

Diss. ETH Nr. 6569

HELIUM, NEON UND ARGON IN BESTANDTEILEN VERSCHIEDENER MONDPROBEN:
MESSUNG, AUSWERTUNG UND MOEGlichkeiten DER INTERPRETATION

A B H A N D L U N G
zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von
Herbert Funk
dipl. Phys., Johannes Gutenberg - Universität Mainz
geboren am 27. März 1937
Deutscher (BRD)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. P. Signer, Referent
Prof. Dr. L. Schultz, Korreferent

1980

Herrn Prof. Dr. Peter Signer danke ich dafür, dass er mir die Anfertigung der Dissertation in der gedeihlichen Atmosphäre des Labors für Isotopengeochemie und Massenspektrometrie ermöglichte. Zusammenarbeit, vielerlei Hilfe und Ermutigung wurden mir oft gewährt.

Den Mitgliedern des Labors schulde ich Dank für mancherlei Unterstützung. Ich erwähne besonders Heiri Baur ("Nicht verzagen, Heiri fragen.") und Uwe Derksen (geduldig im Erklären und zäh darum besorgt, unser Computersystem in Ordnung zu halten).

Die Messungen wurden durchgeführt in enger Zusammenarbeit mit Philippe Etique und Rainer Wieler. Peter Horn war verantwortlich für die Mineralseparation. Matthias Gerber, Marcel Decosterd und Bruno Rüttsche halfen bei mechanischen und elektronischen Problemen. Anita Reber fertigte die Reinschrift an und entdeckte dabei manches grammatikalische und stilistische Verbrechen.

Ludolf Schultz übernahm das Korreferat, obwohl er gewiss nicht über Arbeitsmangel klagen kann.

Allen herzlichen Dank.

INHALTSVERZEICHNIS

Abstract	1
Kurzfassung	2
1. Einleitung	3
2. Experimentelles	4
2.1 Die Messanlage	4
2.1.1 Probenentgasung	4
2.1.2 Reinigung und Trennung des Probengases	6
2.1.3 Massenspektrometrische Edelgasanalyse	6
2.1.4 Absoluteichung und Empfindlichkeitskontrolle	7
2.1.5 Eichprobleme	8
2.1.6 Computersteuerung	9
2.2 Messverlauf	12
2.3 Auswertung	15
2.3.1 Auswertung eines "Steps"	15
2.3.2 Auswertung einer Messreihe	16
2.3.3 Weiterführende Auswertungen	21
2.3.4 Lineare Regression zur Bestimmung von best-angepassten Geraden in Korrelationsdiagrammen	22
2.4.1 Fehlerbetrachtung	25
2.4.2 Durchführung der Fehlerrechnung	28
2.4.3 Reproduzierbarkeit	32
2.5 Behandlung von Mondproben mit Wasser, Aceton und Aethanol	41
3. Grundlagen der Diskussion	46
3.1 Wechselwirkung zwischen der Mondoberfläche und dem interplanetaren Medium	46
3.2 Die Heliumisotope	47
3.3 Die Neonisotope	48
3.4 Die Argonisotope	49
4. Edelgasisotopenverhältnisse in Bestandteilen von neun Mondstaubproben	53
4.1 Das $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Verhältnis	53
4.2 Die Neon-Verhältnisse	62
4.3 Die Argon-Verhältnisse	65
5. Das $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis in Korngrössensuiten der Staubprobe 61501	69
5.1 Darstellungsweisen der Daten	69
5.1.1 Diskussion der Voraussetzungen	70

5.2 Agglutinate	72
5.3 61501 - Plagioklase	75
5.4 Vergleich zwischen Agglutinaten und Plagioklasen	75
5.5 Vergleich mit Daten aus der Literatur	79
5.6 Schlussfolgerung	80
6. Zusammenfassung	82
Literaturverzeichnis	84
Anhang	90

Abstract

A system is described which allows computer controlled analysis of helium, neon and argon in two mass spectrometers. The extraction oven, purification line, and calibration system are all inter-connected with the spectrometers, whereby He and Ne are measured in one, Ar in the other. Data reduction and error calculation take place immediately after data collection.

Noble gases in bulk samples and constituent phases, i.e. minerals, breccias, and agglutinates, grain size 150-200 μm , from nine lunar surface soils were analysed. The low $^4\text{He}/^3\text{He}$ -ratio in olivine-pyroxene samples shows their well preserved spallogenic ^3He . Neon ratios in highland plagioclases indicate the presence of a spallogenic component produced by the solar cosmic radiation. Inspection of the $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ systematics leads to some criticism on the current theories for the excess ^{40}Ar in lunar soils which is further substantiated by results on a plagioclase and an agglutinate grain-size suite: Neither the retrapping-mechanism nor the K-coating hypothesis can explain the ^{40}Ar excess in lunar soils.

Kurzfassung

Es wird über eine Messanlage berichtet, in der Helium, Neon und Argon in Mondstaubproben analysiert werden. Die Anlage besteht aus einem Extraktionssystem verbunden mit Eich- und Reinigungssystem sowie zwei Massenspektrometer zur Bestimmung der Edelgaskonzentrationen und Isotopenverhältnisse. Messung und Auswertung geschehen on-line mit Hilfe eines Computers.

Es werden Resultate von Bestandteilen, nämlich Mineralen, Brekzien und Agglutinaten, aus neun Oberflächenstaubproben des Mondes berichtet. Das niedrige $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Verhältnis in Olivin-Pyroxen bestätigt die Vorstellung vom gut gehaltenen spallogenen ^3He . Für die Neonverhältnisse in Hochland-Plagioklasen ergeben sich Anzeichen für eine von der solaren kosmischen Strahlung erzeugte Komponente. Die Diskussion der ^{40}Ar - ^{36}Ar -Systematik führt zu einer Kritik der Retrapping - Theorie nach Manka und Michel (1971) sowie der K-Bedampfungs-Hypothese nach Signer et al. (1977b). Die Frage des Ueberschuss - ^{40}Ar ist damit weiterhin offen.

1. Einleitung

Für die Mondforschung ist der "Zauber des Anfangs", die Faszination der überraschenden Entdeckungen, der Hauch von Sensation vorbei. Diskussionen um die Berechtigung des Riesenaufwandes für die Mondflüge sind verstummt. Jetzt liegen die Mondproben vor, und es gilt, die Situation neu zu überdenken. Eine Disziplin, die sich in unserer Zeit stark entwickelt und entfaltet hat, ist die Planetologie. Ihre Bedeutung, nicht nur für unser Wissen über das Sonnensystem im allgemeinen, sondern auch für unsere Kenntnis bestimmter Charakteristiken der Erde, wird sich in den nächsten Jahren eher vergrößern. Die fortlaufende Untersuchung von Mondproben, die Entwicklung von Modellvorstellungen für die Mondoberfläche und für das interplanetare Medium sowie Einsichten in den gesamthaften Aufbau des Mondes bilden dann einen wichtigen Beitrag zur Planetologie. Die Zukunft muss zeigen, ob hiermit Rechtfertigung und Motivation der Mondforschung genügend fundiert sind, damit sie vor einem kritischen sozialen Gewissen bestehen können.

Die Arbeiten am Zürcher Laboratorium für Isotopengeochemie und Massenspektrometrie befassen sich mit der massenspektrometrischen Messung und Deutung der leichten Edelgase in Mondproben, vornehmlich im Mondstaub. Als allgemeines Ziel wäre ein Modell, welches die Dynamik der Mondoberflächenschicht ("Regolith") erklärt, zu nennen. Ein solches Modell könnte das Verständnis für weitere Planetenoberflächen fördern und bezöge Teilaspekte und Voraussetzungen aus der Sonnenphysik.

In dieser Arbeit sollen die neue Messmethode samt Auswertetechniken beschrieben werden sowie einzelne spezielle Probleme der Dateninterpretation behandelt werden. Ausgangspunkt sind die Messungen an 9 verschiedenen Mondstaubproben, wobei ausser Gesamtproben auch separierte Fraktionen wie Plagioklas, Olivin-Pyroxen, Agglutinate und Brekzien, jeweils im Korngrößenbereich 150-200 μm , massenspektrometrisch untersucht wurden (Signer et al., 1977a). Aus einer Betrachtung der Isotopenverhältnisse soll auf die verschiedenen Gaskomponenten, wie z.B. solare Gase, spallogene Gase, zurückgeschlossen werden. Da die Proben beim Separieren und Sieben gewissen Lösungsmitteln ausgesetzt sind, wurde deren Einfluss auf die Edelgasgehalte der Proben untersucht.

2. Experimentelles

Es handelt sich um den massenspektrometrischen Nachweis von He, Ne und Ar in Mondstaubproben. Apparatur und Messmethodik sind eine Weiterentwicklung dessen, was von Nyquist et al. (1973) und Schultz (1973) beschrieben wurde. Das Neue betrifft:

- a) das Extraktionssystem
- b) Verbesserung am Apparateteil, der zur Gasreinigung dient, dem sog. "Reinigungssystem" der Apparatur
- c) Einbezug eines Prozessrechners: Steuerung des Messvorgangs und direkte Datenauswertung

Zunächst wird die gesamte Anlage schematisch dargestellt und die wichtigen Funktionen beschrieben. In einem weiteren Abschnitt wird der Messverlauf skizziert und schliesslich die Auswertung der Daten behandelt.

2.1 Die Messanlage

Abb. 1 zeigt ein Blockschema der Messanlage. Man unterscheidet zwischen Extraktionssystem, Reinigungsteil, Eichsystem und Massenspektrometer sowie dem Computer, mit dessen Hilfe verschiedene Operationen zur Steuerung, Datenaufnahme und Datenabspeicherung ausgeführt werden können.

2.1.1 Probenentgasung

Probenvorbereitung, insbesondere Siebung und Mineralseparation sind von Signer et al. (1977a) beschrieben worden. Bis zu 22 in Aluminium-Folie eingepackte Proben werden auf einem Probenteller mit entsprechenden Kerben im Extraktionssystem deponiert. Die Proben befinden sich während dem Evakuieren des Systems, der nachfolgenden Vorentgasung des Verdampfungstiegels und bis zur jeweiligen Messung auf Raumtemperatur. Durch mechanische Manipulation kann eine Probe in den Tiegel abgeworfen werden. Dieser wird durch Elektronenstoss geheizt, wobei sich die nötigen elektronischen Einrichtungen zur Erzeugung und Beschleunigung der Elektronen in einem separaten, äusseren Vakuum befinden (Etique, 1980).

Ist das System evakuiert, dann bleiben die Heizfäden, die der Erzeugung von Elektronen dienen, permanent angestellt. Die abgegebene Wärmestrahlung reicht aus, um den Tiegel auf einer Temperatur von etwa 750⁰ C zu halten. Die Proben werden aufgeschmolzen und teilweise verdampft, wobei der Ofen sich jeweils 15 Minuten auf etwa 1800⁰ C befindet. Die Temperatur wird über ein Thermoelement und zeitweilig über ein Pyrometer durch ein Glasfenster gemessen und die Heizleistung am Tiegel geregelt.

