

- ¹⁵ K. SCHROEDER and A. KVIST, Z. Naturforsch. **24 a**, 844 [1969].
- ¹⁶ A. BENGTZELIUS, A.-M. JOSEFSON, A. KVIST, and K. SCHROEDER, Z. Naturforsch. **25 a**, 1921 [1970].
- ¹⁷ L. O. OLSEN and P. D. FREEZE, J. Res. Nat. Bureau Stand. **68 C**, 263 [1964].
- ¹⁸ A. N. KLAPOVA, Zhur. Neorgan. Khim. **1**, 561 [1956].
- ¹⁹ A. N. EVSEVA, Izv. Sektora Fiz.-Khim. Analiza Inst. Obshch. i Neorgan. Khim. Akad. Nauk SSSR **22**, 162 [1953].
- ²⁰ G. B. COOK and E. W. PROUT, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 255 [1956].
- ²¹ F. C. KRACEK and C. J. KSANDA, J. Phys. Chem. **34**, 1741 [1930].
- ²² A. KVIST, A. BENGTZELIUS, and A. SCHIRALDI, Proc. Thomas Graham Memorial Symp., P. 523 [1969].
- ²³ E. L. BAKUMSKAYA and A. G. BERGMAN, Zhur. Neorgan. Khim. **1**, 1629 [1956].
- ²⁴ B. AUGUSTSSON and J. GUSTAFSSON, Z. Naturforsch. **22 a**, 1634 [1967].
- ²⁵ B. AUGUSTSSON and A. KVIST, Z. Naturforsch. **22 a**, 1170 [1967].
- ²⁶ G. G. DIOGENOV and V. I. ERMATKOV, Zhur. Neorg. Khim. **11**, 1220 [1966].
- ²⁷ P. DERGUNOV, Zhur. Fiz. Khim. **25**, 584 [1951].

Altersbestimmung nach der K-Ca-Methode an Sylvin des Oberen Zechsteines des Werragebietes

HANS G. WILHELM und WILHELM ACKERMANN

II. Physikalisches Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1256—1259 [1972]; eingegangen am 5. Februar 1972)

*Potassium-Calcium Age Determination of Sylvite of the Upper Zechstein Salinar Deposit
of the Werra Region, Western Germany*

The potassium-calcium age determination method was applied to two sylvite samples from the upper Zechstein salinar deposit of the Werra region, Germany. Age values were obtained of 133 million years for one sample and of 40.5 million years for the other one, a recrystallised sample.

1. Die K-Ca-Methode zur Altersbestimmung an Mineralien und Gesteinen

Unter den für eine Altersbestimmungsmethode geeigneten natürlich radioaktiven Isotopen erscheint das ^{40}K in zweierlei Hinsicht besonders günstig. Die Häufigkeit des Elementes Kalium in der Erdkruste¹ mit 2,59% ist sehr hoch. Der Zerfall des ^{40}K in ^{40}Ca ist mit einer relativen Wahrscheinlichkeit von 0,875 stark bevorzugt vor dem K-Einfang, der zum ^{40}Ar führt. Das natürliche Element Calcium ist allerdings noch häufiger als Kalium (3,63%) und erschwert die Bestimmung des akkumulierten radiogenen Calciums. Als geeignete Mineralien wurden von AHRENS² Lepidolith und Muskovit vorgeschlagen und von BACKUS³ gemessen. Diese Mineralien enthalten etwa 10% Kalium.

Wir haben Sylvinproben (KCl) aus der Grube Hadtorf der Salzdettfurth AG verwendet. Dieses Mineral enthielt nach der Schwerentrennung zwischen 70% und 90% reines KCl. An zwei Proben wurde das K/Ca-Alter bestimmt.

