

Forschung, Wissenschaft

Spuren von Asteroideneinschlägen auf der Erde. Neue Erkenntnisse aus chemischen Analysen alter Sedimentgesteine.*

Urs Krähenbühl

Anorganisch-chemisches Institut, Universität Bern, Freiestrasse 3, 3000 Bern 9

Abstract

The observation of a large enrichment of platinum metals in sediments at the Cretaceous/Tertiary boundary together with the fossils of many extinct species, e.g. dinosaurs, led to a world wide search for this anomaly. We analysed by neutron activation analysis samples from three locations containing the Cretaceous/Tertiary boundary. Results for Os, Ir and Au as well as other trace and major elements are presented. We investigated also very old sediments from the People's Republic of China enclosing the Cambrium/Precambrium boundary. Our results are compared with the ones obtained by other groups for different geological boundaries. Mechanisms leading to the observed enrichments are discussed and their consequences revealed. It is tempting to speculate on possible connections of the coinciding extinctions of fauna and flora with the enrichments of noble metals for several geological boundaries.

Einleitung

Nicht nur die von gut sichtbaren Kratern übersäte Oberfläche des Mondes, sondern auch die Erde wurde in ihrer Vergangenheit von Meteoriten und Asteroiden verschiedener Grösse und Zusammensetzung bombardiert. Die kleinsten Partikel verglühen vollständig in der Erdatmosphäre, und Objekte mit Durchmessern von km treffen praktisch ungebremst auf der Oberfläche auf. Auf der Erde werden und wurden die Spuren dieses Bombardements fortwährend durch Verwitterung und Gebirgsbildungen ausgelöscht. Die Untersuchung von Mondproben wie von terrestrischen Einschlagkratern ergab, dass nach Einschlagereignissen nicht nur morphologische Veränderungen hinterlassen werden, sondern auch in der Spurenelementverteilung im Auswurfmaterial sind Hinweise über das Auftreffen von Himmelskörpern zu finden [1]. Bei geeigneten Proben lässt sich auch die Zusammensetzung des Projektils ermitteln [2].

Alvarez und Mitarbeiter berichteten 1980 als erste [3], dass sie in Sedimenten, welche während des Über-

gangs von der Kreidezeit zum Tertiär abgelagert wurden, Material mit ausserordentlich hohen Gehalten an Iridium gefunden hatten. Dieses Element kommt in der Erdkruste nur in geringen Konzentrationen vor, denn die Hauptmenge wurde bei der Erdkernbildung durch das flüssige Eisen ins Erdzentrum verfrachtet. Die beobachtete Anreicherung in den Sedimenten kann daher nicht durch magmatische Aktivität erklärt werden. Die Autoren aus Berkeley argumentierten überzeugend, dass die Ir-Anomalie am einfachsten durch das Zumischen von extra-terrestrischem Material erklärt werden kann, besitzt doch Material mit kosmischer Zusammensetzung 100 bis 10'000 mal höhere Gehalte an Edelmetallen (Ir, Os, Au, Pt, Re, Pd oder Ni und Co) als die Erdkruste. Viele Arbeitsgruppen bestätigten inzwischen die weltweite Verbreitung dieser Anreicherung von Edelmetallen in zeitgleich abgelagerten Sedimenten. Das eigentliche Szenario des Einschlages mit den unmittelbaren Folgen wird von den verschiedenen Autoren auf unterschiedliche Art und Weise interpretiert [4,5]. Es ist naheliegend, dass schon sehr rasch das zeitgleiche Aussterben vieler Tier- und Pflanzenarten am Übergang von der Kreidezeit zum Tertiär zu vielen Spekulationen anregte. Sicher scheint zu sein, dass das Aussterben z.B. der Dinosaurier nur in geologischen Zeiträumen gemessen rasch erfolgte. Die Bestimmung der stabilen Isotope von Sauerstoff und Kohlenstoff liefert Informationen über die Änderungen von Temperaturen und der biologischen Produktivität [6]. In der letzten Zeit wendeten verschiedene Arbeitsgruppen ihr Interesse anderen Zeitgrenzen zu. Es wurden vor allem Sedimente untersucht, welche während des Übergangs von geologischen Zeitepochen abgelagert wurden, bei denen die Paläontologen schon lange bedeutende Extinktionen von Tier- und Pflanzenarten festgestellt hatten [7]. Vorerst fanden die Grenzen Eozän/Oligozän und Perm/Trias neue Beachtung [8].

In unseren Untersuchungen analysierten wir etwa 65 Millionen Jahre alte Ablagerungen aus der Kreide/

* Erweitert nach einem am 24. Februar 1982 vor der Berner Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag.
Eingang des Manuskriptes: 2. Februar 1984.

Tertiärgrenze mit drei verschiedenen Herkunftsorten. Die letzten Proben, mit einem Alter von etwa 570 Millionen Jahren, stammen aus der Volksrepublik China und umfassen die Präkambrium/Kambriumgrenze.

Experimentelles

Alle von uns analysierten Proben wurden nach paläontologischen Untersuchungen am Geologischen Institut der ETHZ (Prof. Hsü) ausgelesen. Die mikroskopische Beurteilung der Proben ermöglicht ein rasches Auffinden der Kreide/Tertiärgrenze auf Grund der beobachteten Mikrofossilien in den Sedimentschichten (Abb. 1).

