

Messung von
in situ produziertem ^{53}Mn
mit Beschleunigermassenspektrometrie

Diplomarbeit

Astrid Meier

Physik-Department E15
Technische Universität München
10. Oktober 2006

Zusammenfassung

Physikalische Methoden werden zunehmend in interdisziplinären Forschungsbereichen eingesetzt. Die ultrasensitive Messung von langlebigen Radionukliden mittels Beschleunigermassenspektrometrie gibt z. B. Information über den zeitlichen Verlauf von geologischen Prozessen wie Gebirgshebungen oder durch Klimawandel erzeugte Eiszeiten bzw. Vergletscherungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten Mal das Radionuklid ^{53}Mn ($T_{1/2} = 3.7 \text{ Ma}$) in terrestrischen Proben gemessen, welches ausschließlich durch Spallationsreaktionen von kosmischer Strahlung an Gesteinen entsteht. Ziel dieser Arbeit war es, kosmogenes ^{53}Mn in terrestrischen Gesteinen nachzuweisen und zu zeigen, dass es als neues Radionuklid mit herausragenden Eigenschaften für die Erdoberflächenanalyse (Surface Exposure Dating (SED)) eingesetzt werden kann.

Aus der Konzentration von Nukliden, die durch die Höhenstrahlung produziert werden, kann das Bestrahlungsalter bestimmt und Information über eine mögliche Abschirmung gewonnen werden. Diese Daten geben, korreliert mit der Halbwertszeit des Nuklids, Aufschluss über geologische und klimatische Veränderungen im Bereich von mehreren Millionen Jahren.

Der Vorteil von ^{53}Mn ist, dass es auf Grund seiner längeren Halbwertszeit gegenüber bisherigen Radionukliden über längere Zeiträume hinweg nachgewiesen werden kann. Somit können Bestrahlungszeiträume über 10 Millionen Jahre zurückverfolgt werden.

Durch Messungen der ^{53}Mn Produktion in antarktischen Proben konnte die Produktionsrate, normiert auf die Meereshöhe, zu $(96 \pm 6) \text{ at (g Fe)}^{-1} \text{ a}^{-1}$ be-

stimmt werden. Damit ist es möglich, unter Berücksichtigung der Breitengradabhängigkeit der kosmischen Strahlung, die Produktionsraten weltweit anzugeben.

^{53}Mn wurde mittels AMS (**A**ccelerator **M**ass **S**pectrometry = Beschleuniger-massenspektrometrie) am Garching Tandembeschleuniger gemessen. Die Trennung von Isotopen findet in den magnetischen Komponenten der Anlage, die Trennung der Isobaren im Detektorsystem GAMS (**G**asgefülltes **A**nalysier**m**agnet **S**ystem) statt.

Der einzige Untergrund für ^{53}Mn ist das stabile Isobar ^{53}Cr . Die Abtrennung des stabilen Isobars hängt stark von dessen Ausgangskonzentration ab. Mit Hilfe einer verbesserten chemischen Aufbereitung zur Separation des Mangans aus der Steinmatrix ist eine Chromunterdrückung um zwei Größenordnungen erreicht worden. Des Weiteren wurde gezeigt, dass durch Extraktion von MnF^- anstatt MnO^- bereits in der Ionenquelle das störende Isobar im Durchschnitt um einen Faktor sechs im Vergleich zu früheren Messungen unterdrückt werden kann.

Eine äußerst wichtige Größe ist in diesem Zusammenhang die Halbwertszeit von ^{53}Mn . Da es bisher nur eine relevante Messung gab, wurde mit einer neuen Methode die Halbwertszeit bestimmt. Mit dieser Messung ergab sich ein neuer Wert für die Halbwertszeit von ^{53}Mn von (3.97 ± 0.21) Ma.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Inhaltsverzeichnis	iii
Einleitung	1
1 Produktion von ^{53}Mn	5
1.1 Kosmische Strahlung	5
1.2 Terrestrische kosmogene Nuklide	6
1.3 Einflüsse auf die Produktionsrate	11
1.3.1 Abhängigkeit von der geographischen Lage	12
1.3.2 Einfluss durch Abschirmung und Erosion	13
1.3.3 Veränderung der Sonnenaktivität	14
1.3.4 Veränderung des Erdmagnetfelds	14
1.4 Oberflächendatierung	14
2 Beschleunigermassenspektrometrie	17
2.1 Prinzip	17
2.2 Messaufbau	18
2.2.1 Niederenergie-Komponente	19
2.2.2 Beschleuniger	20
2.2.3 Hochenergie-Komponente	21
2.2.4 Gasgefülltes <u>A</u> nalysier <u>m</u> agnet <u>S</u> ystem (GAMS)	22
2.2.5 Messroutine	26

3	Probenherkunft und Präparation	31
3.1	Probenherkunft	31
3.2	Probenpräparation	34
3.2.1	Träger	34
3.2.2	Chemische Aufbereitung	35
3.2.3	Probleme bei dieser chemischen Aufbereitung	40
4	Messungen und Ergebnisse	41
4.1	Reduzierung des Isobarenuntergrunds	41
4.1.1	Manganfluorid	41
4.1.2	Optimierung der Mischungselemente für die Proben	45
4.2	Chemische Aufbereitung der Proben	46
4.2.1	Optimierung der chemischen Mangan-Extraktion	46
4.2.2	Messungen	50
4.2.3	Ergebnis	51
4.2.4	Anmerkung für reale Proben	54
4.3	Gesteine	55
4.3.1	^3He und ^{21}Ne Messungen	55
4.3.2	^{53}Mn Messungen	56
4.3.3	Ergebnisse der antarktischen Gesteine	64
4.3.4	Aussagen über Bestrahlungsalter	68
4.4	Standard und Halbwertszeit	70
4.4.1	^{53}Mn -Konzentration von Grant GLS	72
4.4.2	^{53}Mn -Konzentration von Bogou 2002	73
4.4.3	Unsicherheitsbereich	74
4.4.4	Berechnung eines Wertes für die Halbwertszeit	75
	Ausblick	77
A	Analyse des weißen Niederschlags bei der Kaliumchloratfällung	79
A.1	Massenspektrometrie mit Dipolmagnet	79

Inhaltsverzeichnis	v
<hr/>	
A.2 Analyse mit ERD	83
A.3 Ergebnis	86
B Weitere Erklärungen der verschiedenen Chemieschritte	87
B.1 Alkalischer Sturz	87
B.2 Aluminiumhydroxidfällung	88
B.3 Bariumsulfatfällung	89
B.4 Chromylchlorid	91
B.5 Weitere Versuche in der Radiochemie	92
C Ergänzungen zur Braunsteinfällung	93
Abbildungsverzeichnis	95
Tabellenverzeichnis	97
Literaturverzeichnis	99
Danksagung	105

Einleitung

Durch die kosmische Strahlung werden auf der Erde kosmogene Nuklide in Gesteinen erzeugt. Die Existenz und die Menge dieser kosmogenen Nuklide gibt Aufschluss über das Bestrahlungsalter der terrestrischen Proben (Erdoberflächendatierung, SED=Surface Exposure Dating) in einem Zeitraum von mehreren Millionen Jahren (mehrere Halbwertszeiten des jeweiligen Radionuklids). Anhand der Daten können indirekt Klimaveränderungen und Erdoberflächenveränderungen durch Erosion oder Sedimentation bestimmt werden. Dies ist vor allem interessant für Gebiete, in denen keine oder kaum Vegetation existiert und damit kaum Veränderungen an der Erdoberfläche stattfinden. Solche Gegenden sind z. B. die Hochebenen in Südamerika, Tibet oder der Antarktis und alle Gebirge, die höher sind als die Vegetationsgrenze.

Ein sehr interessanter Aspekt wird offensichtlich, wenn man die Daten von stabilen kosmogenen Nukliden mit denen der Radionuklide vergleicht. Kennt man die Produktionsrate eines Radionuklids, so kann man durch einen Vergleich mit stabilen Nukliden Aussagen über Abschirmung der kosmischen Strahlung oder andere Oberflächenprozesse auf der Erde machen.

Bisher benutzte Elemente zur Oberflächendatierung

Stabile kosmogene Nuklide, wie ^3He oder ^{21}Ne , geben nur einen integralen Bestrahlungszeitraum an. Ihre Konzentration bleibt bei einer zwischenzeitlichen Abschirmung des Gesteins von der kosmischen Strahlung konstant. Andererseits muss man berücksichtigen, dass Edelgase nicht sehr ortsfest sind und aus dem Gestein, in dem sie produziert wurden, entweichen können. Somit

kann es zu einer Abnahme der Konzentration des kosmogenen Nuklids im Gestein kommen. Anhand einiger Versuche hat man inzwischen festgestellt, dass ^3He nur im Mineral Pyroxen ortsfest ist und zu 100% nachgewiesen werden kann [1].

Zum anderen werden auch instabile Nuklide für SED benutzt, z. B. ^{10}Be ($T_{1/2} = 1.6 \cdot 10^6 \text{ a}$), ^{26}Al ($T_{1/2} = 7.16 \cdot 10^5 \text{ a}$) oder ^{36}Cl ($T_{1/2} = 3.0 \cdot 10^5 \text{ a}$) [2]. Mit Radionukliden können kontinuierliche Bestrahlungen bis auf das zwei- bis dreifache ihrer Halbwertszeit zurückdatiert werden. Auch bei instabilen Nukliden muss die Mobilität in Gesteinen berücksichtigt werden. ^{10}Be und ^{26}Al sind sehr schwach mobil und bleiben unter den heutigen Verhältnissen (geringer pH-Wert im Grundwasser/Regenwasser) an den produzierten Orten [3]. Anders ist es bei ^{36}Cl ; dieses Element geht leicht ins Grundwasser über.

^{53}Mn ($T_{1/2} = 3.7 \cdot 10^6 \text{ a}$) ist ebenfalls ein kosmogenes Radionuklid und entsteht durch Spallation von kosmischer Strahlung an Eisen. Der Nachweis dieses Radionuklids ist relativ kompliziert und es wurde bis jetzt hauptsächlich aus Meteoritenproben mittels AMS (**A**ccelerator **M**ass **S**pectrometry = Beschleunigermassenspektrometrie) gemessen. In Meteoriten wird jedoch weitaus mehr ^{53}Mn als in Gesteinen erzeugt, da sie der unabgeschirmten kosmischen Strahlung ausgesetzt sind. Die Ergebnisse können zur Erforschung extraterrestrischer Materie und der Eintrag in die Erdatmosphäre genutzt werden.

Vorteile von ^{53}Mn für SED

^{53}Mn wird auch in den Gesteinen an der Erdoberfläche erzeugt und hat mehrere Vorteile als Radionuklid für SED:

- Durch die lange Halbwertszeit von 3.7 Ma ist es möglich, über längere Zeitperioden als mit ^{10}Be , Gesteine zu datieren.
- Die Produktionswege sind einfach und damit leicht berechenbar.
Bei leichten kosmogenen Nukliden sind meist mehrere Targetelemente

möglich. Dadurch werden die Produktionswege und -raten schwer berechenbar. ^{53}Mn hingegen entsteht fast ausschließlich durch Spallation von kosmischer Strahlung an Eisen.

- Kontamination durch ^{53}Mn , das nicht im Gestein produziert worden ist, ist nicht vorhanden, da in der Atmosphäre kein Element als Targetkern in Frage kommt.
- Die Produktion von ^{53}Mn ist nicht mineralabhängig, was in dieser Arbeit gezeigt wird.

Um eine definierte Targetzusammensetzung zu gewährleisten, kann ^{10}Be nur aus der Quarzseparation eines Gesteins extrahiert und gemessen werden [4]. Dadurch ist eine komplizierte chemische Aufbereitung für die ^{10}Be -Messungen nötig. Mangan hingegen kann aus jedem Gestein separiert werden, da die Produktion nicht von der Mineralzusammensetzung des Gesteins abhängig ist. Die Extraktion von Mangan aus einem Gestein bedarf keiner aufwendigen chemischen Aufbereitung.

Nachweismethoden von ^{53}Mn

Das radioaktive Nuklid ^{53}Mn zerfällt zu 100 % durch Elektroneneinfang in den Grundzustand von ^{53}Cr . Dieser Zerfall findet ohne Gammaemission statt. Deswegen ist es nicht möglich, ^{53}Mn mittels Germaniumdetektoren durch die Messung charakteristischer γ -Strahlung nachzuweisen. Allerdings existieren zwei weitere Methoden, mit denen ^{53}Mn prinzipiell nachgewiesen werden kann.

Zum einen besteht die Möglichkeit, die Konzentration mittels Neutronenaktivierungsanalyse zu bestimmen. Hierbei wird die Probe mit einem starken Neutronenfluss bestrahlt. Dabei kann folgende Reaktion stattfinden: $^{53}\text{Mn}(\text{n},\gamma)^{54}\text{Mn}$. Nachgewiesen wird der β -Zerfall von ^{54}Mn zu ^{54}Cr mit einer Halbwertszeit von 312.2 Tagen. Der Nachteil der Aktivierung ist, dass viel Zeit mit einem möglichst hohen Neutronenfluss aufgewendet werden muss, um eine messbare Menge an ^{54}Mn zu produzieren. Zudem ist relativ viel Material nötig, um ^{53}Mn nachzuweisen. Die Nachweisgrenze liegt oberhalb von

$^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn} = 10^{-12}$ [5]. Das Verhältnis in Gesteinsproben liegt jedoch zwischen 10^{-12} und 10^{-15} . Deshalb ist eine Neutronenaktivierungsanalyse für den Nachweis von ^{53}Mn in Gesteinsproben von der Erde nicht möglich.

Eine andere Methode für den Nachweis von ^{53}Mn ist die Beschleuniger-massenspektrometrie, z. B. am Maier-Leibnitz-Laboratorium in Garching. Hierbei ist eine Manganmenge von 4 mg ausreichend um $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ in einer Größenordnung von 10^{-14} nachzuweisen. Diese 4 mg Mangan entsprechen je nach Mangankonzentration im Gestein zwischen 3 g und 7 g Gesteinsmaterial.

Gliederung dieser Arbeit

In **Kapitel 1** wird die Produktion kosmogener Nuklide studiert sowie die Einflüsse, durch welche sich die Produktionsrate ändert. Des Weiteren wird der Bezug zur Oberflächendatierung („Surface Exposure Dating“) erklärt.

In **Kapitel 2** wird die Methode der Beschleuniger-massenspektrometrie und das Detektionssystem, bestehend aus einem gasgefüllten Magneten und einer Ionisationskammer, detailliert beschrieben.

Kapitel 3 beschreibt die Probenherkunft und die Probenpräparation. Es wird erklärt, wie das Mangan aus der Steinmatrix extrahiert wird und welche Probleme dabei entstehen.

In **Kapitel 4** werden alle Messungen und Ergebnisse zusammengefasst. Zum einen werden Schritte zur Minimierung des Chromuntergrunds mittels Molekülchemie am Injektor und chemischer Aufbereitung der Proben erläutert. Des Weiteren werden die Ergebnisse aus den Gesteinsmessungen der Antarktis dargestellt und diskutiert. Im vierten Teil geht es um die Vermessung der Standards und die Bestimmung eines neuen Werts für die Halbwertszeit von ^{53}Mn .

Im **Anhang** wird die Analyse eines weißen Niederschlags, der bei der Probenaufbereitung anfiel, beschrieben. Zudem wird eine ausführliche Erklärung der einzelnen Chemieversuche zur Unterdrückung des Chromuntergrunds, die einen großen zeitlichen Rahmen dieser Arbeit einnahmen, gegeben. Ebenso werden Erkenntnisse für die Chemie beschrieben, die ein Nachvollziehen einfach machen sollen.

Kapitel 1

Produktion von ^{53}Mn

1.1 Kosmische Strahlung

Die kosmische Strahlung setzt sich aus der solaren (SCR = solar cosmic rays) und der galaktischen (GCR = galactic cosmic rays) Komponente zusammen. Der Ursprung der galaktischen Komponente wird Supernovae zugeschrieben. Der Fluss der GCR in 1 AE¹ (astronomische Einheit) variiert mit der Anzahl der Sonnenflecken. Die Sonnenaktivität nimmt alle 11 Jahre ein Maximum an, was sich in einem Minimum des galaktischen Flusses äußert. In Abb. 1.1 sieht man, dass 1969 ein Jahr mit einem Maximum an Sonnenflecken war. Die solare Komponente besteht aus geladenen Teilchen mit charakteristischen Energien zwischen 10 und 100 MeV, die durch sogenannte Sonnenflares von der Sonne wegbeschleunigt werden. Betrachtet man den Fluss in 1 AE, so sieht man, dass die solare Komponente auf der Erde hauptsächlich mit Energien unterhalb von 300 MeV auftritt.

Die beiden Komponenten werden zusammen auch die primäre kosmische Strahlung genannt. Ihre Nukleonenkomponente besteht zu 85 % aus Protonen, zu 14 % aus Helium und zu weniger als 1 % aus schwereren Kernen [3]. Durch Wechselwirkung der Primärstrahlung mit den Elementen der Erdatmosphäre entsteht die Sekundärkomponente. Mittels Spallationsprozesse ent-

¹Abstand zwischen Sonne und Erde

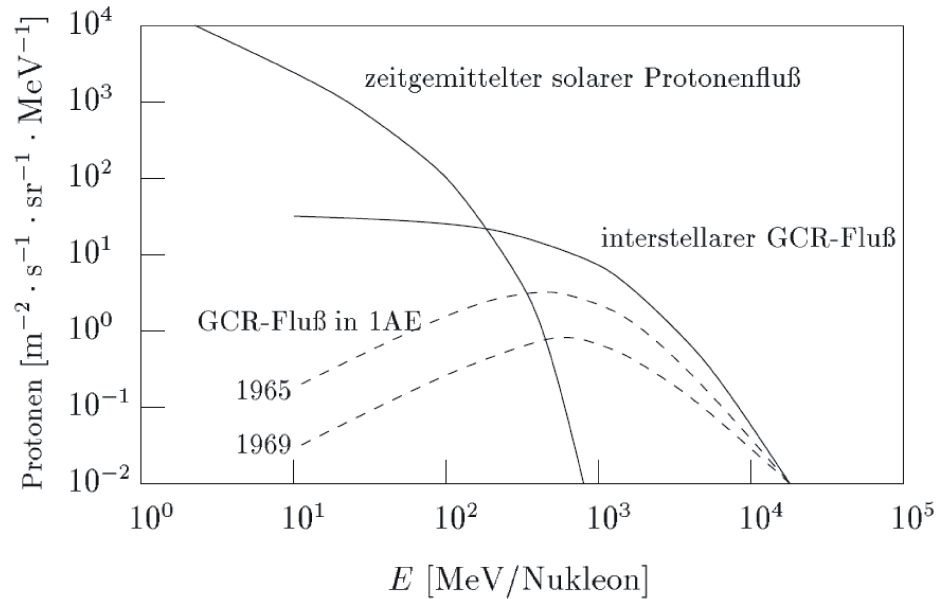


Abbildung 1.1: Zeitgemittelter kosmischer Protonenfluss in 1AE von der Sonne und interstellarer GCR-Fluss [6].

stehen Neutronen und Sekundärprotonen, aber auch Myonen, Pionen, Elektronen und Neutrinos (siehe Abb. 1.2). In ca. 20 km über Meereshöhe wird der Fluss der kosmischen Strahlung maximal. In diesem Bereich (auch Pfotzer-Maximum genannt) werden die meisten atmosphärischen Atome ionisiert.

1.2 Terrestrische kosmogene Nuklide

Durch die Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit Materie (z. B. Meteorit, Mond, Erdatmosphäre, Erdgestein) entstehen durch Einfangreaktionen, Spallation oder Spaltung neue Nuklide. Für hochenergetische Spallationsprozesse sind einfallende Teilchen von mehr als etwa 50 MeV nötig [8]. Durch Spallation werden Fragmente erzeugt, deren Massen kleiner sind als die des Ausgangskerns.

Kosmogene Nuklide sind von großem Interesse für viele Anwendungen in der Geophysik und Geochemie. Durch ihre Messung können Angaben über die Bestrahlungsgeschichte, Erosionsverhalten und die zeitliche Änderung der

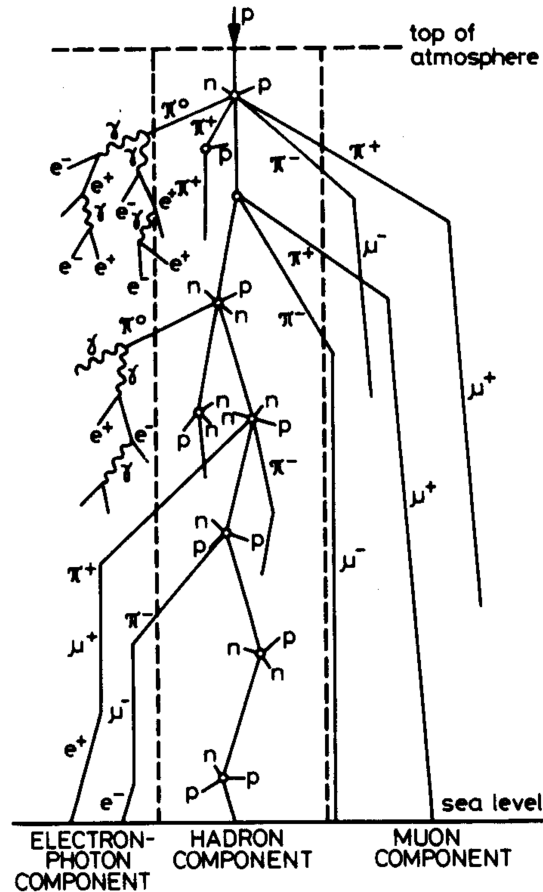


Abbildung 1.2: Schema des kosmischen Flusses in der Erdatmosphäre [7].

kosmischen Strahlung gemacht werden.

Die Energie- und Elementverteilung der kosmischen Strahlung außerhalb der Erdatmosphäre unterscheidet sich von der auf der Erdoberfläche. Somit können in Meteoriten andere Elemente erzeugt werden als auf der Erdoberfläche. Dies hängt auch mit der unterschiedlichen Elementzusammensetzung des jeweiligen Gesteins zusammen. In Erdgesteinen existieren hauptsächlich Elemente bis zum Eisen (Kernladungszahl $Z = 26$) [9], während in Meteoriten durch ihre Entstehungsgeschichte auch Elemente mit $Z > 26$ in makroskopischen Mengen existieren.

Die Nuklide, die direkt im Gestein (in situ) produziert werden, haben durch die Abschirmung der kosmischen Strahlung durch die Atmosphäre eine geringere Produktionsrate als die Nuklide, die in der Atmosphäre erzeugt werden. Da in den Gesteinen jedoch Atome mit höherem Z vorkommen als in der Atmosphäre, kann dort eine weitaus größere Vielfalt an kosmogenen Nukliden erzeugt werden.

Die Mehrheit der Fragmente, die durch kosmische Strahlung entstehen, sind in der Menge der Erdelemente verloren. Zwei Arten bleiben jedoch nachweisbar:

- Radionuklide

Sie geben Information über die Bestrahlung im Bereich von einigen Halbwertszeiten. Durch Vergleich von Daten mehrerer Radionuklide können Aussagen über Bedeckung und Abschirmung der kosmischen Strahlung gemacht werden.

- Stabile Nuklide

Stabile Nuklide, die durch kosmische Strahlung entstehen und die in der Natur mit nur sehr geringer Häufigkeit vorkommen, können ebenfalls nachgewiesen werden. Diese Nuklide haben meist ein niedriges Z (z. B. ^3He) und können durch viele Targetelemente produziert werden. Durch sie erhält man Informationen über den integralen Zeitraum der Bestrahlung.

In der Tabelle 1.1 sind die wichtigsten Elemente, die durch kosmische Bestrahlung in der Erdkruste produziert werden, angegeben.

Besonders wichtig für die Berechnung von Gesteinsaltern ist die Produktionsrate. Sie ist gegeben durch die Anzahl an kosmogenen Nukliden, die pro Gramm Targetmaterial und pro Jahr produziert werden ($[\text{at g}^{-1} \text{a}^{-1}]$). Diese Angabe ist abhängig vom Breitengrad, an dem das Nuklid produziert worden ist und von der Höhe über Meereshöhe. Produktionsraten werden in dieser Arbeit, falls nicht anders vermerkt, immer auf Meereshöhe und für große

Nuklid	$T_{1/2}$ [a]	Wichtigste Targetelemente
^3He	stabil	O, Mg, Si, Fe
^{21}Ne	stabil	Mg, Al, Si
^{14}C	5730	N, O, Mg, Si
^{41}Ca	$1.0 \cdot 10^5$	Ca, Ti, Fe
^{36}Cl	$3.0 \cdot 10^5$	Cl, K, Ca,
^{26}Al	$7.2 \cdot 10^5$	Si, S
^{10}Be	$1.6 \cdot 10^6$	C, N, O, Mg, Si, ...
^{53}Mn	$3.7 \cdot 10^6$	Fe

Tabelle 1.1: *Kosmogene Nuklide, die auf der Erde produziert werden* (Halbwertszeit: [2], Target: [6, 10]).

Breitengrade ($> 60^\circ$) angegeben.

Um Produktionsdaten von verschiedenen Orten der Erde vergleichen zu können, wird ein Umrechnungsfaktor benötigt, der die Höhe über Meereshöhe (bzw. den Luftdruck) und den Breitengrad berücksichtigt. Dieser Umrechnungsfaktor gibt das Verhältnis zwischen der lokalen Produktionsrate und der Produktionsrate auf Meereshöhe (Druck $P = 1013.25$ hPa) und großen Breitengraden ($> 60^\circ$) an. Eine detaillierte Beschreibung dieses Umrechnungsfaktors wird beispielsweise in [11] gegeben.

Einige Elemente aus Tabelle 1.1 spielen eine große Rolle in der Erdoberflächenanalyse (SED = **S**urface **E**xposure **D**ating, siehe Kp. 1.4). Die Elemente, die auch in dieser Arbeit wichtig sind, werden nun ausführlicher erläutert.

^3He

Die solare Häufigkeit von $^3\text{He}/^4\text{He}$ liegt im Bereich von 10^{-4} [12], während die relative Häufigkeit auf der Erdoberfläche nur 10^{-6} beträgt [13]. Die Abnahme dieses Verhältnisses kommt durch die Flüchtigkeit beider Heliumisotope aus der Atmosphäre. Zudem wird durch radioaktive Zerfälle in der Erde nur ^4He

erzeugt und kein ^3He .

Da Helium gasförmig ist, muss ein Mineral gefunden werden, in dem Helium vollständig eingeschlossen ist. Pyroxen ist bislang das einzige Mineral, in dem ^3He vollständig separiert und gemessen werden kann [1].

^3He kann durch viele verschiedene Reaktionen mit der kosmischen Strahlung hervorgerufen werden. Als Produktionsrate für ^3He im Pyroxen nimmt man einen Targetunabhängigen Wert von $(115 \pm 4) \text{ at g}^{-1} \text{ a}^{-1}$ an [14].

^{21}Ne

Kosmogenes ^{21}Ne wird in vielen Mineralen durch diverse Reaktionen produziert, kann jedoch nur im Pyroxen- und Olivin-Mineral nachgewiesen werden, da es in anderen Mineralen mobil ist. Die drei wichtigsten Elemente im Pyroxen, die über 98 % der Produktion von ^{21}Ne ausmachen, sind Al, Si und Mg [1]. In Tabelle 1.2 werden die bekannten Produktionsraten P_{21} für die wichtigsten Targetelemente angegeben [15].

Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Ni
208	189	60	44	17	1	1

Tabelle 1.2: *Produktionsraten für ^{21}Ne [$\text{at g}^{-1} \text{ a}^{-1}$] [15].*

^{10}Be

^{10}Be ist ein Radionuklid, das sowohl in der Atmosphäre als auch auf der Erdoberfläche produziert wird. Durch Niederschläge kann dieses Nuklid in Gesteine einsickern und dort zur Kontamination führen.

Das chemische Verhalten von ^{10}Be als kosmogenes Nuklid ist nur in der Quarz-Phase eines Gesteins gut verstanden [4]. Um in situ produziertes ^{10}Be zu messen, muss mittels aufwendiger Schritte der Quarz aus dem Gestein separiert werden.