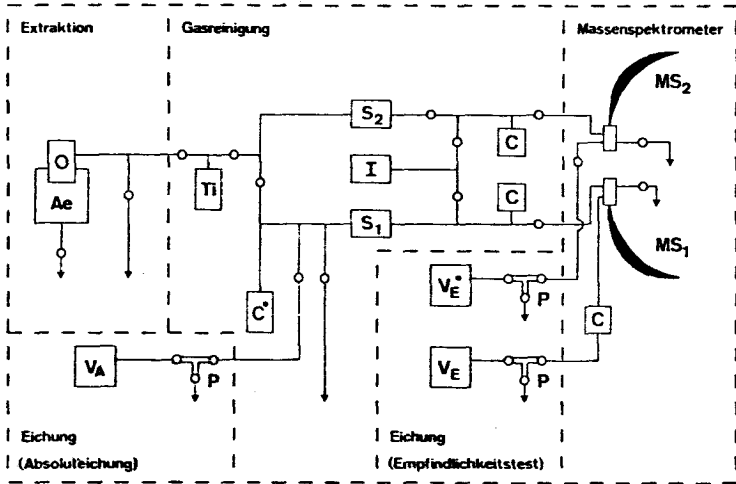


Abbildung 1: Vereinfachtes Schema der Messanlage. Die verwendeten Symbole bedeuten:

- O : Extraktionsofen
- Ae : Aeusseres Vakuum des Ofens
- Ti : Titangetter
- C : Kohlefallen, davon C* für die Ar-Separation
- S_i : Sorptionsgetter der Firma S.A.E.S.
- I : Ionengetterpumpe
- V_A : Vorratsvolumen für den Absolutstandard
- V_E : Vorratsvolumen der Eichgase für den Empfindlichkeitstest für He/Ne (V_E* für Ar)
- MS : Massenspektrometer für He/Ne (1) und Ar (2)
- o : Hochvakuum-Metallventile
- ↓ : zu Diffusionspumpen
- P : Gaspipetten

2.1.2 Reinigung und Trennung des Probengases

Der Extraktionsteil ist über Ultrahochvakuum-Ventile mit dem Reinigungsteil und den Massenspektrometern verbunden. Ein Teil der unedlen Komponenten des Probengases wird durch einen heissen (700°C) Titangetter (Ti), der immer mit dem Ofen verbunden bleibt, von den Edelgasen getrennt. "Sorb-AC"-Pumpen der Firma "S.A.E.S. Getters" beseitigt insbesondere Methan und Wasserstoff. Der Heizstrom (2.2 Amp) und damit die Temperatur der Getter ist so eingestellt, dass Methan optimal aus dem Gasgemisch entfernt wird. Durch Ausfrieren an Aktivkohle (C*) bei der Temperatur des siedenden Stickstoffes wird Argon aus dem Probengas separiert.

2.1.3 Massenspektrometrische Edelgasanalyse

Die Edelgase werden in zwei Ganzmetall-Massenspektrometern mit 60° -Magnetablenkung und 6-inch-Bahnradius im statischen Betrieb, d.h. bei geschlossenem Pumphahn, gemessen. Im ersten Spektrometer (MS 1) werden Helium und Neon gemessen, im zweiten (MS 2) Argon. Die Einstellung einer Massenzahl geschieht über Magnetfeldregler, die vom Computer gesteuert werden. Die Ionen werden in Elektronenstossquellen erzeugt und in Faradayauffängern oder Sekundär-Elektronenvervielfacher nachgewiesen. Ein Auffängersignal wird verstärkt und von einem Digitalvoltmeter (DVM) registriert. Das DVM wird über Computer gesteuert, seine Information im Computer gespeichert. Man unterscheidet Messung am "Peakzentrum" und zugehörige "Nullablesungen". Die beiden dem Laborjargon entstammenden Begriffe sollen im folgenden erläutert werden:

In Vorversuchen vor Beginn einer Messreihe wird das Massenspektrum im interessierenden Massenbereich durch quasi-kontinuierliche Aenderung der Feldstärke des Trennmagneten abgefahren und die Verstärkersignale auf Papierstreifen analog aufgezeichnet. Es ergeben sich Massenlinien, sog. Peaks. Ausser einer Kontrolle des Massenuntergrundes im jeweiligen Spektrometer wird dabei auch die Peakform beispielsweise für die Massen 4 und 20, bzw. Masse 40 geprüft. Durch Abänderung der Position des Magneten sowie der Ionenquellenparameter wird eine befriedigende, möglichst symmetrische Form des Peaks unter Berücksichtigung von Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit angestrebt. Nun kann für jedes interessierende Peakzentrum eine zugehörige Magnetfeldstärke bestimmt werden. Sodann werden noch ein oder auch zwei, den Wert für ein Peakzentrum einrahmende Werte der magnetischen Feldstärke für die Nullablesung festgelegt, wobei darauf geachtet wird, dass diese nicht auf eine Störmasse oder auf eine Peakflanke

treffen. Die so bestimmten Werte für die Einstellung einer bestimmten Massenlinie (eines Peakzentrums) und der Nullablesungen werden im Rahmen einer Konstantentabelle im Computer gespeichert und zum computergesteuerten Messen benötigt. Kontrolle bzw. Korrektur eines Feldwertes für ein Peakzentrum ist programmierbar und geschieht routinemässig (siehe 2.1.6 Computersteuerung).

2.1.4 Absoluteichung und Empfindlichkeitskontrolle

Die Eichung bzw. die Bestimmung der Probengasmengen für die verschiedenen Isotope erfolgt nach der Methode des sog. Peakhöhenvergleichs. Wir unterscheiden zwei Arten von Kalibrationsmessungen: Absoluteichung und Empfindlichkeitskontrolle.

Absoluteichung ("Slow Cal"): Der in unserem Labor hergestellte Gasstandard besteht aus einem Gemisch von ^3He , ^4He sowie Luftneon und Luftargon, wobei die relative Zusammensetzung dieser Gase bekannt ist und möglichst gut dem Probegas angepasst sein soll. Der Gasstandard befindet sich in einem Glaskolben. Für die Eichung wird in ein bekanntes Volumen ($\sim 2000 \text{ cm}^3$) der Messanlage, dem sog. Vorratsvolumen, über eine Gaspipette (0.3 cm^3) bei bekanntem Druck eine damit bestimmte Menge des Gasstandards eingefüllt. Der Druck in der Gaspipette, gewöhnlich um 50 Torr, wird mit einem Ablesefernrohr an einem einfachen Hg-Manometer gemessen. Vom Vorratsvolumen kann über eine weitere Gaspipette eine wegen der bekannten Volumenverhältnisse genau bekannte Gasmenge des Standardgemisches ins Analysensystem, einschliesslich des (heissen) Extraktionsofens, eingelassen, analog zu einer Probe behandelt (Gasreinigung, Argonseparation) und gemessen werden (Laborjargon: "Slow Calibration", Absoluteichung; siehe 2.2 Messverlauf). Geschieht das mehrfach, dann muss die sich im Vorratsvolumen befindliche Gasmenge jeweils durch einen bekannten Verdünnungsfaktor korrigiert werden.

Empfindlichkeitskontrolle ("Fast Cal"): Die Empfindlichkeit der Massenspektrometer wird kontrolliert durch Messung einer (bis auf Korrektur durch einen Verdünnungsfaktor) immer gleichen Gasmenge. Sie besteht aus ^3He , ^4He und Luftneon für das He/Ne-Spektrometer bzw. aus Luftargon für das Ar-Spektrometer und wird nur ins jeweilige Trennrohr über je ein Schluckvolumen samt zugehörigen Rohrleitungen und UHV-Hahnen eingegeben (Laborjargon: "Fast Calibration", siehe 2.2 Messverlauf). Auch diese Eichgase befinden sich in Vorratsvolumina der Apparatur, und jede Gasentnahme hat eine Korrektur der betreffenden Gasmenge durch einen Verdünnungsfaktor zur Folge.

In die Vorratsbehälter werden die Gase über ein Schluckvolumen und ein Verdünnungsvolumen eingefüllt, ähnlich wie für den Absolutstandard beschrieben, wobei von kommerziellen Glaskolben mit reinem ^4He , reinem ^3He , Luftneon und Luftargon ausgegangen wird.

2.1.5 Eichprobleme

Absoluteichung. Im Zusammenhang mit dem in unserem Labor üblichen Eichverfahren ergeben sich eine Reihe von Problemen. Sie hängen zum Teil damit zusammen, dass die relative Zusammensetzung des Gasstandards für die Absoluteichung fix ist und nicht der Zusammensetzung der Mondproben angepasst werden kann. Im Falle von Helium ist das Isotopenverhältnis 3/4 ungefähr 10, in den Proben dagegen um 2000 - 2500. Für Argon beträgt das Isotopenverhältnis 40/36 im Absolutstandard ungefähr 300 (Luft!), in den Proben dagegen misst man etwa 5. Eine komplette Systemeichung ("system calibration"), wobei z.B. die Aenderung der Messempfindlichkeit für eine Masse bei der Anwesenheit von wechselnden Gasmengen einer anderen Masse geprüft wird, wird erst mit der demnächst fertiggestellten neuen Eichapparatur möglich sein. Eine gewisse Unsicherheit bei der Eichung ist auch begründet durch das Alter des Gasstandards, der im Jahre 1968 hergestellt wurde.

Empfindlichkeitskontrolle. Die regelmässige Messung eines He/Ne bzw. Ar Eichgases, der sog. "Fast Calibration", bildet auch die Basis für die Bestimmung der Massenfraktionierung (siehe auch unter "Auswertung einer Messreihe"). Der entsprechende Standard wird regelmässig (etwa 3 mal pro Jahr) in die metallenen Vorratsgefässe eingefüllt; hierbei wird von kommerziellen Reingasen ^4He , ^3He und Luftneon bzw. Luftargon ausgegangen. Das Prozedere zur Herstellung der He-Ne-Mischung zusammen mit der Forderung, dass ^3He auf Faraday-Auffänger und Multiplier gut messbar sein soll, hat leider zur Folge, dass die Menge ^3He nur ungenügend genau bekannt ist. Diese Menge wird über eine Druckmessung bestimmt. Der erwünschte Einfülldruck für ^3He liegt bei etwa 2 Torr. Dies führt bei einer Ableseung an einem Hg-Manometer mit dem Kathetometer leicht zu einem Fehler von 5 - 10 %.

Alle diese Probleme werden durch eine demnächst fertiggestellte metallene Eichapparatur behoben. Hier sollen, unter Benutzung der Reinisotope ^3He , ^4He , ^{22}Ne und ^{36}Ar , beliebige Eichmischungen hergestellt werden können. Direkte Verbindung zum Spektrometer wird möglich sein, und die Aufbewahrung über lange Zeiten im Glaskolben wird entfallen.

