Universität Köln und Max-Planck-Institut für Chemie
(Otto-Hahn-Institut), Mainz

und B. HIRT, J. GEISS und F. G. HOUTERMANS

Physikalisches Institut der Universität Bern
(Z. Naturforschg. 16 a, 1053—1058 [1961]; eingegangen am 24. Juli 1961)

The rhenium and osmium contents and the isotopic compositions of osmium in a number of meteorites have been measured. Os/Re ratios and $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ ratios vary sufficiently as to make the $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$ dating-method applicable to meteorites. Also, the isotopic compositions of several samples of terrestrial common osmium have been determined, giving variations in the $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ ratio which are larger than the terrestrial common strontium variations. The halflife of ^{187}Re still is only tentatively known. Taking the latest value ($4.3 \cdot 10^{10}$ years), it is shown that the results are in agreement with the assumption that stone meteorites, iron meteorites and the crust of the earth have been formed about 4 to 5 AE ago.

Es sind schon zahlreiche Altersbestimmungen von Steinmeteoriten auf Grund des radioaktiven Zerfalls von Uran, Thorium, Rubidium und Kalium vorgenommen worden. SCHUMACHER¹ und GAST² haben aus Messungen an Chondriten und Achondriten Rubidium-Strontium-Alter zwischen 4,4 und $4.8 \cdot 10^9$ Jahren errechnet. Die Kalium-Argon- und die Uran-Thorium-Helium-Methode ergaben für die meisten Chondrite Alter von 4 bis $4.5 \cdot 10^9$ Jahren (GERLING und RIJK³, WASSERBURG und HAYDEN⁴, REED und TURKEVICH⁵, GEISS und HESS⁶, EBERHARDT und HESS⁷, u. a.). Zahlreiche Achondrite und auch einige Chondrite zeigen wesentlich tiefere Werte, die wohl durch Diffusionsverluste von Helium und Argon erklärt werden müssen (GOLES, FISH und ANDERS⁸).

Die Blei-Blei-Alter von Steinmeteoriten und auch von rezentem terrestrischem Blei liegen zwischen 4,3

und $4.6 \cdot 10^9$ Jahren (MARSHALL und HESS⁹), falls man das Blei der Eisenmeteorite Cañon Diablo und Henbury (PATTERSON u. a.¹⁰) als Urblei ansieht. Die Blei-Ergebnisse können aber auch dahin interpretiert werden, daß die Eisenmeteorite vor $4.5 \cdot 10^9$ Jahren ihr Uran verloren haben. HAMAGUCHI, REED und TURKEVICH¹¹ haben gezeigt, daß die Urangehalte der Steinmeteorite nicht ausreichen, um den radioaktiven Anteil des Bleis zu erklären, so daß eine eindeutige Interpretation der Uran-Thorium-Blei-Messungen noch nicht gegeben werden kann.

Über die Alter der Eisenmeteorite wissen wir dagegen noch sehr wenig. Die radioaktiven Elemente U, Th, Rb und K liegen in so geringen Konzentrationen vor (REED, HAMAGUCHI und TURKEVICH¹²; VOSHAGE und HINTERBERGER¹³), daß man mit den herkömmlichen Methoden auf große Schwierigkeiten

* Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich.

¹ E. SCHUMACHER, Z. Naturforschg. 11 a, 206 [1956].

² P. W. GAST, J. Geophys. Res. 65, 1287 [1960].

³ E. K. GERLING u. K. G. RIK, Dokl. Akad. Nauk, USSR 101, 433 [1955].

⁴ G. J. WASSERBURG u. R. J. HAYDEN, Nature, Lond. 176, 130 [1955].

⁵ G. W. REED u. A. TURKEVICH, Nature, Lond. 180, 594 [1957].

⁶ J. GEISS u. D. C. HESS, Astrophys. J. 127, 224 [1958].

⁷ P. EBERHARDT u. D. C. HESS, Astrophys. J. 131, 38 [1960].

⁸ G. G. GOLES, R. A. FISH u. E. ANDERS, Geochim. Cosmochim. Acta 19, 177 [1960].

⁹ R. R. MARSHALL u. D. C. HESS, Anal. Chem. 32, 960 [1960].

¹⁰ C. PATTERSON, H. BROWN, G. TILTON u. M. INGHAM, Phys. Rev. 92, 1234 [1953].

¹¹ H. HAMAGUCHI, G. W. REED u. A. TURKEVICH, Geochim. Cosmochim. Acta 12, 337 [1957].

¹² G. W. REED, H. HAMAGUCHI u. A. TURKEVICH, Geochim. Cosmochim. Acta 13, 248 [1958].

¹³ H. VOSHAGE u. H. HINTERBERGER, Z. Naturforschg. 14 a, 194 [1959].