Die Produktionsraten P_{10} sind stark von der Gesteinszusammensetzung abhängig, wobei der größte Anteil mit $P_{10}(\text{N}) = 24.49 \text{ at g}^{-1} \text{ a}^{-1}$ durch Stick-

stoff gegeben ist. Die hauptsächlichen Elemente des Quarzes sind Sauerstoff ($P_{10}(\text{O}) = 6.54 \text{ at g}^{-1} \text{ a}^{-1}$) und Silizium ($P_{10}(\text{Si}) = 3.28 \text{ at g}^{-1} \text{ a}^{-1}$) [15].

^{10}Be ist mit einer Halbwertszeit von $1.6 \cdot 10^6 \text{ a}$ das bisher langlebigste Radionuklid, mit dem Gesteine an der Erdoberfläche datiert wurden [2].

^{53}Mn

Um Mangan mit $Z = 25$ auf der Erde durch kosmische Spallation erzeugen zu können, benötigt man in der Erdoberfläche häufig vorkommende Elemente mit größerem Z . Das einzige in Frage kommende Element auf der Erdoberfläche ist Eisen mit $Z = 26$. Elemente mit einer größeren Kernladungszahl kommen in der Erdkruste nur in sehr geringen Konzentrationen vor und können vernachlässigt werden. Kontaminationen durch Atmosphärenproduktion kann ebenfalls ausgeschlossen werden (Krypton = 0.1 ‰ und Xenon = 0.009 ‰ [16]). ^{53}Mn entsteht fast ausschließlich durch Spallation von hochenergetischen Neutronen an Eisenatomen. Ein an der Erdoberfläche vernachlässigbar kleiner Anteil entsteht durch Spallation mit Myonen. Der Vorteil von ^{53}Mn in der Produktionsrate liegt darin, dass sie nicht von einem Mineral (wie bei ^{10}Be im Quarz) abhängig ist. ^{53}Mn wird in jedem Mineral produziert, in dem auch Eisen vorhanden ist. Dadurch kann die Produktionsrate von ^{53}Mn unabhängig vom Mineral bezogen auf die Eisenkonzentration des Gesteins berechnet werden. Der berechnete Wert beträgt $(120 \pm 18) \text{ at (g Fe)}^{-1} \text{ a}^{-1}$ [14]. Ein weiterer Vorteil von Mangan besteht in der langen Halbwertszeit von $3.7 \cdot 10^6 \text{ a}$ [2].

1.3 Einflüsse auf die Produktionsrate

In dieser Arbeit geht es um Zeiträume von mehreren Millionen Jahren. Viele Veränderungen treten nur kurzfristig auf und sind deswegen nicht weiter relevant oder mitteln sich auf lange Sicht gesehen heraus.

1.3.1 Abhängigkeit von der geographischen Lage

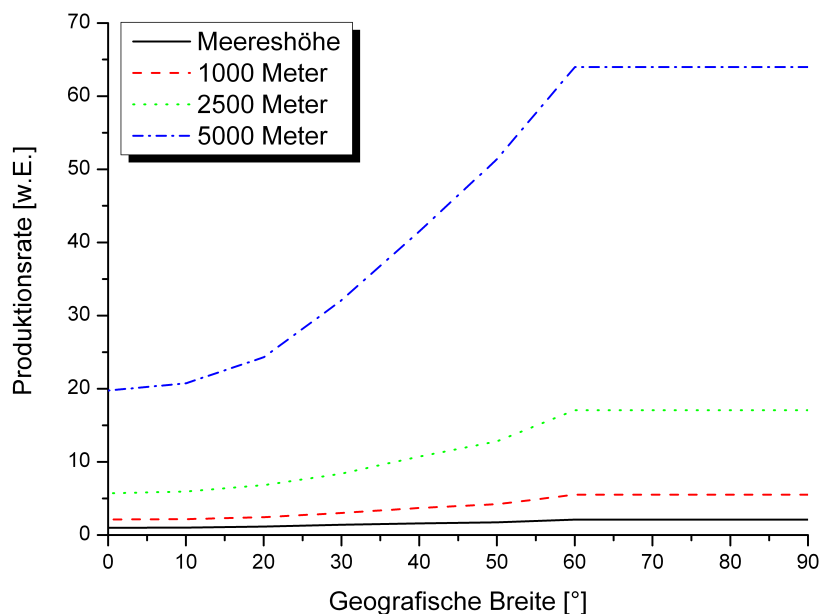


Abbildung 1.3: Schematischer Vergleich der Produktionsraten in verschiedenen Höhen und geografischen Breitengraden unter der Annahme, dass zwischen dem 60° Breitengrad und dem Pol keine Veränderung in der Produktionsrate stattfindet (w. E.: willkürliche Einheiten) (nach [8]).

Durch die Spallation der primären kosmischen Strahlung mit den Atmosphärenatomen ändert sich sowohl das Energie- als auch das Teilchenspektrum. Dadurch ändert sich auch die Produktionsrate an verschiedenen Orten der Erde. Abb. 1.3 zeigt den Zusammenhang zwischen den Produktionsraten in verschiedenen Höhen und geografischen Breiten. So werden in einem Kilometer Höhe doppelt so viel kosmogene Nuklide erzeugt als auf Meereshöhe. Der Unterschied zwischen Äquator und den Polen beträgt sogar einen Faktor drei. Dies hängt damit zusammen, dass durch das Erdmagnetfeld die geladenen Teilchen am Äquator abgeschirmt werden und nur an den Polen ungehindert zur Erdoberfläche vordringen können. Die Grafik wurde mit Hil-

fe der empirischen Formel von Lal [8] gezeichnet. Dieser nimmt an, dass es keinen Unterschied der Produktionsraten der kosmogenen Nuklide zwischen dem 60° Breitengrad und den Polkappen gibt.

1.3.2 Einfluss durch Abschirmung und Erosion

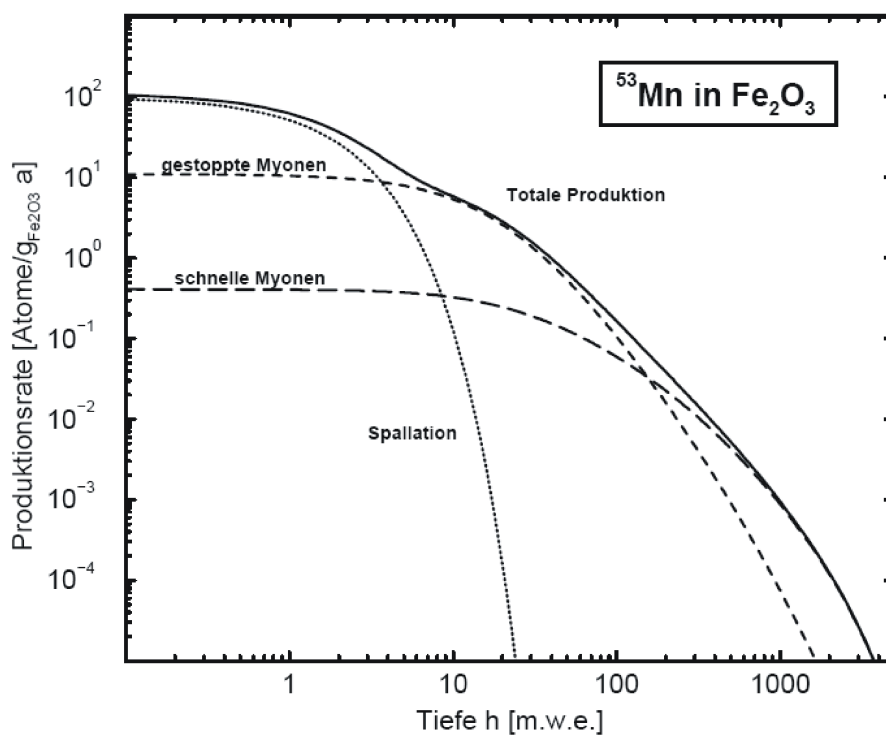


Abbildung 1.4: Produktionswege von Mangan in Eisenoxid [17]

Durch Abschirmung des Gesteins bleibt nur der Weg der Myonen fast unbeeinflusst (siehe Abb. 1.4). Ab einer Tiefe von 10 m.w.e. (Meter-Wasser-Äquivalent) tritt die Myonenkomponente für die Produktion von ^{53}Mn in der Vordergrund. Zum Vergleich wird jedes Gestein auf die Dichte von Wasser normiert, so dass verschiedene Gesteinsschichten miteinander verglichen werden können. Für eine Oberflächenbetrachtung in den ersten ein bis zwei Metern kann die Abschirmung vernachlässigt werden.

1.3.3 Veränderung der Sonnenaktivität

Da der Fluss der kosmischen Strahlung von der Sonnenaktivität beeinflusst ist, ändert sich dieser alle 11 Jahre (Sonnenzyklus) [18]. Für den hier betrachteten Zeitraum kann der Mittelwert der Sonnenaktivität genommen werden.

1.3.4 Veränderung des Erdmagnetfelds

Das Erdmagnetfeld ändert sich im Durchschnitt alle halbe Million Jahre [19]. Dies kann anhand von magnetischen Gesteinen ermittelt werden. Die Richtung der permanenten magnetischen Momente ändert sich in den unterschiedlichen Erdschichten um 180° . Dies kommt durch eine Umpolung des Erdmagnetfelds. Die verschiedenen Schichten werden teilweise auf 200 000 Jahre datiert, weswegen man davon ausgeht, dass eine Umpolung des Magnetfelds nur wenige Tausend Jahre andauert und danach wieder stabil ist. Für die Bestimmung der Produktionsrate von ^{53}Mn durch kosmischer Strahlung kann man von einem konstanten Erdmagnetfeld ausgehen, da der Zeitraum der Änderung nur einen Bruchteil der Lebensdauer von ^{53}Mn beträgt.

1.4 Oberflächendatierung

Oberflächendatierung (SED = **S**urface **E**xposure **D**ating) ist eine Methode, die mittels in situ produzierter, kosmogener Nuklide Rückschlüsse auf das Alter des Gesteins auf der Erdoberfläche zulässt. Das Alter ist gegeben durch den Zeitraum, in dem das Gestein der kosmischen Strahlung ausgesetzt war. In Abb. 1.5 werden die Anzahl der produzierten Atome zweier Radionuklide und eines stabilen Nuklids gegen die Zeit aufgetragen. Der Ausgangspunkt ($t=0$, Anzahl der Atome gleich null) ist durch den ersten Kontakt des Gesteins mit der kosmischen Strahlung gegeben. Die Halbwertszeit des Radionuklids 1 ist halb so groß wie die des Radionuklids 2. Dadurch wird die Sättigung für das erste Radionuklid viel früher erreicht. Im Sättigungsbereich

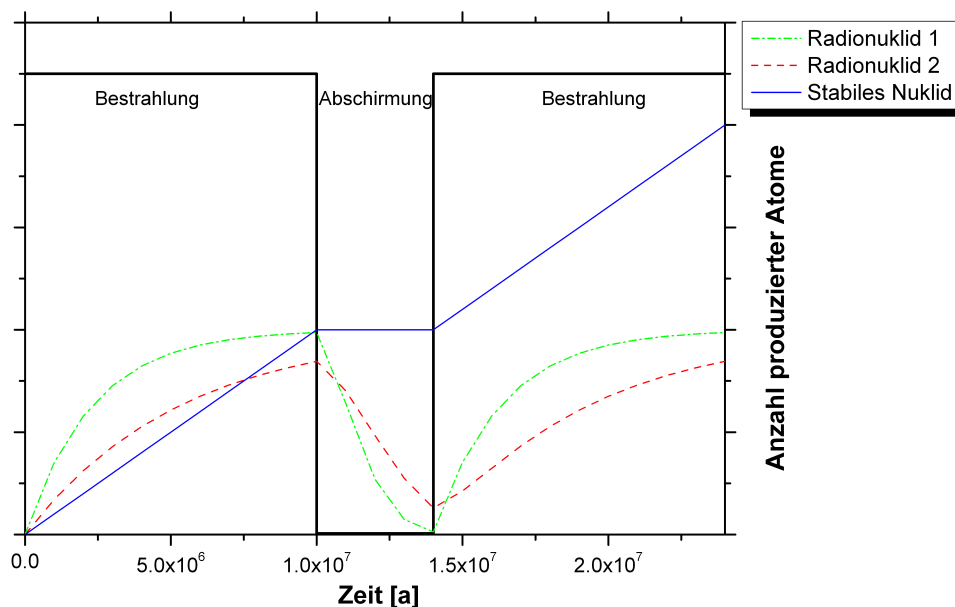


Abbildung 1.5: Schematische Skizze zur Produktion von Radionukliden und stabilen Nukliden mit Bestrahlungspause. Die Radionuklide erreichen bei der gleichen Anzahl an produzierten Atomen ihre Sättigung. Radionuklid 1 hat eine kürzere Halbwertszeit als Radionuklid 2 und geht dadurch schneller in Sättigung über.

kann keine Aussage mehr über die Länge der Bestrahlung gemacht werden. Deshalb sind Radionuklide mit unterschiedlich langen Halbwertszeiten interessant.

Die Anzahl der Atome des stabilen Nuklids wächst linear mit der Produktion an. Die stabilen kosmogenen Nuklide geben eine Summe über alle Bestrahlungszeiträume an, da sie während einer zeitweisen Abschirmung nicht zerfallen. Radionuklide hingegen zerfallen während einer Abschirmung und haben dadurch eine veränderte Konzentration gegenüber der kontinuierlichen Bestrahlung. Das Radionuklid 1 fällt hierbei durch die kürzere Halbwertszeit viel schneller auf Null zurück als das Radionuklid 2.

Die Anzahl der produzierten Atome des stabilen Nuklids (Gl. (1.1)) und des Radionuklids (Gl. (1.2)) an der Erdoberfläche können durch die unterstehenden Gleichungen berechnet werden (nach [20]). Die vereinfachten Formeln für eine erosionsfreie Umgebung sind ebenfalls angegeben.

$$N_{\text{Stabiles Nuklid}} = \frac{P}{\frac{\rho\epsilon}{\Lambda}} \left(1 - e^{-\left(\frac{\rho\epsilon}{\Lambda}\right)T} \right) \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} P \cdot T \quad (1.1)$$

$$N_{\text{Radionuklid}} = \frac{P}{\lambda + \frac{\rho\epsilon}{\Lambda}} \left(1 - e^{-\left(\lambda + \frac{\rho\epsilon}{\Lambda}\right)T} \right) \xrightarrow{\epsilon \rightarrow 0} \frac{P}{\lambda} (1 - e^{-\lambda \cdot T}) \quad (1.2)$$

N	[at g ⁻¹]	Anzahl der Kerne pro Gramm Targetmaterial
P	[at g ⁻¹ a ⁻¹]	Lokale Produktionsrate des Nuklids
λ	[a ⁻¹]	Zerfallskonstante des Nuklids
ρ	[g cm ⁻³]	Gesteinsdichte
ϵ	[cm a ⁻¹]	Stationäre Erosionsrate
Λ	[g cm ⁻²]	Abschirmlänge
T	[a]	Bestrahlungszeit

Zusammenfassend kann man sagen, dass man für die SED mit ^{53}Mn von einem konstanten Fluss der kosmischen Strahlung ausgehen kann, da die Zeitskalen, auf denen sich Änderungen in der kosmischen Strahlung abspielen um ein Vielfaches kleiner sind als die Halbwertszeit von ^{53}Mn .

Kapitel 2

Beschleunigermassen- spektrometrie

2.1 Prinzip

Mit Hilfe der AMS (**A**ccelerator **M**ass **S**pectrometry = Beschleunigermassenspektrometrie) werden die Verhältnisse von radioaktiven Nukliden zu den dazugehörigen stabilen Isotopen gemessen, wie z. B. ^{53}Mn zu ^{55}Mn . Viele leichte Elemente können an kleinen Beschleunigern gemessen werden, da bereits wenig Energie zur Isobarensparation ausreicht (^{10}Be , ^{14}C , ...). Der Vorteil an einem großen Beschleuniger, wie dem Tandembeschleuniger in Garching mit 14 MV Beschleunigerspannung, zusammen mit dem Detektorsystem GAMS (**G**asgefülltes **A**nalysier**m**agnet **S**ystem) ist, dass man auch schwerere Elemente oder radioaktive Nuklide mit schwer abtrennbaren Isobaren gut trennen kann, z. B. ^{60}Fe von ^{60}Ni oder auch ^{53}Mn von ^{53}Cr .

Das Schema des Messaufbaus für AMS am Garchinger Beschleunigerlabor wird in Abb. 2.1 dargestellt.

Um das Verhältnis von ^{53}Mn zu ^{55}Mn zu bestimmen, misst man einerseits den Ionenstrom vom stabilen Manganisotop vor dem gasgefüllten Magneten im GAMS-Cup (siehe Abb. 2.1) und andererseits „zählt“ man die ^{53}Mn -Atome, die im Detektor nachgewiesen werden. Mangan ist monoisotopisch und besitzt als stabiles Isotop nur ^{55}Mn . 17

2.2 Messaufbau

Der Messaufbau für die AMS besteht aus der Niederenergieseite (vor dem Beschleuniger), dem Beschleuniger selbst, der Hochenergieseite und dem Detektorsystem GAMS.

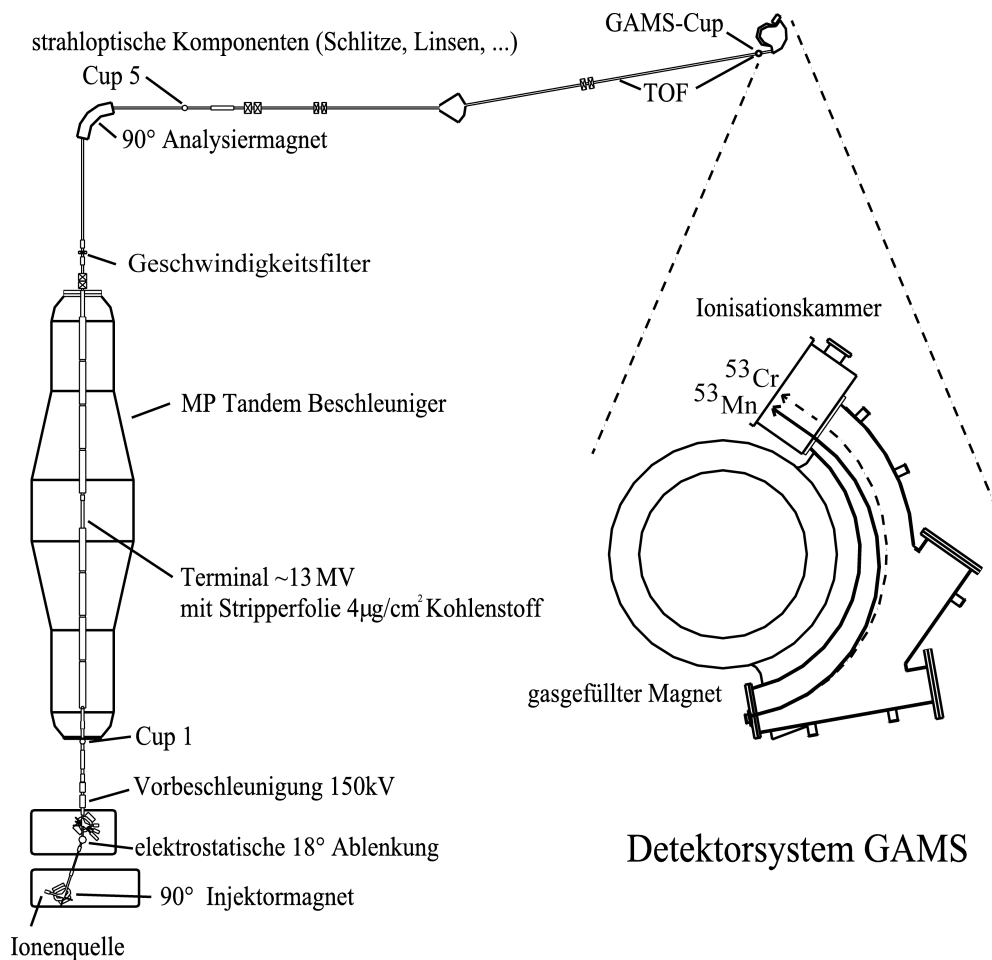


Abbildung 2.1: Strahlführungssystem für die AMS-Messungen am Beschleunigerlabor Garching. Das Detektorsystem GAMS (*Gasgefülltes Analysiermagnet System*) ist vergrößert dargestellt. Bei den Messungen in dieser Arbeit wurde die Flugzeitstrecke ($\text{TOF} = \text{Time Of Flight} = \text{Flugzeitstrecke}$) nicht genutzt.

2.2.1 Niederenergie-Komponente

Die wichtigen Komponenten auf der Niederenergieseite sind die Ionenquelle, der 90° Injektormagnet und die elektrostatische 18° -Ablenkung.

Für eine AMS-Messung werden die Proben in Probenhalter aus hochreinem Material (meist aus Silber oder Kupfer) gepresst. Die Proben selbst bestehen aus einer Verbindung, z. B. einem Oxid oder Fluorid. Da bei vielen Proben die thermische und elektrische Leitfähigkeit nicht sehr gut ist, werden die Proben, bevor sie in den Probenhalter gepresst werden, mit einem leitenden Pulver vermischt (z. B. Silber oder Kupfer). Hierdurch werden möglichst gleichbleibende Bedingungen im Probenhalter geschaffen und die Probe liefert einen konstanten Strom.

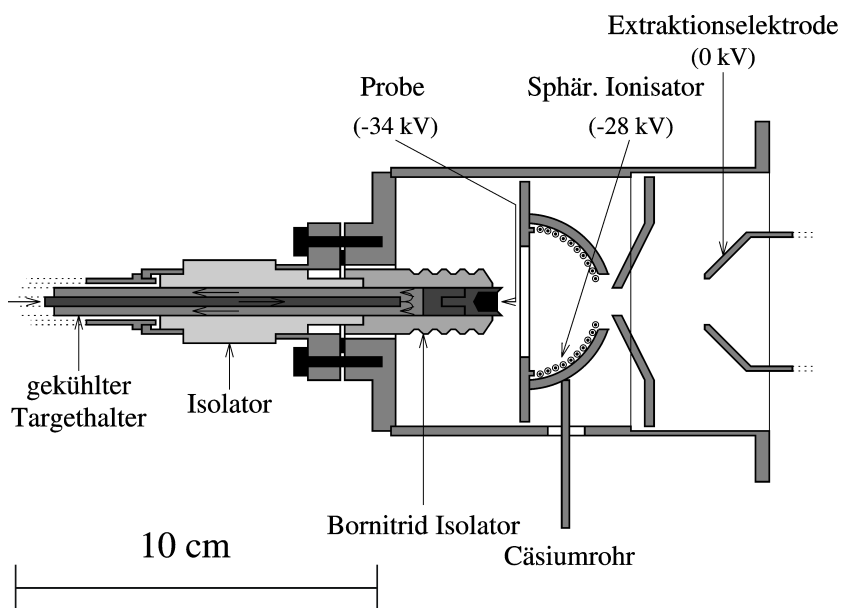


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau der Hochstromionenquelle

Die Extraktion negativer Ionen oder Moleküle erfolgt aus einer Hochstromionenquelle (siehe Abb. 2.2). Hier wird aus einem beheizten Cäsiumreservoir Cäsiumdampf in die Ionenquelle zugeführt, der sich auf einem aus Tantaldraht gewickelten Ionisator niederschlägt. Die Cäsiumatome werden durch den etwa 1000°C heißen Draht positiv ionisiert, lösen sich von der Oberfläche

und werden mit der sogenannten Sputterspannung von 6 kV auf das Target beschleunigt (siehe Abb. 2.2). Cäsium schlägt sich auch die gekühlte Probe nieder. Die Cäsiumatome dienen als Elektronendonator und geben diese an die Probenatome ab. Durch den Sputterprozess werden in der Ionenquelle positive, neutrale und negative Ionen aus der Probe herausgeschlagen. Die Ausbeute an negativen Ionen wird durch deren Elektronenaffinität bestimmt. Diese negative Größe ist ein Maß für die Energie die benötigt wird, um aus einem neutralen Atom und einem freien Elektron ein negativ geladenes Ion zu schaffen. Je kleiner die Elektronenaffinität ist, desto leichter bildet sich ein negatives Ion.

Atomares Mangan hat eine Elektronenaffinität von Null und bildet somit keine negativen Ionen. Daher wird Mangan als MnO^- aus der Ionenquelle extrahiert. Das störende Isobar ist $^{53}\text{CrO}^-$ und wird mit etwa gleicher Effizienz wie MnO^- gebildet.

Die Masse wird mit Hilfe des 90° Injektormagneten ausgewählt. Der typischerweise erreichte ^{55}Mn -Strom lag zwischen 300 und 500 nA am Cup 1 (siehe Abb. 2.1).

Nach dem ersten Massenfilter (Injektormagnet) werden die negativen Ionen mittels der elektrostatischen 18° -Ablenkung energetisch gefiltert. Danach werden die Ionen mit einer Vorbeschleunigung von 150 kV zum Beschleunigereingang beschleunigt.

2.2.2 Beschleuniger

Im Beschleuniger (siehe Abb. 2.1) werden die negativ geladenen Ionen auf das positiv geladene Terminal hin beschleunigt. Im Terminal befindet sich eine $4 \mu\text{g cm}^{-2}$ dicke Kohlenstofffolie. In der Folie werden Elektronen von den negativ geladenen Ionen abgestreift. Da die schwach gebundenen Elektronen, welche die Molekülbindungen bilden, abgestreift werden, verschwindet der Moleküluntergrund vollständig. Die Anzahl der abgestripten Elektronen lässt sich mit dem Bohrkriterium beschreiben. Somit bildet sich eine positive Ladungsverteilung der Ionen. Die positiven Ionen werden jetzt vom Termi-

nal abgestoßen und nochmals mit der Spannung des Tandembeschleunigers beschleunigt.

Für die Energie E (in MeV) eines Ions mit der positiven Ladung q nach dem Beschleuniger gilt:

$$E = \left[U_V + \left(\frac{A}{M} + q \right) U_T \right]$$

- mit U_V : Spannung der Vorbeschleunigung
- U_T : Spannung des Tandembeschleunigers
- A: Atommasse
- M: Molekülmasse

Für Mangan wird eine Terminalspeisung von 13 MV genutzt. Für die Ladungsverteilung nach dem Terminal bedeutet das, dass das Maximum bei ca. 10^+ liegt. Man nutzt den Ladungszustand 11^+ , da dieser nur eine um 4 Prozentpunkte niedrigere Ausbeute hat als der Ladungszustand 10^+ . Dafür hat man durch den höheren Ladungszustand eine höhere Ionenenergie. Diese Energie ist wichtig, da die Trennung des Isobars ^{53}Cr von ^{53}Mn in der GAMS von der Energie der Ionen abhängig ist (siehe Abb. 2.5).

2.2.3 Hochenergie-Komponente

Die wichtigen Komponenten auf der Hochenergieseite sind der Geschwindigkeitsfilter und der 90° Analysiermagnet.

Geschwindigkeitsfilter:

Stabile Isotope mit dem gleichen Ladungszustand wie das Radionuklid erhalten im Tandembeschleuniger zwar die gleiche Energie, unterscheiden sich jedoch in ihrer Geschwindigkeit. Ein Geschwindigkeitsfilter, bestehend aus einer magnetischen und je einer davor und dahinter liegenden elektrischen Ablenkung selektiert Isotope aus.

Der Massenunterschied zwischen ^{53}Cr und ^{53}Mn beträgt nur $0.6 \text{ MeV}/c^2$. Dies ist nur 1% der Masse von ^{53}Mn und reicht nicht aus, die beiden Elemente im Wienfilter voneinander zu trennen [21].

90° Analysiermagnet

Alle nachfolgenden Strahlführungselemente, wie auch der 90° Analysiermagnet, werden auf die magnetische Steifigkeit für Masse 53, Ladungszustand 11^+ , 13 MV Terminalspannung eingestellt. Hierfür wird zuerst das Strahlführungssystem mittels $^{55}\text{Mn}^{11+}$ eingestellt. Das stabile Isobar $^{55}\text{Mn}^{11+}$ benötigt bei gleicher magnetischer Steifigkeit eine niedrigere Terminalspannung (siehe Gl. (2.1)).