2.1.6 Computersteuerung

Steuerung einer Messung und Auswertung der Messdaten geschieht mit Hilfe eines Computers im On-line-Betrieb. Die Konfiguration ist in Abb. 2 dargestellt.

Charakterisierung des Computers. Es handelt sich um einen Prozessrechner der Firma Hewlett-Packard (Typ HP 2100) mit 16-Bit-Worten und 32K-Memory. Peripherie-Einheiten: An den Computer sind ein Plattenspeicher, eine Magnetbandeinheit, eine Systemkonsole sowie zwei weitere Fernschreiber (TTY), ein Zeilendrucker, Papierstreifenleser (High-Speed Reader) und Papierstreifenstanzer (High-Speed Punch) sowie Messeinheiten angeschlossen.

Messeinheiten. Mit dieser Bezeichnung seien Digitalvoltmeter und Magnetfeldregler samt zugeordnete Bauelemente (Computer-Interface oder Multiplexer, Extended Time Unit, Channel Selector) erfasst.

Betriebssystem. Als Betriebssystem dient ein Echtzeitprogramm der Firma Hewlett-Packard (Real Time Executive, RTE-2). Programmiersprachen sind Assembler, Fortran II und Fortran IV mit "Microcoded Double Precision Arithmetic". Ein Datenbanksystem ("File Manager" der Firma Hewlett-Packard) gestattet effiziente Speicherung und bequemen Zugriff u.a. zu Quellprogrammen und Datensammlungen.

Für die Durchführung einer Messung unterscheidet man vier Funktionen:

1. Steuerung des Magnetfeldreglers
2. Programmierung und Ablesung des DVM
3. Datenabspeicherung
4. Datenauswertung

Zur Koordination und Kontrolle dieser Funktionen dient das Programm-Tandem IONIC und SLAVE, beide in Assembler geschrieben (H. Baur und U. Derksen). Der Benutzer von IONIC bedient sich der IONIC-Befehle und der IONIC-Programme, das sind Programme, geschrieben in der auf die spezielle Messmethode hin entwickelten Programmiersprache IONIC.

IONIC-Befehle: Sie werden über einen Fernschreiber (TTY) eingegeben. Mit ihrer Hilfe kann eine Messung, d.h. ein IONIC-Programm, gestartet (RN), unterbrochen (HT), weitergeführt (GO) und beendet sowie die Auswertung in die Wege geleitet werden (ES). Ebenso können durch IONIC-Befehle wichtige Zeiten abgelesen und abgespeichert werden; z.B. der Befehl GI,1 ("Gas in", Laborjargon für den Zeitpunkt des Gaseinlasses ins Spektrometer Nr. 1) bewirkt, dass die entsprechende Zeit in Minuten und Hundertstel Sekunden

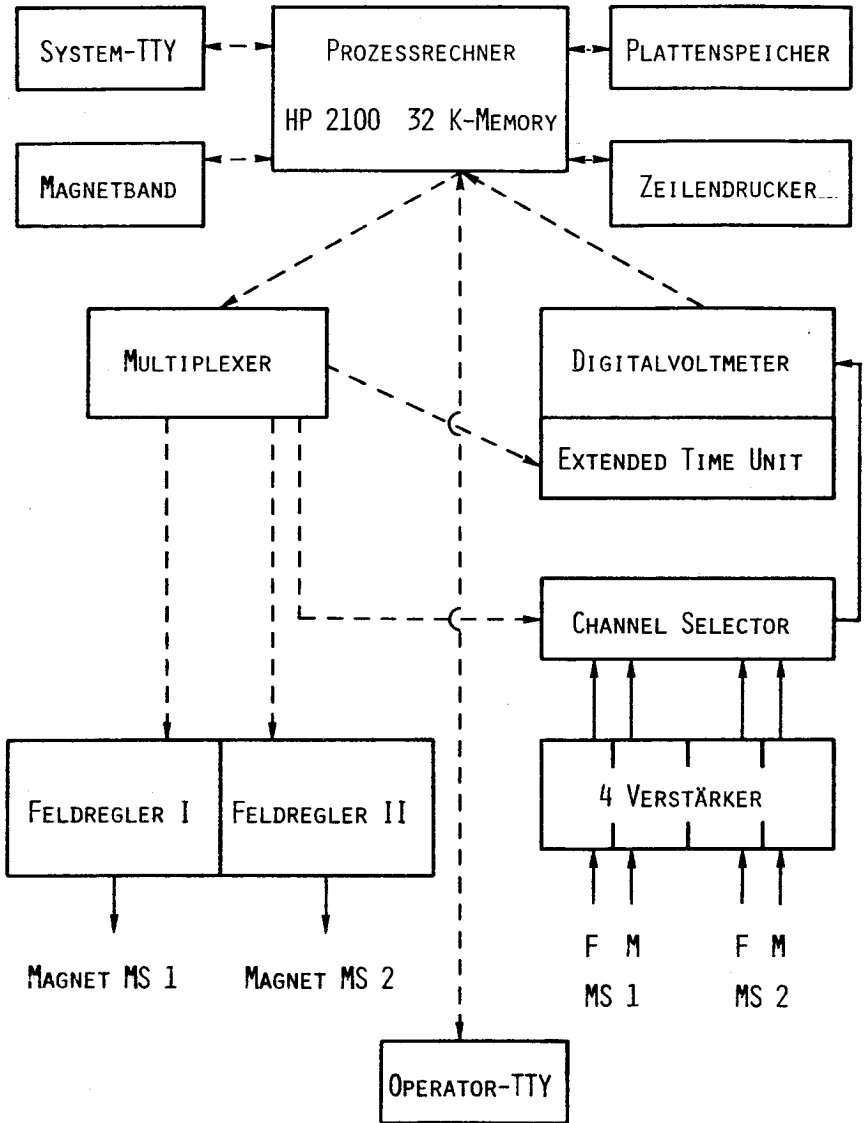


Abb. 2: Prozessrechner und Messapparatur. Die Pfeile zeigen die Richtung des Informationsflusses. Ausgezogene Linien: Analogsignale; unterbrochene Linien: Digitalsignale. Die "Extended Time Unit" erlaubt flexible Programmierung des Digitalvoltmeters bezüglich Messbereich und Integrationsdauer. F: Faraday-Auffänger; M: Multiplier; MS: Massenspektrometer.

in den vorgesehenen Speicherplatz eingetragen wird. Wegen der IONIC-Befehle hat das Programm IONIC interaktiven Charakter.

IONIC-Programme: Der Ablauf der Messung wird daneben durch ein Programm in der Programmiersprache IONIC bestimmt. Durch eine Sequenz von Anweisungen wird festgelegt, in welcher Reihenfolge und wie oft die Massen (Isotope) und zugehörige Nullpunkte auf welchem Auffänger gemessen werden. Ein solches IONIC-Programm liegt vor als ASCII-File Manager - File. Mit dem IONIC-Befehl "FP,name" - "name" ist der Name des IONIC-Programms - wird dieses Programm aufgerufen und dem Programm SLAVE übermittelt. Programm SLAVE decodiert und exekutiert das IONIC-Programm; d.h. SLAVE steuert Magnetfeldregler und Digitalvoltmeter und speichert Ablesungen plus zugehörigen Zeitpunkt der Ablesung. Dies alles geschieht unter Benutzung der in 2.1.3 erwähnten Konstantentabelle, welche u.a. die den Massen zugeordneten Magnetfeldwerte sowie die Begrenzungswerte für die akzeptablen Spannungsbereiche der einzelnen Auffänger enthält.

Es gibt 13 IONIC-Anweisungen; ihre Bedeutung leitet sich von englischen Ausdrücken her: CP (Center Peak), RD (Read), SI (Save Initials), PT (Print), DO und NX (DO-Loop und Next), GT (Go to), GS und RT (Go Subroutine und Return), SC (Scan), HT (Halt), ED (End). Jede Anweisung hat eine charakteristische Anzahl von Parametern. Am wichtigsten ist die "Read"-Anweisung: RD,P1,P2,P3 (mit P1,P2,P3 Parameter). Dies bedeutet: Wenn P3 = 0, dann wird eine Masse P1 auf einem Auffänger P2 abgelesen. Wenn P3 ungleich 0 ist, erfolgt die Ablesung eines Nullpunktes, wobei P3 die Lage des Nullpunktes relativ zum Peakzentrum in Einheiten der Magnetfeldstärke angibt. Eine umfassende Beschreibung liegt vor als Labordokumentation "IONIC".

Der Name eines IONIC-Programmes unterliegt bestimmten Konventionen, die sich am besten an Hand eines Beispiels erläutern lassen: Das Programm "FCHN01" wird benötigt, wenn eine Messung vom Typ "Fast Cal" (FC; siehe unter 2.2 Messverlauf) der Edelgase Helium und Neon (HN) auf der MS 1 - Maschine (01; siehe unter 2.1.4 Massenspektrometer) durchgeführt werden soll. Zu jedem Typ von Messung gehört ein eigenes IONIC-Programm.

"Typemaster": Am Ende jedes IONIC-Programmes ist noch eine Parametertabelle, der sog. "Typemaster", angefügt. Er enthält Angaben über Auswerte- und Abspeichermodus und besteht aus je einer Zeile für eine bestimmte Masse, die auf einem bestimmten Auffänger, Faraday oder Multiplier, gemessen werden soll. Jede Zeile enthält vier, durch Komma getrennte ganze

Zahlen: I,K,L,M. I repräsentiert die Massenzahl, K die Nummer eines Auffängers. L ist der "Auswerteindex", M der "Abspeicherindex". Die beiden Indices haben folgende Bedeutung: Die nullpunktskorrigierten Daten werden einer Regressionsanalyse unterzogen (siehe unter 2.3.1 Auswertung eines "Steps"), wobei man unterscheidet: Direktauswertung und Verhältnisauswertung. Bei letzterer werden zunächst Einzelverhältnisse, mit einer Referenzmasse im Zähler, gebildet. Diese Verhältnisse werden dann dem Regressionsverfahren unterworfen. L ist dann die Nummer der Typemasterzeile mit der Referenzmasse und dem gewünschten Auffänger. $L = 0$ heisst Direktauswertung und ist heute der Normalfall für alle Massen und alle Typen von Messungen (siehe auch unter 2.2 Messverlauf). M ist der Abspeicherindex. Gilt $M = L$, dann werden die Resultate der Regressionsanalyse wie berechnet abgespeichert. Im anderen Falle, $M \neq L$, erfolgt eine kleine Rechnung (Division), so dass für die entsprechende Masse auf einem bestimmten Auffänger entweder ein Signal in Volt (Peakhöhe), $M = 0$, oder ein Verhältnis abgespeichert wird. Im letzteren Fall bezeichnet M wieder die Zeile des Typemasters, die der gewünschten "Zählermasse samt Auffänger" zugeordnet ist. L und M dürfen sich nur auf vorangehende Typemasterzeilen beziehen. Das Motiv für die Trennung von Auswerte- und Abspeichermodus erklärt sich aus dem Konzept für die Auswertung eines Runs (siehe 2.3.2 Auswertung eines "Run").

