

Altersbestimmung nach der Kalium-Argon-Methode mit Hilfe der Aktivierungsanalyse. Analysengenauigkeit

K. WAGENER, D. ZIESSOW und K. E. ZIMEN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Kernchemie

(Z. Naturforsch. 21 a, 1989—1992 [1966]; eingegangen am 25. Juli 1966)

Aus zehn aktivierungsanalytischen Bestimmungen des Argon-Gehaltes an einem Probenmaterial einheitlicher Zusammensetzung (Sylvinit) ergibt sich der mittlere statistische Fehler einer Einzelbestimmung zu $\pm 4,4\%$. Die Entgasung der Minerale erfolgte durch vollständige Sublimation der Proben. Die Überführung des erhaltenen Edelgases in das Gaszählrohr gelingt mit Hilfe von Trägerargon mit einer Ausbeute von 99,99%. Die erreichte Analysengenauigkeit entspricht derjenigen, die für massenspektrometrische Bestimmung angegeben wird. Die einfache und schnelle Durchführbarkeit der aktivierungsanalytischen Methode lassen sie insbesondere für eine routinemäßige Anwendung vorteilhaft erscheinen.

STOENNER und ZÄHRINGER¹ sowie WÄNKE und KÖNIG² wiesen auf die Vorteile hin, die eine aktivierungsanalytische Bestimmung des Argons in K-haltigen Proben gegenüber dem üblicherweise angewandten massenspektrometrischen Nachweis besitzt. Erfolgt nämlich die Aktivierung des Argons vor dem Aufschluß der Probe, so kann anschließend Träger-Argon zugesetzt werden. Dadurch werden die weiteren Operationen wesentlich vereinfacht, und ein beabsichtigter Zutritt von Luftargon verfälscht nicht das Analysenergebnis. Die genannten Autoren wandten diese Methode damals zur Altersbestimmung von Eisenmeteoriten¹ bzw. Steinmeteoriten² an. Danach wurde sie von RASSOUL³ auch zur Datierung von K-Mineralien benutzt.

Dem genannten Vorteil dieser Methode konnten jedoch möglicherweise Nachteile in bezug auf die Analysengenauigkeit gegenüberstehen. Aus den genannten Arbeiten ergaben sich hierüber keine unmittelbaren Aussagen. Da uns die bequeme Durchführbarkeit und der geringe apparative Aufwand des Verfahrens im Hinblick auf eine routinemäßige Anwendung interessant erschienen, prüften wir durch wiederholte Analysen an einem Standard-Mineral seine Genauigkeit. Wir erzielten eine sehr befriedigende Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, so daß die aktivierungsanalytische K-Ar-Altersbestimmung der massenspektrometrischen an Genauigkeit nunmehr nicht nachstehen dürfte. Entsprechend der methodischen Zweckbestimmung unserer Arbeit ist der experimentelle Teil relativ ausführlich gehalten.

1. Experimentelles

Als Probenmaterial verwandten wir einen Sylvinit (Kaliwerk „Bergmannssegen“ bei Lehrte, Flöz Ronnenberg). Nach Anschleifen und Anätzen mit Wasser konnte der mittlere Korndurchmesser der KCl-Kristalle zu 3–4 mm abgeschätzt werden. Der mittlere Kaliumgehalt des Sylvinit lag bei etwa 40 Mol-Proz. Die Sylvinit-Probe wurde zu Meßproben von etwa 1 g Gewicht zerteilt, diese alsdann bei 200 °C im Vakuum von 10^{-5} Torr mehrere Stunden von eventuell anhaftendem Luftargon befreit und dann unter diesem Vakuum in Quarzampullen eingeschmolzen.

Als Vergleichsproben (Standard) mit bekanntem Gehalt an ^{40}Ar wurden jeweils etwa 2 ml NTP getrockneter Luft in eine Quarzampulle eingeschmolzen, wobei die Unsicherheit in der Mengenbestimmung wesentlich unter 1% lag. Als Wert für den Argongehalt der Luft nahmen wir 0,934 Vol.-Proz. und als natürliche Häufigkeit des Isotops ^{40}Ar 99,6% an.