Für die AMS-Messung mit ^{53}Mn muss dann nur die Terminalspannung und der Geschwindigkeitsfilter für Masse 53 angepasst werden (siehe Kp. 2.2.5). Die magnetische Steifigkeit ist gegeben durch:

$$B \cdot \rho = \frac{\sqrt{2 \cdot E \cdot m}}{q \cdot e} \quad (2.1)$$

Hierbei ist B das magnetische Feld des Analysiermagneten und ρ der Ablenkradius der Ionen im Magnetfeld. E entspricht der Energie der Ionen nach dem Beschleuniger und m ist die Masse der Ionen die mit der Ladung q im Detektor nachgewiesen werden sollen.

2.2.4 Gasgefülltes Analysiermagnet System (GAMS)

Das GAMS besteht aus einem gasgefülltem Magneten und anschließender Ionisationskammer mit Frischgitter. Durch diese Anordnung ist es möglich, die Isobaren örtlich voneinander zu trennen und im Detektor getrennt voneinander nachzuweisen.

Gasgefüllter Magnet [22]

Das Prinzip eines gasgefüllten Magneten liegt in der Wechselwirkung der Ionen mit dem Gas.

Die Magnetkammer des 135°-Dipolmagneten wird mit Stickstoff gefüllt. Der genaue Druck ist vom nachzuweisenden Ion und dessen Energie abhängig. Das Gas wird mit einer 0.9 μm Mylarfolie vom Vakuum getrennt.

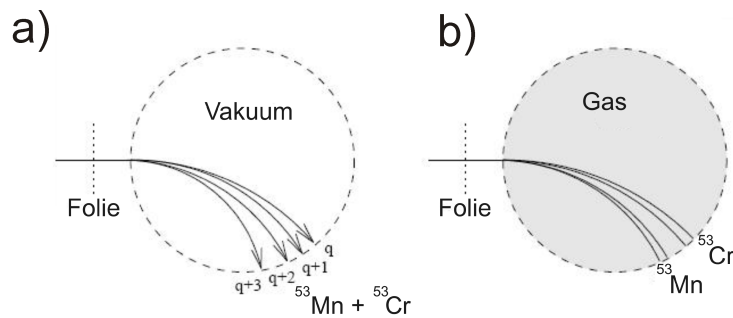


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Trennung von Isobaren in einem gasgefüllten Magnetfeld.

a) Durch die Eintrittsfolie des gasgefüllten Magneten werden die positiven Ionen gestrippt und erhalten unterschiedliche Ladungszustände, so dass die Bahnen im Vakuum aufspalten. Es findet jedoch keine Isobarentrennung statt.

b) Ist der Magnet mit Gas gefüllt, entsteht durch die Wechselwirkung der hochenergetischen Ionen mit den Gasatomen ein mittleren Ladungszustand, der von der Kernladungszahl Z abhängig ist. Für Isobare ergibt sich eine unterschiedliche magnetische Steifigkeit. Dadurch bewegen sie sich auf verschiedenen Bahnen im Magneten (z. B. ^{53}Mn und ^{53}Cr).

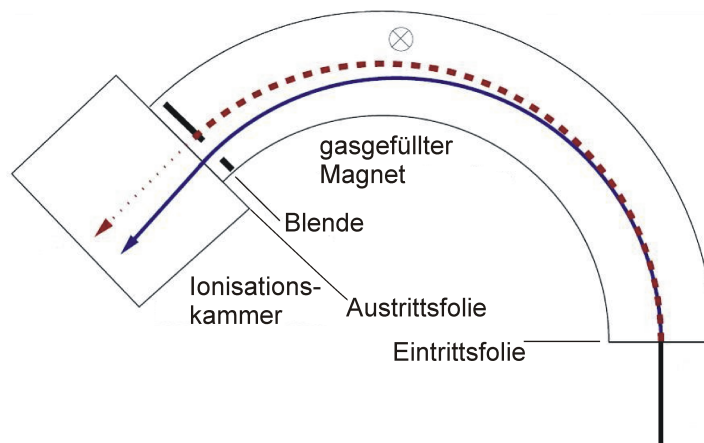


Abbildung 2.4: Ionenbahnen der Isobare ^{53}Mn und ^{53}Cr in einem gasgefüllten Magneten. Das Eintrittsfenster des Detektors wird durch Blenden so verkleinert, dass die Zählrate, verursacht durch ^{53}Cr , um 3 Größenordnungen unterdrückt wird.

Auf der Seite zur Ionisationskammer trennt eine $2\ \mu\text{m}$ Folie Stickstoff vom Detektorgas. Die ankommenden hochenergetischen Ionen wechselwirken mit den Stickstoffatomen im Gas. Durch viele Stöße fluktuiert der Ladungszustand der Ionen um einen mittleren Wert, der von der Kernladungszahl Z abhängig ist (siehe Abb. 2.3).

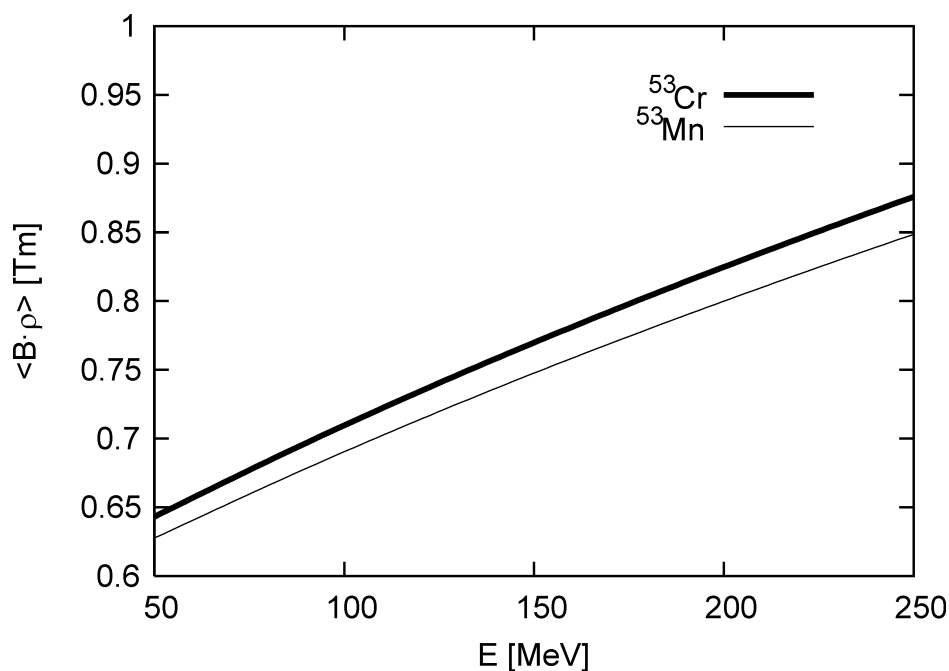


Abbildung 2.5: Mit der Parametrisierung von Sayer berechnete Steifigkeit $B \cdot \rho$ in Abhängigkeit von der Energie für die Nuklide ^{53}Mn und ^{53}Cr . Mit zunehmender Energie nimmt auch die Trennung zu [23].

Mittels der semiempirischen Formel von Sayer [23] kann der mittlere Ladungszustand und damit die magnetische Steifigkeit von ^{53}Mn und ^{53}Cr in Abhängigkeit von der Energie angegeben werden (siehe Abb. 2.5). Man sieht, dass der Unterschied mit zunehmender Energie auch zunimmt. Somit kann man mit höherer Energie eine bessere Trennung im Magneten erwarten. Jedoch bedeutet eine höhere Energie bei gleichbleibender Terminalspeisung einen höheren Ladungszustand, der jedoch meist eine geringere Stripaus-

beute besitzt. Deswegen muss man einen sinnvollen Kompromiss zwischen Energie, Ladungszustand und Terminalspannung schließen.

Da der Detektor und die Datenaufnahme nur eine Zählrate von etwa 2 kHz verarbeiten können, muss die Zählrate soweit wie möglich verringert werden, ohne dabei ^{53}Mn -Atome zu verlieren. ^{53}Mn bewegt sich durch das höhere Z gegenüber ^{53}Cr auf der inneren Bahn (siehe Abb. 2.4). Dadurch kann man mit Hilfe eines Schlitzes am Ende des gasgefüllten Magneten die Zählrate bis zu einem Faktor 10^3 vermindern. Für ^{53}Mn braucht man bei einer Energie von 153 MeV ein Magnetfeld von ungefähr 804 mT (mittlerer Ablenkradius: 90 cm), um die Orts- und Energieverteilung der ^{53}Mn -Atome vollständig im Detektor nachweisen zu können. Der gewählte Gasdruck ist ca. 7 mbar, sodass die Manganionen noch genügend Energie haben, um eine effektive Trennung in der nachfolgenden Ionisationskammer zu erhalten.

Ionisationskammer

Nach dem gasgefüllten Magneten kommen die Ionen in eine mit Isobutan gefüllte Ionisationskammer mit Frischgitter. Eine Ionisationskammer ist vom Prinzip ein mit Gas gefüllter Plattenkondensator. Auch hier nutzt man die Abhängigkeit zwischen Wechselwirkung von Ionen mit Gasatomen aus. Durch Stöße zwischen Ion und Gasatom entstehen freie Ladungsträger, die zur Anode (Elektronen) bzw. Kathode (Ionen) hin beschleunigt werden. Die Anzahl der freien Ladungsträger ist von der Energie und Kernladungszahl des detektierten Ions abhängig.

Die Anode ist in fünf einzelne Anoden senkrecht zur Teilchenbahn geteilt. So erhält man eine Aussage über den Energieverlust in Abhängigkeit des longitudinalen Orts. Der Energieverlust ist abhängig von der Kernladungszahl Z der Ionen. Dadurch können Isobare unterschieden werden. Über den Zeitunterschied zwischen dem Signal der ersten und der dritten Anode kann man den vertikalen Ablenkwinkel der Ionen zur Strahlachse bestimmen. Des Weiteren sind die ersten beiden Anoden noch in einen linken und in einen rechten Bereich getrennt sind (siehe Abb. 2.6). Dadurch wird der horizontale

Ort und horizontale Winkel der Ionen ermittelt. Durch diese Winkel werden gestreute Ionen erkannt.

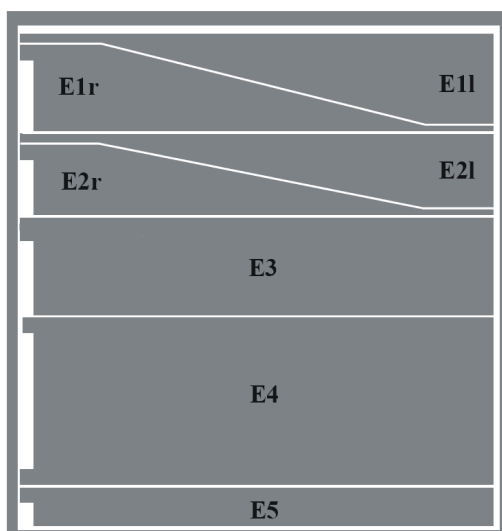


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau der Anode der Gasionisationskammer.

Für den Nachweis von ^{53}Mn nutzt man typischerweise einen Gasdruck von 42 mbar, damit im Bereich der fünften Anode der Großteil der Ionen gestoppt ist. Dies ist wichtig, damit man möglichst die gesamte Information über die Energie der einzelnen Ionen erhält.

2.2.5 Messroutine

Für die AMS-Messung wird das Strahlführungssystem zuerst mit Hilfe des stabilen Isotops (^{55}Mn) optimal eingestellt. Diese Einstellungen werden später dann wieder benötigt, wenn der ^{55}Mn -Strom der Probe gemessen wird. Nun wird die Terminalspannung so verändert, dass das Radionuklid ^{53}Mn die gleiche magnetische Steifigkeit besitzt wie zuerst ^{55}Mn , und somit ebenfalls optimal durch das System geführt wird. Außerdem müssen noch der Injektormagnet und der Geschwindigkeitsfilter auf Masse 53 angepasst werden. Zu Beginn wird eine Probe mit bekannter $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ -Konzentration (Stan-

dard, siehe Kp. 4.4) gemessen. Alle AMS-Messungen in dieser Arbeit wurden als relative Messung durchgeführt, d. h. es wird eine Probe benötigt, in der die $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ -Konzentration bekannt ist. Diese Probe wird grundsätzlich vor und nach einer Probenmessung gemessen. Dadurch kann die Transmission durch den Beschleuniger und das GAMS ermittelt werden. Des Weiteren wird mit Hilfe des Standards das Magnetfeld des gasgefüllten Magneten und die Gasdrücke des Magneten und des Detektors so eingestellt, dass die Ortsverteilung der ^{53}Mn -Atome gut im Bereich des Detektors liegt, jedoch der Chromuntergrund möglichst stark minimiert ist.

In Abb. 2.7 (1a) ist das Orts-Energie-Spektrum der 4. Anode gezeigt. Hier sieht man bereits drei deutliche Peaks im Energiesignal. Dieses Spektrum wurde über 300 Sekunden aufgenommen und hat eine Zählrate von 56 Hz.

Um herauszufinden, welcher der Anhäufungen den ^{53}Mn -Ereignissen entsprechen, wird eine weitere mit Chrom angereicherte ^{55}Mn -Probe gemessen. Hierzu wird das gekaufte ^{55}Mn mit Chrom im Verhältnis $\text{Mn}:\text{Cr} = 1000:1$ präpariert. Die große Zählrate zeigt in relativ kurzer Zeit in welchem Energieverlustbereich sich in der Ionisationskammer die Chromsignale befinden. In Abb. 2.7 (2a) wird das Spektrum dieser Probe gezeigt. Dieses Spektrum wurde über einen deutlich längeren Zeitraum von 2600 Sekunden aufgenommen und zeigt durch die hohe Chromkonzentration eine Zählrate von 1500 Hz. Hier sieht man deutlich, dass nur zwei Peaks vorhanden sind.

Mit Hilfe dieser zwei Messungen können Softwarefenster auf alle Messsignale mit Ausnahme eines ΔE -Signals (in diesem Fall $\Delta E 4$) und des Ortssignals gesetzt werden. Diese reduzieren den Energie- und Ortsbereich der ^{53}Mn -Ereignisse bereits stark. Zum Schluss wird im $\Delta E 4$ -Orts Spektrum noch ein Bereich ausgewählt, um die Anzahl der nachgewiesenen ^{53}Mn -Ionen zu bestimmen (siehe Abb. 2.7 schwarzumrandete Bereiche).

Die Spektren in Abb. 2.7 (1b, 2b) auf der rechten Seite zeigen nun die Spektren nach der Filterung mit Softwarefenstern. Man sieht im Spektrum des Standards 289 ^{53}Mn -Ereignisse. Andererseits ist es trotz enger Bereiche nicht möglich, alle Ereignisse aus der chromangereicherten Probe zu entfernen. Die-

se Ereignisse kommen durch Chromionen, die an der Eintrittsfolie des Magneten gestreut wurden. Durch die Ereignisse in diesem Bereich ist der Untergrund der AMS-Messung bestimmt. Er liegt bei ca. $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn} = 5 \cdot 10^{-14}$ und hängt vom Chromgehalt der Proben nach der chemischen Aufbereitung (siehe Kp. 4.2) ab.

Das eine Ereignis im Spektrum der chromangereicherten Probe ergibt für diese Messung eine Chromunterdrückung von $3 \cdot 10^{-7}$. Das bedeutet für die Messung einer Probe: Wenn in einer Probe eine totale Zählrate von $0.3 \cdot 10^7$ gemessen wird, muss von den Ereignissen, die innerhalb des schwarzumrandeten Bereichs liegen, ein Ereignis abgezogen werden. Damit wird die Messung auf den Untergrund korrigiert (siehe auch Kp. 4.3.2).

In Abb. 2.7 (3) wird das Spektrum der Antarktisprobe A 464-2 gezeigt. Deren Konzentration ist zwei Größenordnungen kleiner als die des in Abb. 2.7 (1) zu sehenden Standards. Diese Messung ging über einen Zeitraum von 1600 Sekunden, bei einer Zählrate von 17 Hz. Man sieht, dass es ohne die Softwarefenster (Abb. 2.7, 3a) nicht möglich wäre, die ^{53}Mn -Ereignisse von den Chromereignissen zu unterscheiden jedoch mit Softwarefenster (Abb. 2.7, 3b) die 27 Ereignisse klar ersichtlich sind.

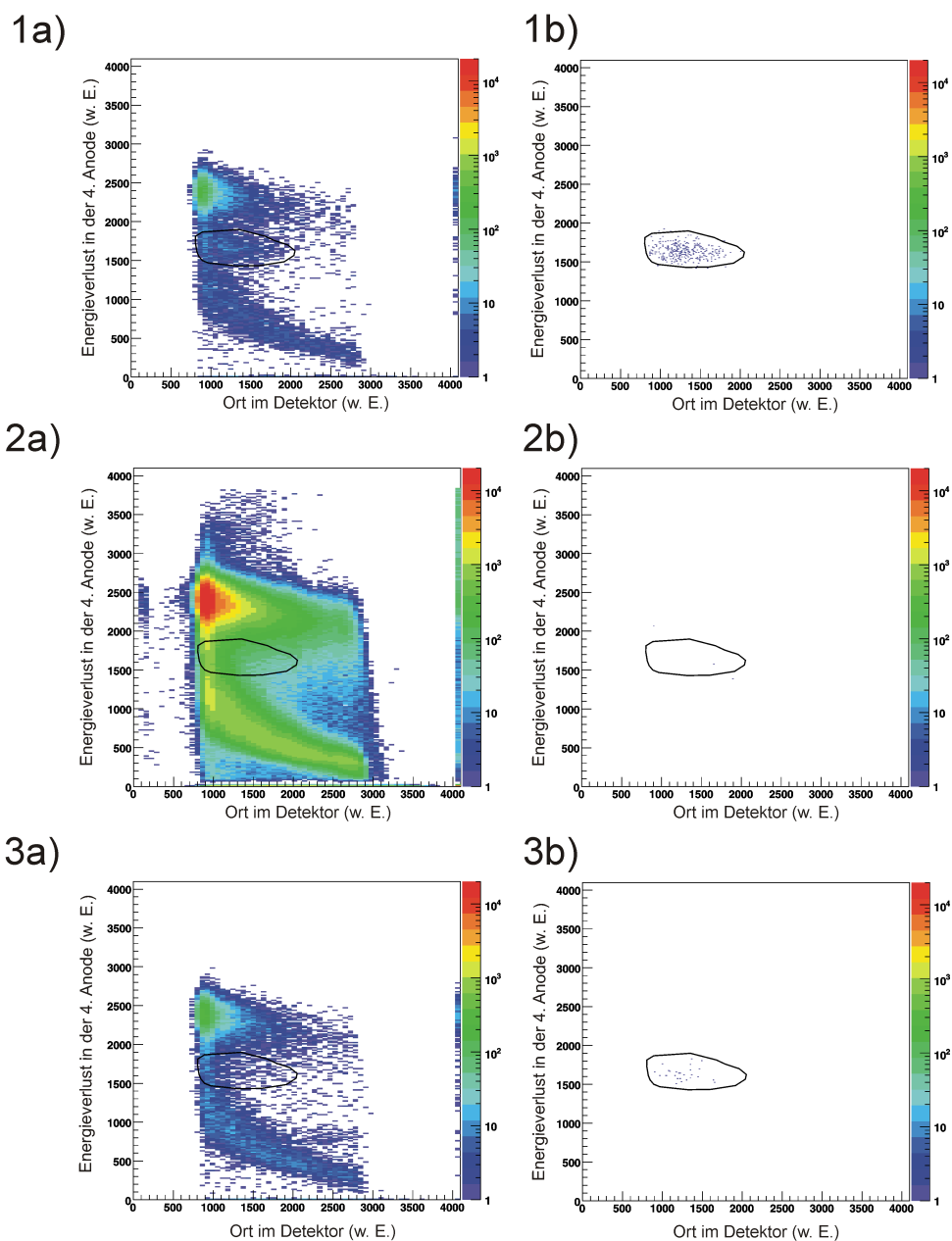


Abbildung 2.7: Rohdatenspektren der 4. Anode gegen den Ort (a) und solche mit Softwarefenster (b); eines Standards (1), einer chromangereicherten ^{55}Mn -Probe (2) und der antarktischen Gesteinsprobe A 464-2 (3). Innerhalb des schwarz umrandeten Bereichs liegen die ^{53}Mn -Ereignisse (w. E.: willkürliche Einheiten).

Kapitel 3

Probenherkunft und Präparation

3.1 Probenherkunft

Für die ersten Manganmessungen ist es sinnvoll, von einer langen Bestrahlungszeit ausgehen zu können, d. h. speziell für ^{53}Mn spricht man hier von einer bis zwei Halbwertszeiten. Hierfür wurden Proben aus der Antarktis ausgewählt, für die ^3He - und ^{21}Ne -Messungen vorlagen [1, 24, 25]. Aus diesen Daten kann ein Mindestalter der kosmischen Bestrahlung von 2 bis 8 Millionen Jahren angegeben werden (siehe Kp. 4.3.1). Dies lässt hohe ^{53}Mn -Konzentrationen erwarten.

Die Antarktis ist der kälteste Kontinent auf der Erde und hat die im Durchschnitt höchsten Regionen. 80% des globalen Süßwasserreservoirs sind in der antarktischen Eisschicht eingeschlossen. Deswegen ist der Kontinent ein wichtiger Ort für die Betrachtung des globalen Klimas, der Ozeane und des Atmosphärenkreislaufs. Das Schmelzen von nur einem Teil des Eises in der Antarktis führt zu starken Veränderungen des Klimas und zum Ansteigen des Meeresspiegels. In der Antarktis herrschen extreme Bedingungen: starke Winde, Temperaturen zwischen $+5^\circ$ und -40°C und wenig Niederschläge. Dadurch gibt es Gebiete, die seit mehreren Millionen Jahren ohne Eis- und Schneebedeckung sind, die sogenannten „Dry Valleys“ [20].

Eine interessante klimatische Frage, die sich in dieser Region stellt, sind die

Veränderungen der Antarktis während des Pliozäns (vor 5.3 bis 1.8 Millionen Jahren).

Mit Hilfe von SED kann geklärt werden, ob die Landschaftsformation der Dry Valleys durch das Zeitalter des Pliozäns geformt worden sind, oder ob diese eisfreien Ebenen bereits vorher existierten [10].

In Tabelle 3.1 wird der Zusammenhang zwischen Probenname, Probenort und Höhe der Probenentnahme angegeben. In Abb. 3.1 wird die geografische Lage der Proben gezeigt.

Name	Höhe (m über NN)	Probenbezeichnung
Mt. Feather	2555	NXP
Mt. Fleming	2140	318
Insel Mountain	1530	446
Insel Mountain	1515	464
Dais	1595	435
Dais	842	439
Labyrinth	1145	444
Friise Hills	1750	403

Tabelle 3.1: *Ort, Höhe über Meeresspiegel und Probenbezeichnung für Proben aus der Antarktis* [1].

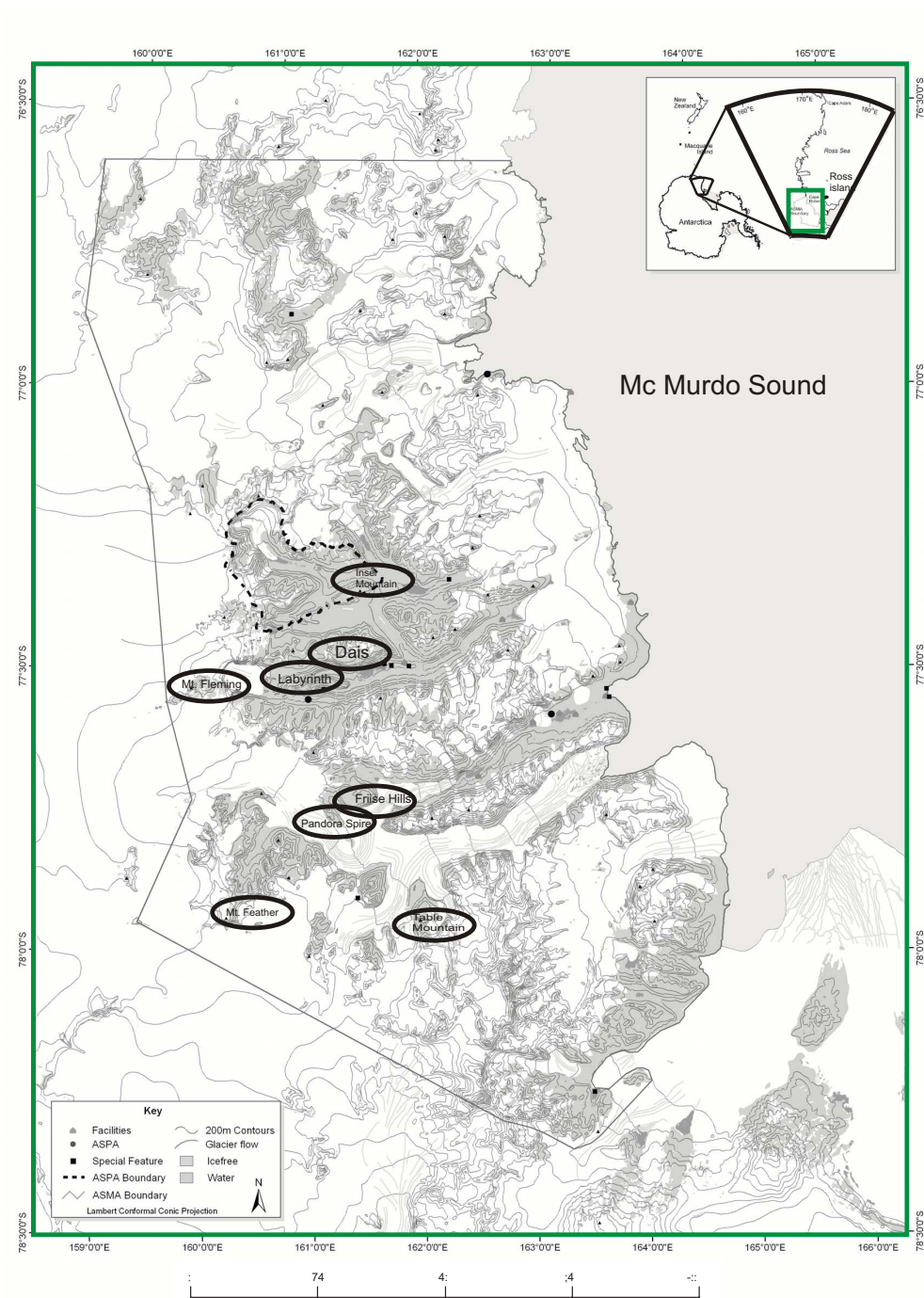


Abbildung 3.1: Karte der Dry Valleys in der Antarktis mit Ort der Proben (nach [26]).

3.2 Probenpräparation

Um Mangan mit AMS messen zu können, muss es zuerst aus dem Ursprungsmaterial mittels einiger Chemieschritte extrahiert werden. Am Ende der chemischen Aufbereitung (siehe Kp. 4.2) erhält man Mangandioxid, das mit Silberpulver gemischt in Silberprobenhalter gepresst wird (siehe Kp. 2.2.1).

3.2.1 Träger

Für die Messung von Mangan mittels AMS benötigt man mindestens 2 mg Manganoxid. Da die Probenmengen oft sehr gering sind, ist die Menge an natürlichem Mangan in der Probe für eine Messung nicht ausreichend. Deswegen wird zu Beginn der chemischen Aufbereitung ^{55}Mn -Träger zur Probe gegeben.

Die Probe liegt nach dem Aufschluss (siehe Kp. 3.2.2) in 10 M^1 Salzsäure vor. Zur gleichmäßigen Verteilung des Trägers wird dieser üblicherweise in flüssiger Form zur Probe gegeben. Für die Trägerlösung löst man 100 mg Mangan (in Form von Manganoxid) in 9.990 g Salzsäure. Für 1 mg Mangan wiegt man 100 mg Lösung ab.