2.2 Messverlauf

Die Messung der Proben erfolgt in Messreihen (Laborjargon: "Runs"). Dies geschieht zur optimalen Kontrolle des Blindwertes und der Eichfaktoren des Systems, d.h. zum Vorteil für die Datenqualität. Für den Namen eines Run gilt folgende Konvention: Er besteht aus 6 ASCII-Zeichen, nämlich 3 Buchstaben und 3 Ziffern. Innerhalb einer Messreihe unterscheiden wir verschiedene Typen von Messungen (Laborjargon: "Steps"):

- Messung einer Probe (Laborjargon: "Sample", Abk. "SA").
- Messung des Blindwertes der gesamten Anlage (Laborjargon: "Hot Blank", oder nur "Blank", Abk. "HB").
- Eichmessungen. Hier unterscheiden wir Empfindlichkeitskontrolle (Laborjargon: "Fast Calibration", "Fast Cal", Abk. "FC") und Absoluteichung (Laborjargon: "Slow Calibration", "Slow Cal", Abk. "SC").
- Restgasanalyse (Laborjargon: "Residual", Abk. "RS"). Hierbei sind am statisch betriebenen Spektrometer die gleichen Teile (Zuleitungen, Getter) angeschlossen wie bei einer Fast Cal. Das Residual dient also

der Korrektur der Fast Cal (s.w.u.).

Die einzelnen aufgeführten Steps werden in folgender Reihenfolge ausgeführt: He/Ne FC, RS, HB: in Spektrometer 1; Ar HB, RS, FC: in Spektrometer 2. In diesem Zyklus kann HB (Hot Blank) ersetzt werden durch SA (Sample) oder SC (Slow Cal). Also: Zu jedem SA, SC oder HB gehört ein FC + RS. Ein Zyklus dauert zwischen 2.5 und 3 Stunden. Er ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt. Im allgemeinen wurden täglich ein Hot Blank und zwei bis drei Proben gemessen, dazu etwa zwei Slow Cal pro Woche.

Um den Messverlauf nach Möglichkeit zu standardisieren und um dem Operateur die Arbeit zu erleichtern, wurde das Programm TIMER (H. Baur) geschrieben. Es meldet in einer vorgegebenen Zeitabfolge via TTY-Output alle Operationen und Manipulationen, die vom Operateur auszuführen sind. Die TIMER-Meldungen sind gespeichert auf einem ASCII-File Manager -File; sie betreffen jeweils einen der oben definierten Zyklen und unterscheiden sich also, je nach dem, ob ein Hot Blank, eine Probe oder eine Slow Cal gemessen wird.

Innerhalb eines Steps gilt folgende zeitliche Sequenz:

1. Pumphahn zum Spektrometer schliessen. Laborjargon: Close Main Valve. Zugehöriger IONIC-Befehl: MC,I (I ist die Nummer des Spektrometers). Nach 30 Sekunden Equilibrierungszeit:
2. Eich-, Blank- oder Probengas ins Spektrometer einlassen. Laborjargon: Gas in. Zugehöriger IONIC-Befehl: GI,I. Drei Minuten Equilibrierungszeit, während der zur Kontrolle Peaks, besonders auch Störmassen (2, 16, 44, 40), abgelesen werden.
3. Spektrometer vom Extraktions- und Reinigungssystem bzw. vom Eichsystem durch Schliessen des betreffenden Hahns separieren. Laborjargon: Tube separated. IONIC-Befehl: TS,I.
4. Beginn der Ablesungen. Jede Masse wird wenn möglich auf beiden Aufhängern (Faraday und Multiplier) und zwar jeweils acht mal gemessen.
5. Auspumpen des Spektrometers. Laborjargon: Open Main Valve. IONIC-Befehl: MO,I.
6. File Manager -Datenfile erzeugen und Stepauswertung in die Wege leiten. Laborjargon: End of Step. IONIC-Befehl: ES. Aufgrund dieses Befehls erzeugt IONIC einen Datenfile, auf dem in einem festen Format Rohdaten und Stepinformationen, insbesondere auch der Typemaster, abgespeichert werden sowie Speicherplätze für die Regressionsresultate

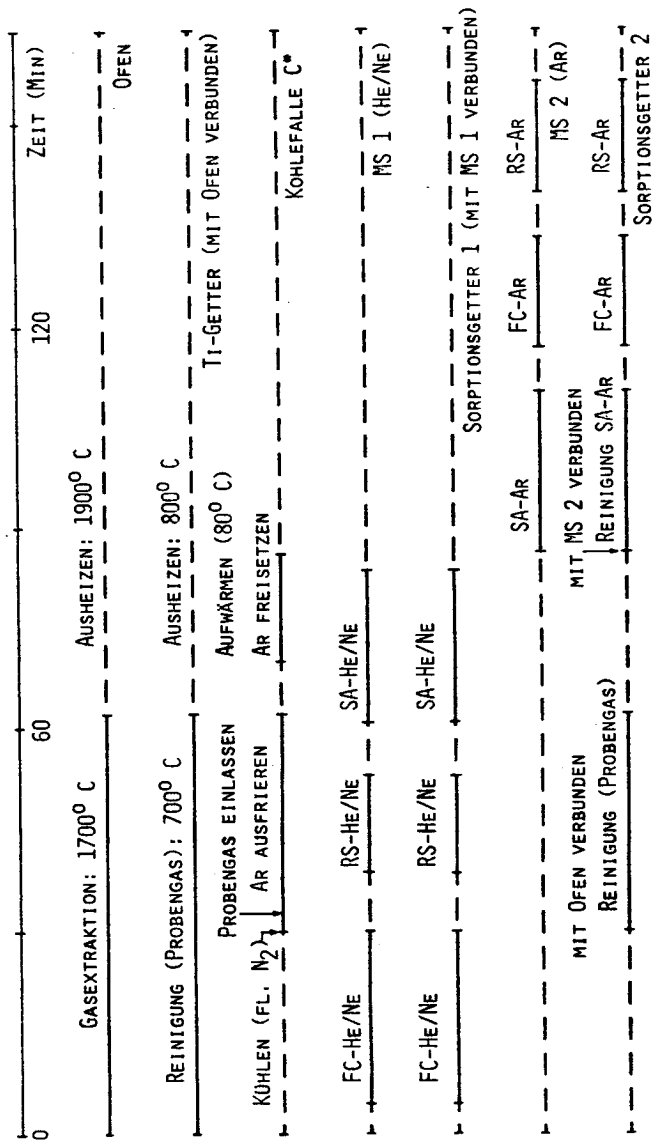


Abb. 3: Schema des Messablaufs. Dargestellt ist die Messung einer Probe als eine Sequenz von sechs Steps: FC (Fast Cal), RS (Residual), SA (Sample) für He/Ne, dann SA, FC, RS für Ar. Statt einer Probenmessung könnte auch eine Slow Cal (SC) oder ein Hot Blank (HB) stehen. Gestrichelte Linie: Teil wird gepumpt.

reserviert sind. Die erwähnte Information befand sich vorher auf den IONIC zugeordneten "System Tracks", die damit für den nächsten Step wieder frei werden. (Dieser beginnt nach einer Pumpzeit für das betreffende Spektrometer von mindestens 5 Minuten.) Weiterhin ruft IONIC das Programm REGIA auf und übermittelt den Namen des Datenfiles. Dieser Name hat ein festes Format und wird wie folgt konstruiert: 1 Buchstabe und 2 Ziffern kennzeichnen den "Run". 3 Ziffern bilden die Stepnummer. Hier gilt noch die Konvention, dass die Nummern 001 - 499 He/Ne-Datenfiles, dagegen 500 - 999 Ar-Datenfiles zugeordnet sind. L11100 bedeutet: Es handelt sich um Step 100 (He/Ne) des Runs LUN011.

Das Programm REGIA ermittelt die Regressionsparameter (siehe 2.3.1 Auswertung eines "Steps") und trägt sie in die vorgesehenen Positionen des Datenfiles ein. Ausserdem ruft es das Programm REGOU, welches den Ausdruck einer Resultatliste auf dem Fernschreiber oder Zeilendrucker veranlasst. Die Programme REGIA und REGOU können auch direkt (via TTY) aufgerufen werden.

2.3 Auswertung

2.3.1 Auswertung eines "Steps"

Das im statisch betriebenen Spektrometer befindliche, zu messende Gas ändert sich mit der Zeit in seiner Zusammensetzung. Schuld daran sind der Pumpeffekt der Ionenquelle sowie diverse Oberflächeneffekte. Es ist deshalb eine Regressionsanalyse auf den Zeitpunkt des Gaseinlasses nötig.

Die zu wählende Kurvenform ist nicht offenkundig, jedoch hat es sich gezeigt, dass die Gerade eine genügend gute Anpassung an die, im allgemeinen, acht Datenpunkte darstellt. Jeder einzelne Datenpunkt (korrigierte Ablesung) ergibt sich aus der Differenz einer Messung am Peakzentrum und einer oder zwei Nullpunktsablesungen (siehe unter 2.1.3).

Unter der Voraussetzung, dass die zu jedem Datenpunkt Y_i gehörige Zeit x_i fehlerfrei ist, lassen sich mit Hilfe des "Prinzips der kleinsten Quadrate" die Parameter der gesuchten Gerade:

$$y = A \cdot x + B \quad (2-1)$$

leicht herleiten (Squires, 1971):

$$A = (\sum(x_i - \bar{x}) y_i) / \sum(x_i - \bar{x})^2 \quad (2-2)$$

$$B = \bar{y} - A\bar{x} \quad (2-3)$$

Die Summierung erfolgt über alle n Datenpunkte. \bar{x} und \bar{y} sind die arithmetischen Mittelwerte. Die zugehörigen Fehler sind:

$$(\Delta A)^2 = \sum d_i^2 / D \cdot (n-2) \quad (2-4)$$

$$(\Delta B)^2 = (1/n - \bar{x}^2/D) \sum d_i^2 / (n-2) \quad (2-5)$$

mit $D = \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad (2-6)$

und $d_i = y_i - A x_i - B \quad (2-7)$

Die Grösse B ist die gesuchte, auf den Zeitpunkt 0 (Gaseinlass) extrapolierte Peakhöhe.

Soll die Regressionsanalyse in Bezug auf eine Referenzmasse durchgeführt werden, so wird zu jeder Einzelablesung durch lineare Interpolation die Ablesung der Referenzmasse bestimmt und das Verhältnis gebildet. (Referenzmasse steht im Zähler!). Die lineare Interpolation hat zur Voraussetzung, dass die Ablesungen der einen Masse die Ablesung der anderen Masse zeitlich gesehen einrahmt. Die weitere Auswertung erfolgt wie oben beschrieben. Zur praktischen Durchführung bedient man sich der Programme REGIA (Rechenteil) und REGOU (Resultatausdruck).