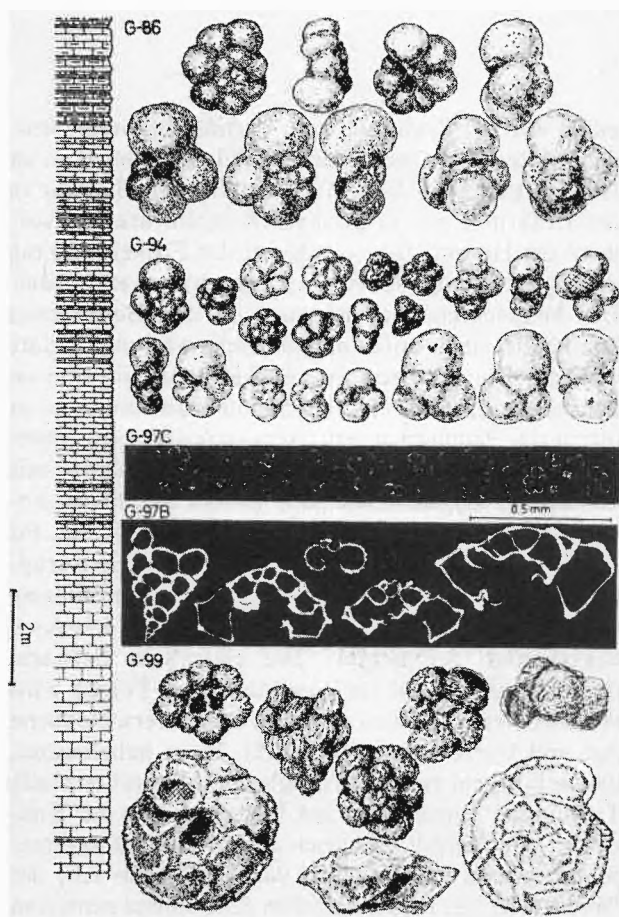


Abb. 1: Änderung der foraminiferen Fauna beim Übergang von der Kreidezeit zum Tertiär (erkennbar im Lichtmikroskop). Die Kreidezeit (unten) zeigt grosse, kräftige Formen. Darstellung nach H.P. Luterbacher und I. Premoli-Silva [9].

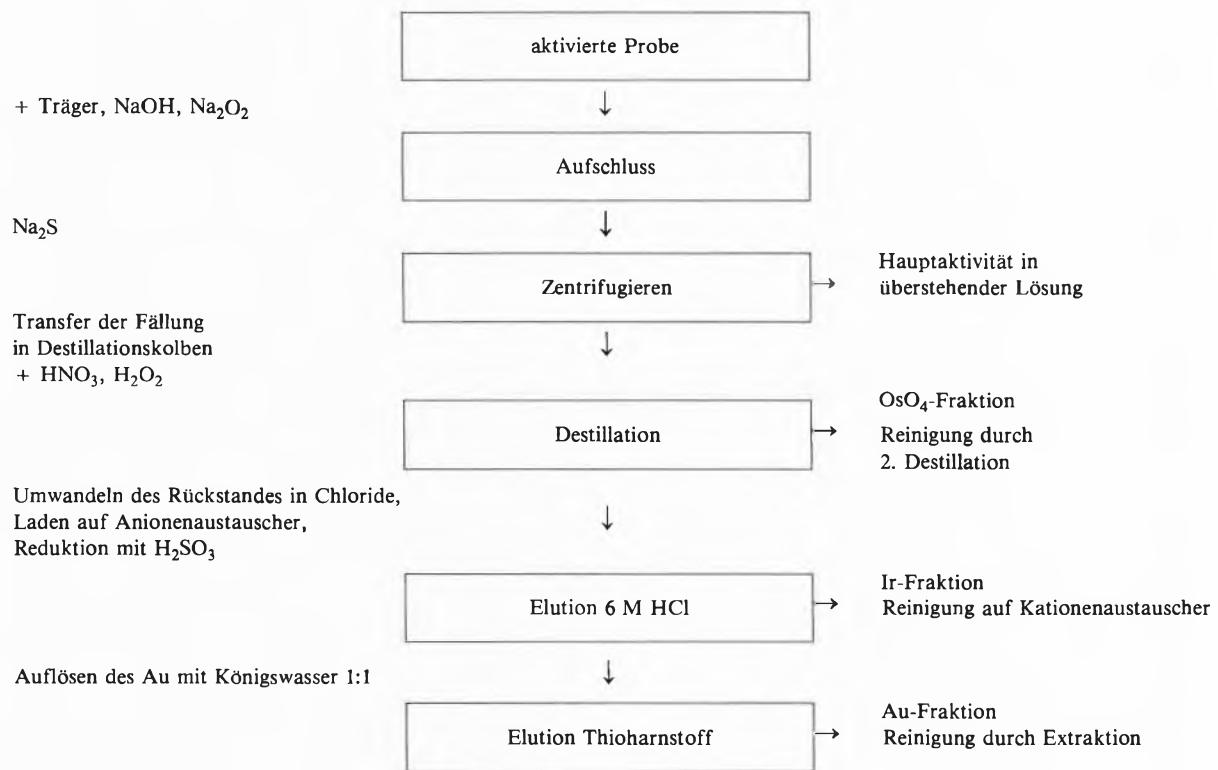
Der untersuchte Tiefseebohrkern stammt von einer Fahrt des Bohrschiffes Glomar Challenger in den Südatlantik und wurde aus 4800 m Wassertiefe bei 29° geographischer Breite und 3° östlicher Länge gewonnen. Als zweite Kreide/Tertiärgrenze wurden Proben aus dem Aufschluss von El Kef, Tunesien, untersucht. Es standen uns zudem Proben aus Dänemark mit dem Stevns Fish Clay zur Untersuchung der Edelmetallanreicherung zur Verfügung. Nachdem verschiedene Ar-