Für die genauen Gewichtsanteil von Mangan in der Probe, wird die Elementkonzentration der Proben an der Rutgers Universität mittels Atomabsorptions-Spektrometrie ermittelt. Anhand des Gewichtsanteils erfährt man, ob Trägermaterial notwendig ist. Bei der Atomabsorptions-Spektrometrie wird die Probe mit Licht verschiedener Wellenlängen bestrahlt, so dass die Atome wellenlängenspezifisch angeregt werden. Das Licht wird absorbiert und die Abschwächung des Lichtstrahls nach der Probe kann detektiert werden.

Bei Zugabe von ^{55}Mn muss die gemessene $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ -Konzentration auf den realen Wert der Probe zurückgerechnet werden. Der reale Wert für die

¹1 M = 1 molar = $6.022 \cdot 10^{23}$ Teilchen

$^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ -Konzentration C_{real} kann folgendermaßen bestimmt werden:

$$C_{\text{real}} = C_{\text{gemessen}} \cdot \frac{N_{\text{Träger}} + N_{\text{Probe}}}{N_{\text{Probe}}}$$

C_{gemessen} : $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ -Konzentration der mittels AMS gemessenen Probe.

N : Anzahl der Manganatome in der Probe bzw. dem dazugegebenen Träger.

3.2.2 Chemische Aufbereitung

In einem Gestein befinden sich viele verschiedene Elemente, teilweise in sehr großen Mengen. Um Mangan aus dem Ursprungsmaterial zu extrahieren, muss die Probe chemisch aufbereitet werden.

Element Probe	Si	Fe	Ca	Mg	Al	Mn	Cr	K
Antarkt. Gestein	23.12	11.11	8.34	6.94	2.21	0.31	0.03	0.20

Tabelle 3.2: *Elementverteilung in Gewichtsprozent aus einem antarktischen Gestein (Probe 403) [27].*

Der einzige Untergrund eines Radionuklids bei der AMS-Messung ist das stabile Isobar. In diesem Fall ist es das Chromisotop ^{53}Cr , das zu 10% in der natürlichen Isotopenverteilung vorkommt. In der Elementverteilung (siehe Tab. 3.2) sieht man, dass der Chromgehalt nur eine Größenordnung kleiner ist als der Mangangehalt. Das Verhältnis $^{53}\text{Cr}/^{55}\text{Mn}$ beträgt also 10^{-2} , während man eine Konzentration von $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ von weniger als 10^{-13} messen will. Um eine möglichst untergrundarme Messung zu erreichen, versucht man bereits bei der Separation von Mangan aus dem Ursprungsmaterial das Chrom so weit wie möglich zu entfernen.

Folgende Schritte wurden zu Beginn der Diplomarbeit durchgeführt, um das Mangan aus dem Gestein zu trennen (siehe Abb. 3.2) [28].

- A. Aufschluss
- B. Säulenchemie
- C. Kaliumchloratfällung

Diese chemischen Schritte wurden ursprünglich zur Extraktion von Mangan aus Meteoritenmaterial genutzt.

A. Aufschluss

Der Aufschluss, d. h. das Auflösen des gesamten Gesteins fand in der Rutgers Universität, New Jersey bzw. im Lamont Doherty Earth Observatory, New York statt.

In diesem Schritt werden alle Elemente des Gesteins in Lösung gebracht. Dadurch ist es möglich, einzelne Elemente zu extrahieren.

Um die Elementverbindungen zu lösen, sind mehrere Schritte notwendig. Silizium bildet mit Flußsäure (HF) das farblose Gas Siliziumtetrafluorid (SiF_4) [29]. Dieses verflüchtigt sich aus der Probe.

Durch die Zugabe von HF können sich schwerlösliche Fluorverbindungen mit Aluminium oder Kalzium bilden. Um diese zu lösen, gibt man Perchlorsäure (HClO_4) hinzu. Dadurch werden aus den Fluorverbindungen leichtlösliche Perchlorverbindungen. Außerdem wird Salpetersäure (HNO_3) hinzugegeben und die weiteren Elementverbindungen mit einem Druckaufschluss mit Hitzezufuhr gelöst.

Für die weiteren Chemieschritte wird diese Lösung eingedampft und in 10 M Salzsäure (HCl) gelöst.

B. Säulenchemie

Da Mangan nur in sehr geringen Mengen in den Gesteinsproben vorkommt (siehe Tab. 3.2), muss versucht werden, es möglichst effizient aus dem Ursprungsmaterial zu extrahieren. Hierfür eignet sich ein Anionentauscherharz, dessen Struktur pH-Wert abhängig ist.

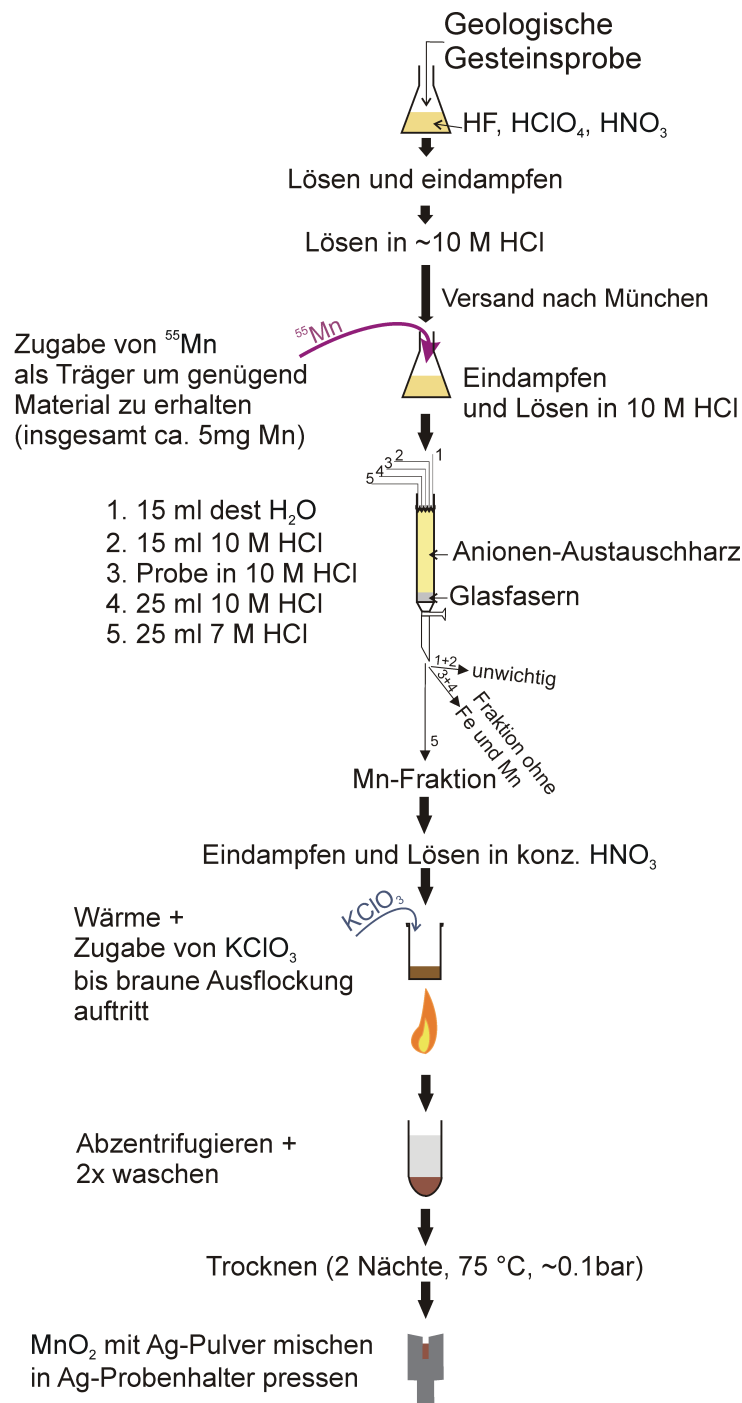


Abbildung 3.2: Schema zur chemischen Extraktion von Mangan aus Meteoriten (nach [28]).

Für die Chemie wird eine Kunststoffsäule² mit Ventil mit einem Anionenharz³ in neutraler Lösung gefüllt. Ein Puffer aus Glasfasern zwischen Harz und Ventil sorgt dafür, dass das Harz nicht durch das Ventil abfließt. Anfangs wird mit destilliertem Wasser (15 ml) gespült um gleichmäßige Bedingungen in der Säule zu erhalten. Danach wird mit 15 ml HCl (10 M) gespült, um die Säule auf einen möglichst niedrigen pH-Wert (0-3) zu bringen. Die Lösung, die durch die Säule durchläuft kann weggeschüttet werden.

Jetzt wird die Probe auf das Harz gegeben. Nachdem sie vollständig vom Harz aufgenommen worden ist, wird 25 ml 10 M HCl nachgeschüttet [28]. Mangan und Eisen bleiben auf der Säule hängen, die anderen Elemente fließen mit der 10 M HCl wieder heraus. Diese Flüssigkeit kann zur Separation weiterer Elemente außer Mangan und Eisen genutzt werden.

Danach wird das Gefäß unter der Säule ausgetauscht und es werden 25 ml 7 M HCl auf die Säule gegeben, die beim Durchlaufen der Säule das Mangan mit aufnimmt und mit ihm herausfließt. Eisen bleibt weiterhin auf der Säule.

Dabei findet folgende Chemie in der Säule statt:

Die Struktur des Harzes ist pH-Wert-abhängig. Die meisten Elemente werden im Anionentauscher nicht festgehalten und laufen mit der 10 M HCl aus der Säule heraus. Mangan und Eisen bleiben in der Struktur des Harzes auf der Säule. Durch die Veränderung des pH-Werts (Zugabe von 7 M HCl) in der Säule wird die Struktur geändert, wodurch Mangan von der Säule gelöst wird, Eisen jedoch weiterhin auf der Säule bleibt.

Wichtig für diesen chemischen Schritt ist außerdem, dass das Harz kontinuierlich feucht ist, da sich durch den Trocknungsprozess die Struktur verändert und das Harz nicht mehr aufnahmefähig ist.

Bei sehr viel Eisen in der Probe kann es sein, dass auch Eisen und Mangan bereits bei 10 M HCl durch die Säule laufen, da es nicht genügend Platz gibt, um alle Atome in die Harzstruktur einzubauen. Daher ist die vorangegangene

²32 cm Höhe, 1 cm Durchmesser

³Analytical Grade, Anion Exchange Resin, 1x8, 100-200 mesh, Chloride Form, ca. 20 cm Füllhöhe

ne Elementanalyse notwendig, um bei zuviel Eisengehalt in der Probe, einen speziellen Separationsschritt für Eisen vor der Manganextraktion durchzuführen [28]. Wegen der unterschiedlichen Mengen an Mangan und Eisen in den verschiedenen Gesteinsproben ist eine optimierte Säulenchemie nicht realisierbar.

C. Kaliumchloratfällung (siehe auch Anhang C)

Für den weiteren Schritt nach der Säulenchemie darf kein Chlor mehr in der Probe sein. Dafür wird die Lösung mit dem Mangan eingedampft, in HNO_3 gelöst und nochmals eindampft. Danach wird die Probe wieder in konzentrierter HNO_3 gelöst und auf 150°C erhitzt. Hierzu wird nach und nach einige Gramm Kaliumchlorat (KClO_3) zugegeben, solange bis sich die Lösung braun färbt und braune Flocken ausfallen. Der Feststoff wird abzentrifugiert und mit HNO_3 zweimal gewaschen, um das restliche KClO_3 -Salz auszuwaschen.

Folgende Chemie findet bei der Fällung statt:

Mangan liegt in Lösung als zweiwertiges Ion vor. KClO_3 dient als Oxidationsmittel im Sauren (nur in HNO_3 , siehe Anhang C) und oxidiert Mangan vom Oxidationszustand +II zu +IV. Als vierwertiges Ion existiert Mangan nur als Feststoff und ist schwer löslich. Mangan fällt als $\text{MnO}(\text{OH})_2$ aus und kann abzentrifugiert werden. Nach dem Trocknen erhält man Mangandioxid (= Braunstein MnO_2).

3.2.3 Probleme bei dieser chemischen Aufbereitung

Da diese chemische Aufbereitung nicht für Erdgesteine optimiert war, gab es einige Argumente die chemische Aufbereitung für Mangan zu überarbeiten.

- **Chemie optimiert für Meteoriten**

Diese Chemieschritte wurden bis jetzt optimiert auf Separation von Mangan aus Eisenmeteoriten [28] und dort auch in vielen Proben erfolgreich angewandt. Darin ist allerdings der Chromuntergrund geringer als in den Gesteinsproben. Deswegen ist es wichtig, neue, für Gesteine optimierte Separationsschritte zu entwickeln (siehe Kp. 4.2).

- **Säulenchemie ist nicht gut reproduzierbar**

Die Elementverteilungen variieren von Probe zu Probe. Um die Proben in Lösung zu bringen, sind unterschiedliche Mengen an Salzsäure nötig. Die Menge an Salzsäure ist jedoch ausschlaggebend im Ionentauscher. Dadurch können keine gleichmäßigen Bedingungen für die Ionentauscherchemie gegeben werden und damit keine Reproduzierbarkeit gewährleistet werden (siehe oben).

- **Säulenchemie ist auf 1 g Stein begrenzt**

Die Säulenchemie wurde auf 1 g Stein optimiert [28]. Die Gesteinsmenge pro Probe variiert zwischen 1 und 7 g, abhängig von der Mangankonzentration in der Probe. Für die unterschiedlichen Probenmengen müssten Optimierungsschritte für die Flüssigkeitsmengen an der Anionentauschersäule durchgeführt werden.

Insgesamt wird eine neue chemische Extraktion des Mangans gesucht, die das Ursprungsmaterial (Al, Ca, ...) möglichst in einem ersten Schritt entfernt und dann in weiteren Schritten den Chromuntergrund möglichst stark minimiert (siehe Kp. 4.2).

Kapitel 4

Messungen und Ergebnisse

4.1 Reduzierung des Isobarenuntergrunds

4.1.1 Manganfluorid

Die Möglichkeiten, den Isobarenuntergrund zu reduzieren sind sehr begrenzt. Zum einen gibt es die Möglichkeit, das Isobar chemisch bei der Probenseparation abzutrennen (siehe Kp. 4.2). Zum anderen ist durch die Ionen- und Molekülextraktion im Injektor eine Minimierung des Isobars möglich.

Da Mangan keine negativen Ionen bildet, muss ein negatives Manganmolekül genutzt werden. Bis jetzt wurde nur Manganoxid (MnO^-) genutzt. Das Isobar CrO^- bildet sich in der Ionenquelle mit etwa ähnlicher Häufigkeit. Es macht deshalb Sinn, nach Molekülen zu suchen, bei denen bereits die Ausbeute der negativen Ionen von Mangan gegenüber Chrom bevorzugt wird. In einem ersten Versuch wurde Mangandioxid (MnO_2^-) als negatives Molekül untersucht, um zu sehen, ob Chromdioxid als negatives Ion schlechter gebildet wird. Hierfür wurden Mangandioxid-Proben (MnO_2) und Chrom-IV-Oxid-Proben (CrO_3) präpariert und der Strom wurde nach dem Injektormagneten gemessen. Chrom besitzt mehrere stabile Isotope. Für diese Messung betrachtet man nur das mit 83.7% häufigste Chromisotop ^{52}Cr .

Man sieht anhand Tabelle 4.1, dass die Bildung von Chromoxid einen Fak-

$^{52}\text{CrO}^- / ^{55}\text{MnO}^-$	$^{52}\text{CrO}_2^- / ^{55}\text{MnO}_2^-$
0.25	1.13

Tabelle 4.1: *Verhältnis von Chromoxidstrom zu Manganoxidstrom am Injektorcup*

tor 4 gegenüber Manganoxid unterdrückt ist (vgl. [30]). Chromdioxid hingegen wird sogar stärker gebildet als Mangandioxid. Damit das Molekül zur Messung nicht weiter interessant.

Eine weitere Möglichkeit ist Manganfluorid. Da es hier noch keinerlei Versuche gab, wurde gekauftes Mangan-II-Fluorid (MnF_2) bzw. Chrom-II-Fluorid (CrF_2) am Injektor getestet. Diese Proben wurden mit Kupferpulver gemischt und in Kupferprobenhalter gepresst, um Probe ($m(^{52}\text{CrF}_3) = 109$) und Probenhalter ($m(\text{Ag}) = 109$) unterscheiden zu können.

$^{52}\text{CrF}^- / ^{55}\text{MnF}^-$	$^{52}\text{CrF}_2^- / ^{55}\text{MnF}_2^-$	$^{52}\text{CrF}_3^- / ^{55}\text{MnF}_3^-$
0.09	0.69	0.26

Tabelle 4.2: *Verhältnis von Chromfluoridstrom zu Manganfluoridstrom am Injektorcup.*

Vergleicht man jetzt die Stromverhältnisse, so sieht man, dass bei den 1-Fluoriden das Verhältnis nur ein Drittel von den 1-Oxiden ist (siehe Tab. 4.1 und 4.2). Damit ist eine Chromunterdrückung auf 30 % möglich.

Da die Ausbeute des Manganstroms zwischen Oxiden und Fluoriden gleich war, wurden mehrere Proben sowohl als Mangandioxid (MnO_2) als auch als Mangandifluorid (MnF_2) hergestellt, die mittels AMS gemessen wurden. Zur Bildung von MnF_2 aus MnO_2 muss zur normalen Manganchemie nur ein weiterer Schritt durchgeführt werden (siehe unten). Als Proben dienten das gekaufte Mangandioxid (Fädelblank), eine chromangereicherte Mangandioxidprobe, der Standard **Grant GLS** (Beschreibung des Standards siehe Kp. 4.4) und eine Probe aus einer Mangankruste.

Chemische Präparation zum Manganfluorid:

Um aus MnO_2 MnF_2 zu erhalten, muss nur ein ergänzender Schritt am Ende der chemischen Aufbereitung angefügt werden. Dazu löst man das erhaltene MnO_2 in HF und einigen Tropfen H_2O_2 auf. Beim Trocknen bildet Mangan in Gegenwart von Fluor MnF_2 .

Zur experimentellen Durchführung:

Für die Messung des Chromgehalts, wurde das System zuerst mittels ^{55}Mn optimal eingestellt. Für MnO_2 bzw. MnF_2 wurde die Spannung des Beschleunigers jeweils so eingestellt, dass die $^{55}\text{Mn}^{11+}$ -Ionen auf die gleiche Energie beschleunigt wurden (siehe 2.2.5).

Anschließend wurde auf Masse 53 umgestellt. Das Magnetfeld des gasgefüllten Magneten wurde nun so eingestellt, dass der Peak von ^{53}Cr in der Ortsverteilung zentriert war.

Da die Zählrate im Detektor über 2 kHz war, musste ein Abschwächer in das Strahlensystem eingebracht werden. Dieser minimiert die Zählrate um einen festen Wert (Faktor 37 bzw. 1000).

Ergebnis:

Probe	Molekül		Unterdrückungsfaktor
	MnO^-	MnF^-	
Fädelblank	6.2	0.6	10.3
Chromang. Blank	210.5	40.1	5.3
Grant GLS (Standard)	3.8	2.5	1.5
Mangankruste	10.0	3.2	3.1

Tabelle 4.3: *Ergebnis der Messung der Mangandioxid- und Mangandifluoridproben mittels AMS. Angegeben wird das Verhältnis $^{53}\text{Cr}/^{55}\text{Mn}$ in ppm pro $nA\text{-}^{55}\text{Mn}$ -Strom am GAMS-Cup (vgl. Abb. 4.1).*

In Tabelle 4.3 sieht man eine deutliche Unterdrückung in allen Proben. Der Unterdrückungsfaktor schwankt zwischen 2 und 10 (siehe Abb. 4.1), ist je-

doch klar ersichtlich. Die großen Schwankungen können im Augenblick noch nicht erklärt werden. Eine Möglichkeit ist jedoch, dass genügend Material vorhanden sein muss, um effizient MnF_2 aus MnO_2 zu erzeugen. Beim Standard wurde wenig Material genommen, weswegen auch der Strom relativ gering war. In den anderen Proben war genügend Material vorhanden um viel Mangandifluorid herzustellen. Diese lieferten auch einen identisch großen Strom zu den Mangandioxidproben.

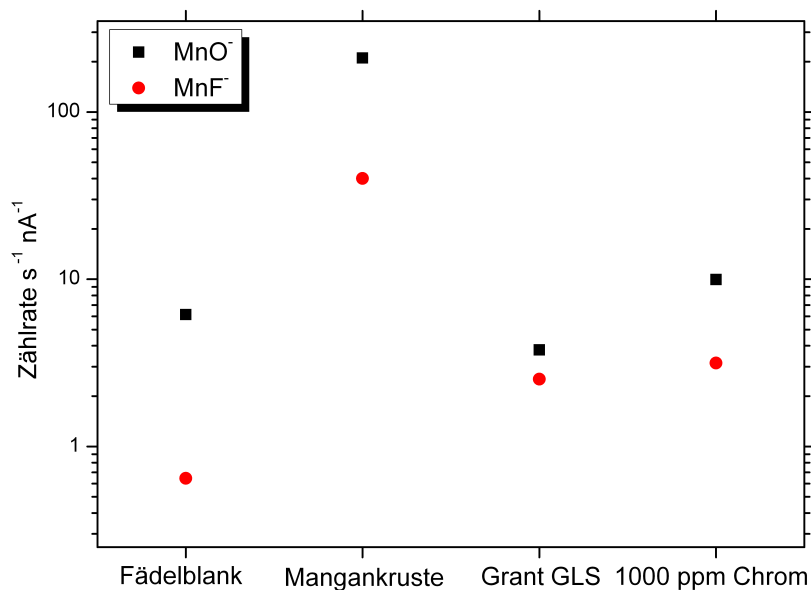


Abbildung 4.1: *Ergebnis der ersten Manganfluorid-Versuche. Aufgetragen sind die Ereignisse pro Sekunde pro nA-Strom im GAMS-Cup (logarithmische Skala) gegen die vier Proben.*

4.1.2 Optimierung der Mischungselemente für die Proben

Mischungselemente

Da die Proben meist sehr wenig Material enthalten, werden sie, bevor sie in den Probenhalter gestopft werden, mit einem leitenden Element vermischt (vgl. Kp. 2.2.1).

Für die Manganproben benötigt man ein Mischungselement, das sehr gering im Chromgehalt ist. Dafür eignet sich Silberpulver, da es eine höhere Masse hat (107, 109) als MnO^- (71) und MnF^- (74). Dadurch kann durch das Mischungselement kein Untergrund entstehen. Das Silberpulver Ag #1 hat einen sehr geringen Chromgehalt. Ein neu gekaufte Silberpulver (Ag #2) von der selben Firma mit gleichem Reinheitsgrad war von einer anderen Fertigungsnummer und hat eine Größenordnung mehr Chromgehalt (vgl. Tab. 4.4). Es wurden daher andere Elemente (zweierlei Gold, Kupfer und Silber aus einer anderen Produktionsreihe) getestet, bei denen große Reinheit erwartet wurde.

Pulver	Ag #2	Ag #3	Au #1	Au #2	Cu #1
Zählrate/Zählrate(Ag #1):	10	2.5	0.7	0.7	1.7

Tabelle 4.4: Messung des Chromuntergrunds der in Frage Elemente zum Mischen mit den Proben.

Diese Messungen zeigten, dass Gold eine gute Alternative zum aktuellen Silberpulver ist. Allerdings ist das Goldpulver grobkörniger und kostspieliger, aber es kann in Zukunft als Alternative für das Ag #1 eingesetzt werden.

Mischungsverhältnis

In einem weiteren Versuch wurde getestet, in wie weit die Menge an Silberpulver Einfluss auf den Strom und den Chromuntergrund hat. Bis jetzt wurde dafür ein nicht-optimiertes Gewichtsverhältnis von $\text{MnO}_2 : \text{Ag} = 1 : 2$

genutzt. Für den Versuch wurde das Fädelblank mit verschiedenen Mengen an Silber vermischt. Der Unterschied, ob gewichtsmäßig 50 %, 66 % oder 75 % an Silberpulver mit der Probe vermischt waren, spielte keine Rolle. Sowohl der Strom als auch die Zählrate im Detektor waren gleich.

Da ohne Silberpulver die Probe relativ schnell ausgeschossen ist und das Silberpulver keinen Einfluss auf den Chromuntergrund hat¹, wird weiterhin mit Silberpulver im Verhältnis 1 : 2 gemischt.

4.2 Chemische Aufbereitung der Proben

In den ersten Proben, die mit den Chemieschritten aus Kapitel 3.2.2 präpariert wurden, sah man einen großen Chromuntergrund. Dieser lässt sich dadurch erklären, dass die Chemie für Meteorite optimiert war.

Das Ziel der chemischen Aufbereitung der Probe ist, möglichst effizient Mangan aus dem Ursprungsmaterial zu trennen. In einem weiteren Schritt soll das Chrom vollständig vom Mangan abgetrennt werden, damit der Untergrund verschwindet.

4.2.1 Optimierung der chemischen Mangan-Extraktion

Um für die Gesteine die optimale Chemie zu finden, wurden verschiedene Elemente zu einem Steinimitat zusammengemischt. Diese Steinmischung setzte sich aus folgenden Chemikalien zusammen: Eisen, Aluminium, Calcium, Kohlenstoff, Magnesium, Cobalt, Fluor, Kalium und Nickel. Die Chemikalien wurden in einer Mischung aus Salzsäure und Salpetersäure gelöst und eingedampft, so dass man ein „Steinsalz“ erhielt. Silizium wurde nicht hinzu gegeben, da dies in einem ersten Schritt mittels Flusssäure abgeraucht wird und in den weiteren Chemieschritten nicht mehr auftauchen sollte (vgl. Kp. 3.2.2).

Zu diesem Steinsalz gab man dann eine bekannte Menge an Chrom und Mangan hinzu - meist jeweils 5 mg. In unterschiedlichen Chemieschritten wurde

¹solange es von Grund auf einen geringen Chromgehalt hat

versucht, den Chromuntergrund so stark wie möglich zu minimieren.

Der größte Erfolg zeigte sich bei der Variation der chemischen Aufbereitung für Meteoriten (siehe Abb. 4.3). Die Chemieschritte, die nicht den gewünschten Erfolg brachten, werden im Detail im Anhang B erklärt.

- Alkalischer Sturz

Dieser Schritt sollte anstatt der Anionentauschersäulen eingesetzt werden, um das gesamte Ursprungsmaterial, das man nicht benötigt, großzügig zu entfernen [31]. Am Ende erhält man dann ein Zentrifugat, in dem Mangan als Braunstein vorliegt. Allerdings ist noch zuviel Chrom vorhanden und auch noch einige andere Elemente können in geringen Mengen vorkommen.

In einem ersten Testversuch hat dieser Chemieschritt gut funktioniert (siehe Abb. 4.2 violette Sterne). Führt man diesen Schritt allerdings an realen Proben durch, an denen anschließend noch Kaliumchloratfällungen durchgeführt wurden, lag die Effizienz (die durch Abwiegen des Manganoxids am Ende vor dem Pressen in den Probenhalter bestimmt wird) zwischen 9% und 25%, was bei einer Menge von 2 mg Mangan zu wenig ist.

Aus diesem Grund war ein Arbeiten mit diesem Chemieschritt nicht sinnvoll.

- Aluminiumhydroxidfällung

Dieser Schritt wird üblicherweise benutzt, um Spuren von radioaktiven Chromisotopen zu isolieren und ist daher für die Abtrennung von geringsten Chrommengen geeignet [32].

Das Prinzip besteht darin, durch einen voluminösen Aluminiumniederschlag die minimalen Mengen an Chrom einzufangen und mit abzentrifugieren.

In einigen Testversuchen wurde festgestellt, dass der Aluminiumniederschlag auch einen Teil des Mangans in sich einfängt. Bei einer Menge von maximal 5 mg Mangan, war die in den Niederschlag eingebundene Menge so groß, dass kein makroskopisches Mangan mehr vorhanden war.

Dieser Schritt wird nicht weiter angewandt, da der Verlust an Mangan zu groß ist.

- Bariumsulfatfällung

Eine weitere Methode zur Entfernung von minimalen Chrommengen ist die Oxidation vom Chrom zum Chromat ($(\text{CrO}_4)^{2-}$) und Ausfällen als Bariumchromatniederschlag [33].