2.3.2 Auswertung einer Messreihe

Zunächst sei eine Messreihe, ein Run, charakterisiert: Während einer Messreihe dürfen keine Ionenquellen- und Auffänger-Parameter (Multiplierspannungen) geändert werden. Ausserdem darf keinerlei Eichgas, das sich in den Vorratsbehältern des Systems befindet, ersetzt werden. Auch sollte kein zeitlicher Unterbruch (vom Wochenende abgesehen) stattfinden, um eine kontinuierliche Kontrolle der Messanlage innerhalb einer Messreihe zu ermöglichen. Eine abgeschlossene Messreihe liegt vor als beispielsweise je etwa 100 Datenfiles auf dem Plattenspeicher mit Rohdaten, Regressionsdaten und sonstigen Informationen, den jeweiligen Step (Datum, Typ der Messung, u.a.) betreffend, für Helium/Neon und Argon.

Die Auswertung einer abgeschlossenen Messreihe, eines "Run", soll folgende Aufgaben erfüllen:

- Bestimmung der Massenfraktionierung
- Bestimmung der Empfindlichkeit (oder einer ihr äquivalenten Grösse)
- Bestimmung der Gasmenge, der Gaskonzentrationen und diverser Isotopenverhältnisse für jede einzelne Probe unter Berücksichtigung der Blankkorrektur
- Erstellung eines "Resultatenfiles", im Laborjargon "Sample File" genannt.

Die in dieser Arbeit behandelten Resultate beruhen im wesentlichen auf Messungen in neun Messreihen, LUN002 bis LUN010.

Das im Zürcher Labor für Massenspektrometrie und Isotopengeochemie gehandhabte Verfahren beruht auf einem Konzept, das sich die Durchführung von zweierlei Eichmessungen, nämlich Absoluteichung ("Slow Cal") und Empfindlichkeitskontrolle ("Fast Cal"), zu Nutze macht.

Zunächst wird die Massenfraktionierung aus allen "Fast Cal"-Messungen, die mit Hilfe der jeweils zugehörigen "Residual"-Messung korrigiert wurde, bestimmt. Die Massenfraktionierung wird hierbei verstanden als: Standardverhältnis geteilt durch gemessenes Verhältnis eines Isotopenpaares. Wie üblich steht dabei das Bezugsisotop im Nenner, z.B. gilt für Messungen der Neonisotope auf dem Faraday-Auffänger: Die Massenfraktionierung $F(22,20) = (22/20)_{\text{Standard}} / (22/20)_{\text{gemessen}}$. (Die Massenzahlen stehen für die entsprechenden Gasmengen.) Das Standardverhältnis ist gegeben durch die Standardmengen der einzelnen Isotope im Eichgas (Absolutstandard; Laborjargon: "Slow Cal-Gas"). Für die Neon- und Argonisotope in Luft liegen hierbei die von Eberhardt et al. (1965), bzw. von Nier (1950) bestimmten Häufigkeiten zugrunde. Das gemessene Verhältnis ist gegeben in Volt/Volt.

Wegen der geringen Häufigkeit von ^{21}Ne in Luftneon lässt sich das Verhältnis $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ auf dem Faraday-Auffänger nur ungenau messen. Fehler um 50 % herum treten dabei auf. Deshalb wird die Massenfraktionierung in diesem Fall aus derjenigen des $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisses bestimmt, indem man annimmt, dass sie eine Funktion der Massendifferenz allein ist:

$$F(m_1, m_2) = f(\Delta m)$$

$$F(^{21}\text{Ne}, ^{22}\text{Ne}) = \frac{1}{2}((F(^{22}\text{Ne}, ^{20}\text{Ne}))^{-1} + 1) \quad (2-8)$$

Für das Verhältnis $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$, gemessen auf dem Multiplier, wird analog vom gemessenen Verhältnis $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ausgegangen, da die Masse ^{40}Ar selbstverständlich auf dem Multiplier nicht gemessen werden kann.

Ebenfalls aus allen "Fast Cal"-Messungen wird ein gemittelter Umrechnungsfaktor "Multiplier - Faraday" bestimmt, um Ionenströme, die auf dem Multiplier gemessen wurden, mit solchen, die auf dem Faraday-Auffänger gemessen wurden, vergleichen zu können. Dieser Umrechnungsfaktor wird als elementabhängig angenommen. Für ^4He , das in der "Fast Cal" nur auf dem Faraday-Auffänger gemessen wird, wählt man dementsprechend den für ^3He bestimmten Wert des Umrechnungsfaktors. Auch für die Neon- und Argoniso-

tope wird jeweils nur ein Wert bei der Weiterrechnung benutzt. Er ist besonders wichtig im Hinblick auf Blankmessungen, die gewöhnlich mit dem Multiplier gemacht werden, während Probenmengen meistens und für fast alle Massen mit dem Faraday-Auffänger erfolgen.

Für die weiteren Ausführungen ist die Unterscheidung zwischen "Referenzisotop" und "Nicht-Referenzisotop" wesentlich. "Isotop" ist in diesem Falle gemeint als Massenzahl und zugehöriger Auffänger, auf dem die Masse gemessen wurde.

Werden die korrigierten Einzelablesungen einer Regression unterworfen und das Resultat auch direkt auf dem Datenfile abgespeichert, so liegt ein Referenzisotop vor. Wird dagegen das Resultat als Verhältnis auf dem Datenfile abgespeichert, dann liegt ein Nicht-Referenzisotop (Nenner), das auf ein Referenzisotop (Zähler) bezogen ist, vor. Werden aus den Einzelablesungen zweier Isotope Verhältnisse gebildet, diese der Regressionsanalyse unterworfen und das Resultat abgespeichert, so ist das beteiligte Nennerisotop ebenfalls Nicht-Referenzisotop. Es wurde nun als Konvention und zur Vereinfachung festgelegt, dass in einem Run alle Steps in Bezug auf die Abspeicherung der Regressionsresultate einem einheitlichen Muster bezüglich "Referenzisotop" und "Nicht-Referenzisotop" folgen. In Abschnitt 2.1.6 wurde der Typemaster mit "Auswerte-Index" L und "Abspeicherindex" M besprochen. Es ist somit klar, dass, für einen Run und für ein bestimmtes Isotop, M für alle Steps gleich sein muss, während die freie Verfügbarkeit von L die nötige Flexibilität bei der Regressionsauswertung gibt.

Für Referenzisotope gilt: Man bestimmt zunächst aus jeder Absoluteichung ("Slow Cal"-Messung) und einer zugehörigen "Blank"-Messung eine Empfindlichkeit in Volt/ccSTP. Aus der Peakhöhe (in Volt) der zur "Slow Cal"-Messung gehörigen "Fast Cal"-Messung gewinnt man durch Division mit der Empfindlichkeit eine fiktive Gasmenge (cm^3 STP), die im Laborjargon "Fast Cal Gas Amount" genannt wird. Sie ist fiktiv insofern, als sich das Fast Cal Gas ja nicht, wie beispielsweise das Probengas, im ganzen System einschliesslich des Ofenvolumens ausbreitet, sondern im wesentlichen auf das Trennrohr beschränkt ist. Jetzt erfolgt Mittelung über alle "Slow Cal"-Messungen und man erhält die sog. "Mean Fast Cal Gas Amount" in cm^3 STP. Diese Grösse wird nun zur Bestimmung der Gasgehalte in den Proben benutzt, indem mit der Peakhöhe (in Volt) der Probe multipliziert und durch die Peakhöhe der zugehörigen "Fast Cal"-Messung dividiert wird. Analog wird

mit der Peakhöhe der "Blank"-Messung verfahren und das Resultat (cm^3STP) vom Gasgehalt der Probenmessung abgezogen.

Referenzisotope sind im allgemeinen: ^3He , ^4He , ^{20}Ne , ^{40}Ar auf dem Faraday-Auffänger; ^3He , ^{22}Ne , ^{36}Ar auf dem Multiplier.

Für Nicht-Referenzisotope gilt: Die Gasmenge für das zugehörige Referenzisotop ist bereits berechnet. Multiplikation mit der entsprechenden Massenfraktionierung und Division durch das Regressionsresultat für das Nicht-Referenzisotop, das als Verhältnis vorliegt (Volt/Volt), ergibt die Gasmenge für das Nicht-Referenzisotop. Die analog bestimmte Gasmenge der zugehörigen Blankmessung wird hiervon noch abgezogen. Ausgedruckt werden die Gasmengen in cm^3STP , ausserdem die Konzentrationen in $\text{cm}^3\text{STP/g}$ und jedes gewünschte Verhältnis. Wird ein Isotop auf dem Faraday-Auffänger und dem Multiplier gemessen, werden die Resultate getrennt berechnet und ausgedruckt.

Die berechneten Gasmengen (und nicht die Gaskonzentrationen!) werden samt Probenidentifikation, Probengewicht, Verpackungsgewicht und Probencharakteristik auf dem Resultatenfile ("Sample File") abgespeichert, so dass weiterführende Auswertungen, graphische Darstellungen und diverse Listen programmiert werden können. Doppelmessungen eines Isotops, d.h. Messung auf beiden Auffängern, werden zusammengefasst, indem ein gewichteter Mittelwert gebildet wird. Als Gewichtsfunktion dient das Quadrat des reziproken statistischen Fehlers der Gasmengenberechnung (s.w.u.). Programmierung: Die praktische Durchführung der Auswertung eines "Run" erfolgt mit Hilfe der Programm-Serie TOTAL, geschrieben in Fortran (H. Baur). Sie umfasst ausser dem Programm TOTAL selbst noch die Programme TOTAL bis TOTA4. Diese Aufspaltung in 5 Einzelprogramme wurde notwendig wegen der Platzbeschränkung im "Core Memory" des Computers.

Es sei ausdrücklich erwähnt, dass die Werte auf dem Resultatenfile nicht um den Gasanteil in der Aluminium-Verpackung korrigiert wird. Leere Al-Verpackungen werden in einer Messreihe regelmässig gemessen und daraus ein sog. "Verpackungsblank" mit einer Fehlerangabe gewonnen (siehe nächster Abschnitt, 2.3.3 Weiterführende Auswertungen).

Tabelle 1 enthält für die Messreihen LUN009 und LUN010 die "Mean Fast Cal Amounts" M aller Referenzisotope samt zweier Fehlerangaben, ΔM , der Fehler der internen Konsistenz, und s_m , der Fehler der externen Konsistenz (siehe 2.4.2 Durchführung der Fehlerrechnung). Zusätzlich aufge-

führt ist noch die Empfindlichkeit E. Sie ist definiert als Grösse des (verstärkten) Ionenstroms pro cm^3 STP des betreffenden Isotops bei einem bestimmten Ableitwiderstand. Tabelle 2 gibt die Massenfraktionierung, wie sie in diesem Kapitel definiert wurde, für einige wichtige Isotopenverhältnisse, ebenfalls bestimmt in den Messreihen LUN009 und LUN010.