Die Bestrahlung der Proben erfolgte in der thermischen Säule des Berliner Reaktors BER, wo das Flußverhältnis thermischer zu schnellen Neutronen größer als 7000 ist, so daß die allein durch schnelle Neutronen ausgelöste Störreaktion $^{41}\text{K}(n,p)^{41}\text{Ar}$ gegenüber der Hauptreaktion $^{40}\text{Ar}(n,\gamma)^{41}\text{Ar}$ zurückgedrängt wird. Weitere ^{41}Ar liefernde Störreaktionen waren bei der chemischen Zusammensetzung dieser Proben nicht zu erwarten. Der Fluß thermischer Neutronen am Bestrahlungsort beträgt etwa $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Die Abmessungen der Bestrahlungsbüchsen ließen es nicht zu, daß Kristall- und Standardprobe jeweils gemeinsam in einer Büchse untergebracht wurden. Wir wählten daher für die ganze Versuchsreihe zwei bestimmte, benachbart und bezüglich des Core symmetrisch gelegene Bestrahlungspositionen. Das Flußverhältnis zwischen diesen beiden Positionen wurde zu

¹ R. W. STOENNER u. J. ZÄHRINGER, Geochim. Cosmochim. Acta 15, 40 [1958].

² H. WÄNKE u. H. KÖNIG, Z. Naturforsch. 14 a, 860 [1959].

³ A. RASSOUL, Dissertation, Universität Mainz 1960.



1,04 bestimmt. In die eine wurde stets der Kristall, in die andere jeweils eine Standardprobe gebracht und beide gleichzeitig bestrahlt. Der Flußunterschied von 4% wurde dann bei der Auswertung berücksichtigt. Wir bestimmten auch den axialen Flußgradienten innerhalb der zylindrischen Büchse mit Hilfe eines Golddrahtes zu etwa 1,2% Flußänderung/cm. Es zeigte sich, daß bei dem geringfügigen Längenunterschied zwischen Kristall und Standardprobe der daraus resultierende Dosisfehler vernachlässigbar ist.

Der *Probenaufschluß* erfolgt mit der in Abb. 1 schematisch dargestellten Apparatur. Nach Bestrahlungsende wird die Quarzampulle, die den Kristall enthält, aufgeschlagen und der Kristall in ein einseitig geschlossenes Quarzrohr überführt, welches alsdann in das Stahlrohr St I der Apparatur verbracht wird. Nachdem ein Vakuum von einigen 10^{-3} Torr erreicht ist, wird Trägerargon eingelassen und danach durch Abpumpen ein Gesamtdruck von etwa 0,04 Torr eingestellt.

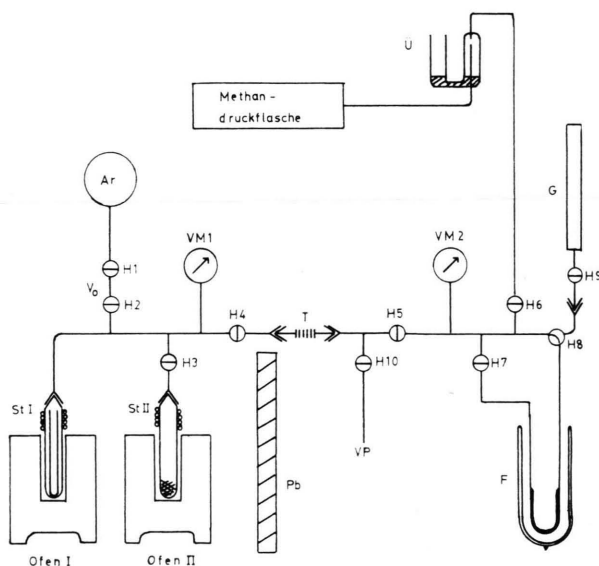


Abb. 1. Aufbau der Apparatur. Erläuterungen im Text.

Bei geschlossenem Hahn 4 wird nun das Stahlrohr St I für eine halbe Stunde auf ca. 1000°C erhitzt, wobei die Probe vollständig sublimiert und das Sublimat sich am oberen Ende des Quarzrohres niederschlägt. Dadurch kann man einer quantitativen Entgasung sicher sein. Währenddessen und auch noch während des Abkühlens des Rohres I werden im Stahlrohr St II etwa 3 g Bariumschmelze so hoch erhitzt gehalten, daß sich am Glas oberhalb des Schliffes ein Metallspiegel ansetzt. Unter diesen Bedingungen werden vom heißen Ba alle unedlen Gase gebunden.

Der rechte Teil der Apparatur dient dem quantitativen Überführen des Argons in das Zählrohr G. Die Kohlefalle F ist sorgfältig auszuheizen.

Nachdem das Stahlrohr St I abgekühlt ist, wird mit Hilfe der beiden Hähne 1 und 2 eine definierte Argon-

Menge aus dem Vorratsgefäß in den linken Teil der Apparatur eingelassen (bis zum Hahn 4), so daß dort der Druck auf etwa 2 Torr ansteigt. Anschließend wird das gesamte Argon in die mit flüssiger Luft gekühlte Kohlefalle überführt. Hierbei sinkt der Druck in der abgeschlossenen Apparatur innerhalb von 10 Minuten auf Werte von kleiner als 10^{-3} Torr.