Hier wird das Chrom in einen anderen Oxidationszustand versetzt. Damit hat es eine ähnliche Elektronenkonfiguration wie die Bariumionen und sollte bei einer Bariumsulfatfällung mit ausgefällt werden.

Bei diesem Schritt traten einige Probleme (siehe Anhang B.3) auf, die es nicht ermöglichten, am Ende dieses Chemieschritts Mangan zu erhalten. Deswegen wurde diese Methode verworfen.

- Chromylchlorid

Eine andere Methode, die getestet wurde um den Chromuntergrund zu minimieren, war die Möglichkeit, das Chrom zum Chromylchlorid (CrO_2Cl_2) zu oxidieren [34]. Chromylchlorid ist ein Gas, das sich leicht aus der Probe verflüchtigt.

Dieser Schritt wurde einmal zwischen alkalischen Sturz und Kaliumchlorat-Fällung eingebracht und einmal weggelassen. Bei der AMS-Messung zeigte sich kein Unterschied zwischen den beiden Proben (siehe Abb. 4.2 grüne Quadrate und violette Sterne). Damit wurde auch dieser Chemieschritt nicht weiter verfolgt.

- Weitere Chemieversuche am Institut der Radiochemie

Da nicht für jeden Chemieschritt die Möglichkeit bestand, das Ergebnis mittels AMS zu messen, wurden einige Testproben am Institut der Radiochemie mittels ICP-OES gemessen.

ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) ermittelt Konzentrationen einzelner Elemente mittels einem induktiv gekoppeltem Plasma. Atome können aus solch einem Plasma Energie aufnehmen und werden dabei angeregt. Bei Abregung in den

Grundzustand senden sie eine charakteristische Strahlung aus. Die Strahlungsintensität ist proportional zur Elementkonzentration in der Probe.

Die Grenze eines solchen ICP-OES hängt stark davon ab, welche Elemente in der zu messenden Lösung vorkommen, liegt aber in der Größenordnung von wenigen ng/g.

Ausgangspunkt für die Chemie waren 5 mg Mangan mit 7 μ g Chrom. Dies entspricht einer Konzentration von

$$^{53}\text{Cr}/^{55}\text{Mn} = 1.4 \cdot 10^{-4} = 140 \text{ ppm.}$$

Die ICP-OES-Messung bestimmt die Konzentration in der Probe, während die AMS-Messung die Konzentration im Strahl bestimmt. Für die AMS spielt die Bildung der negativen Ionen eine Rolle. Da Mangan und Chrom mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten negative Ionen bilden, kann sich die bei der AMS gemessene Konzentration von der realen Konzentration in der Probe unterscheiden. Somit können die beiden Messwerte nicht direkt miteinander verglichen werden. Um trotzdem einen Vergleichswert zu haben, wurde das gekaufte Mangandioxid („Fädelblank“) sowohl mit AMS als auch mit ICP-OES gemessen. Bei der AMS-Messung besaß diese Probe einen relativ geringen Chromuntergrund (vgl. Abb. 4.2 oranges Dreieck). Bei der ICP-OES wurde diese Probe zu ca. $^{53}\text{Cr}/^{55}\text{Mn} = 0.1$ ppm Chrom gemessen [35].

Es wurden mehrere Versuche mit dem Ionentauscher und mit der Bariumsulfatfällung durchgeführt und mittels ICP-OES gemessen. Der geringste Wert lag bei $^{53}\text{Cr}/^{55}\text{Mn} \approx 20$ ppm [35].

Da dies fast zwei Größenordnungen über dem Fädelblank lag, wurden diese Versuche nicht weiter in Betracht gezogen.

- Variation des chemischen Aufbereitung für Meteoriten (Kp. 3.2.2)

Ein weitere Möglichkeit ist, den chemischen Aufschluss der Meteoriten zu wiederholen und somit durch eine Verdünnung eine Unterdrückung des Chromgehalts zu erhalten.

Als erstes wurde die Säulenchemie wiederholt und anschließend die

Kaliumchlorat-Fällung durchgeführt. Hier sah man bereits ein geringeres $^{53}\text{Cr}/^{55}\text{Mn}$ -Verhältnis (siehe Abb. 4.2 blaue Rauten).

Da die Kaliumchlorat-Fällung ebenfalls eine Separation aller Elemente vom Mangan verursacht, war eine weitere Möglichkeit, nur diese Fällung durchzuführen, und diesen Schritt falls nötig mehrmals zu wiederholen. Die Überlegung hierbei ist, dass wenn durch diesen chemischen Schritt ein prozentualer Teil des Chroms in der Probe abgetrennt wird, so wird in mehreren Schritten, der Chromgehalt immer weiter minimiert. Diese chemische Separation hat auch den Vorteil, nicht von der Probenmenge abhängig zu sein. Auch hier zeigte eine Wiederholung der chemischen Schritte eine Minimierung des $^{53}\text{Cr}/^{55}\text{Mn}$ -Verhältnisses (siehe Abb. 4.2 rote Punkte).

Dieser chemische Schritt zeigte in den AMS-Messungen (siehe Kp. 4.2.2) den größten Erfolg und wird in der Zukunft die Methode der Wahl sein (siehe Abb. 4.3).

4.2.2 Messungen

Um die Parameter einer realen Messung zu erhalten, werden die einzelnen Testproben im Messaufbau mittels AMS gemessen. Hierfür wurde wie bei einer der Messung von Mangan-II-Fluorid und Chrom-II-Fluorid, die Zählrate im Detektor zur Bestimmung des Chromgehalts genutzt (siehe Kp. 4.1.1).

Im Abb. 4.2 sind die Konzentrationen gegen die Anzahl der chemischen Schritte aufgetragen. Bei allen Versuchen zeigt sich eine deutliche Abnahme der Chromkonzentration.

Eine zweifache Säulenchemie bringt jedoch weniger Erfolg als eine zweifache Kaliumchloratfällung, wobei das Ganze mit einer Messunsicherheit behaftet ist, die nicht mit angegeben ist.

Das Fädelblank liegt eine Größenordnung tiefer als das Niveau, das mit den neuen chemischen Schritten erreicht werden konnte. Dies ist jedoch durch den industriellen Trennungsschritt, bei dem ein kleiner Manganverlust nicht so stark ins Gewicht fällt, erklärbar. Das Fädelblank wurde ebenfalls einmal

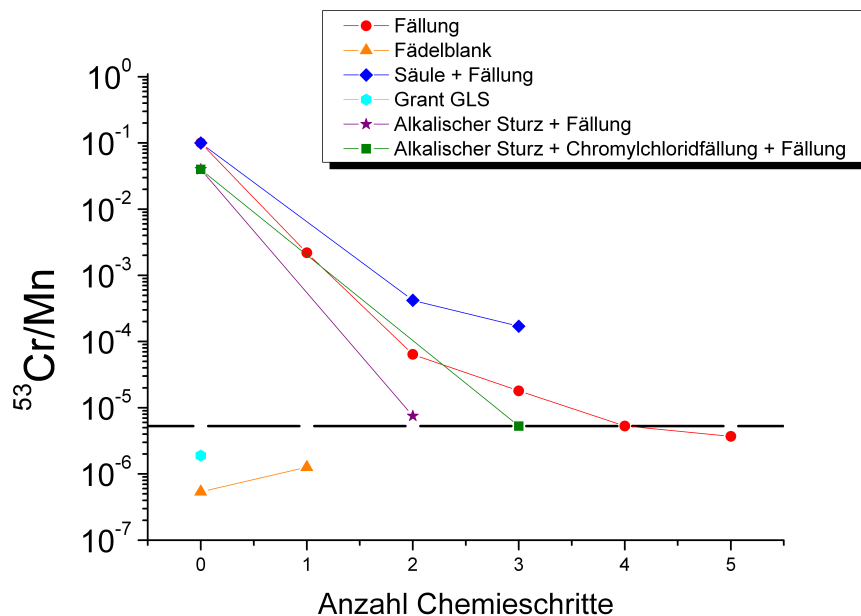


Abbildung 4.2: AMS der Steinimitate auf Chromuntergrund. Die schwarze Linie gibt die Niveau des $^{53}\text{Cr}/\text{Mn}$ -Verhältnisses wieder, das durch die verschiedenen Chemieveruche erreicht wurde.

mit Kaliumchlorat gefällt, damit man eine Vorstellung bekam, wie groß der Eintrag von Chrom durch Chemikalien war. Man sieht, dass innerhalb eines Messfehlers keinerlei Kontamination in den Proben durch die Chemikalien zu erwarten ist.

Der Standard Grant GLS hat durch seine Entstehungsgeschichte als Eisenmeteorit von Grund auf einen sehr geringen Chromgehalt (siehe Kp. 4.4).

4.2.3 Ergebnis

Ausgangspunkt war eine einmalige Säulenchemie mit anschließender Fällung. Diese hatte ein $^{53}\text{Cr}/^{55}\text{Mn}$ -Verhältnis von $4 \cdot 10^{-4}$. Die Grenze, die mittels der neuen Chemieschritte erreicht wird, liegt bei $6 \cdot 10^{-6}$ und ist damit um zwei Größenordnungen kleiner als der alte Wert.

Allgemein ist jedoch festzustellen, dass mit der chemische Aufbereitung ein gewisses Niveau an Chrom/Mangan nicht unterschritten werden kann. Dies kann an mehreren Faktoren liegen:

- Die Chemie von Mangan und Chrom ist zu ähnlich.
- Die Grenze ist u. a. durch die Reinheit der Chemikalien bestimmt.
- Die Menge von Mangan ist zu gering.

Eine Trennung ist immer ein Kompromiss zwischen Reinheit und Ausbeute. Wie oben beschrieben, würde eine Aluminiumhydroxid-Fällung das Chrom sehr gut an sich binden, aber die Effizienz ist bei ca. 5 mg Mangan zu schlecht. Für Gesteine werden in Zukunft folgende Chemieschritte angewendet (siehe Abb. 4.3):

1. Kaliumchloratfällung (drei bis vier Mal)
Damit kann der Chromuntergrund auf eine akzeptable untere Grenze gebracht werden, ohne zuviel Mangan zu verlieren.
2. Abzentrifugieren des weißen Niederschlags - falls nötig
Falls beim Auflösen in Salpetersäure ein weißer Niederschlag auftritt, wird dieser abzentrifugiert (siehe Kp. 4.2.4).
3. MnF_2 herstellen
Durch die erfolgreichen Experimente, die in Kp. 4.1.1 beschrieben sind, wird im letzten Schritt noch aus MnO_2 MnF_2 gebildet.

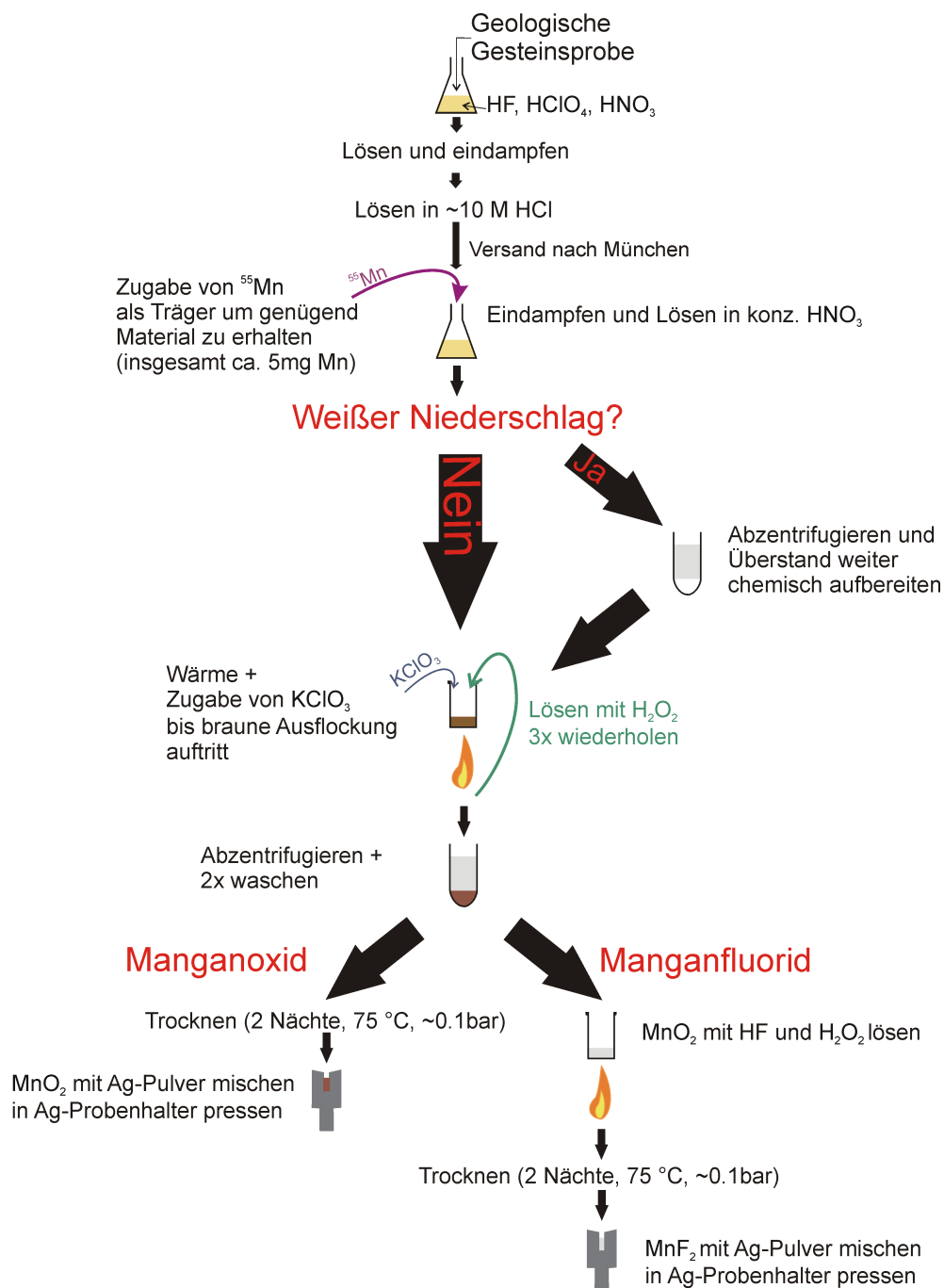


Abbildung 4.3: Schema zur chemischen Extraktion von Mangan aus Gesteinen

4.2.4 Anmerkung für reale Proben

Die Chemieschritte wurden an Testproben durchgeführt. Das bedeutet, dass es durchaus zu veränderten Reaktionen bei der Anwendung an realen Proben kommen kann, da in den Testproben die Zusammensetzung nicht identisch mit den realen Proben war.

Die Proben, die in Salzsäure gelöst waren (siehe Kp. 3.2.2), wurden eingedampft und in Salpetersäure gelöst. Dabei bildete sich ein weißer Niederschlag, der nicht gelöst werden konnte. Allerdings konnte er abzentrifugiert werden. Eine Kaliumchlorat-Fällung lieferte neben dem Braunsteinniederschlag wieder den weißlichen Niederschlag. Dieser löste sich beim Auflösen des Braunsteins mit Wasserstoffperoxid nicht auf. Da man ausschließen wollte, dass sich in diesem weißen Niederschlag, den man abzentrifugierte und somit aus der Probe entfernte, noch Mangan vorhanden war, wurde der Niederschlag getrocknet und analysiert (siehe Anhang A).

Das Ergebnis zeigt, dass es sich hauptsächlich um Aluminium und Fluor handelt. Mangan kam nicht in makroskopischen Mengen vor.

Es ist also möglich, diesen weißen Niederschlag ohne Effizienzverlust abzuzentrifugieren. Wäscht man das Zentrifugat nochmals mit Salpetersäure aus, so kann man sicher gehen, keine bedeutenden Mengen an Mangan verloren zu haben.

4.3 Gesteine

4.3.1 ^3He und ^{21}Ne Messungen

Für die ^3He und ^{21}Ne Messungen wurde aus den Proben das Mineral Pyroxen (siehe Kp. 1.2) separiert. Am Lamont-Doherty Earth Observatory (LDEO) (Columbia Universität) wurde die Konzentration der Edelgase gemessen [14]. Die Gase werden aus dem Pyroxen herausgelöst, indem sie bei 1300 - 1400 °C ca. 15 Minuten lang erhitzt werden. Das Gas wird gereinigt und in einer 13 K kalten Falle gesammelt. Durch Aufheizen auf 45 K wird Helium von Neon getrennt. Weitere Details siehe [14].

Name	Alter durch	Alter durch
	^3He -Datierung [10^6 a]	^{21}Ne -Datierung [10^6 a]
NXP	4.36 ± 0.23	4.27 ± 0.15
A446B	2.26 ± 0.03	$5.28 \pm 0.19^*$
A444	1.24 ± 0.05	1.27 ± 0.06
A403	1.97 ± 0.09	2.45 ± 0.08
A435	3.77 ± 0.10	3.16 ± 0.10
A439	2.78 ± 0.06	3.52 ± 0.12
A464	4.89 ± 0.12	4.50 ± 0.16
318	6.74 ± 0.17	8.16 ± 0.26
318-2	7.64 ± 0.30	$8.16 \pm 0.26^*$
A446s	5.36 ± 0.14	5.28 ± 0.19

Tabelle 4.5: *Alter der Antarktischgesteine. Für die Werte * existieren keine eigenen Messungen. Ihre Werte wurden aus Messungen von Gesteinen vom gleichen Ort übernommen [14].*

Um von den verschiedenen Konzentrationen (at/g) auf das dazugehörige Bestrahlungsalter zu schließen, benötigt man die Produktionsraten von ${}^3\text{He}$ und ${}^{21}\text{Ne}$ (siehe Kp. 1.2).

Mit Hilfe des Umrechnungsfaktors (siehe Kp. 1.3.1), der die Abhängigkeit der kosmischen Strahlung von den Höhen- und den Breitengraden beinhaltet, kann aus den gemessenen Werten das Alter bestimmt werden.

In Tabelle 4.5 werden die Daten des Bestrahlungsalters aus den ${}^3\text{He}$ - und ${}^{21}\text{Ne}$ -Messungen zusammengefasst. Die Fehler ergeben sich aus der Zählstatistik der Messung und der Massendiskriminierung [27].

4.3.2 ${}^{53}\text{Mn}$ Messungen

Für die ${}^{53}\text{Mn}$ -Messungen werden die Proben mittels mehrmaliger Kaliumchlorat-Fällungen aufbereitet und mit Silberpulver in die Probenhalter gepresst (siehe Kp. 4.2.3). Mit Hilfe des Standards und einer chromangereicherten Mangandioxidprobe können optimierte Softwarebedingungen am Rechner erstellt werden (siehe Kp. 2.2.5).

Fehlerrechnung

Der gesamte Unsicherheitsbereich lässt sich in verschiedene Komponenten zerlegen:

- Statistischer Fehler Δ_{stat}

Die gemessenen Ereignisse werden durch Softwarefenster der einzelnen Messsignale ermittelt. Da in diesen Bereichen auch Ereignisse durch Untergrund auftreten können, wird eine effektive Anzahl von Ereignissen N_{eff} errechnet, die sich aus der Differenz der gemessenen Ereignissen N_{mess} zu den Untergrund-Ereignisse N_{bg} ergibt. Die Untergrund-Ereignisse, die ausschließlich durch ${}^{53}\text{Cr}$ -Ereignisse zustande kommen, werden durch eine Probe bestimmt, die eine hohe Zählrate liefert, jedoch sicherlich kein ${}^{53}\text{Mn}$ enthält (chromangereicherte Mangandioxidprobe = „Blank“) (siehe Kp. 2.2.5 und Abb. 2.7 (2)). Die Ereignisse,

die dann durch die Software-Fenster gelangen, werden Blank-Ereignisse (N_{blank}) genannt. Die effektive Anzahl der Ereignisse ergibt sich zu:

$$N_{\text{eff},i} = N_{\text{mess},i} - N_{\text{bg},i} = N_{\text{mess},i} - R_i \cdot N_{\text{blank},i}$$

i: Nummer der Messung einer Probe in einer Strahlzeit. Für jede Messung wird ein eigener Fehler angegeben

R_i : Quotient aus der totalen Zählrate in der Probe zu der im Blank

Damit ergibt sich für den relativen statistischen Fehler:

$$\Delta_{\text{stat},i} = \frac{\Delta N_{\text{eff},i}}{N_{\text{eff},i}} = \frac{\sqrt{(\Delta N_{\text{mess},i})^2 + R_i^2 \cdot (\Delta N_{\text{blank},i})^2}}{N_{\text{mess},i} - R_i \cdot N_{\text{blank},i}}$$

Für ΔN_x ($x = \text{mess}, \text{blank}$) gilt:

$$\Delta N_x = \begin{cases} \sqrt{N_x} & \text{für } N_x > 25 \\ \Delta N_{x,F.C.} & \text{für } N_x < 25 \end{cases}$$

$\Delta N_{x,F.C.}$ steht für die Berechnung des Fehlers nach Feldman und Cousins [36]. Bei einer geringen Statistik (weniger als 25 Ereignisse pro Messung) kann nicht von einer Gaußverteilung ausgegangen werden. Daher verwendet man hier eine Poissonverteilung, welche in [36] ausführlich beschrieben wird.

Für mehr als 25 Ereignisse kann ΔN_x gemäß einer Gaußverteilung berechnet werden:

$$\Delta N_x = \sqrt{N_x}$$

- Zufälliger apparativer Fehler pro Messung Δ_{app1}

Um die einzelnen Messungen einer Strahlzeit zusammenfügen zu können, muss ein zufälliger apparativer Fehler Δ_{app1} hinzugefügt werden. Dieser Fehler berücksichtigt die Schwankungen im gesamten komplexen System und gibt somit die Reproduzierbarkeit zwischen zwei Messungen einer Probe an.

Durch Vermessung der beiden Standards **Grant GLS** und **Bogou 2002** (siehe Kp. 4.4) konnte dieser Fehler bestimmt werden. Da diese Schwankungen immer in der gleichen Größenordnung liegen, kann dieser Fehler bei den Messungen der Proben als konstant angenommen werden.

Der zufällige apparativer Fehler pro Messung beträgt:

$$\Delta_{\text{app1}} = 8\%$$

Die Konzentration für eine Probe in einer Strahlzeit kann dann durch den fehlergewichteten Mittelwert der Konzentrationen der einzelnen Messungen bestimmt werden.

- Apparativer Fehler zwischen zwei Strahlzeiten Δ_{app2}
Bis jetzt wurde nur eine Messreihe aus einer Strahlzeit betrachtet. Misst man eine Probe allerdings in mehreren Strahlzeiten, so muss ein weiterer apparativer Fehler Δ_{app2} berücksichtigt werden. Dieser berücksichtigt, dass in verschiedenen Strahlzeiten unterschiedliche Spannungen anliegen und somit die Ionenoptik nicht mehr identisch zur vorherigen Strahlzeit ist.

Auch dieser Wert wird durch die Vermessung der Standards repräsentativ für jede Strahlzeit berechnet (siehe Kp. 4.4).

Der zufällige apparativer Fehler pro Strahlzeit beträgt:

$$\Delta_{\text{app2}} = 10\%$$

- Fehler des Messstandards Δ_{standard}
Zum Schluss muss noch der relative Fehler des Standards, zu dem gemessen wird, hinzugefügt werden. Dieser kommt erst ganz zum Schluss hinzu, da er sich sonst wieder herausmitteln würde. Genauer als mit dem Fehler des Standards kann der gemessene Wert nicht angegeben werden.

Fehler werden in dieser Arbeit, falls nicht anders vermerkt, immer als 1- σ -Fehler (68.3%) angegeben.

Bestimmung der Produktionsraten

Da terrestrisches ^{53}Mn zum ersten Mal gemessen wird, ist es wichtig, eine experimentelle und eine theoretische Produktionsrate zu vergleichen. Bei einer Übereinstimmung der Produktionsraten kann man die Mobilität des Mangans im Gestein ausschließen. Da in die theoretische Berechnung außerdem der experimentell bestimmte Wirkungsquerschnitt für ^{53}Mn eingeht [37], können durch den Vergleich zwischen theoretischer und experimenteller Produktionsrate, Aussagen zum Wirkungsquerschnitt gemacht werden. Die Produktionsrate gibt die Anzahl der erzeugten Atome des Radionuklids pro Masse Targetmaterial und pro Jahr wieder. Dieser Wert ist von der Höhe und dem Breitengrad abhängig, an dem das Nuklid erzeugt worden ist. Um die Produktionsraten von verschiedenen Orten vergleichen zu können, ist ein Umrechnungsfaktor notwendig, der die Höhenlage und den Breitengrad berücksichtigt (siehe Kp. 1.2).

Theoretisch-berechnete Produktionsrate

Da ^{53}Mn fast ausschließlich an Eisen erzeugt wird, ist die theoretische Berechnung der Produktionsrate viel einfacher als z. B. bei ^{21}Ne .

Hier wird nur eine kurze Skizzierung zur Berechnung angegeben, eine ausführliche Beschreibung wird in [14, 38] dargestellt.

Es wird von einer primären kosmischen Strahlung zwischen 10 MeV und 100 GeV ausgegangen, wobei der Mittelwert des kosmischen Flusses aus Mondmessungen zu $4.56 \text{ p cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (p=particle) angenommen wird [39]. Die Ausbreitung des Primär- und des Sekundärflusses der kosmischen Strahlung in der Atmosphäre wird durch eine sphärische Schale mit 100 km Dicke und innerem Radius von 6378 km berechnet. Die Atmosphäre besteht zu 75.5 % aus Stickstoff, 23.2 % aus Sauerstoff und 1.3 % aus Argon. Für die Erdoberfläche wird eine Gewichtsverteilung der Elemente von 0.2 % H, 47.3 % O, 2.5 % Na, 6.0 % Al, 29.0 % Si, 5.0 % Ca und 6.0 % Fe angenommen.

Die theoretisch berechnete Produktionsrate von ^{53}Mn für Meereshöhe beträgt nach [14]:

$$P_{53} = (120 \pm 18) \text{ at (g Fe)}^{-1} \text{ a}^{-1}$$

Die Produktionsrate von ^{53}Mn bezieht sich auf die Eisenmenge in der Probe, da Eisen das einzige relevante Targetelement ist.

Experimentell bestimmte Produktionsrate

Für die experimentell bestimmte Produktionsrate von ^{53}Mn muss berücksichtigt werden, dass die produzierten Kerne bereits zum Teil wieder zerfallen sind.

$$P_{53} = [^{53}\text{Mn}] \cdot \frac{\lambda}{1 - e^{-\lambda t}}$$

$[^{53}\text{Mn}]$ ist die Anzahl der ^{53}Mn -Atome pro Gramm Eisen zum Zeitpunkt t . Die Zeit t gibt das Bestrahlungsalter an, die in diesem Fall durch die Messung der Helium- und der Neondaten gegeben ist. λ ist die Zerfallskonstante, die durch $\ln(2)/T_{1/2}$ gegeben ist.

Mittels AMS bestimmt man das Verhältnis aus $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$. Damit kann zuerst eine lokale Produktionsrate (Zerfallskorrektur, keine Höhenkorrektur) bestimmt werden (siehe Tab. 4.7):

$$P_{53, \text{ lokal}} = \left(\frac{^{53}\text{Mn}}{^{55}\text{Mn}} \right)_{\text{gemessen}} \cdot [^{55}\text{Mn}] \cdot \frac{\lambda}{1 - e^{-\lambda t}}$$

$[^{55}\text{Mn}]$: Anzahl der natürlichen ^{55}Mn -Atome in der Probe pro Gramm Eisen

Um Produktionsdaten aus verschiedenen Orten der Erde vergleichen zu können, müssen sie auf Meereshöhe normiert werden (siehe Kp. 1.2). Speziell für die Antarktis muss außerdem berücksichtigt werden, dass der Luftdruck auf Meereshöhe in der Antarktis 989 hPa beträgt. Die experimentellen Produktionsraten können einzeln aus der jeweiligen Probe berechnet werden und dann mittels fehlergewichtetem Mittelwert zusammengefügt werden (siehe Tab. 4.6). Die Daten der Proben A 403 und A 446B werden nicht in diese Berechnung mit einbezogen. In diesen Proben wurde das Pyroxen nicht rein extrahiert und es war noch ein großer Anteil an einem anderen Mineral, den sogenannten Plagioklasen vorhanden. Plagioklasen verlieren mehr als 90%

des kosmogenen ^3He bzw. ^{21}Ne . Die Messungen werden durch den Anteil der Plagioklasen verfälscht und geben somit ein falsches Bestrahlungsalter an (siehe [14]).