Tabelle 1: "Mean Fast Cal Amount" (M) und Empfindlichkeit (E)

	^4He	^{20}Ne	^3He	^{22}Ne	^{40}Ar	^{36}Ar
<u>LUN009, 6 Slow Cal - Messungen</u>						
M($10^{-8}\text{cm}^3\text{STP}$)	905.8	10.42	24.40	1.047	78.76	.2700
ΔM	.2	.01	.01	.001	.06	.0002
s_m	1.7	.03	.05	.003	.12	.0002
E($10^{-4}\text{A/cm}^3\text{STP}$)	.025	.048	92.	190.	.90	190.
<u>LUN010, 5 Slow Cal - Messungen</u>						
M($10^{-8}\text{cm}^3\text{STP}$)	902.0	10.35	24.35	1.044	75.59	.2630
ΔM	.15	.01	.02	.001	.01	.0003
s_m	1.6	.03	.04	.003	.14	.0007
E($10^{-4}\text{A/cm}^3\text{STP}$)	.042	.078	110.	130.	1.2	220.

^4He -, ^{20}Ne - und ^{40}Ar -Empfindlichkeiten gelten für Faraday-Auffänger, Ableitwiderstand 10^{11} Ohm, ^3He -, ^{22}Ne - und ^{36}Ar -Empfindlichkeiten für Multiplifier, Ableitwiderstand 10^{10} Ohm. ΔM und s_m (Fehlergrössen): siehe unter 2.4.2 Durchführung der Fehlerrechnung.

Tabelle 2: Massenfraktionierung

	für $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$ Faraday-MS 1	für $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ Multiplifier-MS 1	für $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ Faraday-MS 2	für $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ Multiplifier-MS 2
LUN009	1.0074	.963	1.025	1.0067
	\pm .0011	\pm .002	\pm .004	\pm .0025
LUN010	1.0072	.937	1.027	1.0064
	\pm .0010	\pm .003	\pm .009	\pm .0026

"Standardverhältnis" geteilt durch "gemessenes Verhältnis" für Luftneon und Luftargon.

2.3.3 Weiterführende Auswertungen

Auf dem "Sample File" sind Probeninformation und die mit Hilfe des Programms "TOTAL" berechneten Messresultate abgespeichert. Diese Messresultate sind: Gasmengen in den Proben und zugehörige statistische Fehler. Es existieren nun eine Reihe von Rechenprogrammen, die diese Resultate weiter verarbeiten. Als Prototyp kann das Programm "SPAL" gelten. Es berechnet für jedes Isotop den Gasanteil der Al-Verpackung und korrigiert entsprechend, bestimmt Gaskonzentrationen sowie Element- und Isotopenverhältnisse. Die Gasmengen in der Al-Verpackung der Proben sind in Tabelle 3 aufgeführt. Es handelt sich, wegen der grossen Schwankungen der Resultate, um Schätzwerte, die auf je 5 Messungen von "leerem" Verpackungsmaterial beruhen. Zur Berechnung der Gasmengen ist das Nominalgewicht der Verpackung, etwa 30 mg für die Al-Folie, die gewöhnlich benutzt wird, und 200 mg für die Al-Röhrchen, die für die Proben des "Lösungsmitteltests" (siehe 2.5) gebraucht wurden, zu Grunde gelegt worden. Für die jeweilige Korrektur einer Probe um die Gasmengen im Verpackungsmaterial wird selbstverständlich dessen bekanntes Gewicht zu Grunde gelegt. Zu Vergleichszwecken sind in Tabelle 3 noch typische Blankwerte, wie sie in den Messreihen LUN009 und LUN010 gemessen wurden, hinzugefügt.

Tabelle 3: Gasmengen im Verpackungsmaterial und im Blank in $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ STP}$

	^3He	^4He	^{20}Ne	^{21}Ne	^{22}Ne	^{36}Ar	^{38}Ar	^{40}Ar
Al-Folie (30 mg)	9.	81	2.1	.005	.14	.63	.12	60
Al-Röhrchen (200 mg)	.1	210	8.	.008	.46	4.4	.87	1220
Hot Blank	.05	.4	.3	< .01	.5	.3	< .01	44

Die Blankwerte sind von der Vorgeschichte der Apparatur abhängig (vgl. Abbildungen 4 und 5).

Schliesslich werden noch die Anteile solaren und spallogenen (daher der Name SPAL) Gases berechnet. Zugrundegelegt werden konstante Isotopenverhältnisse der zwei Komponenten (so = solar, sp = spallogen):

$$\begin{aligned}
 ({}^4\text{He}/{}^3\text{He})_{\text{sp}} &= 5 \pm 2 & ({}^4\text{He}/{}^3\text{He})_{\text{so}} &= 2600 \pm 300 \\
 ({}^{22}\text{Ne}/{}^{21}\text{Ne})_{\text{sp}} &= 1.1 \pm 0.1 & ({}^{22}\text{Ne}/{}^{21}\text{Ne})_{\text{so}} &= 32 \pm 1 \\
 ({}^{36}\text{Ar}/{}^{38}\text{Ar})_{\text{sp}} &= 0.63 \pm 0.02 & ({}^{36}\text{Ar}/{}^{38}\text{Ar})_{\text{so}} &= 5.35 \pm 0.05
 \end{aligned}$$

(siehe Signer et al., 1977a; dort auch Diskussion der Problematik dieser Berechnungen).

Aus dem Ansatz

$$({}^{22}\text{Ne}/{}^{21}\text{Ne})_{\text{g}} = \left[({}^{22}\text{Ne})_{\text{so}} + ({}^{22}\text{Ne})_{\text{sp}} \right] / \left[({}^{21}\text{Ne})_{\text{so}} + ({}^{21}\text{Ne})_{\text{sp}} \right] \quad (2-9)$$

(g = gemessen) gewinnt man durch einige Umformung und unter Benutzung der angegebenen Verhältnisse:

$$\begin{aligned}
 ({}^{21}\text{Ne})_{\text{sp}} &= ({}^{22}\text{Ne})_{\text{g}} \left[({}^{22}\text{Ne}/{}^{21}\text{Ne})_{\text{so}} / ({}^{22}\text{Ne}/{}^{21}\text{Ne})_{\text{sp}} - 1 \right] \\
 / \left[({}^{22}\text{Ne}/{}^{21}\text{Ne})_{\text{so}} - ({}^{22}\text{Ne}/{}^{21}\text{Ne})_{\text{sp}} \right] & \quad \text{und} \quad (2-10)
 \end{aligned}$$

$$({}^{21}\text{Ne})_{\text{so}} = ({}^{21}\text{Ne})_{\text{g}} - ({}^{21}\text{Ne})_{\text{sp}} \quad (2-11)$$

$$({}^{22}\text{Ne})_{\text{sp}} = ({}^{22}\text{Ne}/{}^{21}\text{Ne})_{\text{sp}} \cdot ({}^{21}\text{Ne})_{\text{sp}} \quad (2-12)$$

$$({}^{22}\text{Ne})_{\text{so}} = ({}^{22}\text{Ne})_{\text{g}} - ({}^{22}\text{Ne})_{\text{sp}} \quad (2-13)$$

Für Helium und Argon verläuft die Rechnung ganz analog. Der radiogene Anteil von ${}^4\text{He}$ wird nicht berücksichtigt. ${}^{40}\text{Ar}$ wird in die Berechnung nicht einbezogen. Zur Zeit gilt die Regel, dass auf einem "Sample File" die Resultate und Charakteristika von höchstens 99 Proben abgespeichert sind. Die Proben sind durchnummeriert und das Programm "SPAL" kann entweder einzelne Proben gemäss ihrer Laufnummer, Probensequenzen oder auch alle Proben bearbeiten. Die Resultate werden aus Formatgründen immer auf dem Zeilendrucker ausgegeben, wobei der Uebersicht halber pro Probe ein Blatt vorgesehen ist.

2.3.4 Lineare Regression zur Bestimmung von best-angepassten Geraden in Korrelationsdiagrammen

Bei der Interpretation von Edelgasdaten in lunaren (und meteoritischen) Proben kommen häufig Korrelationsdiagramme zur Anwendung. Liegt ein linearer Trend vor, so wird man eine Regressionsgerade bestimmen. Hierzu bedient man sich üblicherweise des Verfahrens nach D. York (1966). Man geht

dabei aus von n Wertepaaren X_i, Y_i mit den zugehörigen Varianzen u_i und v_i . Die zu den X_i, Y_i gehörigen angepassten Wertepaare seien x_i, y_i . Sie erfüllen die gesuchte lineare Beziehung

$$y = bx + a \tag{2-14}$$

exakt. Man definiert nun eine Summe S unter Berücksichtigung der u_i und v_i als Gewichtung der X_i, Y_i :

$$S = \sum (x_i - X_i)^2 / u_i + \sum (y_i - Y_i)^2 / v_i \tag{2-15}$$

(Die Summation wird über alle $i = 1, \dots, n$ ausgeführt.) Die Parameter a und b ergeben sich dann durch ein Näherungsverfahren aus der Bedingung $S = \text{Minimum}$. Ein Nachteil des Yorkschen Näherungsverfahrens ist, dass es nicht immer konvergiert. Das hat damit zu tun, dass bei diesem Verfahren x und y mathematisch nicht "gleichberechtigt" behandelt werden. Es wurde deshalb für die Näherung das Verfahren nach J.H. Williamson (1968) benutzt. Die Bedingung $S = \text{Minimum}$ ist gleichbedeutend mit:

$$\partial S / \partial x_i = 0 \tag{2-16}$$

$$\partial S / \partial a = 0 \tag{2-17}$$

$$\partial S / \partial b = 0 \tag{2-18}$$

Die Differentiationen sind auf die Funktion $S = f(x_i, a, b)$ anzuwenden, nachdem die Grössen y_i durch den Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung 2-14 ersetzt wurden. Aus 2-16 folgt:

$$x_i = v_i X_i W_i + b u_i (Y_i - a) W_i \tag{2-19}$$

mit

$$W_i = (v_i + b^2 u_i)^{-1} \tag{2-20}$$

Die Summe S schreibt sich nun:

$$S = \sum W_i (a + b X_i - Y_i)^2 \tag{2-21}$$

Differentiation nach a und Nullsetzen nach Gleichung 2-17 ergibt:

$$\bar{Y} = b \bar{X} + a \tag{2-22}$$

wobei \bar{X}, \bar{Y} als die Koordinaten des gewichteten Schwerpunkts der Punkte (X_i, Y_i) verstanden werden können gemäss der Definitionen

$$\bar{X} = \sum W_i X_i / \sum W_i \tag{2-23}$$

$$\bar{Y} = \sum W_i Y_i / \sum W_i \tag{2-24}$$

Sei nun $X_i' = X_i - \bar{X}_i$ und $Y_i' = Y_i - \bar{Y}_i$, dann wird die Summe S zu:

$$S = \sum W_i (b X_i' - Y_i')^2 \tag{2-25}$$

Differentiation nach b und Nullsetzen ergibt schliesslich:

$$\sum W_i X_i' (bX_i' - Y_i') - \sum W_i^2 b u_i (bX_i' - Y_i')^2 = 0 \quad (2-26)$$

Nach York (1966) ergibt sich nun durch Ausmultiplizieren eine kubische Gleichung für b. Da in den W_i und damit auch in den X_i' und Y_i' b enthalten ist, muss man für b zunächst einen Schätzwert einsetzen und erhält damit aus der kubischen Gleichung einen verbesserten Wert für b. Diesen kann man wieder in die W_i , X_i' und Y_i' einsetzen und so iterativ fortfahren, bis das Verfahren für b keine Verbesserung mehr liefert.