beitsgruppen Proben von anderen geologischen Zeitgrenzen untersucht und an mehreren Stellen Horizonte mit Anreicherungen von Platinelementen gefunden hatten, analysierten wir als nächstes Proben, welche am Übergang vom Präkambrium zum Kambrium vor 570 Millionen Jahren abgelagert worden waren. Die Proben wurden in der Yangtze Gorge Region, China, durch Prof. Hsü gesammelt. Hauptelemente können mit vielen Analysenmethoden bestimmt werden. Für Spurenelemente im ppb und sub ppb Bereich muss die notwendige Empfindlichkeit gewährleistet sein. Von Vorteil ist es zudem, wenn die eingesetzte Technik mehrere Elemente gleichzeitig erfassen kann. Die Neutronenaktivierungsanalyse erfüllt die geforderten Bedingungen in idealer Weise. Zudem sind aktivierte Proben nach dem Bestrahlen auf Kontaminationen unempfindlich.

Etwa 200 mg der zu untersuchenden Sedimente werden unter kontaminationsarmen Bedingungen in hochreine Quarzampullen eingeschmolzen und 2 bis 10 Tage im Reaktor SAPHIR des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung mit thermischen Neutronen (Flux etwa $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) bestrahlt. Nach dem Zerfall der gebildeten Nuklide mit kurzen Halbwertszeiten wird die Gammastrahlung der Proben direkt in den Ampullen in grosser Entfernung vom Detektor gemessen. Die Messung erfolgt relativ zu den gleichzeitig mit den Proben bestrahlten Standards mit bekannten Elementgehalten. Mit den Ge(Li) Halbleiterspektrometern können die Konzentrationen folgender Elemente bestimmt werden: Ce, Co, Eu, Fe, Hf, Ba, Rb, Sc und Cs. Nach diesen instrumentellen Messungen werden die Proben zum Erzielen besserer Nachweisempfindlichkeit mit einer Alkalischmelze in Zirkontiegeln aufgeschlossen und die interessierenden Elemente entsprechend dem in Tabelle 1 dargestellten Schema abgetrennt.

Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser stehengelassen. Die Suspension wird in Bechergläser transferiert und mit Na_2S versetzt. Der Niederschlag wird abentrüpfelt und die überstehende Lösung mit den Hauptaktivitäten der Alkalielemente verworfen. Der Niederschlag wird mit 20 ml HNO_3 in eine Destillationsapparatur überführt. Während der anschliessenden Destillation wird kontinuierlich H_2O_2 zugetropft. Das Kondensat, das OsO_4 enthält, wird in 6 M NaOH aufgefangen. Der Rückstand wird durch mehrmaliges Erhitzen mit konz. HCl in die Chloride übergeführt und auf eine Anionenaustauschersäule (Dowex 1 \times 10, 100-200 mesh, Durchmesser 1 cm, Länge 7 cm) geladen. Die Säulen werden mit je 50 ml 6 M HCl, 2 M HCl und 0.1 M HCl gewaschen. Mit 50 ml 0.1 M H_2SO_3 wird anschliessend reduziert und Ir mit 50 ml 6 M HCl eluiert. Das nun metallische Au wird mit 10 ml Königswasser 1:1 aufgelöst. Nach dem Waschen der Säulen mit Wasser wird das Au mit 50 ml einer 10% Thioharnstofflösung eluiert. Das verwendete Trennverfahren basiert auf einer Anleitung von Keays und Mitar-

Tabelle 1: Schema der chemischen Trennung der Edelmetalle



beiter [10]. Die notwendige radiochemische Reinheit der 3 Elemente wird durch nachstehende Behandlung erzielt:

- Gold mit der kürzesten Halbwertszeit (2.7 Tage) wird als erstes Element weiter gereinigt. Die Au-Lösung wird mit NH₃ alkalisch gemacht. Die Zersetzung des Thioharnstoffes beim Einengen fällt Au₂S₃, welches mit wenig Königswasser gelöst und ins Chlorid übergeführt wird. Anschliessend wird das Au mit Essigsäureaethylester extrahiert und zuletzt als Sulfid gefällt. Auf Grund der bekannten zugegebenen Trägermenge und der gewogenen Schlussfällung wird die Ausbeute der chemischen Abtrennung für jede Probe berechnet. Sie liegt zwischen 65 und 85 %.
- Osmium wird durch eine zweite Destillation als OsO₄ gereinigt und als Harnstoffkomplex aufgefangen. Als Schlussfällung wird Os(NH₂CSNH₂)₆Cr(SCN)₆ gewählt. Für Os liegen die chemischen Ausbeuten zwischen 50 und 70 %.
- Die Lösung mit dem Ir wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingengt und in 0.03 M HCl aufgenommen. Diese Lösung wird auf eine Kationenaustauschersäule gegeben (Dowex 50W × 8, 200-400 mesh). Iridium fliesst unter diesen Bedingungen durch die Säule und wird als Lösung in einem mit einem Loch versehenen Detektor gemessen. Die chemische Ausbeute wird mit Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt und liegt zwischen 50 und 60 %.