Probe	Produktionsrate [at (g Fe) $^{-1}$ a $^{-1}$]
NXP 93*52	92 $\begin{smallmatrix} + 15 \\ - 15 \end{smallmatrix}$
NXP_022004	100 $\begin{smallmatrix} + 20 \\ - 20 \end{smallmatrix}$
A446B_030404	<i>208</i> $\begin{smallmatrix} + 60 \\ - 51 \end{smallmatrix}$
A444_030404	71 $\begin{smallmatrix} + 33 \\ - 27 \end{smallmatrix}$
A403_030404	<i>178</i> $\begin{smallmatrix} + 36 \\ - 36 \end{smallmatrix}$
A403_020904	<i>117</i> $\begin{smallmatrix} + 35 \\ - 31 \end{smallmatrix}$
A435_102504	58 $\begin{smallmatrix} + 54 \\ - 31 \end{smallmatrix}$
A435_022205	59 $\begin{smallmatrix} + 21 \\ - 18 \end{smallmatrix}$
A439_011105	87 $\begin{smallmatrix} + 72 \\ - 43 \end{smallmatrix}$
A464-2	146 $\begin{smallmatrix} + 27 \\ - 20 \end{smallmatrix}$
A464-3	111 $\begin{smallmatrix} + 21 \\ - 20 \end{smallmatrix}$
318	104 $\begin{smallmatrix} + 17 \\ - 17 \end{smallmatrix}$
318 ETH	97 $\begin{smallmatrix} + 15 \\ - 15 \end{smallmatrix}$
A446s_2	86 $\begin{smallmatrix} + 25 \\ - 20 \end{smallmatrix}$
Fehlergewichtete Mittelwert	95 $\begin{smallmatrix} + 7 \\ - 6 \end{smallmatrix}$

Tabelle 4.6: *Experimentell berechnete Produktionsraten. Das Alter ist durch die ^3He -Datierung gegeben. Der fehlergewichtete Mittelwert wurde ohne die Daten A 403 und A 446B (kursiv dargestellt) bestimmt; siehe Text.*

Eine weitere Möglichkeit, die experimentelle Produktionsrate zu bestimmen, ist, die Anzahl der ^{53}Mn -Atome pro Gramm Eisen auf Meereshöhe zu korrigieren und gegen das ^3He -Alter bzw. ^{21}Ne -Alter aufzutragen (siehe Abb. 4.4).

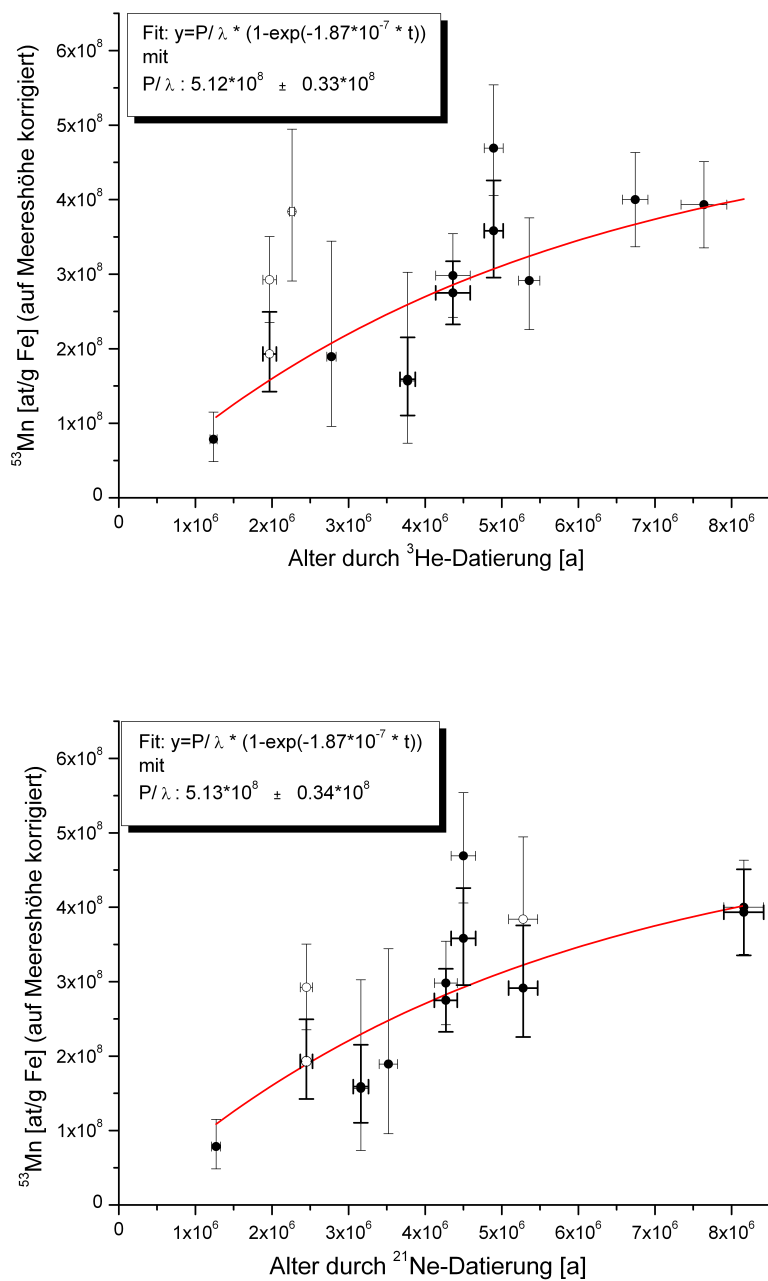


Abbildung 4.4: Sättigungsfunktionen der Antarktisprouen gegenüber dem Alter durch Helium datiert (oben) und durch Neon datiert (unten) (siehe Tab. 4.5). Die offenen Kreise wurden nicht in den Fit mit einbezogen, siehe Text.

In Abb. 4.4 kann ein fehlergewichteter Fit mit folgender Funktion durch die Daten gelegt werden:

$$y = \frac{P}{\lambda} \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})$$

mit P : Produktionsrate des Nuklids

$$\lambda = \ln(2)/T_{1/2}.$$

Diese Funktion beschreibt die Produktion eines Radionuklids und ihren gleichzeitigen Zerfall. Nach einigen Halbwertszeiten stellt sich ein Gleichgewicht zwischen pro Zeiteinheit erzeugter und zerfallener Kerne ein. Dieser Fall wird auch als Sättigung bezeichnet, in dem die Produktionsrate gleich der Aktivität des Gesteins ist.

Die Sättigungskonzentration ist durch den Fitparameter P/λ gegeben. Damit können in einem Gestein nicht mehr als $\frac{P}{\lambda} = (5.13 \pm 0.34) \cdot 10^8$ at/(g Fe) erzeugt werden. Daraus ergibt sich eine experimentelle Produktionsrate von:

$$P_{53, \text{He}} = (96.0 \pm 6.2) \text{ at (g Fe)}^{-1} \text{ a}^{-1}$$

$$P_{53, \text{Ne}} = (96.1 \pm 6.4) \text{ at (g Fe)}^{-1} \text{ a}^{-1}$$

Die Produktionsraten zwischen dem auf das Heliumalter datieren Wert und dem auf das Neonalter datierten Wert sind identisch. Die Daten, die nicht in den Fit mit einbezogen wurden, sind Daten, deren Mineralzusammensetzung einen Verlust an kosmogenen Edelgasen verursachte und somit nicht ein korrektes Ergebnis für die ^3He und ^{21}Ne -Daten ergaben (siehe oben).

Vergleicht man die theoretisch berechnete Produktionsrate mit der experimentell ermittelten, so sieht man, dass sie innerhalb des Fehlers gut übereinstimmen. Dies deutet darauf hin, dass der experimentell ermittelte Wirkungsquerschnitt für ^{53}Mn , mit dem die theoretisch berechnete Produktionsrate berechnet wurde, sehr nahe am realen Wert liegt.

Zudem kann man darauf schließen, dass die konstante kosmische Strahlung und deren Ausbreitung in der Atmosphäre, die für die theoretische Berechnung angenommen worden sind, gut mit den realen Verhältnissen auf der Erde übereinstimmen.

4.3.3 Ergebnisse der antarktischen Gesteine

Für einen Vergleich zwischen stabilen ^3He und radioaktiven ^{53}Mn müssen mehrere Annahmen gemacht werden:

- Konstanter kosmischer Fluss
- Gleichbleibende Bestrahlungsgeometrie (kaum Erosion, keine Abschirmung)
- Keine Veränderung/Mobilität der Mangan- und Eisenmenge im Gestein (ortsfest)

Geht man von diesen konstanten Bedingungen aus, so muss folgende Beziehung erfüllt sein, falls das ^{53}Mn rein durch kosmische Strahlung erzeugt ist.

$$[^{53}\text{Mn}] \cdot \frac{\lambda t}{1 - e^{-\lambda t}} = \frac{P_{53}}{P_3} \cdot [^3\text{He}]$$

$[^3\text{He}]$ steht für die Anzahl der ^3He -Atome pro Gramm Targetmaterial.

Nimmt man an, dass sich das Verhältnis der beiden Produktionsraten von ^{53}Mn und ^3He nicht mit der Höhe ändert, so kann man die beiden Konzentrationen gegeneinander auftragen (Abb. 4.5).

In die Daten kann ein fehlergewichteter, lineare Fit mit der Formel $y = a \cdot x + b$ gelegt werden. Für die einzelnen Parameter ergaben sich folgende Werte mit 1- σ -Fehler:

- Steigung $a = 0.88 \pm 0.08$
- Y-Achsenabschnitt $b = (-1.5 \pm 1.6) \cdot 10^8$

Die Steigung der Geraden gibt das Verhältnis der Produktionsraten wieder. Durch den gleichmäßigen Zusammenhang zwischen den beiden Messungen zeigt sich, dass an den verschiedenen Orten in der Antarktis die oben angenommenen Punkte zutreffen. Die wichtigste Erkenntnis daraus ist, dass Mangan über Millionen von Jahren in Gesteinen produziert worden ist und

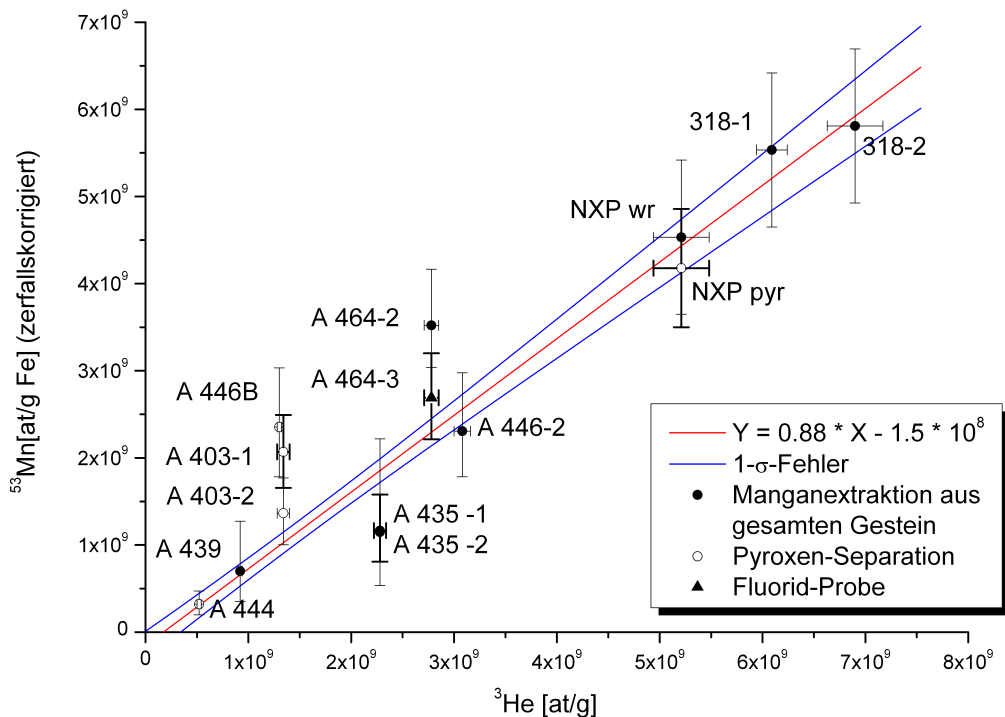


Abbildung 4.5: ^{53}Mn -Atome pro Gramm Eisen, zerfallskorrigiert auf das ^3He -Alter in Abhängigkeit der ^3He -Atome pro Gramm Targetmaterial. Die offenen Kreise sind Ergebnisse aus Messungen von ^{53}Mn im Pyroxen-Gestein, die geschlossenen Kreise im gesamten Gestein ohne Mineraltrennung. Das Dreieck ist das Ergebnis der ersten Messung einer Gesteinsprobe als Manganfluorid. Der höhenunabhängige Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der beiden Produktionsraten von ^{53}Mn und von ^3He ist ersichtlich.

dort auch gespeichert werden kann. Dadurch kann ^{53}Mn als kosmogenes Radionuklid zur Bestimmung von Oberflächenprozessen genutzt werden.

Diskussion der Ergebnisse anhand des Diagramms 4.5

- **Vergleich zwischen NXP-pyr und NXP-wr**

Aus der Probe NXP-pyr wurde das ^{53}Mn aus einer Pyroxenseparation des Gesteins gemessen. In einer Probe vom identischen Ort (NXP-wr) wurde für die ^{53}Mn -Messung ein Stück des gesamten Gesteins chemisch

aufbereitet. Man sieht, dass die Werte innerhalb des Unsicherheitsbereichs gut zusammenpassen.

Fazit: Zur Messung von ^{53}Mn ist keine aufwendige Mineralseparation nötig. Der chemische Extraktion von Mangan kann aus dem ganzen Stein erfolgen.

- **Proben A 403, A 435 und 318**

Von diesem Probenort wurde jeweils zwei identische Stücke Gestein genommen und chemisch aufbereitet. Innerhalb der Meßunsicherheit stimmen die Messungen sehr gut überein. Dies deutet auf eine gute Reproduzierbarkeit der ^{53}Mn -Messungen hin. Beim Helium hingegen ist es stark abhängig, wie rein das Pyroxen ist, und aus welchem Bereich des Steins der Anteil genommen worden ist. Daher ist es für SED einfacher, korrekte Manganmessungen als Heliummessungen durchzuführen.

- **Erklärung für negativen γ -Abschnitt**

Für diesen Fit durch die Daten wird ein Nulldurchgang erwartet. Der Nulldurchgang ist durch den Zeitpunkt Null festgelegt, der dadurch charakterisiert ist, dass das Gestein vollständig ausgegast ist, und zum ersten Mal kosmische Strahlung auf das Gestein trifft. Daher wird als Ausgangspunkt erwartet, dass weder ^{53}Mn noch ^3He im Gestein existieren.

1. Innerhalb der Unsicherheitsbereichs geht der Fit durch den Nulldurchgang.

2. Änderung der Produktionsraten

In der Nähe des Nullpunkts ist das Gestein relativ jung im Vergleich zu den anderen Daten. Eine Möglichkeit ist, dass das Gestein erst durch Erosionsprozesse an die direkte Oberfläche gelangt ist. Vorher jedoch könnte das Gestein bereits durch Myonen kosmogene Nuklide produzieren. Das Verhältnis der beiden Produktionsraten kann dafür jedoch verändert sein, so dass man einen

Knick im Fit des Diagramms annehmen müsste.

Dieser Knick kann jedoch durch den Unsicherheitsbereich des Fits nicht erkannt werden.

- **Vom Fit ausgeschlossene Werte**

Die Proben A 403 und A 446B wurden, wie schon bei der experimentellen Bestimmung der Produktionsrate, nicht zum Fit hinzugezogen (siehe Kp. 4.3.2).

- **Probe A 464-2 und A 464-3**

Aus diesem Gestein wurde ein Stück Stein als Mangandioxid (A 464-2) und eine weitere Fraktion als Mangandifluorid (A 464-3) chemisch aufbereitet.

Die Zählrate der ^{53}Cr -Ionen pro nA- ^{55}Mn -Strom war bei der Fluorid-Probe gegenüber der Oxid-Probe um einen Faktor 1.6 reduziert. Der ^{55}Mn -Strom selbst war bei der Fluorid-Probe um einen Faktor 3 höher (man geht von konstanten Bedingungen in der Ionenquelle aus). Dadurch konnte die Fluorid-Probe viel schneller auf das gleiche Unsicherheitslevel gemessen werden als die Oxid-Probe. Zusammenfassend kann man sagen, dass das Extrahieren des Mangans als MnF^- ein großer Erfolg ist.

Durch den linearen Zusammenhang zwischen ^3He und ^{53}Mn zeigt sich, dass die Annahme einer konstanten kosmischen Strahlung, wie auch schon bei der Produktionsratenbestimmung, gerechtfertigt ist. Man kann sagen, dass diese Gebiete in der Antarktis seit 8 Millionen Jahren nicht längerfristig von der kosmischen Strahlung abgeschirmt worden sind. Außerdem kann man von einem konstanten Fluss ausgehen, so dass die in Kp. 1.3 besprochenen Einflüsse auf die Produktionsrate von ^{53}Mn keine Auswirkungen haben, sondern sich über so lange Zeiträume herausmitteln.

Der Zusammenhang zwischen ^3He und ^{53}Mn lässt außerdem Rückschlüsse auf eine gleichbleibende Bestrahlungsgeometrie zu. Eine Mobilität des Eisens und des produzierten ^{53}Mn im Gestein kann ausgeschlossen werden.

Name	$^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$	$P_{53,\text{lokal}}$
	$\left[10^{-12} \frac{\text{at}}{\text{g Fe}}\right]$	$\left[10^2 \frac{\text{at}}{\text{g Fe a}}\right]$
NXP 93*52	11.5 $\begin{smallmatrix} + 1.8 \\ - 1.8 \end{smallmatrix}$	9.6 $\begin{smallmatrix} + 1.6 \\ - 1.6 \end{smallmatrix}$
NXP_022004	12.8 $\begin{smallmatrix} + 2.4 \\ - 2.4 \end{smallmatrix}$	10.4 $\begin{smallmatrix} + 2.0 \\ - 2.0 \end{smallmatrix}$
A446B_030404	5.7 $\begin{smallmatrix} + 1.6 \\ - 1.4 \end{smallmatrix}$	10.4 $\begin{smallmatrix} + 3.0 \\ - 2.5 \end{smallmatrix}$
A444_030404	1.2 $\begin{smallmatrix} + 0.5 \\ - 0.4 \end{smallmatrix}$	2.6 $\begin{smallmatrix} + 1.2 \\ - 1.0 \end{smallmatrix}$
A403_030404	5.2 $\begin{smallmatrix} + 1.0 \\ - 1.0 \end{smallmatrix}$	10.5 $\begin{smallmatrix} + 2.1 \\ - 2.1 \end{smallmatrix}$
A403_020904	4.0 $\begin{smallmatrix} + 1.1 \\ - 1.0 \end{smallmatrix}$	6.9 $\begin{smallmatrix} + 2.0 \\ - 1.8 \end{smallmatrix}$
A435_102504	3.6 $\begin{smallmatrix} + 3.4 \\ - 1.3 \end{smallmatrix}$	3.1 $\begin{smallmatrix} + 2.8 \\ - 1.6 \end{smallmatrix}$
A435_022205	3.7 $\begin{smallmatrix} + 1.3 \\ - 1.2 \end{smallmatrix}$	3.1 $\begin{smallmatrix} + 1.1 \\ - 1.0 \end{smallmatrix}$
A439_011105	2.2 $\begin{smallmatrix} + 1.8 \\ - 1.1 \end{smallmatrix}$	2.5 $\begin{smallmatrix} + 2.0 \\ - 1.3 \end{smallmatrix}$
A464-2	9.4 $\begin{smallmatrix} + 1.7 \\ - 1.3 \end{smallmatrix}$	7.2 $\begin{smallmatrix} + 1.3 \\ - 1.0 \end{smallmatrix}$
A464-3	7.2 $\begin{smallmatrix} + 1.4 \\ - 1.3 \end{smallmatrix}$	5.5 $\begin{smallmatrix} + 1.0 \\ - 1.0 \end{smallmatrix}$
318	15.3 $\begin{smallmatrix} + 2.4 \\ - 2.4 \end{smallmatrix}$	8.2 $\begin{smallmatrix} + 1.3 \\ - 1.3 \end{smallmatrix}$
318 ETH	14.7 $\begin{smallmatrix} + 2.2 \\ - 2.2 \end{smallmatrix}$	7.6 $\begin{smallmatrix} + 1.2 \\ - 1.2 \end{smallmatrix}$
A446s_2	6.4 $\begin{smallmatrix} + 1.8 \\ - 1.4 \end{smallmatrix}$	4.3 $\begin{smallmatrix} + 1.3 \\ - 1.0 \end{smallmatrix}$

Tabelle 4.7: Die auf den Träger korrigierten $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ -Konzentration der antarktischen Proben. Mit dem aus der ^3He -Konzentration berechneten Alters des Gesteins kann die lokale Produktionsrate des ^{53}Mn berechnet werden.

Innerhalb des Fehlers kann man zudem von einem höhenunabhängigen Verhältnis der Produktionsraten von ^3He und ^{53}Mn ausgehen.

4.3.4 Aussagen über Bestrahlungsalter

Es ist anzunehmen, dass mit der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse, die Messungen von ^{53}Mn weniger fehlerbehaftet sind, als die Messungen von

^3He . Bei ^3He gibt es weitaus mehr unsichere Parameter, wie Mobilität im Gestein oder Mineralabhängigkeit, als bei ^{53}Mn .

Zusammenfassend kann man mit der Information der Produktionsrate von ^{53}Mn und dem Verhältnis der Produktionsraten von ^{53}Mn und ^3He mehrere Szenarien ableiten:

- **Helium- und Mangandaten passen zusammen und stammen aus „altem“ Gestein**

Dies ist der Fall wie er in den Proben der Antarktis beschrieben wird.

Man kann von einer kontinuierlichen Bestrahlung mit gleichbleibender Bestrahlungsgeometrie und ortsfesten Elementen ausgehen.

- **Heliumdaten deuten auf altes Gestein hin, Mangandaten auf junges Gestein**

Dies deutet auf Abschirmung der kosmischen Strahlung über längeren Zeitrahmen hinweg hin.

Mit weiteren Radionukliden kann die Dauer der Abschirmung ermittelt werden.

- **Heliumdaten deuten auf junges Gestein hin, Mangandaten auf altes Gestein**

Hier muss man von einem Verlust der produzierten Heliumatome ausgehen.

- **Helium- und Mangandaten passen zusammen und stammen aus „jungem“ Gestein**

In diesem Fall kann man zwar von einer kontinuierlichen Bestrahlung ausgehen, jedoch nicht von einer gleichbleibenden Bestrahlungsgeometrie. Man hat vermutlich viel Bewegung an der Erdoberfläche, was auf eine hohe Erosionsrate hindeutet. Dieser Fall ist interessant für die weitere Entwicklung dieser Gebiete, die dann Einfluss auf Klimaveränderungen haben können (siehe Ausblick).

4.4 Standard und Halbwertszeit

Am Garching Tandemlabor misst man bei der AMS eine Probe relativ zu einer Probe mit bekannter Konzentration (Standard). Dies hat den Vorteil, dass man immer die aktuelle Transmission vom Injektor zum Detektorsystem kennt und somit die Fehler durch Schwankungen im System verkleinert werden (siehe Kp. 2.2.5).

Für ^{53}Mn gibt es einen solchen Standard nicht zu kaufen. Daher muss er entweder aus einem extraterrestrischen Material gewonnen oder selbst erzeugt werden.

Bis vor einiger Zeit gab es nur die Möglichkeit des extraterrestrischen Materials in Form der Eisenmeteoriten Bogou und Grant, die besonders viel ^{53}Mn besitzen (durch die lange Verweildauer und unabgeschirmte kosmische Strahlung im Universum kann viel ^{53}Mn entstehen). Das Problem bei diesen Proben war allerdings, dass man auch hier die genaue Menge an ^{53}Mn -Atomen nicht kannte.

Einer der genutzten Standards am Garching Tandembeschleuniger ist Bogou 2002². Die Konzentration dieses Stück des Meteoriten wurde aus der Konzentration von ^{41}Ca , welches mittels AMS bestimmt wurde, ermittelt. Man kennt die genauen Produktionsquerschnitte von ^{41}Ca durch kosmische Strahlung und kann dadurch auf den Fluß der kosmischen Strahlung auf den Meteoriten rückschließen. Mit Hilfe der Produktionsquerschnitte für ^{53}Mn kann man die Anzahl der ^{53}Mn -Atome bestimmen. Nach Zugabe eines Trägers ergab sich für Bogou 2002 ein $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ -Wert von $1.62 \cdot 10^{-10}$ [40].

Aus einem anderen Meteoriten wurde der Standard Grant GLS³ produziert. Die Menge der ^{53}Mn -Atome wurde hier mittels Aktivitätsbestimmung ermittelt. ^{53}Mn zerfällt zu 100% durch Elektroneneinfang zu ^{53}Cr . Gemessen werden die K_α - und K_β -Linien von ^{53}Cr . Mit Hilfe der Halbwertszeit von ^{53}Mn kann die Aktivität der ^{53}Mn -Kerne ermittelt werden. Zusammen mit dem Träger ergab sich hier ein $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ -Wert von $2.60 \cdot 10^{-10}$ [41].

²2002 steht für das Jahr der chemischen Aufbereitung

³GLS = **G**eneral **L**aboratory **S**tandard

Die Fehler der beiden Werte sind nicht angegeben. Der Fehler der Aktivitätsmessung kann gegenüber dem Fehler der Halbwertszeit vernachlässigt werden. So geht man von einem Fehler in der Größenordnung von 10 % aus. Daher gab es mehrere Gründe, Bogou 2002 und Grant GLS mit einem von der Halbwertszeit unabhängigen Standard zu vergleichen. Zum einen konnte der Unsicherheitsbereich der beiden Standards angegeben werden, zum anderen konnte somit die Halbwertszeit nochmals bestimmt werden. Dies ist sehr wichtig, da man für die Bestimmung der Produktionsrate von ^{53}Mn die Halbwertszeit benötigt.

Hierfür wurde ein ^{53}Mn -Standard mittels einer Kernreaktion erzeugt. Dieser wurde durch einer Bestrahlung von ^{54}Fe mit ^3He der Energie 19 MeV erzeugt. Über die $^{54}\text{Fe}(^3\text{He}, \alpha)$ Reaktion entsteht ^{53}Fe ($T_{1/2} = 8.51$ min). Dieses zerfällt mit γ -Emission zum ^{53}Mn . Bei der gewählten Energie wird ^{53}Mn jedoch nicht selbst erzeugt. Um die Anzahl der ^{53}Mn -Atome zu ermitteln, muss die Aktivität des ^{53}Fe bestimmt werden. Die Konzentration von ^{53}Mn kann somit ohne die Halbwertszeit von ^{53}Mn ermittelt werden.

Wegen der Bestrahlung mit ^3He wird dieser Standard **Helium-3-Standards** genannt. Das Verhältnis des **Helium-3-Standards** wurde zu $^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn} = (2.25 \pm 0.09) \cdot 10^{-10}$ errechnet [41].