Williamson (1968) zeigt nun, dass statt der kubischen Gleichung ein linearer Ansatz für b ebenfalls zum Ziel führt:

$$b = \sum W_i z_i Y_i' / \sum W_i z_i X_i' \quad (2-27)$$

mit der Definition

$$z_i = W_i (v_i X_i' + b u_i Y_i') \quad (2-28)$$

Hat man b bestimmt, so errechnet sich a gemäss Gleichung 2-22. Die Fehler bzw. die Varianzen von a und b gewinnt man gemäss dem Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\text{var}(b) = \sum (\partial b / \partial X_i)^2 u_i + \sum (\partial b / \partial Y_i)^2 v_i \quad (2-29)$$

Die Ausrechnung ist langwierig, da sämtliche in Gleichung 2-27 vorkommenden Grössen von b abhängen. Das Ergebnis ist:

$$\text{var}(b) = \sum W_i^2 (X_i'^2 v_i + Y_i'^2 u_i) / Q^2 \quad (2-30)$$

mit den Definitionen:

$$Q = \sum W_i (X_i' Y_i' / b + 4 z_i' (z_i - X_i')) \quad (2-31)$$

$$z_i' = z_i - \bar{z} \quad (2-32)$$

$$\bar{z} = \sum W_i z_i / \sum W_i \quad (2-33)$$

Analog ergibt sich für die Varianz von a:

$$\text{var}(a) = 1 / \sum W_i + 2R\bar{z}Q + R^2 \text{var}(b) \quad (2-34)$$

mit

$$R = \bar{X} + 2\bar{z} \quad (2-35)$$

Es zeigt sich, dass die entsprechenden Ausdrücke für var(a) und var(b) bei York noch mit dem Faktor

$$CHI = S / (n - 2) \quad (2-36)$$

multipliziert sind, wobei S der Minimumwert der Summe 2-15 ist. Das bedeutet, dass die Varianzen nicht nur von der Genauigkeit der gemessenen Werte X_i , Y_i , sondern bei York auch von der relativen Lage der Punkte (X_i, Y_i) zur Regressionsgeraden abhängen. Die Zusammenhänge werden von

Williamson (1968) ausführlich diskutiert. Für $CHI > 1$, was für unsere Anwendungen in der Regel zutrifft, ist der Fehler nach York vorzuziehen. Zur Berechnung der Parameter a und b samt der zugehörigen Fehler nach York sowie der Grösse CHI wurde ein Fortranprogramm ("WILLI") erstellt.

2.4.1 Fehlerbetrachtung

Die Berechnung der Edelgaskonzentrationen wurde im vorherigen Abschnitt erläutert. Die zugehörige Fehlerrechnung ist nicht rigoros durchführbar, da einige Fehler ihrem Zahlenwert nach nur abgeschätzt werden können.

Messstatistik. Jede Messung ("Step") besteht in der Regel aus acht Ableesungen pro Isotop und Auffänger zu genau bekannten Zeiten bezogen auf den Gaseinlass, $t = 0$. Die lineare Regression liefert demgemäss ein auf den Zeitpunkt $t = 0$ bezogenes Signal (Peakhöhe in Volt) bzw. ein Verhältnis (in Volt/Volt) und einen zugehörigen, statistischen Fehler unter der Voraussetzung, dass die Zeitmessung fehlerfrei geschieht (Programm "REGIA"). Diese Voraussetzung ist im Anhang diskutiert. Als Ursachen für die statistischen Schwankungen dürfen in erster Linie die mangelnde Konstanz der Emissionsregler der Ionenquellenversorgungen, vielleicht im Zusammenhang mit Schwankungen der Netzspannung oder mit kleinen Änderungen von Raum- und Gerätetemperaturen, gelten. Weiterhin können durch Schaltvorgänge (z.B. Klimaanlage) elektrische Impulse in den Verstärker gelangen, welche in der Regel ersichtlich zu "Ausreissern" führen werden. Solche Ableesungen werden allerdings für die Auswertung eliminiert.

Eichfehler. Mit der Herstellung des Absolutstandards ist ein Fehler verbunden, der nicht bekannt ist und nur abgeschätzt werden kann. Er betrifft die relative Zusammensetzung der Eichmischung, so wie sie im Glaskolben aufbewahrt wird. Beim Einfüllen in das metallene Vorratsgefäss wird die Menge des Standards durch eine Druckablesung und einen Geometriefaktor bestimmt. Beides ist fehlerbehaftet. Der Druck wird bestimmt als Differenz zweier Höhen einer Hg-Säule in einem Glasrohr; die Ableseung erfolgt mit Hilfe eines Kathetometers. Das Glasrohr ragt in eine mit Quecksilber gefüllte Wanne; auf dieses Quecksilber wirkt der Luftdruck. Folgende Fehler bzw. Fehlermöglichkeiten und Korrekturen müssen beachtet werden:

- a) Die Einstell- und Ablesegenauigkeit am Kathetometer beträgt etwa .05 mm.
- b) Beim Gaseinfüllen kommt das im Glasrohr verdrängte Quecksilber in die Wanne, wodurch das Hg-Niveau in der Wanne ansteigt. Die Fläche der Wanne beträgt $140 \times 180 = 25200 \text{ mm}^2$. Mit einem Innendurchmesser des Glasrohrs

von 9 mm und einer typischen eingefüllten Gasmenge, die etwa 50 mm der Hg-Säule entspricht, ergibt sich das Volumen des verdrängten Quecksilbers zu etwa 700 mm^3 und ein Niveauanstieg des Quecksilbers in der Wanne von etwa .028 mm. Um diesen Wert wird die Höhendifferenz der Quecksilbersäule zu klein gemessen.

c) Die Innenwand des Glasrohrs weist eine wahrscheinlich variable Oberflächenspannung auf, die eventuell etwas mit dem Vakuumfett an Glashähnen und Schliffen innerhalb des Systems zu tun hat. Die Folge dieser Verschmutzung könnte eine variable Benetzung - je nach Höhe - der Glaswand durch Quecksilber sein, bzw. eine variable Kapillardepression. Diese kann bestimmt werden aus dem Durchmesser des Glasrohrs und der Kuppenhöhe des Quecksilber-Meniskus. Man muss also bei den beiden Ablesungen der Höhe der Hg-Säule darauf achten, dass die Kuppenhöhe in beiden Fällen gleich ist. Nach Kohlrausch, Bd. 1 (1960), Seite 292 und Tabelle 6, beträgt die Kapillardepression des Quecksilbers in mm: .46 bei einer Kuppenhöhe von 1.0 mm und .60 bei einer Kuppenhöhe von 1.4 mm bei einem gegebenen Innendurchmesser des Rohres von 9 mm. Bei einer gelegentlichen Messung der Kuppenhöhe ergaben sich Werte von 1.1 - 1.2 mm. Die regelmäßige Bestimmung der Kuppenhöhe unterblieb. Um eine realistische Abschätzung des damit möglichen Fehlers zu erhalten, nehmen wir an, dass die Kuppenhöhe in den beiden zugehörigen Ablesungen zwischen 1.0 und 1.4 mm variiert. Dann kann die Differenz der Ablesungen um $\pm .14 \text{ mm}$ verfälscht sein.

d) Die gemessene Höhe der Hg-Säule muss auf die Temperatur 0° C reduziert werden. Ist L die bei der Temperatur t abgelesene Hg-Höhe, so ist der auf 0° C reduzierte Stand:

$$L_0 = L - .000182 \cdot L \cdot t \quad (2-37)$$

Bei der Differenzbildung zweier Ablesungen L und L^* folgt daraus:

$$p = L_0 - L_0^* = L - L^* - .000182 \cdot t \cdot (L - L^*) \quad (2-38)$$

(p ist der gesuchte Druck in mm Hg.) Mit den Annahmen $t = 25^\circ \text{ C}$ sowie $L = 760 \text{ mm}$, und $L^* = 710 \text{ mm}$ wird das Korrekturglied $\Delta p = .23 \text{ mm}$.

Zusammenfassend kann man sagen: Der Ablesefehler am Kathetometer tritt zwei mal auf, das ergibt $\pm .1 \text{ mm}$. Der systematische Fehler wegen der Aenderung des Hg-Niveaus zwischen den Ablesungen vor und nach Einfüllen des Gases hängt vom betreffenden Höhenunterschied ab; bei 50 mm beträgt er .028 mm. Wegen der variablen Kapillardepression schätzt man eine zusätzliche Unsicherheit von $\pm .14 \text{ mm}$ ab. Unterbleibt die Temperaturreduk-

tion, so ist damit ein Fehler von ≈ 0.23 mm verbunden. Bei einem Einfülldruck von 50 mm Hg und nach entsprechenden Korrekturen ergibt sich ein Fehler von 0.5 %; unterbleiben die Korrekturen, was hier der Fall war, so erhöht sich die Unsicherheit für den Einfülldruck eines Eichgases auf 1 %.

Der Geometriefaktor leitet sich her aus der Volumenausmessung des sog. "Slow Cal"-Vorratsgefäßes, der dazugehörigen Cu-Rohrleitungen und der Gaspipetten (siehe 2.1.5 Eichung). Der Fehler dieses Geometriefaktors ist unbekannt. Er sollte aber in der Größenordnung einiger Promille liegen.

Mit Hilfe des Geometriefaktors, des Einfülldruckes und der bekannten relativen Zusammensetzung des Standards erhält man die Menge eines Isotops in cm^3 STP in der Standardgasmenge, aus der sich dann die massenspektrometrische Empfindlichkeit in Volt/cm^3 STP berechnen lässt. Für die Menge eines Isotops in der Standardgasmenge gibt L. Schultz (1973) einen Schätzwert des Fehlers von 0.5 % an.

