

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigstenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Herstellung von > 99,9997 % ³⁸Argon für die ⁴⁰K-⁴⁰Ar-Geochronologie *

Summary

For the conventional ⁴⁰K-⁴⁰Ar-dating method a very pure ³⁸Ar-spike is used as an internal standard for the mass spectrometric determination of the radiogenic ⁴⁰Ar content of the sample. By means of a 54 m long thermal diffusion column and a carrier gas of ³⁷Cl enriched HCl ³⁸Ar has been produced with < 10⁻⁵ % ³⁸Ar and < 3 · 10⁻⁴ % ⁴⁰Ar. The chemical purity is > 99,99 % Argon. Spike corrections will no longer be necessary with this preparation and younger rocks can be dated which is essential for geologic problems of the Alps and contemporary mountain systems.

Bei der Kalium-Argon Gesteinsaltersbestimmung wird das aus ⁴⁰K gebildete und im festen Material zurückbehaltene radiogene ⁴⁰Ar zum vorhandenen ⁴⁰K in Beziehung gesetzt:

$$t = \lambda^{-1} \ln [1 + (\lambda/\lambda_{Ar})(^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K})]$$

wobei λ totale Zerfallskonstante des ⁴⁰K, λ_{Ar} Teilzerfall durch K-Einfang oder Positronemission.

Zur Messung beider Isotopenhäufigkeiten hat sich die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsmethode durchgesetzt. Für ⁴⁰Ar ergibt eine vor der Argonextraktion zur Probe gefügte bekannte Menge ³⁸Ar das interne Eichsignal, für Kalium ein an ⁴⁰K angereicherter Zusatz vor dem Mineralaufschluß. Bei jungen (~20 Mio. Jahre) oder an Kalium armen Proben beträgt die extrahierte Argonmenge oft weniger als 10⁻⁶ ml STP. In diesem Fall ist es schwierig, die Kontamination der Probe mit atmosphärischem ⁴⁰Ar vollständig zu beseitigen, so daß aus der Anwesenheit von ³⁶Ar – ein eindeutiges Kriterium für Kontamination – eine Korrektur für nichtradiogenes ⁴⁰Ar ermittelt werden muß. Die massenspektrometrische Bestimmung der ⁴⁰Ar/³⁶Ar- und ⁴⁰Ar/³⁸Ar-Verhältnisse mit dem im atmosphärischen Argon bekannten ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis erlaubt dann, die gesuchte radiogene ⁴⁰Ar-Produktion zu gewinnen. Voraussetzung für die Durchführbarkeit der Methode ist ein an ⁴⁰Ar und besonders an ³⁶Ar möglichst vollständig abgereichertes ³⁸Ar hoher chemischer Reinheit.

Die vor zwanzig Jahren mit K. Clusius erstmals hergestellten hochprozentigen ³⁸Ar-Proben¹ waren 1973 erschöpft, so daß über 200 Geochronologie-Laboratorien damit konfrontiert waren, eine der nützlichsten Altersbestimmungsmethoden verlassen oder ganz auf die neuere ⁴⁰Ar/³⁹Ar-Methode umstellen zu müssen. Bei dieser wird die Probe in einem Hochflußreaktor mit schnellen Neutronen aktiviert, wodurch mit ³⁹K (n, p) ³⁹Ar

eine der K-Menge (und damit der ⁴⁰K-Menge) proportionale ³⁹Ar-Ausbeute entsteht. Mit Hilfe geeigneter Neutronen-Monitoren und massenspektrometrischen Messungen des ⁴⁰Ar/³⁹Ar-Verhältnisses läßt sich direkt das ⁴⁰Ar/⁴⁰K-Verhältnis angeben, das in die anfangs erwähnte Gleichung eingesetzt wird. Diese Methode ist jedoch wesentlich teurer und umständlicher als die konventionelle und erfordert die Aufarbeitung hoch radioaktiver Proben und zusätzliche Radioaktivitätsmessungen. Auf Veranlassung der interessierten Geochronologen wurde daher eine Thermodiffusions (TD)-Anlage aufgestellt. Seit Ende 1974 kann damit wieder ³⁸Ar mit den erforderlichen Eigenschaften zur Verfügung gestellt werden. Das Vorgehen für die ³⁸Ar-Aufarbeitung wurde anhand einer Computer-Simulation des Trennprozesses gewählt und unterscheidet sich in Einzelheiten vom früheren¹, was hier kurz beschrieben sei:

1. TD-Anlage: 18 in Serie geschaltete Glasrohre; Länge je 300 cm; mittlerer Rohrradius 0,455 cm; Drahtradius (30 % Ir, 70 % Pt) 0,02 cm; Drahtzentrierung in Abständen von 20 cm durch punktgeschweißte Pt-Draht-Spirale; Temperatur des Drahts 973 K, des Rohrs 288 K; Gastransport zwischen den Rohren durch zwei an den Enden angebrachte Gasschaukeln mit Luftkühlern, welche praktisch übereinstimmende Aufheiz/Abkühlkurven ergeben, so daß keine Druckschwankungen auftreten; Schaukelperiode 10 min; Verschiebungsvolumen 25 ml bei Apparaturdruck und Raumtemperatur (doppeltes Verbindungsrohrvolumen); Gasentnahmemöglichkeit zwischen jedem Rohrpaar und an den Enden; Sicherheitsvorrichtungen gegen Kühlwasserausfall; Stromspeisung aus magnetischen Spannungsgleichhaltern.
2. Als Hilfsgas wird ein H³⁵Cl/H³⁷Cl-Gemisch beim Druck von 540 Torr verwendet. Die früher¹ eingesetzte komplizierte Mischung aus D³⁵Cl/D³⁷Cl/H³⁵Cl/H³⁷Cl erweist sich nach den inzwischen bekannt gewordenen TD-Faktoren von ⁴⁰Ar/H³⁵Cl, H³⁷Cl, D³⁵Cl, D³⁷Cl- und H³⁵Cl/H³⁷Cl, D³⁵Cl/D³⁷Cl-Gemischen^{2,3} als unnötig oder nachteilig⁴. ³⁸Ar reichert sich in diesem Hilfsgas ungefähr beim H³⁵Cl/H³⁷Cl-Verhältnis 3, also in der Nähe des natürlichen Chlorisotopenverhältnisses an, während ⁴⁰Ar und ³⁶Ar an die Enden der Anlage transportiert werden. Dieses Verhältnis wird durch vorgängige Chlorisotopentrennung zwischen Rohr 8 und 9 (vom unteren Ende numeriert) einge-

* Eingegangen am 29. August 1975.

stellt, so daß zur ^{36}Ar -Abreicherung etwa 15 zur ^{40}Ar -Abreicherung etwa 12 charakteristische Trennlängen (zu etwa 200 cm) zur Verfügung stehen. Am «schweren Ende» wurde in drei Monaten $\text{H}^{37}\text{Cl} \geq 99\%$, am «leichten Ende» $\text{H}^{35}\text{Cl} \geq 99,9\%$ gemessen (nach Umwandlung von HCl in CH_3Cl mit Dimethylsulfat).