4.4.1 ^{53}Mn -Konzentration von Grant GLS

Um die Schwankungen des komplexen Systems möglichst stark in den Messungen zu minimieren, wurde der Helium-3-Standard und der Grant GLS abwechselnd gemessen. Insgesamt wurde dies in drei Strahlzeiten durchgeführt - August 2005, Oktober 2005 und März 2006. Aus diesen Messungen ergab sich folgender Wert⁴:

$$\left(\frac{^{53}\text{Mn}}{^{55}\text{Mn}}\right)_{\text{Grant GLS}} = (2.88 \pm 0.18) \cdot 10^{-10}$$

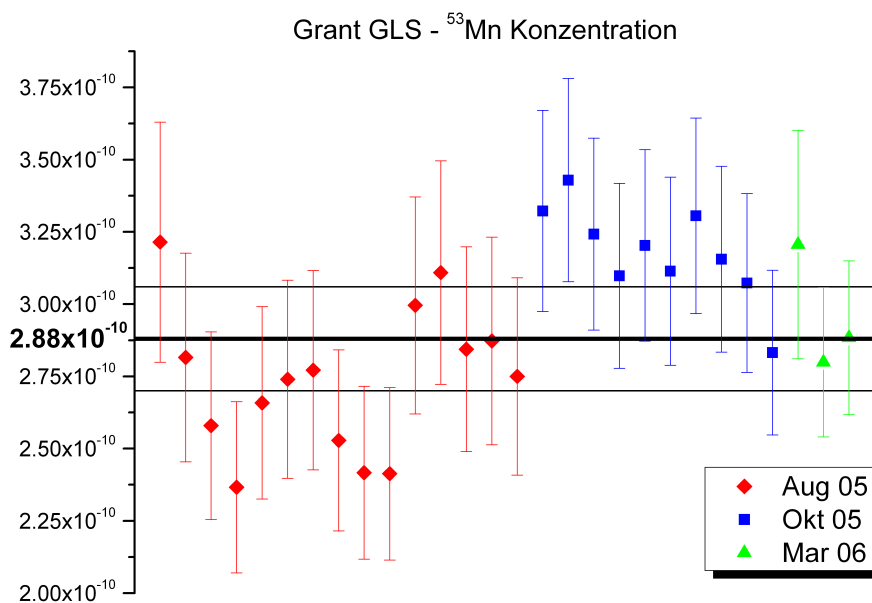


Abbildung 4.6: Einzelmessungen der ^{53}Mn -Konzentration des Grant GLS

Der gemessene Wert ist um 9.7% höher als der mittels Aktivitätsmessung ermittelte Wert. Durch diesen Wert wird die relative Aktivität kleiner und damit ändert sich auch die Halbwertszeit von ^{53}Mn (siehe Kp. 4.4.4).

⁴Stand Juli 2006

4.4.2 ^{53}Mn -Konzentration von Bogou 2002

Da der Helium-3-Standard nur in geringen Mengen vorhanden war, wurde der Bogou 2002 relativ zu Grant GLS gemessen, was indirekt wieder eine relative Messung zum Helium-3-Standard darstellt. Hierfür wurde in vier Strahlzeiten (Dezember 2004, April 2005, Mai 2005 und März 2006) folgender Wert bestimmt⁵:

$$\left(\frac{^{53}\text{Mn}}{^{55}\text{Mn}}\right)_{\text{Bogou 2002}} = (2.08 \pm 0.22) \cdot 10^{-10}$$

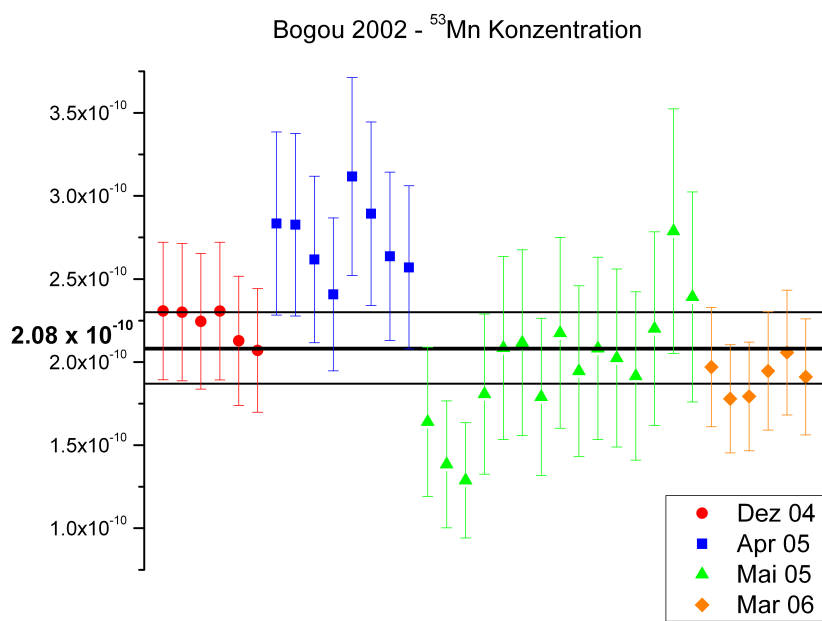


Abbildung 4.7: Einzelmessungen der ^{53}Mn -Konzentration des Bogou 2002

Der gemessene Wert ist um 22% höher als der mittels ^{41}Ca -Konzentration berechnete Wert.

⁵Stand: Juli 2006

4.4.3 Unsicherheitsbereich

Der gesamte Unsicherheitsbereich lässt sich analog zur Berechnung bei den antarktischen Proben in verschiedene Komponenten zerlegen:

- Statistischer Fehler Δ_{stat}

Wie schon bei der Fehlerberechnung der antarktischen Proben (siehe Kp. 4.3.2), werden auch hier Untergründereignisse von den realen Ereignissen abgezogen um den statistischen Fehler zu erhalten. Auch hier wird wieder für jede Messung i der Fehler einzeln berechnet.

$$\Delta_{\text{stat},i} = \frac{\Delta N_{\text{eff},i}}{N_{\text{eff},i}} = \frac{\sqrt{(\Delta N_{\text{mess},i})^2 + R_i^2 \cdot (\Delta N_{\text{blank},i})^2}}{N_{\text{mess},i} - R_i \cdot N_{\text{blank},i}}$$

Da hier die Anzahl der Ereignisse immer über der Grenze von 25 Ereignissen liegt, kann ΔN_x ($x = \text{mess}, \text{blank}$) gemäß einer Gaußverteilung berechnet werden:

$$\Delta N_x = \sqrt{N_x}$$

- Zufälliger apparativer Fehler pro Messung Δ_{app1}

Durch die Vermessung der Standards **Grant GLS** und **Bogou 2002** wurde ein apparativer Fehler ermittelt, der zu jeder Messung addiert werden muss. Dieser Fehler gibt die Reproduzierbarkeit zwischen zwei Messungen einer Probe wieder, die durch Schwankungen im gesamten komplexen System entstehen.

Der Fehler konnte mit Hilfe der Standardabweichung χ , welche die Beziehung $\sum_{i=1}^n \chi_i^2 = n-1$ erfüllen muss, bestimmt werden [42].

Der zufällig apparativer Fehler pro Messung beträgt:

$$\Delta_{\text{app1}} = 8\%$$

- Apparativer Fehler zwischen zwei Strahlzeiten Δ_{app2}

Bis jetzt wurde nur eine Messreihe aus einer Strahlzeit betrachtet. Misst man eine Probe allerdings in mehreren Strahlzeiten, so muss ein weiterer apparativer Fehler Δ_{app2} berücksichtigt werden, da in verschiedenen

Strahlzeiten unterschiedliche Spannungen anliegen und somit die Ionenoptik nicht mehr identisch zur vorherigen Strahlzeit ist.

Der Fehler wird analog zum ersten apparativen Fehler mit Hilfe der Bedingung für die Standardabweichung bestimmt. Auch der zweite apparative Fehler wird aus der Studie der Standards für alle Messungen übernommen.

$$\Delta_{\text{app2}} = 10\%$$

- Fehler des Messstandards Δ_{standard}

Zu guter Letzt wird der relative Fehler des Standards, zu dem gemessen wird, quadratisch hinzuaddiert.

4.4.4 Berechnung eines Wertes für die Halbwertszeit

Des Weiteren ist es nun möglich, die Halbwertszeit neu zu bestimmen. Die ^{53}Mn -Konzentration des **Helium-3-Standards** wurde ohne Benutzung der Halbwertszeit von ^{53}Mn bestimmt. Da die Halbwertszeit auch eine wichtige Rolle bei der Bestimmung der Produktionsrate spielt, ist es wichtig, auch diese Größe möglichst genau zu kennen. Die Halbwertszeit von ^{53}Mn wurde zum letzten Mal 1971 von Honda mit $(3.70 \pm 0.37) \cdot 10^6$ a [43] veröffentlicht. Da die Aktivität des **Grant GLS** mittels der Halbwertszeit von ^{53}Mn bestimmt worden ist, führt eine Konzentrationsänderung des Standards auch zu einer Änderung der Halbwertszeit.

$$A(t) = \lambda \cdot N(t) = \lambda \cdot N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

Die Konzentration des **Helium-3-Standards** wurde nicht mittels der Halbwertszeit von ^{53}Mn bestimmt, so dass bei der Berechnung der Halbwertszeit kein Kreisschluss entsteht.

Damit ergibt sich folgende Zusammenstellung:

	Grant GLS $^{53}\text{Mn} / ^{55}\text{Mn}$	Halbwertszeit $T_{1/2}$ [a]
alt	$2.60 \cdot 10^{-10}$	$(3.70 \pm 0.37) \cdot 10^6$
neu	$(2.88 \pm 0.18) \cdot 10^{-10}$	$(4.10 \pm 0.25) \cdot 10^6$

Tabelle 4.8: *Halbwertszeit und Grant GLS - alte Werte und neu berechnete Werte*

Der fehlergewichtete Mittelwert der beiden Werte berechnet sich dann zu der neuen Halbwertszeit von:

$$T_{1/2} = (3.97 \pm 0.21) \cdot 10^6 \text{ a}$$

Das Ergebnis zeigt, dass die fehlergewichtete Halbwertszeit nur 6.1% vom alten Wert abweicht. Da zur Fehlerminimierung noch weitere Messungen für $T_{1/2}$ nötig sind, sind die Auswertungen der Antarktisproben mit der alten Halbwertszeit von 3.7 Ma berechnet worden. Eine Änderung zur neuen Halbwertszeit ist durch eine einfache Umrechnung möglich.

Ausblick

Die Produktionsrate für ^{53}Mn ist auf Meereshöhe und große Breitengrade bestimmt worden. Diese Rate kann jetzt auch auf andere Gebiete der Erde angewendet werden, so z. B. auf Gesteine aus Tibet.

Das tibetische Plateau ist mit einer durchschnittlichen Höhe von ungefähr 4500 m einzigartig auf der Welt. Heutzutage ist weniger als 1 % des gesamten Gebiets mit Eis bedeckt, jedoch ist nicht geklärt, wie es sich in den letzten Jahrmillionen seit Beginn des Quartärs vor 1.8 Millionen Jahren verhalten hat. Die Größe des Eis- oder Schneefeldes kann durch die Rückstrahlung der Sonnenstrahlung in die Atmosphäre einen großen Einfluss auf das Klima der Erde im Allgemeinen und auf das Monsunverhalten in Asien im Speziellen haben [10, 44].

Mittels SED ist es nun möglich, die Oberfläche der Moränen zu datieren. Die Fragen, die in Tibet mittels SED geklärt werden können, sind:

- Wann begann die Vergletscherung Tibets?
- Gibt es einen kausalen Zusammenhang zwischen der Vergletscherung Tibets und der klimatischen Abkühlung des Nordatlantik auf der einen Seite und der stärkeren Niederschläge in den Monsungebieten in Asien auf der anderen Seite?

Diese Punkte könnten durch Messungen von Gesteinen aus den Moränen geklärt werden.

Anhang A

Analyse des weißen Niederschlags bei der Kaliumchloratfällung

A.1 Massenspektrometrie mit Dipolmagnet

Aufbau und Funktionsweise

Um den weißen Niederschlag (siehe Kp. 4.2) analysieren zu können, wird ein Massenspektrometer mit Dipolmagnet genutzt.

Hierzu werden in einer Ionenquelle mit Cäsium negative Ionen und Moleküle erzeugt (analog zur Kp. 2.2.1). Die Quellenspannung beträgt dabei 4kV. Die negativen Ionen werden mit 20kV aus der Ionenquelle extrahiert und durchlaufen dann zwei elektrostatische Linsen zur Fokussierung. Durch den 90°-Magneten wird die Masse selektiert. Der Magnet hat einen Radius von 322mm und kann in selbst gewählten mT-Schritten verfahren werden. Das Maximum des Magneten liegt bei 1.5 T. Mittels Schlitze und zwei weiteren Linsen wird der Strahl nochmals fokussiert und dann der Strom im Faraday-Cup gemessen. Das Vakuum im System liegt in der Größenordnung von 10^{-7} mbar.

Für die Messung wird die Probe mit Silberpulver gemischt und in einen Kupferprobenhalter gepresst.

Als erstes werden mit Hilfe des Magneten die Kupferpeaks ($Z = 63, 65$) ge-

80 Analyse des weißen Niederschlags bei der Kaliumchloratfällung

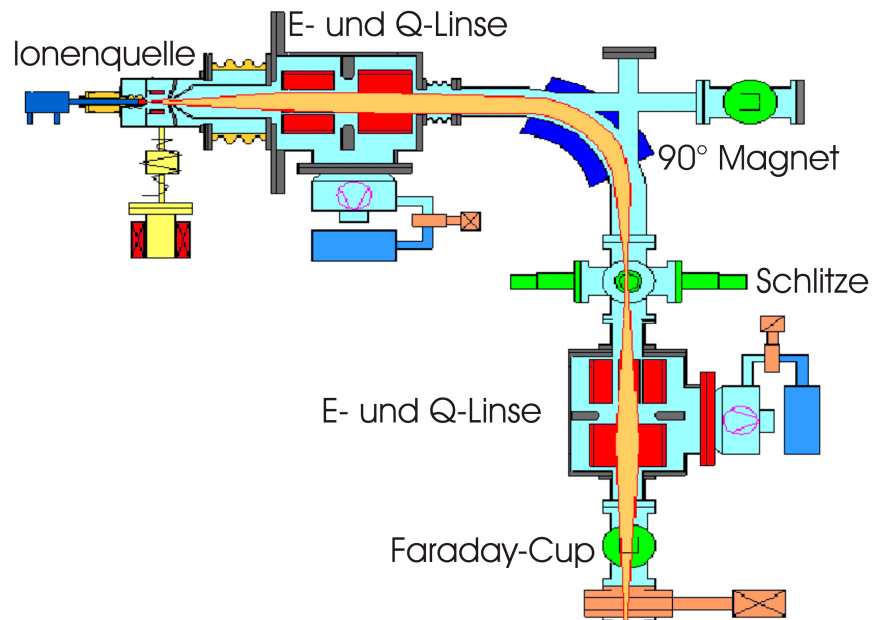


Abbildung A.1: *Schema des Messaufbaus im Quellenlabor* [45].

sucht, um das Feld zu kalibrieren.

Jetzt wird eine Messung gestartet. Hierbei steigt das Magnetfeld im Magneten in vorgegebenen Schritten an. Der Cup am Ende des Experiments misst den Strom, der an das Computerprogramm weitergeleitet wird.

Quellenlaborergebnis

Der wichtigste Punkt bei dieser Messung war, festzustellen, dass sich im Niederschlag kein Mangan befindet.

Mangan (Masse 55) bildet keine negativen Ionen. Deswegen ist es wichtig, mögliche Moleküle mit Mangan zu betrachten, z. B. Manganoxid (Masse 71) oder Manganfluorid (Masse 74). In Abb A.3 sieht man deutlich, dass bei diesen beiden Massen keinerlei Peak zu sehen ist.

Klar ersichtlich sind hingegen die Peaks von Sauerstoff (Masse 16), Fluor (Masse 19, stammt aus dem Aufschluss mit Flusssäure), Chlor (Masse 35 und 37, aus dem Aufschluss mit Perchlorsäure und Salzsäure) und Kupfer (Masse 63 und 65, aus dem Probenhalter). Die Peaks oberhalb von Masse 80

sind durch Moleküle gegeben, die nicht weiter charakterisiert werden müssen. Was allerdings der Niederschlag jetzt größtenteils war, konnte mittels Massenspektrometrie noch nicht zufriedenstellend erklärt werden. Es existieren mehrere kleine Peaks. Aus diesem Grund wurde noch eine weitere Messung mittels ERD durchgeführt (siehe Anhang A.2).

82 Analyse des weißen Niederschlags bei der Kaliumchloratfällung

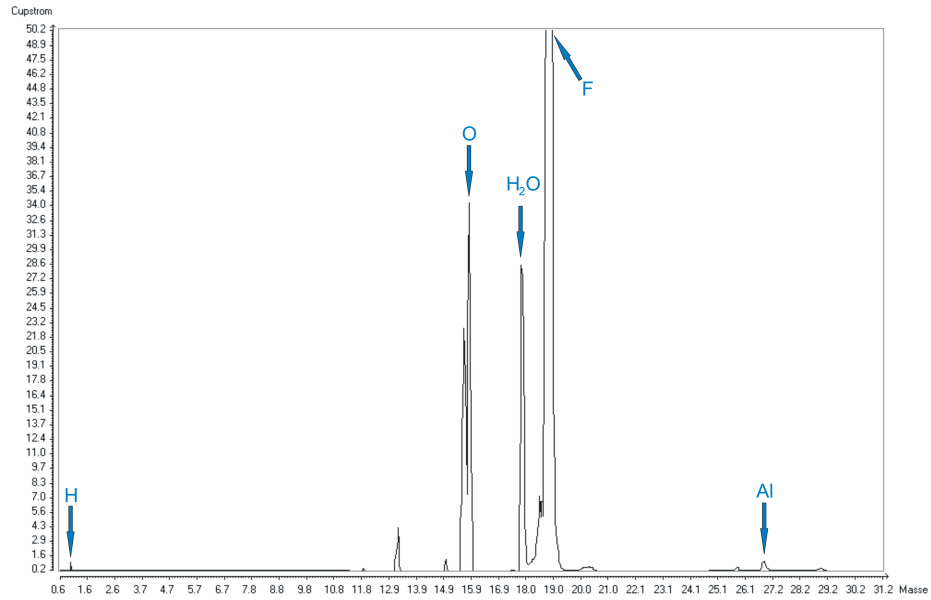


Abbildung A.2: Massenspektrometrie; Masse 0-30.

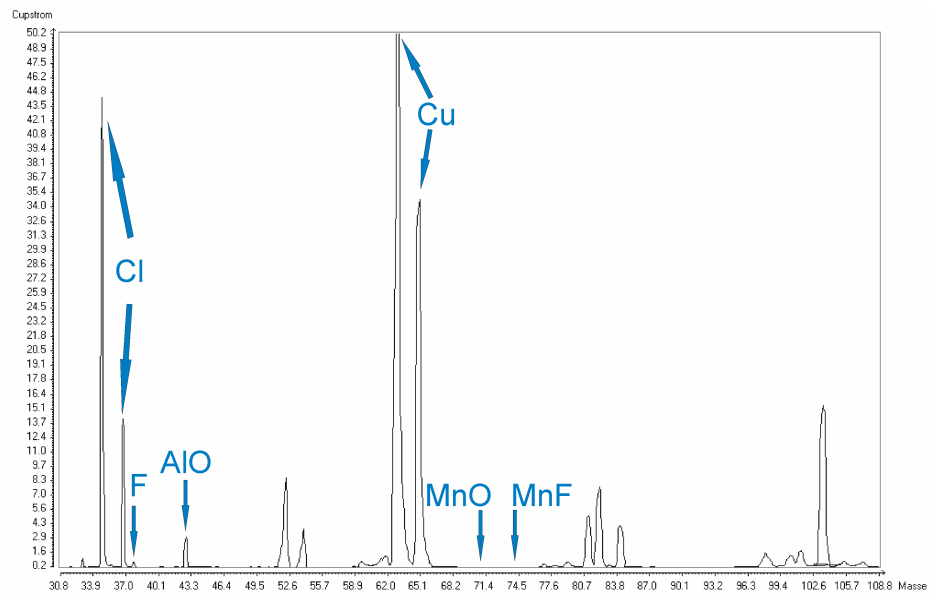


Abbildung A.3: Massenspektrometrie; Masse 30-100.

A.2 Analyse mit ERD

Aufbau und Funktionsweise

ERD (**E**lastic **R**ecoil **D**etection) ist ähnlich wie die Rutherford Rückstreuung eine Methode, mit der die in der Probe vorkommenden Atome identifiziert werden können. Für die ERD werden schwere, hochenergetische Ionen unter einem flachen Winkel α (siehe Abb. A.4) auf die Probe geschossen. Der Impulsübertrag ist durch die schweren Ionen so groß, dass Probenatome aus der Probe herausgestoßen werden und unter Vorwärtswinkel auch aus größeren Tiefen nachgewiesen werden können. Die kinetische Energie der freigewordenen Atome hängt allein vom Streuwinkel β , den Massen und dem Energieverlust von Projektil und Ejektil in der Probe ab. Detaillierte Erklärung in [46].

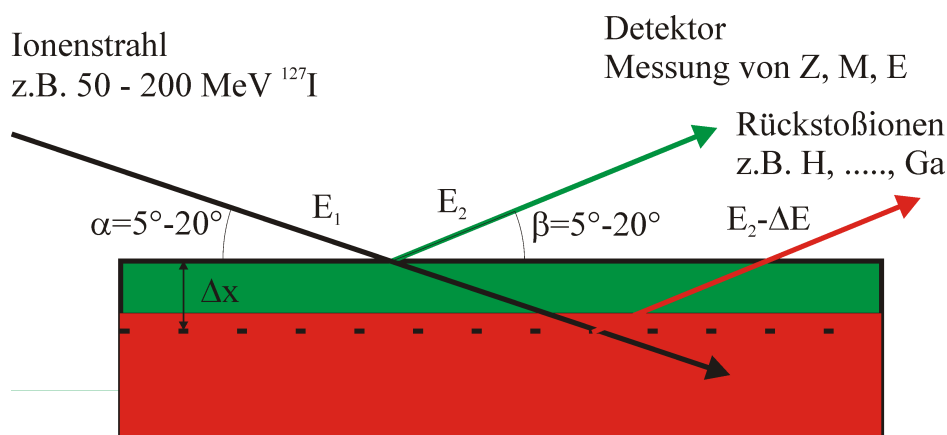


Abbildung A.4: *Prinzip der ERD* [46].

Um den Niederschlag analysieren zu können, wurden zweierlei Proben präpariert. Zum ersten wurde der Niederschlag in Salzsäure gelöst und auf ein Kupferstück dünn aufgetropft. Zum zweiten wurde die Probe in Salpetersäure mit etwas Wasserstoffperoxid gelöst und ein Tropfen dieser Lösung auf einen Siliziumwafer gegeben. Diese Unterscheidung wurde gemacht, damit man Silizium und Kupfer als Niederschlag ausschließen konnte. Die Proben wurden zur Analyse in einen Strahl mit ^{127}I gehalten.

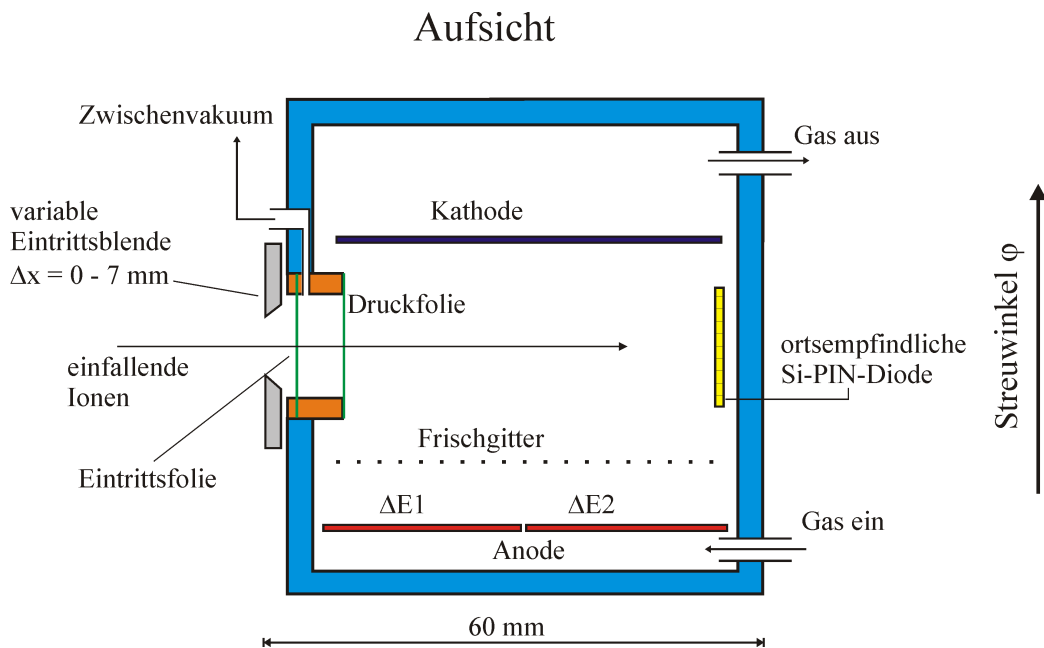


Abbildung A.5: Detektor für eine $\Delta - E$ -Messung [46].

Der Detektor (Abb. A.5), mit dem die gestreuten Ionen gemessen werden, ist eine transversale Ionisationskammer mit Frischgitter und ortsauflösender Silizium-PIN-Diode. Für nähere Details wird auf [46] verwiesen.

ERD-Ergebnis

In Abb. A.6 sieht man einen klaren Chlor- und Kupferpeak. Dies kommt vom Trägermaterial und der Lösung. Desweiteren werden Fluor und Sauerstoff als deutlicher Peak erkannt. Diese kommen aus dem Aufschluss der Probe. Hier wird ein weiterer Peak gut ersichtlich. Dies ist Aluminium.

In Abb. A.7 sieht man deutlich, dass der Kupferpeak verschwunden ist, dafür der Siliziumpeak auftaucht. Der Chlorpeak verschwindet nicht vollständig, da beim Aufschluss der Probe auch Salzsäure verwendet wurde. Ebenfalls klar ersichtlich ist wiederum der Aluminiumpeak.

Mangan, was mit $Z = 25$ zwischen Chlor und Kupfer liegen müsste, ist nicht in makroskopischen Mengen ersichtlich.

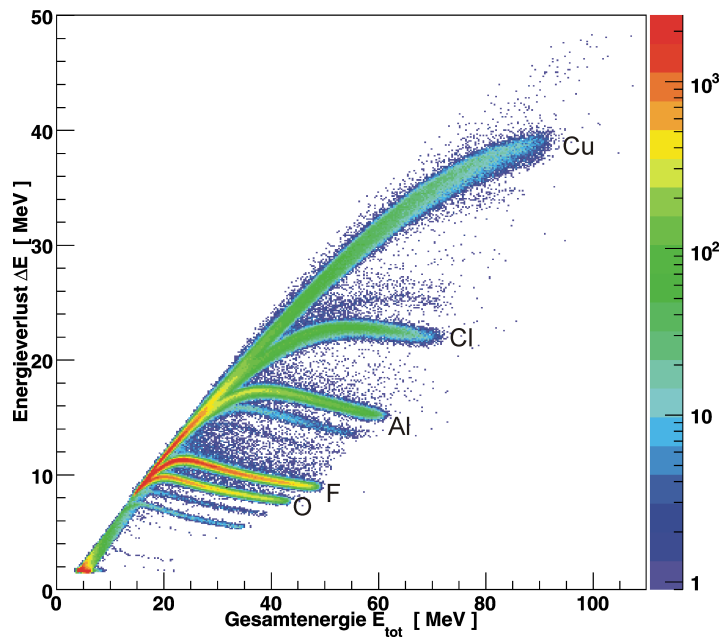


Abbildung A.6: *Ergebnis der ERD-Messung: Probe in Salzsäure auf Kupferträger [47].*

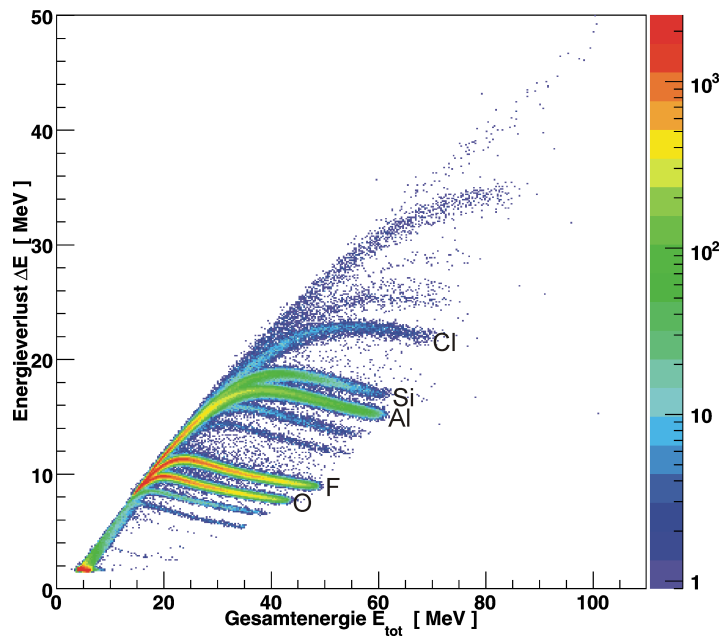


Abbildung A.7: *Ergebnis der ERD-Messung: Probe in Salpetersäure auf Silizium-Träger [47].*

A.3 Ergebnis

Zusammenfassend kann man sagen, dass der Niederschlag hauptsächlich aus Aluminium und Aluminiumverbindungen besteht. Aluminiumfluorid ist ein schwerlöslicher Niederschlag und kann somit die Ursache für den weißen Niederschlag sein [29, 40].