Die Überführung des Argons aus der Kohlefalle in das Gasfüllzählrohr geschieht durch zehn- bis zwölfmalige Wiederholung folgender Operation: Das Volumen zwischen den Hähnen 5, 6, 7, 8 wird über das Überdruckventil U mit Methan von Atmosphärendruck gefüllt, das man anschließend sich durch die erwärmte Kohlefalle hindurch in das (zu Beginn evakuierte) Gaszählrohr expandieren läßt, bis der Druck im Zählrohr Atmosphärendruck erreicht. Vorversuche mit aktiviertem Argon bestätigten, daß auf diese Weise mehr als 99,99% ins Zählrohr überführt werden.

Das vorherige Abkühlen der Kristallprobe ist notwendig, da bei glühendem Stahlrohr St I eine erhebliche ^{35}S -Aktivität in die Kohlefalle gelangt, die aus der Reaktion $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ stammt.

Bei der Aufbereitung der Standardproben tritt an die Stelle des Stahlrohres St I ein Pyrexrohr, in welches die bestrahlte Quarzampulle gebracht wird. Das Öffnen der Ampulle im Vakuum geschieht in der üblichen Weise mit Hilfe eines magnetisch von außen geführten Nagels.

Die Messung der ^{41}Ar -Aktivität erfolgte in den erwähnten Gaszählrohren (Volumen ca. 60 ml, Arbeitsspannung 3 kV, Nulleffekt etwa 35 ipm, Wirkungsgrad ca. 80%), die im Proportionalbereich betrieben wurden. Die Eigenschaften des Zählgases (Methan) wurden durch den Argongehalt kaum beeinflusst. Bei jeder Messung wurde sowohl aus Gründen der Meßsicherheit als auch der eindeutigen Identifizierung die Abfallkurve über mehrere Halbwertszeiten verfolgt und daraus die Zählrate bei Bestrahlungsende extrapoliert, die ihrerseits (zum bequemeren Vergleich) jeweils auf den Sättigungswert umgerechnet wurde.

Die Bestimmung des Kaliumgehaltes der Proben geschah (nach hinreichender Abklingzeit) auf naßchemischem Wege durch Fällung mit Natriumtetraphenylborat („Kalignost“). Die von uns experimentell bestimmte Unsicherheit hierbei beträgt etwa 0,5%. Bei kleinem K-Gehalt der Probe kann auch die Bestimmung des Kaliums aktivierungsanalytisch erfolgen über die Reaktion $^{39}\text{K}(n,p)^{39}\text{Ar}$, wie WÄNKE und KÖNIG² gezeigt haben.

Eine Person kann bei Verwendung einer Aufschlußapparatur pro Tag 2 Proben analysieren.

2. Ergebnisse und Auswertung

Tab. 1 bringt eine Zusammenstellung der wichtigsten Daten der 10 durchgeführten Bestimmungen. In das Endergebnis gehen zwei von der Bestrahlung herrührende Korrekturen ein:

Be- strahlung Nr.	Sylvinit- Probenmasse [g]	Kalium- gehalt [g]	^{41}Ar -Sätti- gungszählrate nach (n, p)- Korrektur [ipm]	Korrektur- faktor für Fluß- depression	Korrigierte Sättigungs- zählrate [ipm]	Atomzahl ^{40}Ar a	Atomzahlen- verhältnis $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{Kr}$ b
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,114	0,251	1250	1,36	1700	$2,31 \cdot 10^{15}$	$0,507 \cdot 10^{-2}$
2	1,964	0,406	2100	1,44	3040	3,98	0,539
3	0,833	0,128	768	1,33	1020	1,23	0,528
4	0,603	0,135	860	1,28	1100	1,32	0,538
5	0,576	0,101	655	1,28	845	1,01	0,548
6	1,691	0,632	3690	1,38	5090	6,11	0,531
7	1,439	0,385	2455	1,38	3390	4,04	0,577
8	2,235	0,787	4515	1,43	6450	7,67	0,536
9	1,992	0,593	3090	1,43	4420	5,31	0,492
10	1,208	0,356	2270	1,38	3060	3,55	0,548

a Auf Grund der Luftproben-Eichung aus den Werten der Spalte 6 berechnet.

b Berechnet unter Benutzung der Isotopenhäufigkeit $^{40}\text{K}/\text{K} = 1,19 \cdot 10^{-4}$.