Resultate

Die Analyse des Tiefseebohrkerns ergibt einen 25 mal höheren Gehalt an Ir in der Grenzschicht Kreide/Tertiär verglichen mit den Konzentrationen in den jüngeren und älteren Sedimenten. Gleichzeitig ändert sich der Ca-Gehalt und erreicht ein Minimum an der Kreide/Tertiärgrenze. In Abb. 2 sind zudem die Resultate der Bestimmung der stabilen Isotope, gemessen im Geologischen Institut der ETHZ, in der üblichen δ -Notierung dargestellt.

Die δ -Notierung ist die Abkürzung für folgende Formulierung:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Probe}} - \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Standard}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Standard}}} \times 1000\text{‰}$$

Der $\delta^{13}\text{C}$ Wert ist die Promille-Abweichung zwischen dem $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Verhältnis der Probe und demjenigen des Standards. Als Standard wird CO₂, gewonnen aus der Peedee Formation aus South Carolina, USA, bekannt als PDB, verwendet. Der gleiche Standard dient auch für die Sauerstoffisotopen-Normierung. Für den Sauerstoff wird die analoge Schreibweise verwendet. Die Fehler der δ -Werte betragen für Kohlenstoff 0.02‰ und für Sauerstoff 0.04‰.

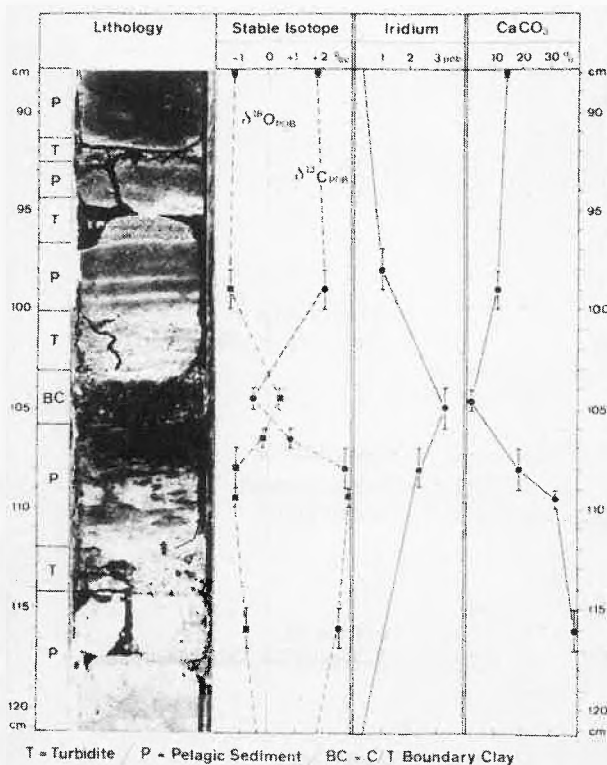


Abb. 2: Photographie des Bohrkerns 20, Teil 3 88-120 cm des DSDP (Deep Sea Drilling Project, Fahrt 73, Probestation 524 im Südatlantik) und Resultate der Messungen von stabilen Isotopen und von Ca und Ir. BC = Grenzschicht zwischen Kreide und Tertiär, p = Tiefseesediment, T = gestörte Zone. δ-Notierung siehe Text.

Neben Ir wurden in den Proben von El Kef, Tunesien, die Elemente Os und Au bestimmt. Alle drei Elemente weisen in der Kreide/Tertiär-Grenzschicht deutliche Anreicherungen gegenüber den Grundgehalten auf. Die Anreicherungsfaktoren liegen zwischen 10 und 20. Die Resultate sind in Abb. 3 als Histogramm dargestellt. Dreissig Zentimeter oberhalb der eigentlichen Grenze scheint sich ein zweiter Horizont von Edelmetallen anzudeuten.

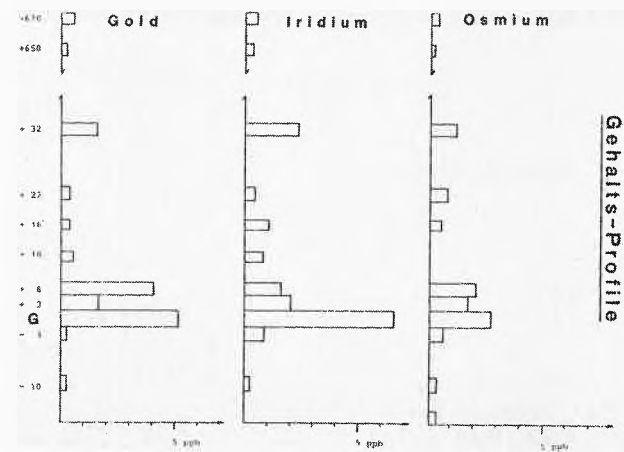


Abb. 3: Histogramm der Gehalte an Os, Ir und Au in Sedimenten von El Kef, Tunesien, aus der Kreide/Tertiär-Grenze. Alle Elemente zeigen eine deutliche Anreicherung an der Grenze. Dreissig Zentimeter oberhalb der eigentlichen Grenze finden sich Anzeichen eines weiteren Horizontes, der nicht näher untersucht wurde. G = Grenzschicht; + bedeutet oberhalb, - unterhalb der Grenzschicht (Angaben in cm).