2. Aufbereitung der Proben

Mechanische Aufbereitung

Von den 2 bis 5 kg schweren Proben wurden Sylvinstücke mit 2–4 cm Durchmesser abgeschlagen, in einem

Achatmörser zerkleinert und mit Schüttelsieben die Körnung 1–2 mm abgetrennt. Anschließend wurde die Probe in einen Scheidetrichter mit Benzol-Bromoform-Gemisch zur Schwerentrennung gegeben. Die Dichte der Trennmischung liegt zwischen der des Sylvins (1,99 g pro cm^3) und der von Kochsalz (2,14 g/ cm^3), das bis zu 40% in der Rohprobe enthalten war. Im Trichter schwammen die Sylvinkristalle auf, während die dichteren Kochsalzteilechen absanken. So konnte das beigemischte NaCl zu mehr als 80% abgetrennt werden.

Chemische Aufbereitung

Etwa 20 g der Substanz wurden in 60 ml bidestilliertem Wasser gelöst und mit Ammoniak ein pH -Wert von 7 bis 7,5 eingestellt. Die noch heiße Lösung wurde mit Ammoniumoxalat im Überschuß versetzt und etwa 10 Stunden stehen gelassen.

3. Ionenaustauschchromatographie

Zur Feinabtrennung des Calciums wurde das ausgefällte Calciumoxalat mit HCl aufgenommen und auf eine Ionenaustauschersäule⁴ gegeben. Die Austauschersäule war mit einer automatischen Niveauregulierung für das Elutionsmittel versehen. Außerdem war am Auslauf ein Kapillarabzweig vorhanden, über den ständig ein kleiner Teil des Eluats in einem Flammenphotometer analysiert wurde. Dadurch konnte die Trennung des Kaliumpeaks vom Calciumpeak überwacht werden. Die Gesamtdauer der Trennung betrug etwa 5 Stunden. Die Calciumfraktion war in 265 cm^3 Eluat enthalten.



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.

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.

This work has been digitalized 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.

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.

Die Bestimmung des Kaliumgehaltes der Proben

Bei der quantitativen Bestimmung mit dem Flammenphotometer⁵ war die Beziehung zwischen Linienintensität und Konzentration des Kaliums in der Probe wegen des hohen Kaliumgehaltes nicht linear. Daher wurden Kaliumstandardlösungen hergestellt, mit denen eine Eingabelung der Probe möglich war. Für die der K/Ca-Methode unterzogenen Proben A und B wurden nach der Schwerentrennung folgende Kaliumgehalte gefunden:

- Probe A: $(91,5 \pm 0,9)\% \text{ KCl}$,
 Probe B: $(87,9 \pm 0,9)\% \text{ KCl}$.

4. Messungen am Massenspektrometer

Die vorliegenden Messungen wurden an einem Massenspektrometer CH 4 der Fa. Varian MAT durchgeführt.

Als Ionenquelle wurde die zugehörige Zweifaden-Oberflächenquelle verwendet. Der Ionenauffänger war ein fensterloser SEV. Zur Ermittlung der erreichbaren Meßgenauigkeit wurde folgende Abschätzung gemacht:

Betrachtet man das Auftreffen der Ionen auf die Konversionsdynode des Multipliers als statistischen Prozeß, so gilt nach NYQUIST⁶ für den relativen Fehler

$$F = n^{-1/2} \quad (1)$$

(n mittlere Ionenzahl in der Meßzeit T).

Der Ionenstrom beträgt

$$I = n e / T \quad (e: \text{Elementarladung}). \quad (2)$$

Daraus folgt für den statistischen Fehler der Strommessung

$$F = (e / I T)^{1/2}. \quad (3)$$

Bei der Wahl des Arbeitswiderstandes des SEV bildet der Wert $10^8 \Omega$ einen guten Kompromiß zwischen einer möglichst kleinen Zeitkonstante des Systems und einer hohen Empfindlichkeit. Um in einem mittleren Meßbereich des Verstärkers von etwa 1 V zu registrieren, benötigt man bei einer Verstärkung des SEV von etwa 10^6 einen Ionenstrom von $I = 10^{-14} \text{ A}$. Für diesen Ionenstrom ergibt sich aus Gl. (3) bei einer Meßzeit $T = 3 \text{ s}$ ein statistischer Fehler von $F = 2\%$. Dieser Fehler begrenzt die Genauigkeit, die mit dieser Anordnung unter diesen Umständen maximal erreichbar ist.