3. In diesem System erreichte eine am leichten Ende eingespiesene Probe von 15 ml STP 97,89% ^{38}Ar , 0,92% ^{36}Ar , 1,19% ^{40}Ar in einem Monat in den Rohren 6 bis 10 eine hohe Reinheit: Es konnten weder ^{40}Ar noch ^{36}Ar massenspektrometrisch (Atlas-Varian CH-4 und GD 150) nachgewiesen werden. Durch eine statische Messung mit Kompensation des Untergrunds konnte für das $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis als untere Grenze $> 10^7$, für $^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ wegen eines größeren Untergrunds nur $> 3 \cdot 10^5$ festgestellt werden. Daraus folgt eine Isotopenreinheit des ^{38}Ar von $> 99,9997\%$ (gegenüber der natürlichen Häufigkeit von 0,063% im Argon ein Trennfaktor von $> 5 \cdot 10^8$).
4. Das von HCl durch eine Kühlfalle bei -196°C abgetrennte ^{38}Ar wird anschließend zuerst bei 600°C , dann bei 400°C (H_2 -Spuren) einem frischen Ca-Spiegel als Getter ausgesetzt und in einer zuvor bei 400°C auf $< 10^{-7}$ Torr evakuierten hahnenfreien Ultrahochvakuumanlage gehandhabt, worin die Abfüllung von Glasampullen mit etwa 0,1 ml STP ^{38}Ar erfolgt. In keinem Fall wird bei der Ca-Getterung ein Druckabfall beobachtet (obwohl dieser Getter O_2 , N_2 , HCl , H_2O , H_2 rasch aufnimmt). Verunreinigungen aus Luft, Hahnfett usw. verhalten sich mit äußerst kleiner Wahrscheinlichkeit in diesem Hilfsgas-Argon-System so wie ^{38}Ar . Sie wandern sehr rasch an die Enden der Trennanlage (wobei jedoch nur H_2 -Spuren am leichten Ende beobachtet werden). Massenspektrometrisch konnten keine Verunreinigungen, insbesondere auch kein $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ festgestellt werden, woraus als untere Grenze der chemischen Reinheit $> 99,99\%$ Argon folgt.
5. Für die Gewinnung eines genügenden Vorrats an ^{38}Ar wurden anschließend 50 ml STP 95,65% ^{38}Ar , 2,83% ^{36}Ar , 1,52% ^{40}Ar (geliefert aus einer TD-Anlage des Mound Laboratory der Monsanto Research Corpora-

tion, Miamisburg, Ohio) mit dem gleichen Resultat quantitativ aufgearbeitet. Ferner können der Trennanlage wöchentlich 65 ml 99% H^{37}Cl und 198 ml 99,98% H^{35}Cl entnommen werden.

Schlußfolgerung

Mit dem $> 99,9997\%$ igen ^{38}Ar -«spike» sind keine spike-Korrekturen mehr nötig, so daß die Meßgenauigkeit allein vom Geochronologen und seinen Apparaturen abhängt. Insbesondere sollte es damit möglich sein, jüngere Gesteine als bisher datieren zu können. Unter den Isotopentrennverfahren ist für die hier gelöste Aufgabe die Thermodiffusionskolonne die einzig mögliche Methode. Ein Hilfsgas aus an H^{37}Cl angereichertem gewöhnlichem Chlorwasserstoffgas bietet die für eine quantitative ^{38}Ar -Gewinnung günstigsten Eigenschaften.

Dem Schweizerischen Nationalfonds sei für die Unterstützung dieses Projektes gedankt (2.350.73). Herrn Professor H. Labhart, Zürich, danke ich für die Überlassung von 15 ml $\sim 99\%$ ^{38}Ar sowie für zwei Atlas-Varian CH-4 Massenspektrometer. U. Grünwald, P. Gosteli und K. Schindler halfen die TD-Anlage aufzubauen; Herr Grünwald überwachte den Betrieb der Anlage. Cand. phil. nat. L. Wöste bestimmte Argonisotopenverhältnisse und stud. chem. J. Sörensen Chlorisotopenverhältnisse. Vergleichsmessungen machte dankenswerterweise PD Dr. J. Hunziker, Geochronologe. Schließlich möchte ich Frau Prof. E. Jäger, Abteilung für Isotopengeologie des mineralogisch-petrographischen Instituts der Universität Bern, für die Anregung zu dieser Arbeit danken. Sie wies mich auf den Notstand der Geochronologen hin und organisierte die Unterstützung dieses Vorhabens.

Literatur

- 1 K. Clusius, E. Schumacher, H. Hürzeler und H. U. Hostettler, *Z. Naturforsch.* 11a (1956) 709.
- 2 K. Clusius und P. Flubacher, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2323.
- 3 W. Meier, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 405.
- 4 Diese Punkte und die Auswertung des Experiments werden a. a. O. beschrieben.

E. Schumacher

Institut für anorganische, analytische
und physikalische Chemie der Universität Bern
Freiestraße 3, 3012 Bern