Nach dem Bestrahlen der chinesischen Proben mit thermischen Neutronen wurde vorerst die Gammastrahlung instrumentell gemessen. Erst nach erfolgter Messung wurden die Proben für die chemische Abtrennung der Edelmetalle aufgelöst. Die Tabelle 2 enthält neben der Probenbeschreibung, der Angabe der Entfernung von der Grenzschicht, die δ-Werte für Kohlenstoff und Sauerstoff, die Gehalte einiger der bestimmten Haupt- und Spurenelemente, wie auch die Resultate für Os, Ir und Au. Wir erkennen, dass die Grenzschicht Präkambrium/Kambrium, die vor 570 Millionen Jahren abgelagert wurde, für alle aufgeführten Elemente eine deutlich andere Zusammensetzung aufweist als wenig ältere oder jüngere Sedimente. Mit Ausnahme von Ca nimmt der Gehalt der Elemente an der Grenzschicht zu. Die Edelmetallge-

Tabelle 2: Radiochemisch ermittelte Edelmetallgehalte, instrumentell bestimmte Gehalte an Ca, Fe, Cr und Co, sowie Resultate der Messungen der stabilen Isotope von O und C in Sedimentproben aus der Kambrium/Präkambriumgrenze, Yangtze Gorge Aufschluss, Volksrepublik China. Die Bestimmungen von Ca, Fe, Cr und Co erfolgten relativ zu den Gehalten der IAEA Referenzprobe soil-5. Fehler der Gehaltsbestimmungen: Os 10%, Ir 12%, Au 3%, Ca 20%, Fe 5%, Cr 12% und Co 5%. δ-Notierung siehe Text.

Probe	Probenbeschreibung	Lage im Aufschluss	Osmium ppb	Iridium ppb	Gold ppb	Calcium %	Eisen %	Chrom ppm	Kobalt ppm	δ ¹⁸ O (PDP) ^a	δ ¹³ C (PDP) ^a
KH 6	Kalkschiefer	10 m oberhalb Grenze	0.030	0.015	-	3.3	0.77	7.5	1.95	- 8.70	+ 0.28
KH 5	Kalkschiefer	3 m oberhalb Grenze	0.050	0.015	0.20	2.0	0.50	4.2	1.75	- 5.41	- 2.47
KH 4	Phosphathaltiger Kalk	2 m oberhalb Grenze	0.250	0.025	0.065	1.8	0.61	9.0	2.25	- 4.89	- 3.14
KH 3	Phosphathaltiger Schiefer	1 m oberhalb Grenze	0.40	0.050	0.12	0.26	1.0	50	6.40	-10.16	- 3.69
KH 2	Phosphathaltiger Schiefer	Grenzschicht	2.10	0.10	0.37	0.69	0.80	60	7.65	- 8.39	- 5.34
KH 1	Phosphathaltige Karbonate	0.5 m unterhalb Grenze	1.90	0.010	0.035	2.4	0.15	4.9	0.65	- 4.96	- 2.13
Soil-5	Vergleichsstandard IAEA		0.025	0.005	0.47	2.2	4.45	28.9	14.8		

^a) Messungen von H. Oberhänsli (unveröffentlicht).

halte liegen in der Präkambrium/Kambrium Grenze etwa 10 mal höher als in der obersten oder untersten Referenzprobe.

Diskussion

Bereits in der ersten Arbeit über die Anreicherung von Ir in Sedimentproben der Kreide/Tertiärgrenze wird das Phänomen mit dem Zumischen von extraterrestrischem Material erklärt [3]. Für unsere Tiefseeprobe DSDP 524 beträgt die Anreicherung an Ir 30 ng/cm², wenn zwischen den Messwerten linear interpoliert und eine Dichte von 2 g/cm³ für die Sedimente angenommen wird. Für die afrikanische Probe ergibt eine analoge Rechnung einen Ir-Wert von 66 ng/cm². Die beobachteten Effekte können erzielt werden, wenn 68 respektive 128 mg/cm² von meteoritischem Material des Types C 1 beigemischt werden. Für diese Erklärung spricht zusätzlich, dass die Anreicherung ein vergleichbares Elementverhältnis Os/Ir und Au/Ir wie extraterrestrisches Material aufweist. Die Anreicherungen an Ir wie auch von Os und Au für die tunesischen Proben sind so hoch, dass es ausserordentlich schwierig ist, mit einem anderen Mechanismus als durch Addition von Material mit kosmischer Zusammensetzung ähnliche Werte zu erzielen:

- Vulkanismus, wie er von *Rampino* und *Reynolds* [11] postuliert wird, kann auch mit basischen Laven, welche die höchsten Gehalte an Platinelementen aufweisen, schwerlich zu so bedeutenden Anreicherungen führen. Zudem sind basische Laven hoch viskos, und eine weiträumige Verteilung ist undenkbar im Gegensatz zum weltweiten Auftreten des Phänomens an der Kreide/Tertiärgrenze. *Zoller* und Mitarbeiter [12] berichteten zwar über hohe Ir-Gehalte in Vulkanwolken auf Hawaii. In der gleichen Arbeit wird aber betont, dass das gemessene Au/Ir-Verhältnis in diesen Wolken 40 mal höher ist als das kosmische.
- Der ständige Fluss von kosmischem Staub auf die Erde findet seinen Niederschlag ebenfalls in den Sedimenten. Bei konstantem Fluss ergibt eine verringerte Sedimentationsrate höhere Gehalte. Die Anomalie an der Kreide/Tertiärgrenze kann nicht dadurch erklärt werden, weil die höchsten in Sedimenten des pazifischen Ozeans bestimmten Ir-Werte bei 0.3 ppb liegen [13] und wir z.B. für die Proben aus El Kef, Tunesien, über 6 ppb Ir gemessen haben.
- Die Möglichkeit, die gefundene Anreicherung an Edelmetallen mit biologischer Aktivität zu interpretieren, wird dadurch entkräftet, dass auch Sedimente aus Süswasserablagerungen die gleiche Signatur enthalten [14].