Um sicherzustellen, daß die Fehlerbreiten der gemessenen Isotopenverhältnisse nicht durch statistische Streuung erweitert waren, wurde unter Verwendung der Student-Verteilung eine Abschätzung vorgenommen.

Es wurde zu jedem Isotopenverhältnis mit dem Meßwert \bar{m} und mittlerem Fehler der Einzelmessung s aus der Student-Verteilung berechnet, wieviele Messungen („Stichproben“) notwendig sind,

damit das Ergebnis mit der Sicherheit von 50% bzw. 99% innerhalb der Standardabweichung s/\sqrt{n} liegt. In Tab. 1 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tab. 1. Meßergebnisse.

Isotopenverhältnis (mit Spike)		s	$n_{50\%}$	$n_{99\%}$
40/42	1.5	0.015	3	30
40/44	0.045	0.0006	4	50
Standard:				
40/42	147	1.6	3	35
40/44	46	0.6	4	50
44/42	3.23	0.015	1	10

Bei den durchgeführten Messungen wurden jeweils zwischen 40 und 70 Spektren aufgezeichnet und ausgewertet. Daher liegen die Erwartungswerte der Isotopenverhältnisse mit 99% Sicherheit innerhalb der angegebenen Intervalle.

Nach BRUNNÉE⁷ ist der Sekundärelektronenfaktor der Konversionsdynode des Multipliers proportional der Geschwindigkeit der auftreffenden Teilchen. Die Ionenquelle liefert nahezu monoenergetische Ionen, wodurch die verschiedenen Isotope mit unterschiedlicher Geschwindigkeit auftreffen. Zur Korrektur muß der gemessene Anodenstrom mit der Wurzel aus der zugehörigen Massenzahl multipliziert werden.

Die Verdampfung der Probe ist annähernd eine ideale Destillation. Nach der Theorie dieses Vorganges⁸ tritt dabei eine Massendiskriminierung proportional $(M)^{1/2}$ auf. Um auch diese Verfälschung des Ergebnisses zu beheben, wird der gemessene Anodenstrom nochmals mit $(M)^{1/2}$ multipliziert. Die Messungen an natürlichem Calcium ergaben, daß für M die jeweilige Isotopenmassenzahl und nicht die Molekularmasse des Chlorids einzusetzen ist. Daraus ist zu schließen, daß das Calciumchlorid dissoziiert abdampft. Die Gesamtkorrektur setzt sich nun aus dem Bereichsfaktor f des Meßverstärkers und der Massenzahl M zusammen.

$$I_{\text{kor}} = I_0 f M, \quad I_0: \text{registrierter Anodenstrom.}$$

Zur Überprüfung der Korrekturen wurden die Isotopenverhältnisse einer natürlichen Probe (CaCl_2 Merck suprapur) bestimmt und mit den Literaturwerten verglichen (Tabelle 2).

Die Übereinstimmung mit den Literaturwerten bestätigt den Korrekturansatz. Gleichzeitig geht aus der Gegenüberstellung die verbesserte Meßgenauigkeit hervor.

Tab. 2. Isotopenverhältnisse.

	Literatur ^{2, 3, 9}	Messung
40/42	147,93 ± 1,33 ± 9 ‰	147,12 ± 0,52 ± 3,5 ‰
40/44	45,66 ± 0,82 ± 18 ‰	45,65 ± 0,17 ± 3,5 ‰
44/42	3,237 ± 0,091 ± 28 ‰	3,234 ± 0,007 ± 2,1 ‰

Das Isotopenverhältnis des in der Ca-Spikelösung enthaltenen Kaliums beträgt:

$$39/41 \quad 13,775 \pm 0,007 \quad (\pm 0,2\%).$$

Der Literaturwert ist 13,49. Für die später durchgeführte Kaliumkorrektur kann das natürliche Isotopenverhältnis zugrunde gelegt werden, da hierdurch sichergestellt ist, daß durch das Kalium des Spikes keine Verschiebung des Kaliumisotopenverhältnisses hervorgerufen wird.