Tab. 1. Daten zur Argon/Kalium-Bestimmung.

1. Zunächst muß die Sättigungszählrate der Kristallproben in bezug auf die Reaktion $^{41}\text{K}(\text{n}, \text{p})^{41}\text{Ar}$ korrigiert werden. Zur Ermittlung dieses Reaktionsanteils bestrahlten wir einen 2 g schweren, künstlichen KCl-Einkristall (Fa. Korth, Kiel) in Cadmium-Umhüllung und verfahren im übrigen wie mit den Sylvinit-Proben. Es zeigte sich, daß etwa 20% der in den Sylvinit-Proben erzeugten ^{41}Ar -Aktivität durch die (n, p)-Reaktion schneller Neutronen entstand, was in Tab. 1 in Spalte 4 berücksichtigt wurde.

2. Bei der Neutronenbestrahlung muß die Selbstabsorption und Flußstörung berücksichtigt werden, die sich berechnen lassen aus den geometrischen Daten der Probe und den Absorptionsquerschnitten der in ihr enthaltenen Komponenten. Für kugel- und zylinderförmige Proben werden die Korrekturfaktoren von BUCHHOLZ und SCHNABEL⁴ angegeben in Abhängigkeit von dem Produkt aus Kugelradius und effektivem makroskopischen Absorptionsquerschnitt. Wir betrachteten zum Zwecke dieser Korrektur unsere Sylvinit-Proben als angenähert kugelförmig.

Die Bestimmung des Gehaltes der Proben an Luftargon geschieht bei irdischen Proben üblicherweise durch eine massenspektrometrische Messung der ^{36}Ar . Eine solche Kontrolle wäre ebenfalls auf aktivierungsanalytischem Wege möglich. Unter Ausnutzung des maximalen thermischen Neutronenflusses unseres Reaktors (ca. $10^{12}/\text{cm}^2 \text{ sec}$) würde ein Anteil von 10% Luftargon der natürlichen Isotopenzusammensetzung am Gesamtargongehalt einer Probe eine ^{37}Ar -

Aktivität [als Folge der (n, γ)-Reaktion] von etwa 70 tpm liefern. Bei der Halbwertszeit von 34,3 Tagen reicht diese Aktivität zu einer einwandfreien Bestimmung ohne weiteres aus.

Wir begnügten uns hier mit einer indirekten Kontrolle: Bezieht man die in den einzelnen Proben gefundenen Atomzahlen an ^{40}Ar jeweils auf das Gewicht der Probe und trägt die so erhaltenen Kon-

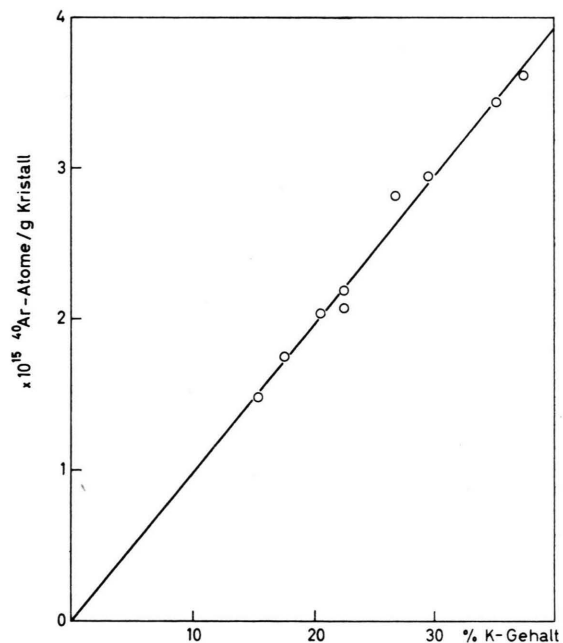


Abb. 2. Zusammenhang zwischen ^{40}Ar -Gehalt und K-Gehalt der untersuchten Sylvinitproben.

⁴ H. BUCHHOLZ u. W. SCHNABEL, Nukleonik 6, 311 [1964].

zentrationenwerte gegen den Kaliumgehalt der Proben auf (Abb. 2), so erkennt man, daß beide Größen einander recht gut proportional sind. Nimmt man an, daß ein möglicher Einschluß von Luftargon in den NaCl- und KCl-Anteilen des Sylvinites gleich ist, so folgt aus dem Sachverhalt der Abb. 2, daß das nachgewiesene ^{40}Ar im Rahmen der Meßgenauigkeit tatsächlich nur durch ^{40}K -Zerfall im Mineral entstanden ist.