Auf Grund der Verteilung der Gehalte entlang eines Bohrkerns können auch Angaben über die Mobilität der einzelnen Elemente in aquatischer Umgebung während langen Zeiträumen gemacht werden. Gold

und Osmium bilden deutlich weniger gut definierte «Peaks» als Iridium (Abb. 3). Diese Tatsache beeinflusst die Elementverhältnisse. Daher ist es ausserordentlich schwierig, aus den gemessenen Daten auf die genaue Zusammensetzung des Projektils zu schliessen. Erschwerend ist zudem der Umstand, dass auch die Targetkomposition unbekannt ist. Nach wie vor fehlt nämlich der Einschlagsort des Ereignisses, welches zur Anomalie an der Kreide/Tertiärgrenze führte. Der Einschlag kann nicht auf dem Festland erfolgt sein, da die Grenzschicht entgegen den Erwartungen kein Auswurfmaterial enthält. Denn bei einem Einschlag eines Meteoriten mit einer Geschwindigkeit von 20-50 km/s werden Krater mit einem Durchmesser gebildet, welcher etwa 10 mal grösser ist als derjenige des einfallenden Objektes. Dabei werden riesige Mengen an Material ausgeschleudert. Wenn nun eine Grenzschicht bis zu 1% an meteoritischem Material enthält, dann sind darin bis zu 10% vom Targetmaterial zu erwarten. Dies kann aber für die Kreide/Tertiärgrenze nicht beobachtet werden. Obige Überlegungen sind nur für einen Einschlag auf dem Festland zutreffend, zwei Drittel der Erdoberfläche sind aber von Ozeanen bedeckt. *DePaolo* und Mitarbeiter veröffentlichten kürzlich eine Arbeit, in welcher neue Hinweise auf einen Einschlag des die Anomalie bewirkenden Körpers in die Tiefsee aufgeführt werden [15].

Nach den eben diskutierten Aspekten ist es nicht verwunderlich, dass die Elementverhältnisse für die vielen Proben aus der Kreide/Tertiärgrenze mit unterschiedlicher Herkunft eine grosse Variation in bezug auf die Anreicherung und die Elementverhältnisse aufweisen. Bis heute wurden weltweit Sedimentproben von über 30 Orten in beiden Hemisphären untersucht. Aus der mittleren weltweiten Beimischung von 62 ng Ir/cm² [16] kann unter der Annahme, dass es sich um einen Meteoriten vom Typ C 1 handle, die Grösse des aufgeschlagenen Himmelskörpers ermittelt werden. Die Rechnung ergibt eine Masse von $\leq 10^{18}$ g, was bei einer Dichte von 2 g/cm³ einem Körper mit einem Durchmesser von 9800 m entspricht. Die direkten Folgen eines Einschlages von einem solchen Himmelskörper können nicht aus den Spurenelementen abgelesen werden. Die Messung der Sauerstoffisotope ermöglicht aber, die Temperaturänderung an der Grenze als Zeitfunktion zu ermitteln. Ins Detail gehende Diskussionen der stabilen Isotope des von uns untersuchten Tiefseebohrkerns finden sich in [6]. Ein Absinken des $\delta^{18}\text{O}$ Wertes von Karbonaten entspricht einer Temperaturerhöhung und das Ansteigen einem Absinken der Temperatur und zwar um 1°C pro 0.2 Promille Änderung. Das Tiefenwasser im Ozean hat seine Temperatur im Gegensatz zum Oberflächenwasser nur wenig verändert [6]. Die Temperatur sank an der Kreide/Tertiärgrenze kurze Zeit ab (während etwa 1000 Jahren bis zu 8°C), um dann während einer längeren Zeitperiode wesentlich über dem Durchschnitt

Tabelle 3: Zusammenstellung einiger wichtiger Grössen für Sedimentproben aus verschiedenen geologischen Zeitgrenzen. Anreicherungsfaktor = Gehalt an einem Element in der Grenze dividiert durch den mittleren Gehalt oberhalb und unterhalb der anomalen Häufigkeit.

Grenze	Alter × 10 ⁶	Faktor Anreicherung Os, Ir, Au	Verhältnis		Faktor Anreicherung		Ausdehnung Anomalie*	Bedeutende Ver- änderungen in Flora, Fauna (a)	Autoren
			Os/Ir	Au/Ir	Co	Cr			
Pliozän/ Pleistozän	2.3	20	-	0.34-1.5	-	-	lokal	nein	(b)
Eozän/ Oligozän	34	2-20	-	-	1.7	1.1	regional	ja	(c), (d)
Kreide/ Tertiär	65	10-160	0.4-0.6	0.8	6-36	8	weltweit	ja	(e)
Perm/ Trias	230	~ 1	-	-	0.3	0.03	unbekannt	ja	(d)
Kambrium/ Präkambrium	570	10	21	3.7	5	10	unbekannt	ja	(f)
Meteoriten C1			0.93	0.3					
Erdkruste: Soil-5 IAEA			5	94					
BCR-1 USGS			7.5	160					

*) soweit heute bekannt.