Da durch den Kaliumanteil in der Probensubstanz eine Störung der Masse 40 verursacht werden kann, wurde aus der Intensität der Linie 41 der Anteil des Kaliumisotops 40 an der Linie 40 errechnet und davon abgezogen. Diese Korrektur betrug in den meisten Fällen nicht mehr als 5‰.

5. Isotopenverdünnungsmethode

Zur Bestimmung des Absolutgehaltes an radiogenem Calcium in der Probe wurde die Isotopenverdünnungsmethode ¹⁰ angewendet.

Als Spike wurde ein angereichertes Calcium (57% ⁴²Ca) verwendet.

Durch Messung der Isotopenverhältnisse (40/42) und (42/44) der gespickten Probe kann man durch Mischungsrechnung den Absolutgehalt an radiogenem ⁴²Ca ermitteln.

Aus Vorversuchen war der ungefähre Gehalt an radiogenem Calcium bekannt. Dadurch war es möglich, die Menge des zugegebenen Spikes so zu bemessen, daß der Fehler bei der Mischungsrechnung möglichst klein wurde.

6. Das Alter der Proben

Aus dem radioaktiven Zerfallsgesetz ergibt sich das Alter der Probe für einen dualen Zerfall des

Mutterisotopes zu:

$$T = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{1}{C R} \frac{X_r}{K_{ges.}} \right).$$

(λ Zerfallskonstante des Mutterisotopes, R Verzweigungsverhältnis, C Relative Häufigkeit des Mutterisotopes im Element, X_r Absolutgehalt der Probe an Tochterisotop, $K_{ges.}$ Absolutgehalt der Probe am Mutterelement).

Für die Zerfallsdaten wurden die von BACKUS ³ angegebenen Werte gewählt:

$$\lambda = (0,55 \pm 0,002) \cdot 10^{-9} \text{ a}^{-1},$$

$$R = 0,875,$$

$$C = 0,0118\% \text{ (Nuklidkarte, 3. Aufl., 1968).}$$

Damit lautet die Altersformel:

$$T = 1820 \cdot 10^6 \text{ a} \ln \left(1 + 9534 \frac{X_r}{K_{ges.}} \right).$$

Die beiden Proben A und B wurden zweimal getrennt aufbereitet und gemessen. Die Spektren wurden in Zehnergruppen registriert und ausgewertet. Anschließend wurde gemittelt und das Alter errechnet (Tab. 3).

Tab. 3.

Probe	Einwaage Probe [g]	Kalium ($K_{ges.}$) [g]	rad. Calcium (X_r) [μg]	Alter (T) [a]
A1	30,0000	14,387	30,99	$37 \cdot 10^6$
A2	20,1930	9,684	24,86	$44 \cdot 10^6$
B1	19,2856	8,996	69,75	$129,8 \cdot 10^6$
B2	12,7617	5,879	47,44	$135,2 \cdot 10^6$

Die Mittelwerte für die beiden Proben sind:

		Anzahl der Messungen
Probe A	$(40,5 \pm 5,4) \cdot 10^6 \text{ a} (\pm 13,5\%)$	50 + 70
Probe B	$(133 \pm 12) \cdot 10^6 \text{ a} (\pm 9,1\%)$	50 + 40

7. Erläuterung der Ergebnisse und Vorschläge zu weiteren Messungen

Die Grube Hadtorf der Salzdetfurth AG, aus der die beiden Proben stammen, baut Kalisalze des Oberen Zechsteines ab. Dem Oberen Zechstein kommt nach der Zeitskala von Kulp ein Alter um $2 \cdot 10^8$ Jahre zu.