Verbindungen verhalten sich unterschiedlich in verschiedenen Säuren [31]. Somit kann auch geklärt werden, dass sich die Probe in Salzsäure gelöst hat, jedoch nur schlecht in Salpetersäure. Dies würde also bedeuten, dass in einem ersten Schritt beim Aufschluss das Fluor mit Hilfe von Perchlorsäure nicht vollständig abgeraucht worden ist.

Dass durch die Fällung mit Kaliumchlorat wieder ein Niederschlag entsteht, liegt vermutlich an der Sättigung der Lösung. Schließlich war es auch möglich, geringe Mengen des Niederschlags mittels Salpetersäure und Wasserstoffperoxid in Lösung zu bringen.

Der wichtigste Punkt, den man aus dieser Analyse schließen konnte, war, dass der weiße Niederschlag keine makroskopischen Mengen an Mangan enthielt. Dies ist auch chemisch zu erklären. Manganoxid ist braun, Manganfluorid ist zwar weißlich, ist aber in Säuren sehr leicht löslich und würde unter den Bedingungen (Salpetersäure + Kaliumchlorat) auf jeden Fall Manganoxid bilden.

Anhang B

Weitere Erklärungen der verschiedenen Chemieschritte

In Kp. 4.2 werden Versuche zur chemischen Extraktion von Mangan und zur Verringerung des Chromgehalts in der Probe kurz beschrieben. Da einige Versuche nicht den erwünschten Erfolg brachten, wurde das genaue Vorgehen nicht weiter beschrieben. Dies soll hier nun nachgeholt werden.

B.1 Alkalischer Sturz

Hierzu wird in eine alkalische Wasserstoffperoxidlösung (konzentrierte Natronlauge (NaOH) mit 1-2 ml Wasserstoffperoxid (H_2O_2)) die Probe in möglichst neutraler Lösung dazugegeben. Die Probe muss langsam in die alkalische Lösung gegeben werden, da dies eine starke Reaktion mit Blasenbildung hervorruft. Wichtig ist, dass die Lösung auch nach der Zugabe der Probe noch alkalisch ist. Falls das nicht mehr der Fall ist, muss weitere NaOH hinzugefügt werden.

Durch die Zugabe der Probe entstehen hauptsächlich Hydroxide, die sehr voluminös ausfallen. Mangan geht durch den Überschuss an OH^- -Ionen in den vierwertigen Zustand über und bildet Braunstein. Das Ganze lässt man ca. eine Stunde im Wasserbad stehen und schüttelt es immer wieder kräftig

auf, damit sich kein Mangan im Niederschlag einschließt, das nicht oxidiert werden kann.

Danach wird die Lösung bei 6000 Umdrehungen pro Minute für 5 Minuten zentrifugiert. Eine vollständige Reaktion erkennt man daran, dass sich nach dem Zentrifugieren beim Eintropfen von H_2O_2 in die Lösung keine bräunliche Verfärbung mehr bildet.

Danach wird das Zentrifugat zweimal mit verdünnter NaOH gewaschen, geschüttelt und wieder abzentrifugiert. Wichtig ist, dass das H_2O_2 aus der Lösung gewaschen wird, da sonst der nächste Schritt nicht möglich ist.

Um das Mangandioxid aus dem Hydroxidniederschlag zu separieren, nutzt man den Vorteil aus, dass MnO_2 schwer löslich ist, die Hydroxide sich hingegen bei Zugabe von Säure wieder auflösen. Die Probe wird mit verdünnter Salpetersäure (HNO_3 , ca. 3.5 M, mind. 25 ml) gewaschen, geschüttelt und bei 6000 U/Min für 5 Minuten zentrifugiert. Der Überstand kann durch die verschiedenen Elemente im Gestein farbig sein, muss jedoch klar sein. Es wird noch weitere zweimal mit verdünnter HNO_3 gewaschen.

Dieser Schritt liefert Mangandioxid, allerdings ohne eine explizite Abtrennung des Chroms.

Diese Chemie wurde im Institut der Radiochemie durchgeführt, da dort die nötige Ausstattung vorhanden ist.

Die Ausbeute bei realen Probe lag unter 30 %. Dies ist bei einer Menge von 2 mg zu wenig. Vermutlich ist es doch nicht möglich, im ersten Teil des Versuchs das Mangan vollständig zum Braunstein zu oxidieren. Ein Teil des Mangans wird im voluminösen Hydroxidniederschlag eingefangen und bildet nur Manganhydroxid, was im nächsten Schritt mit HNO_3 auflöst wird und damit der Probe verloren geht.

B.2 Aluminiumhydroxidfällung

Für diesen Trennungsschritt muss die Probe in neutraler Lösung vorliegen und es darf kein H_2O_2 gelöst sein.

Zu der Probenlösung gibt man festes Hydroxylamin Hydrochlorid ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) (ca. 5 mg^1) hinzu. Dieses ist ein starkes Reduktionsmittel, das verhindert, dass Mangan im Weiteren zum IV-wertigen Oxidationszustand oxidiert wird. Danach gibt man Ammoniumchlorid (NH_4Cl) (ca. 25 mg) und ein dreiwertiges Aluminiumsalz (2 mg Aluminium) hinzu. Das NH_4Cl verhindert, dass das Mangan beim folgenden Schritt nicht als Hydroxid ausfällt.

Durch Zugabe weniger Tropfen konzentrierten Ammoniaks (NH_3) fällt das Aluminium als Hydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) aus. $\text{Al}(\text{OH})_3$ bildet einen weißen voluminösen Niederschlag, der das Chrom-III absorbiert. Nach dem Abzentrifugieren des Niederschlags sollte Mangan im Überstand sein. Dies kann im weiteren Schritt mit einer alkalischen Fällung (siehe Anhang C) mit H_2O_2 zum Braunstein gefällt werden.

Es wurde festgestellt, dass das Mangan mit dem voluminösen Niederschlag des Aluminiums eingeschlossen wurde und mit abzentrifugiert wurde. Im Überstand blieb keine makroskopische Menge an Mangan übrig.

B.3 Bariumsulfatfällung

Für diesen Chemieschritt benötigt man die Probe in konzentrierter HNO_3 gelöst, allerdings wiederum ohne H_2O_2 .

Zu der Probenlösung gibt man einen Spatel Bleidioxid (PbO_2) hinzu und erhitzt das Ganze 30 Minuten lang. Das Bleioxid ist ein starkes Oxidationsmittel und oxidiert das Chrom zum Chromat (+VI) und das Mangan zum Permanganat (+VII), durch welches sich die Lösung violett färbt.

Das übriggebliebene Bleioxid wird abzentrifugiert, der Überstand eingedampft und in verdünnter HNO_3 gelöst. Darin löst man 400 mg^2 Bariumnitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) auf. Durch Zugabe von wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure fällt das Barium als weißes Bariumsulfat aus.

Das Chromat, das eine ähnliche Struktur wie das Sulfation hat und ebenfalls

¹Die folgenden Werte sind für eine Manganmenge von ca. 4-5 mg optimiert.

²Angabe für 4 mg Mangan

zweifach negativ ist, fällt in diesem Schritt als Bariumchromat mit aus. Das Permanganat bildet keinen Niederschlag. Es ist nur einfach negativ und deshalb wären zwei Permanganationen nötig um einen Niederschlag zu bilden. Die Suspension lässt man im Wasserbad etwa 1 Stunde stehen und schüttelt sie zwischendurch immer wieder auf. Danach wird der Niederschlag abzentrifugiert und die Lösung auf etwa 1 ml eingeeengt. Durch Zugabe von Salzsäure (HCl) geht das Mangan wieder in den zweiwertigen Zustand über und die violette Farbe der Lösung verschwindet.

Falls sich beim Eindampfen der Lösung ein weißer Niederschlag bildet, ist das Bariumsulfat, das beim Aufkonzentrieren ausfällt. Dies zentrifugiert man nochmals ab.

Folgende Probleme traten bei diesem Chemieschritt auf:

- **Keinerlei Violettfärbung im Chemielabor des Beschleunigerlabors**

Es war im Chemielabor des Beschleunigers nicht möglich, Mangan mit Hilfe des Bleioxids zum Permanganat zu oxidieren. Es wurden verschiedene Schritte versucht, um die Ursache herauszufinden, jedoch ohne ein eindeutiges Ergebnis zu erhalten.

- **Mangan oxidiert nur teilweise zum +VII Zustand**

Die Bariumsulfatfällung wurde dann vollständig im Chemielabor des Instituts für Radiochemie durchgeführt. Hier musste festgestellt werden, dass nur ein Teil des Mangans vom zweiwertigen in den siebenwertigen Zustand übergeht - denn die Lösung war violett. Ein Teil des Mangans geht jedoch nur in den vierwertigen Zustand und fällt als Braunstein aus und wird nicht mehr weiter oxidiert. Durch den braunschwarzen Niederschlag des Bleidioxids war dies nicht zu erkennen.

- **Fällung mit Ammoniumpersulfat ((NH)₄S₂O₈)**

In einem weiteren Versuch nahm man nicht Bleidioxid sondern Ammoniumpersulfat. Dies ist weißlich und man erkennt sofort, wenn sich ein

brauner Niederschlag bilden würde. Hier funktionierte die vollständige Oxidation des Mangans in den Zustand +VII. Im weiteren Schritt bei der Braunsteinfällung war es nicht möglich, Mangandioxid zu fällen. Es bildete sich eine rötliche Lösung.

Eine Vermutung ist, dass das Sulfat, das durch das Ammoniumper-sulfat in die Lösung gegeben wurde, mit dem Mangan und mit dem Kaliumchlorat sich zu einem Komplex verbindet.

B.4 Chromylchlorid

Hierfür bringt man die Probe in 60 %iger Perchlorsäure (HClO_4) zum Kochen (250°C).

HClO_4 dient als Oxidationsmittel und oxidiert Chrom-III zum Chrom-VI, das im Sauren als Dichromat ($(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$) vorliegt. Dadurch verfärbt sich die Lösung gelb bis leicht orange, das hängt von der Konzentration des Chroms in der Probe ab. HClO_4 ist jedoch nicht stark genug, um das Mangan zum Braunstein bzw. Permanganat zu oxidieren.

Durch Zugabe von festem Natriumchlorid (NaCl) bildet sich Chromylchlorid (CrO_2Cl_2), das flüchtig ist (rote Dämpfe steigen auf). Nachdem die Lösung farblos wird, muss man sie immer wieder ca. 10-15 Minuten erhitzen, damit das durch das Chlorid reduzierte Chrom durch die Perchlorsäure wieder zum Dichromat oxidiert werden kann. Nach dreimaliger Zugabe von NaCl ist kein weiteres Abrauchen des Chroms mehr möglich. Das erkennt man daran, dass sich die Lösung beim Eindampfen nicht mehr verfärbt.

Die nachfolgende Mangandioxidfällung muss im Alkalischen gemacht werden, da das viele Chlorid bei der Kaliumchloratfällung stört (siehe Anhang C).

Dieser Versuch zeigte keine weitere Reduzierung des Chromgehalts.

B.5 Weitere Versuche in der Radiochemie

- Ionentauscher

In diesem Chemieschritt wird die Probe zuerst in 70 %iger (HClO_4) gekocht (20 Minuten). Dadurch wird das Chrom zum Chromat oxidiert, welches negativ geladen ist. Um die Lösung zu neutralisieren gibt man Kaliumhydroxid (K_2CO_3) hinzu. Dabei fällt Kaliumperchlorat aus, welches abzentrifugiert wird. In neutraler Lösung liegt das Chromat dann als CrO_4^{2-} vor.

Danach wird die neutrale Lösung auf eine Anionentauschersäule in Nitratform gegeben. Das Chromat wird als negatives Ion festgehalten, das Mangan fließt hindurch.

Allerdings scheint es, dass das Chromat teilweise in der Säule wieder reduziert wird und damit ebenfalls hindurch fließt.

- Bariumsulfatfällung

Für die Bariumsulfatfällung wurde ebenfalls die Probe in (HClO_4) gekocht, um Chromat zu erhalten, und danach wiederum mit K_2CO_3 neutralisiert. Weiter wurde Bariumnitrat ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) hinzugegeben und mit Hilfe von Schwefelsäure (H_2SO_4) das Bariumsulfat gefällt. Wie in Kp. B.3 soll das Chromat in das Kristallgitter des Bariumsulfats (BaSO_4) mit eingebaut werden.

Anhang C

Ergänzungen zur Braunsteinfällung

Braunsteinfällung im Alkalischen

Diese Methode wurde am Ende der Aluminiumhydroxidfällung benutzt, da hier das Mangan zweiwertig in Ammoniak vorliegt. Allerdings müsste die Fällung zum Braunstein ebenfalls bei Natronlauge oder einer anderen Lauge funktionieren. Wasserstoffperoxid wirkt im Alkalischen als Oxidationsmittel und oxidiert das Mangan zum vierwertigen Zustand, welcher dann als Braunstein ausfällt.

Braunsteinfällung im Sauren

Diese Methode wurde bis jetzt zur Braunsteinfällung genutzt und wird auch weiterhin die Methode der Wahl bleiben. Für die Fällung wird die Probe in Salpetersäure gelöst und auf einer Heizplatte auf über 150°C erhitzt. Dann wird Kaliumchlorat (KClO_3) als Oxidationsmittel zur Probe gegeben. Falls die Probe schon gekocht hat, bildet sich innerhalb kürzester Zeit Mangandi-oxid, sonst kann das länger dauern.

Erkenntnisse

- **Im Säuren besser als im Basischen**

Die Fällung verläuft im Säuren langsamer und nicht so voluminös. Damit werden andere Elemente, die noch in der Lösung sind, nicht so leicht eingeschlossen.

- **Saure Fällung lässt sich leichter zentrifugieren**

Die Erfahrung hat gezeigt, dass sich die Morphologie des Mangandioxids zwischen den beiden Fällungsschritten unterscheidet. Die Fällung im Basischen bildet nach dem Zentrifugieren kein so kompaktes Zentrifugat wie im Säuren.

- **Funktioniert nur mit Salpetersäure**

Die Fällung im Säuren funktioniert nur mit Salpetersäure.

Benutzt man Schwefelsäure, so bilden sich Mangan-Komplexe mit dem Schwefel (siehe Anhang B.4).

Benutzt man Salzsäure, so entstehen Chlorgase und die Lösung verfärbt sich grün, aber es bildet sich kein Braunstein.

- **Fällung schnell zentrifugieren und weiterverarbeiten**

Wichtig ist auch, dass man den Braunstein nicht zu lange in einer Lösung stehen lässt. Erfahrungen haben gezeigt, dass Braunstein mit der Zeit „altert“, das bedeutet, er ändert seine Morphologie und schwimmt in der Lösung und lässt sich dann nicht mehr abzentrifugieren.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zeitgemittelter solarer Protonenfluss und interstellarer GCR- Fluss	6
1.2	Kosmischer Fluss in der Erdatmosphäre	7
1.3	Vergleich der Produktionsraten von Radionukliden	12
1.4	Produktionswege von ^{53}Mn in Eisenoxid	13
1.5	Skizze zur Produktion von Radionukliden und stabilen Nukliden	15
2.1	Experimenteller Aufbau für AMS-Messungen	18
2.2	Schema der Hochstromionenquelle	19
2.3	Trennung von Isobaren in einem gasgefüllten Magnetfeld . . .	23
2.4	Ionenbahnen der Isobare ^{53}Mn und ^{53}Cr in einem gasgefüllten Magneten	23
2.5	Sayerparametrisierung für ^{53}Mn und ^{53}Cr	24
2.6	Ansicht der Anodenleiterplatte	26
2.7	Spektren von ^{53}Mn -Messungen	29
3.1	Karte der Dry Valleys	33
3.2	Schema zur Extraktion von Mangan aus Meteoriten	37
4.1	Ergebnis der ersten Manganfluorid-Versuche	44
4.2	AMS der Steinimitate auf Chromuntergrund	51
4.3	Schema zur chemischen Extraktion von Mangan aus Gesteinen	53
4.4	Sättigungsfunktion der Antarktisproben	62
4.5	Ergebnis der ^{53}Mn -Messungen	65

4.6	Einzelmessungen der ^{53}Mn -Konzentration des Grant GLS	72
4.7	Einzelmessungen der ^{53}Mn -Konzentration des Bogou 2002	73
A.1	Schema des Messaufbaus im Quellenlabor	80
A.2	Massenspektrometrie; Masse 0-30	82
A.3	Massenspektrometrie; Masse 30-100	82
A.4	Prinzip der ERD	83
A.5	Detektor zum Messen der Daten der ERD	84
A.6	Ergebnis der ERD-Messung; Probe in Salzsäure auf Kupferträger	85
A.7	Ergebnis der ERD-Messung; Probe in Salpetersäure auf Silizium- Träger	85

Tabellenverzeichnis

1.1	Kosmogene terrestrische Nuklide	9
1.2	Produktionsraten für ^{21}Ne	10
3.1	Proben aus der Antarktis	32
3.2	Elementverteilung in einem antarktischen Gestein	35
4.1	Verhältnis von Chromoxidstrom zu Manganoxidstrom am Injektor	42
4.2	Verhältnis von Chromfluoridstrom zu Manganfluoridstrom am Injektor	42
4.3	Mangandioxid- und Mangandifluoridproben	43
4.4	Messung des Chromuntergrunds von einzelnen Elementen	45
4.5	Alter der Antarktische Gesteine	55
4.6	Experimentell berechnete Produktionsraten	61
4.7	$^{53}\text{Mn}/^{55}\text{Mn}$ -Konzentrationen und die lokalen Produktionsraten	68
4.8	Halbwertszeit und Grant GLS	76

Literaturverzeichnis

- [1] J. M. Schäfer, S. Ivy-Ochs, R. Wieler, I. Leya, H. Baur, G. H. Denton, and C. Schlüchter. Cosmogenic noble gas studies in the oldest landscape on earth: Surface exposure ages of the Dry Valleys, Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, 167:215–226, 1999.
- [2] Karlsruher Nuklidkarte, 6. Auflage 1995.
- [3] R. C. Finkel and M. Suter. *AMS in the earth sciences: Technique and Applications*. Advances in Analytical Geochemistry, 1993. 1. Auflage.
- [4] C. Tuniz, J. R. Bird, D. Fink, and G. F. Herzog. *Accelerator Mass Spectrometry - Ultrasensitive Analysis for Global Science*. CRC Press, 1998.
- [5] T. Schätz. ^{53}Mn in extraterrestrischer Materie. Diplomarbeit, Fakultät für Physik der Technischen Universität München, Institut E12, 1997.
- [6] R. C. Reedy, J. R. Arnold, and D. Lal. Cosmic-ray record in solar system matter. *Science*, 219:127–135, 1983.
- [7] O. C. Allkofer and P. K. F. Grieder. *Physics Data: Cosmic rays on Earth*. Fachinformationszentrum Karlsruhe, 1983.
- [8] D. Lal. Cosmic ray labeling of erosion surfaces: in situ nuclide production rates and erosion models. *Earth and Planetary Science Letters*, 104:424–439, 1991.

- [9] B. Mason and C. B. Moore. *Grundzüge der Geochemie*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1985.
- [10] J. Schäfer. *Reconstruction of landscape evolution and continental paleoglaciations using in-situ cosmogenic nuclides: Examples from Antarctica and the Tibetan Plateau*. Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2000.
- [11] J. O. Stone. Air pressure and cosmogenic isotope production. *Journal of Geophysical Research*, 105(B10):23.753–23.759, 2000.
- [12] R. O. Pepin, R. L. Palma, and D. J. Schlutter. Noble gases in interplanetary dust particles, I: The excess helium-3 problem and estimates of the relative fluxes of solar wind and solar energetic particles in interplanetary space. *Meteoritics and Planetary Science*, 35:495–504, 2000.
- [13] R. B. Firestone. *Table of Isotopes*. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Wiley-Interscience Publication, 1996. 8. Auflage.
- [14] J. M. Schäfer, T. Faestermann, G. F. Herzog, K. Knie, G. Korschinek, J. Masarik, A. Meier, M. Poutitsev, G. Rugel, C. Schlüchter, F. Seriffidin, and G. Winckler. Terrestrial ^{53}Mn - A new monitor of Earth surface processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006. Akzeptiert.
- [15] F. Kober. In situ cosmogenic ^{10}Be and ^{21}Ne in sanidine and in situ cosmogenic ^3He in Fe-Ti-oxide minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, 236:404–418, 2005.
- [16] W. Roedel. *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. Springer Verlag, 1994. 2. Auflage.
- [17] B. Heisinger. *Myonen-induzierte Produktion von Radionukliden*. Doktorarbeit, Fakultät für Physik der Technischen Universität München, Institut E15, 1998.

- [18] <http://134.245.132.179/kiel/main.htm>. besucht: September 2006.
- [19] F. Press and R. Siever. *Earth*. W. H. Freeman and Company, New York, 1986.
- [20] P. Oberholzer. *Reconstructing paleoclimate and landscape history in Antarctica and Tibet with comogenic nuclides*. Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2004.
- [21] G. Audi, A.H. Wapstra, and C. Thibault. The Ame2003 atomic mass evaluation (II). *Nuclear Physics*, A729:337–676, 2003.
- [22] K. Knie. *Beschleunigermassenspektrometrie mit Isobarenscheidung in einem dedizierten gasgefüllten Magneten*. Doktorarbeit, Fakultät für Physik der Technischen Universität München, Institut E15, 1996.
- [23] R. O. Sayer. Semi-empirical formulas for heavy-ion stripping data. *Revue de Physique Appliquee*, 1977. Seite 1543.
- [24] H. R. Margerison, W. M. Phillips, F. M. Stuart, and D. E. Sugden. Cosmogenic ^3He concentrations in ancient flood deposits from the Coombs Hills, northern Dry Valleys, East Antarctica: interpreting exposure ages and erosion rates. *Earth and Planetary Science Letters*, 230:163–175, 2005.
- [25] J. M. Schäfer, H. Baur, G. H. Denton, S. Ivy-Ochs, D. R. Marchant, C. Schlüchter, and R. Wieler. The oldest ice on Earth in Beacon Valley, Antarctica: new evidence from surface exposure dating. *Earth and Planetary Science Letters*, 179:91–99, 2000.
- [26] S. Spaulding, R. Esposito, D. Lubinski, S. Horn, M. Cox, D. McKnight, A. Alger, B. Hall, M. Mayernick, T. Whittaker, and C. Yang. <http://huey.colorado.edu/diatoms>, besucht: Mai 2006. Antarctic Freshwater Diatoms web site, McMurdo Dry Valleys LTER.
- [27] J. Schäfer. Persönliche Mitteilung 2006.

- [28] S. Merchel. *Über Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit extraterrestrischer Materie: Radiochemische Bestimmung der Produktionsraten von kosmogenen langlebigen Radionukliden in Meteoriten*. Doktorarbeit, Universität Köln, Abteilung für Nuklearchemie, 1998.
- [29] A. F. Holleman and E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985. 91.-100. Auflage.
- [30] R. Middleton. <http://tvdg10.phy.bnl.gov/cookbook/>, November 2002.
- [31] Jander and Blasius. *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1995. 14. Auflage.
- [32] J. Pijck. *Radiochemistry of Chromium*. United States Atomic Energy Commission, 1974.
- [33] United States Environmental Protection Agency, United States Department of Defense, United States Department of Energy, United States Department of Homeland Security, United States Nuclear Regulatory Commission, United States Food and Drug Administration, United States Geological Survey, National Institute of Standards and Technology. *Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual*, 2004.
- [34] F. W. Smith. Volatilizing Chromium as Chromyl Chloride. *Industrial and Engineering Chemistry*, 10(7):360–364, 1938.
- [35] G. Jörg. Persönliche Mitteilung 2006.
- [36] G. J. Feldman and R. D. Cousins. Unified approach to the classical statistical analysis of small signals. *Physical Review D*, 57(7):3873–3889, 1998.
- [37] S. Merchel. Thin and thick-target cross sections for the production of ^{53}Mn and ^{60}Fe . *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B*, 172:806–811, 2000.

- [38] J. Masarik and J. Beer. Simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the earth's atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, D104 (10):12.099–13.012, 1999.
- [39] J. Masarik and R. C. Reedy. Terrestrial cosmogenic-nuclide production systematics calculated from numerical simulations. *Earth and Planetary Science Letters*, 136:381–395, 1995.
- [40] G. Herzog. Persönliche Mitteilung 2005.
- [41] K. Knie. Persönliche Mitteilung 2005.
- [42] Particle Data Group. The European Physikalical Journal C. Volumen 3, Nummer 1-4, 1998.
- [43] M. Honda and M. Imamura. Half-Life of ^{53}Mn . *Physical Review C*, 4:1182–1188, 1971.
- [44] J. M. Schäfer, S. Tschudi, Z. Zhao, X. Wu, S. Ivy-Ochs, R. Wieler, H. Baur, P. W. Kubik, and C. Schlüchter. The limited influence of glaciations in Tibet on global climate over the past 170000 yr. *Earth and Planetary Science Letters*, 194:287–297, 2002.
- [45] W. Carli. Persönliche Mitteilung 2006.
- [46] A. Bergmaier. *Quantitative Elementanalytik an Diamantschichten mittels elastischer Vorwärtsstreuung (ERD) hochenergetischer schwerer Ionen*. Doktorarbeit, Fakultät für Physik der Technischen Universität München, Institut E12, 1999.
- [47] A. Bergmaier. Persönliche Mitteilung 2006.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

In besonderer Weise möchte ich mich bedanken bei:

- Herrn Prof. Dr. F. v. Feilitzsch, für die Möglichkeit, meine Diplomarbeit in einem interessanten und interdisziplinären Gebiet machen zu können.
- Herrn Dr. G. Korschinek, für die ausgezeichnete Betreuung, die immer neuen Ideen und die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen.
- Herrn Dr. T. Faestermann, der immer eine Lösung für physikalische Probleme auf Lager hatte.
- Bei allen Mitarbeitern der GAMS-Gruppe: Dr. K. Knie, Dr. G. Rugel und Mikhail Poutitsev, die mich in die Kunst der Chemie, der AMS und des gasgefüllten Magneten eingewiesen haben und immer bereit waren für eine Diskussion.
- Herrn Dr. J. Schäfer, der für den Nachschub der Proben und den geologischen Aspekt in dieser Arbeit gesorgt hat.
- Herrn Dr. G. Herzog, der mir in chemischen Fragen zur Seite stand.
- Herrn Dr. Gerhard Jörg und seinem unaufhaltsamen Optimismus, immer wieder eine neue Möglichkeit zur Reduzierung des Chromuntergrunds zu finden und mir auch nach der zehnten dummen Frage immer noch eine freundlich Antwort gab.

- Herrn W. Carli, der mir half, die Versuche im Quellenlabor durchzuführen.
- Herrn Dr. A. Bergmaier, für die Messung des Niederschlags mit ERD.
- Frau U. Heim als gute Seele und sehr gute Zimmerkameradin.
- Allen Operateuren, für die Unterstützung während den Strahlzeiten.
- Meinem Freund Andreas, für das Verständnis meiner nächtlichen Strahlzeiten und den gemeinsamen Weg durch das Studium.

Den größten Dank erhalten meine Eltern, die mir dieses Physikstudium ermöglicht haben.