(a) *Newell* [18]; (b) *Kyte et al.* [19]; (c) *Ganapathy* [20]; (d) *Asaro* und Mitarbeiter [8]; (e) *Alvarez* und Mitarbeiter [16]; (f) diese Arbeit.

zu liegen (etwa 50'000 Jahre 2 bis 10°C) [6]. Parallel zur Temperatur fällt der $\delta^{13}\text{C}$ Wert voererst ab, gefolgt von einem lang andauernden Anstieg (Abb. 2). Dieses Verhalten kann mit dem Absterben grosser Mengen an ozeanischem Plankton und gleichzeitig verringerter biogener Produktion erklärt werden, was zu einem Transfer von CO_2 in die Atmosphäre und dadurch bedingt zu einem Treibhauseffekt führt. Erst nach mehr als 50'000 Jahren herrschten wieder die ursprünglichen Isotopenverhältnisse.

Ähnliche Verhältnisse in bezug auf die Isotopensignale zeigen die Proben von El Kef [17], wenn man berücksichtigt, dass die Temperatur zusätzlich durch die geographische Lage beeinflusst wird.

Wir wollen uns nun der Diskussion der Resultate der chinesischen Proben aus dem Kambrium/Präkambrium zuwenden. Die Anreicherung aller drei Edelmetalle in der Grenzschicht ist ausgeprägt. Die Gehalte sind aber wesentlich tiefer als an der Kreide/Tertiärgrenze. Dadurch werden Elementverhältnisse durch geringe Beimischung von terrestrischem Os, Ir oder Au stark beeinflusst. Die gemessenen Verhältnisse liegen ausserhalb von eindeutig kosmischen Werten (siehe Tabelle 3). Deshalb ist es schwierig, für die gefundene Anomalie in der Edelmetallverteilung eine extraterrestrische Ursache zu postulieren. Auf der anderen Seite können die beobachteten Elementgehalte nicht durch unterschiedliche Sedimentationsraten erklärt werden: Die höchsten Edelmetallkonzentrationen sind nicht genau mit den niedrigsten Gehalten an Ca verknüpft, was bei sich ändernder Sedimentation zu erwarten wäre. Die ausgeprägten Anreicherungen an Co und Cr könnten aber auf extraterrestrisches Material mit vom Typ C 1 abweichender Zusammensetzung hindeuten. Es ist zu erwarten, dass weitere Untersuchungen zusätzliche Informationen liefern, wel-

che die Beantwortung der offenen Fragen ermöglichen.

Wenn wir die bis heute analysierten geologischen Zeitgrenzen und deren Edelmetallgehaltsprofile betrachten, so besteht kein Zweifel, dass die Horizonte der Pliozän/Pleistozän-, der Eozän/Oligozän- und der Kreide/Tertiär-Grenze durch extraterrestrische Körper bedingt sind (Tabelle 3). Nicht so eindeutig sind die Resultate für die Perm/Triärgrenze. *Asaro* und Mitarbeiter [8] kommen ebenfalls zum Schluss, dass diese Anreicherung wohl durch rekristallisiertes vulkanisches Material bedingt sei. Für die drei ersten Grenzen gibt es noch zusätzliche Indizien, welche für eine extraterrestrische Ursache der Anomalie sprechen. In den beiden ersten Grenzsichten wurden Mikrotektite, kleine bis zu einem Millimeter grosse Glaskügelchen, gefunden, die nur durch einen Einschlag gebildet werden [21]. Aus der Kreide/Tertiärschicht aus Spanien wurden Kaliumfeldspatkügelchen in der Hochdruckmodifikation des Sanidins isoliert [22]. Auch diese Hochdruckform von Silikaten kann in Einschlagsereignissen gebildet werden. Wir erkennen, dass die beiden Edelmetallverteilungshorizonte an der Eozän/Oligozän- und an der Kreide/Tertiär-Grenze mit bedeutenden Veränderungen in Art und Zahl der Gattungen in der Tier- und Pflanzenwelt einhergehen. Aber nicht jede Anomalie der Spurenelementverteilung ist mit einer Extinktion gekoppelt. Für die Pliozän/Pleistozän-Grenze ist möglicherweise die Ausdehnung der Anomalie zu klein, was auf einen kleineren Einschlag (bis zu 1 km Durchmesser) zurückgeführt werden kann. Es gibt jedoch geologische Zeitgrenzen, bei denen bis heute keine exotische Spurenelementverteilung bestimmt werden konnte. Heute sind über 1000 Asteroiden mit Durchmessern von mehr als 1 km bekannt. Auf Grund der beobachteten Bah-

nen und von Störungsrechnungen kann ermittelt werden, dass im Mittel alle 3 Millionen Jahre ein Einschlag eines Asteroiden auf der Erde zu erwarten ist. Weil es bedeutend mehr kleine Körper gibt, ist ein Einschlag eines 10 km Objektes weniger häufig. Dennoch ist mit dem Auftreffen eines Himmelskörpers, wie er für die Kreide/Tertiärgrenze abgeschätzt wurde, einmal pro 40 Millionen Jahre zu rechnen [23]. Das Aufschlagen grosser Himmelskörper kann wichtige Evolutionsschritte beeinflussen, ist aber sicher nicht die einzige Triebkraft der Evolution.