Die Diskrepanz zwischen diesem Wert und dem für Probe B ermittelten von $1,33 \cdot 10^8$ Jahre läßt sich erklären, wenn man bedenkt, daß Salzgesteine schon

Metamorphose erleiden, wenn andere Mineralien noch unbeeinflusst von Druck und Temperatur sind.

Man wird annehmen müssen, daß die Salze der dortigen Gegend vor 133 m. y. metamorph geworden sind und vor 40,5 m. y. (Probe A) teilweise einer Rekristallisation unterlagen.

Durch exaktes Spiken läßt sich der Fehler der Altersbestimmung noch um 2 bis 6% verringern, so daß bei unveränderter Meßanordnung ein Altersfehler von 7% realisierbar wäre.

Die Zweikanalmessung am Massenspektrometer bietet viele Vorteile durch das Kompensationsverfahren¹¹. Die Entwicklung einer empfindlichen Ionenquelle, die den Probe-Standard-Betrieb ohne Störung durch Restemission der niedrig geheizten Probe ermöglicht, erscheint notwendig für die Verbesserung der K/Ca-Methode.

Die Datierung eines Minerals durch physikalische Methoden ist dann von besonderem Interesse, wenn

sie auf gesteinsbildende Mineralien anwendbar ist. Als gesteinsbildendes Mineral bietet sich der Kalifeldspat an, wenn es gelingt, die perthitischen Entmischungen abzutrennen und das Mineral an gewöhnlichem Calcium abzureichern.

AHRENS² weist darauf hin, daß die K-Ca-Methode nur auf sehr alte Mineralien mit Vorteil angewendet werden kann. POLEVAYA u. a.¹² wenden die K-Ca-Methode für die Datierung von Sylvin an. PATTERSON¹³ bestimmt aus dem Staßfurter Sylvin das Verzweungsverhältnis des ⁴⁰K. BACKUS³ wendet die Methode auf präkambrische Pegmatitglimmer an. COLEMAN¹⁴ datiert in einer neueren Arbeit präkambrische Pegmatitglimmer aus dem Schottischen Hochland und Grönland. Ob paläozoische Pegmatit-Mineralien, die wesentlich jünger sind, datiert werden können, bleibt abzuwarten. Bis jetzt ließ nur das Salzmineral Sylvin eine Datierung noch jüngerer Materials zu.

¹ C. DÖLTER, Hdb. Mineralchemie, Dresden 1918.

² L. H. AHRENS, *Geochim. et Cosmochim. Acta* **1**, 312 [1951].

³ M. M. BACKUS, Thesis, MIT (Cambridge/Mass.) 1952.

⁴ O. SAMUELSON, *Ion Exchange Separation in Analytical Chemistry*, Stockholm, New York 1963.

⁵ R. HERRMANN u. C. ALKEMADE, *Flammenphotometrie*, Springer-Verlag, Berlin 1960.

⁶ A. WALTHER, *Mathematik für die Praxis*, Ed. Roether, Darmstadt 1960.

⁷ C. BRUNNÉE, *Z. Phys.* **147**, 161 [1957].

⁸ J. EGGERT u. L. HOCK, *Physikalische Chemie*. S. Hirzel, Stuttgart 1964.

⁹ K. RANKAMA, *Isotope Geology*, London 1956.

¹⁰ T. E. KROGH, MIT 12-th Annual Progress Report for 1964, 73–124.

¹¹ G. KOEBERLE, unveröffentl. Diplomarbeit, Gießen 1968.

¹² N. I. POLEVAYA, N. E. TITOV, V. S. BELYAEV u. V. D. SPRINTSSON, *Application of the Ca-method in the Absolute Age Determination of Sylvites*, *Geochem.* **1958**, (8), S. 897 ff.

¹³ C. PATTERSON, *The Isotopic Composition of Trace Quantities of Lead and Calcium*, Thesis, Chicago 1951.

¹⁴ M. L. COLEMAN, *Potassium-calcium Dates from Pegmatitic micas*. — *Earth and Planet. Sci. Lett.* **12**, 399 [1971].