Aus den Werten in Spalte 8 der Tab. 1 erhält man als Endresultat der Untersuchungen folgende Ergebnisse:

1. Mittelwert für das Atomzahlenverhältnis $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ $= 0,534 \cdot 10^{-2}$, bestimmt an 10 Proben einheitlichen Materials.
2. Der mittlere statistische Fehler der Einzelmessung $\sigma \equiv (\Sigma [\Delta(^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K})]^2 / [n - 1])^{1/2}$ ergibt sich zu $\sigma = \pm 0,0231 \cdot 10^{-2} \triangleq \pm 4,4\%$.
3. Entsprechend beträgt der mittlere Fehler des Mittelwertes $\sigma/\sqrt{n} = \pm 0,0073 \cdot 10^{-2} \triangleq \pm 1,4\%$.

Mit diesem Analysenergebnis läßt sich nach der Beziehung

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{[^{40}\text{Ar}]}{[^{40}\text{K}]} \cdot \frac{1+f}{f} \right) \text{ Jahre} \quad (1)$$

das K-Ar-Modellalter des untersuchten Sylvinites berechnen. Für die Zerfallskonstante des ^{40}K verwendeten wir nach RANKAMA⁵ den Wert

$$\lambda = 0,534 \cdot 10^{-9} \text{ a}^{-1},$$

für das Verzweungsverhältnis $f = \lambda_{\text{EC}}/\lambda_{\beta^-} = 0,123$. Damit ergibt sich ein Modellalter von $t = 87 \cdot 10^6$ Jahren. Da für das Alter der geologischen Formation etwa 200 Mio. Jahre anzusetzen ist, zeigt das Ergebnis, daß ein erheblicher Verlust an Argon stattgefunden haben muß, wahrscheinlich auf Grund späterer Umlagerung der ursprünglichen Salzausscheidung.

3. Diskussion

Der auf Grund unserer Beobachtungen berechnete *mittlere statistische Fehler* einer Einzelbestimmung des $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ -Verhältnisses entspricht mit $\pm 4,4\%$

demjenigen von massenspektrometrischen Bestimmungen, den LIPSON und Mitarbeiter^{6,7} an Hand der Datierung eines kanadischen Sylvinites mit $\pm 5\%$ angeben.

Ein durch die Verwendung des Bariumofens verursachter *systematischer Fehler* ist nicht anzunehmen, da sich ein solcher Einfluß in unvergleichlich viel stärkerem Maße bereits beim trägerfreien Aufschluß für die massenspektrometrische Analyse gezeigt haben müßte, bei dem er gleichfalls zur Gasreinigung verwendet wird.

Eine *untere Nachweisgrenze* für den ^{40}Ar -Gehalt wird im wesentlichen durch die Intensität des zur Verfügung stehenden Neutronenflusses festgelegt. Der Wert von $3 \cdot 10^{10} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ (thermische Säule des BER) kann anderenorts wesentlich überboten werden. Eine Vergrößerung der Probengröße bringt hingegen keinen nennenswerten Gewinn mehr, da die Flußdepression schon bei unseren Proben von etwa 1 g Gewicht rund 30% beträgt (vgl. Tab. 1).

Die *Anwendbarkeit* der Neutronen-Aktivierungsanalyse ist nicht auf Kalisalze beschränkt, wie schon aus¹ und² hervorgeht. Allerdings ist die von uns angewandte Sublimation der (ggf. durch Ausnutzung eines Eutektikums gewonnenen) Schmelze der sicherste Weg, um eine vollständige Entgasung des Probenmaterials zu erreichen. Gegebenenfalls ist dabei das Stahlrohr St I (vgl. Abb. 1) durch ein Quarzrohr zu ersetzen, in dem sich ein durch ein Hochfrequenzfeld erhitzter Wolframtiegel befindet. Sofern nicht Uran, Thorium, Krypton oder Xenon in der Probe vorhanden sind, beeinflußt die chemische Zusammensetzung die Durchführbarkeit der Aktivierungsanalyse grundsätzlich nicht. Störungen durch (n, p)- oder (n, γ)-Reaktionen können wie im Falle des ^{41}K durch Vergleichsmessungen berücksichtigt werden.

Herrn Dr. I. WENDT, Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover, danken wir für die freundliche Überlassung der Proben.

⁵ K. RANKAMA, Progress in Isotope Geology, London 1963.

⁶ J. LIPSON, Bull. Geol. Soc. Am. **69**, 137 [1958].

⁷ R. E. FOLINSBEE, J. LIPSON u. J. H. REYNOLDS, Geochim. Cosmochim. Acta **10**, 60 [1956].