Schlussfolgerungen

- An der Pliozän/Pleistozän-, Eozän/Oligozän-, Kreide/Tertiär-, Perm/Trias- und Kambrium/Präkambrium-Grenze sind Anomalien in den Edelmetallgehalten der Sedimente festgestellt worden.
- Einschläge von grossen extraterrestrischen Körpern können zu bedeutenden, oftmals weiträumigen Anreicherungen an in der Erdkruste seltenen Elementen führen.
- Auf Grund der nicht bekannten Elementfraktionierungen während und nach dem Einschlag ist es schwierig, auf die Zusammensetzung des ursprünglichen Körpers zu schliessen. Die Ermittlung der Fraktionierungsprozesse muss das Ziel künftiger Untersuchungen sein.
- Nicht alle Anreicherungen von Edelmetallen entlang geologischer Zeitgrenzen sind durch Zumischung von extraterrestrischem Material erfolgt.
- Die unmittelbaren Folgen des Auftreffens eines grossen Himmelskörpers auf der Erde für Fauna und Flora können nicht aus Spurenelementdaten ermittelt werden. Die Bestimmung der stabilen Isotope weist auf Temperaturänderungen hin. Die Veränderungen sind nur verglichen mit geologischen Zeiträumen von kurzer Dauer. Sicher werden Stressreaktionen die Aussterberate gewisser Arten stark beeinflussen (Stress bedingt durch Temperaturänderungen, Veränderungen der Nahrungskette, Vergiftungen).
- Es ist verlockend, Zusammenhänge zwischen dem Einfall von extraterrestrischem Material in Katastrophen-Ereignissen und den vielfach parallel verlaufenden Sprüngen in der Evolution zu suchen.

Verdankungen

Dem Geologischen Institut der ETHZ (Prof. Hsü) danke ich für das Überlassen der Proben. H. Oberhänsli stellte uns noch nicht publizierte Daten zur Verfügung. K. Perch-Nielsen besorgte die paläontologischen Untersuchungen. J. McKenzie bestimmte die stabilen Isotope von C und O. Ich danke zudem M. Kuslys und E. Krähenbühl für die Mithilfe bei den chemischen Arbeiten. Ich profitierte von vielen fruchtbaren Diskussionen mit Prof. von Gunten. Die zitierten Untersuchungen des Autors wurden durch Beiträge des Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

Literatur

- 1 R. Ganapathy, J.W. Morgan, U. Krähenbühl and E. Anders: Proc. 14th Lunar Sci. Conf. (Suppl. 4, Geochim. Cosmochim. Acta), Vol. 2, 1239-1261 (1973).
- 2 H. Palme: Geol. Soc. Am., Special Paper 190, 223-233 (1982).
- 3 L.W. Alvarez, W. Alvarez, F. Asaro and H.V. Michel: Science 208, 1095 (1980).
- 4 K.J. Hsü: Nature 285, 201 (1980).
- 5 C. Emiliani, E.B. Kraus and E.M. Shoemaker: Earth Planet. Sci. Lett. 55, 317 (1981).
- 6 K.J. Hsü, Q. He, J.A. McKenzie, H. Weissert, K. Perch-Nielsen, H. Oberhänsli, K. Kelts, J. LaBrecque, L. Tauxe, U. Krähenbühl, S.F. Percival, Jr., R. Wright, A.M. Karpoff, N. Petersen, P. Tucker, R.Z. Poore, A.M. Gombos, K. Pisciotto, M.F. Carman, Jr., E. Schreiber: Science 216, 249 (1982).
- 7 D.M. Raup and J.J. Sepkoski, Jr.: Science 215, 1501 (1982).
- 8 F. Asaro, L.W. Alvarez, W. Alvarez and H.V. Michel: Geol. Soc. Am., Special Paper 190, 517 (1982).
- 9 H.P. Luterbacher and I. Premoli-Silva: Riv. Ital. Paleontol. Stratigr. 68, 253 (1962).
- 10 R.R. Keays, R. Ganapathy, J.C. Laul, U. Krähenbühl and J.W. Morgan: Anal. Chim. Acta 72, 1 (1974).
- 11 M.R. Rampino and R.C. Reynolds: Science 219, 495 (1983).
- 12 W.H. Zoller, J.R. Parrington, J.M. Phelan-Kotra: Science 222, 1118 (1983).
- 13 J.L. Barker, Jr., and E. Anders: Geochim. Cosmochim. Acta 32, 627 (1968).
- 14 C.J. Orth, J.S. Gilmore, J.D. Knight, C.L. Pillmore, R.H. Tschudy and J.E. Fassett: Geol. Soc. Am., Special Paper 190, 423 (1982).
- 15 D.J. DePaolo, F.T. Kyte, B.D. Marshall, J.R. O'Neil and J. Smit: Earth Planet. Sci. Lett. 64, 356 (1983).
- 16 W. Alvarez, L.W. Alvarez, F. Asaro and H.V. Michel: Geol. Soc. Am., Special Paper 190, 305 (1982).
- 17 K. Perch-Nielsen, J. McKenzie and Q. He: Geol. Soc. Am., Special Paper 190, 353 (1982).
- 18 N.D. Newell: Geol. Soc. Am., Special Paper 190, 257 (1982).
- 19 F.T. Kyte, Z. Zhou and J.T. Wasson: Nature 292, 417-420 (1982).
- 20 R. Ganapathy: Science 216, 885 (1982).
- 21 B.P. Glass, D.L. Dubois and R. Ganapathy: Proc. 13th Lunar Planet. Sci. Conf., J. Geophys. Res. 87, Suppl. A 425 (1982).
- 22 J. Smit and G. Klaver: Nature 292, 47 (1981).
- 23 G.W. Wetherill and E.M. Shoemaker: Geol. Soc. Am., Special Paper 190, 1 (1982).