Fehler der Registrierinstrumente. Die Registrierung des Auffängersignals geschieht über einen Ableitwiderstand, einen Signalverstärker und ein Digitalvoltmeter. Wie teilweise schon unter "Messstatistik" ausgeführt, können statistische Schwankungen des registrierten Messwertes infolge von Temperaturschwankungen, Instabilität der Netzspannung, Ein- und Ausschaltvorgängen an diversen Geräten (z.B. Drehbank in der Werkstatt) und mechanische Erschütterungen (z.B. die vom Kompressor der Klimaanlage des Labors ausgehen) auftreten. Zu den statistischen Schwankungen treten noch systematische Abweichungen aufgrund der Nichtlinearität der elektronischen Einheiten auf. Mit der neuen Eichanlage, die die Herstellung von in einem weiten Bereich variablen Edelgasmischungen erlaubt, wird es möglich sein, eine eigentliche Eichkurve - Signal in Volt als Funktion von Gasmenge in cm^3 STP - aufzunehmen und die Abhängigkeit eines Signals vom Gesamtdruck im Spektrometer bzw. von der Art (Chemie) des Restgases zu überprüfen.

Fehler der Blankkorrektur. Zu jeder Proben- bzw. Eichmessung ("Slow Cal") gehört ein Blank. Sein Fehler, der in die weitere Auswertung eingeht, bestimmt sich aus der Messstatistik. Problematisch wird es allerdings, wenn der Blank während einer Messreihe nicht innerhalb von 10 % konstant ist. Erfahrungsgemäss liegen beispielsweise zu Beginn einer Messreihe bzw. nach dem Zuladen von Proben - womit natürlich ein Belüften des Ofens verbunden ist - die Blankwerte sehr hoch. Diese Zusammenhänge erkennt man beispiels-

weise für die Messreihe LUN003 in Abbildung 4 und 5. Im Falle von solchen Schwankungen werden zwei Blankmessungen, die die Probenmessung einrahmen, gemittelt und die Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert als Fehler der Blankkorrektur angenommen. Schliesslich bleibt noch zu erwähnen, dass im allgemeinen für die meisten Isotope der Blank auf dem Multiplier, dagegen Proben auf dem Faraday gemessen werden. Um zu korrigieren, benötigt man den Umrechnungsfaktor, dessen Fehler bis zu 5 % betragen kann.

Fehler der Massenfraktionierung. Die Massenfraktionierung wird als Mittelwert der Grösse "Standardverhältnis dividiert durch gemessenes Verhältnis" eines Isotopenpaares aus allen "Fast Cal"-Messungen bestimmt. Die zugehörige Standardabweichung wird berechnet und ausgedruckt (Programm TOTAL).

Wägefehler. Die Proben werden auf einer "Cahnwaage" gewogen. Bei wiederholter Wägung ergibt sich eine Streuung von $\Delta m = 0.005$ mg bei einem Probengewicht von etwa 1 mg.

Fehler des sog. "Verpackungsblanks". Er wird abgeschätzt aufgrund von wiederholten Messungen der leeren Al-Verpackung.

2.4.2 Durchführung der Fehlerrechnung

Die Fehlerrechnung ist Teil der Datenverarbeitung im Rechenprogramm TOTAL. Als Grundlage dienen die für jeden Messschritt (Step) durch die Regressionsanalyse gewonnenen statistischen Fehler. Bei der Auswertung einer Messreihe werden zunächst für jede "Slow Cal"-Messung eine "Fast Cal Gas Amount" m_i bestimmt (siehe 2.3.2 Auswertung einer Messreihe). Der zugehörige Fehler Δm_i ergibt sich aus dem statistischen Fehler der einzelnen beteiligten Steps durch Gauss'sche Fehlerfortpflanzung. Nicht berücksichtigt werden die Fehler folgender Konstanten: Faktor der Faraday-Multiplier-Umrechnung (für die Blankkorrektur), Verdünnungsfaktor für die verschiedenen Eichgase in ihren verschiedenen Vorratsgefässen und Eichkonstante, das ist die Menge eines Isotops in cm^3 STP im Standardgas der Absolut-eichung (Slow Cal). Aus den "Fast Cal Gas Amounts" wird ein Mittelwert M gebildet, der für die weitere Auswertung der Probengasmengen benutzt wird. Dessen Fehler ΔM ergibt sich aufgrund der Fehlerfortpflanzung nach Gauss

$$\Delta M = \frac{1}{n} \sqrt{\sum (\Delta m_i)^2} \quad (\text{Birge, 1932}) \quad (2-39)$$

mit n gleich der Anzahl Slow Cal-Messungen. Der so gewonnene Fehler ist

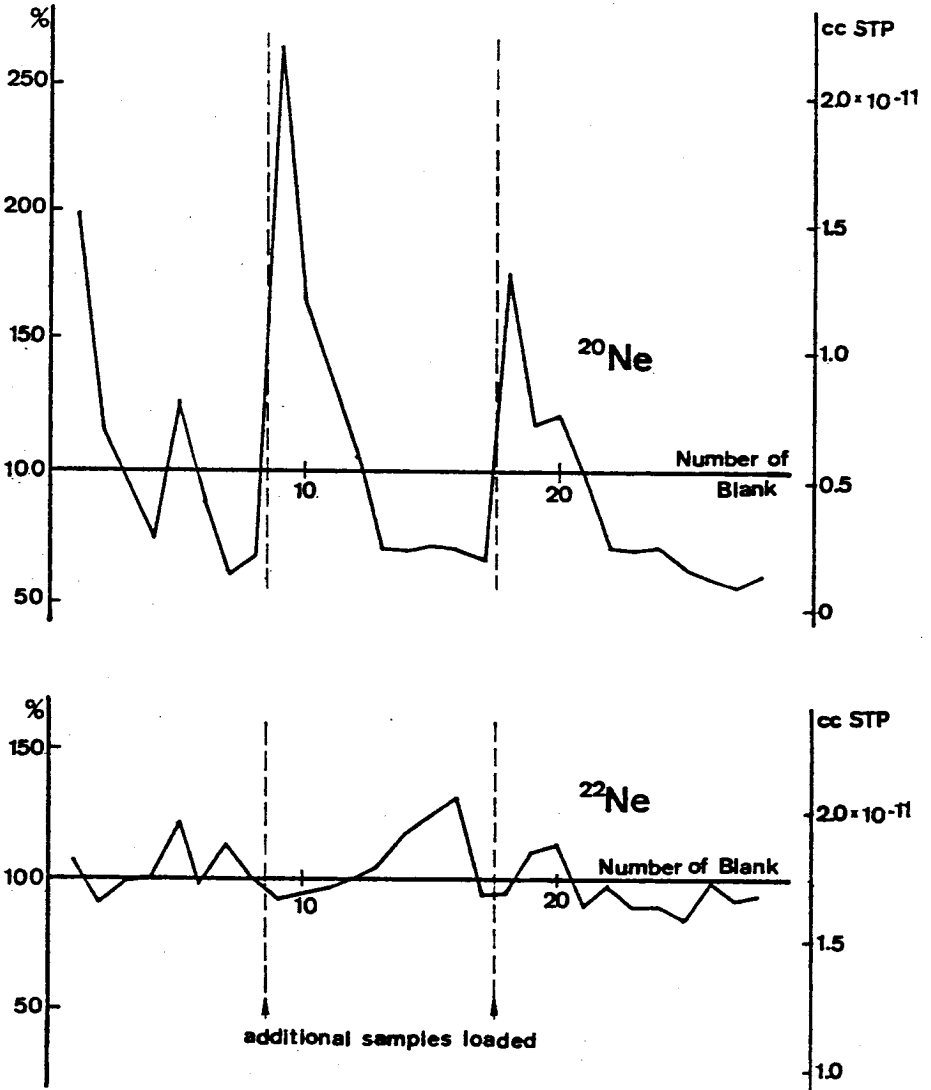


Abb. 4: ^{20}Ne - und ^{22}Ne -Blankwerte für die Messreihe LUN003. Es wurde täglich eine Blankmessung durchgeführt. Das Zuladen von Proben bedeutet ein Belüften des gesamten Extraktionssystems.

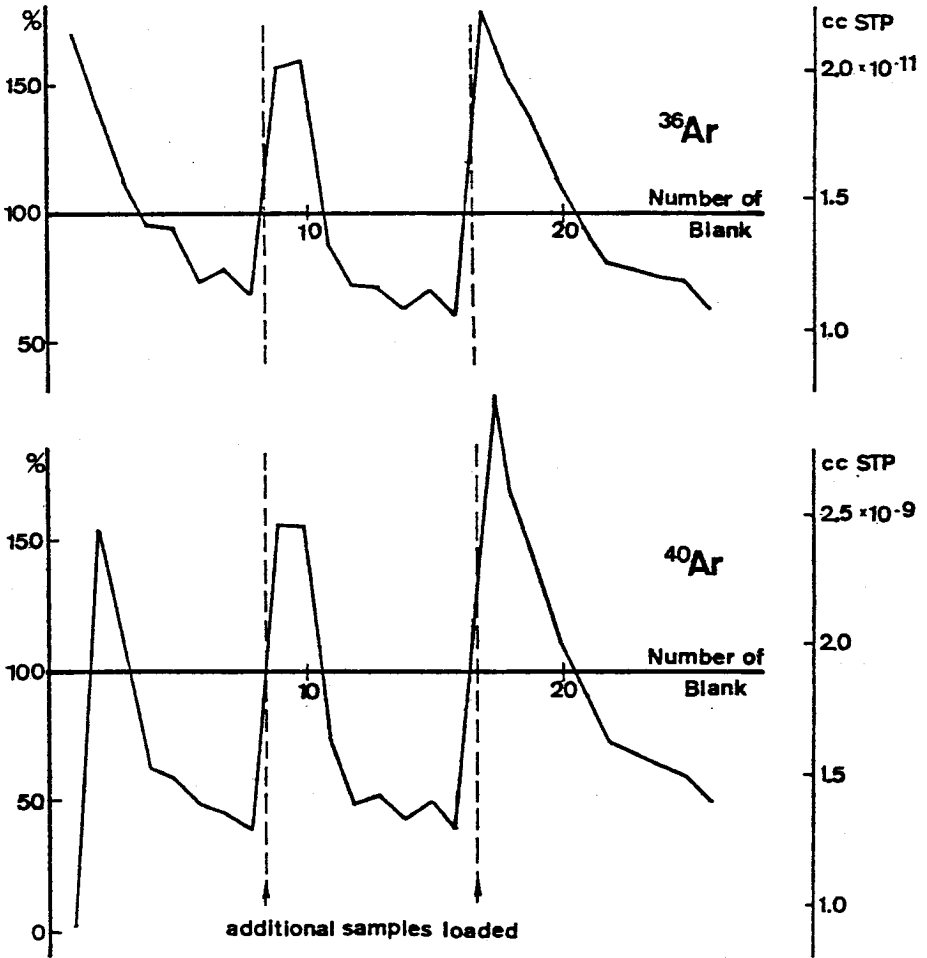


Abb. 5: ^{36}Ar - und ^{40}Ar -Blankwerte für die Messreihe LUN003 (Vgl. Abb. 4).

gewöhnlich kleiner als 0.1 %. Andererseits lässt sich aufgrund der Mittelung die Standardabweichung s aller "Fast Cal Gas Amounts" bestimmen:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (m_i - M)^2} \quad (2-40)$$

Die Grösse s liegt erfahrungsgemäss um 0.5 %. Der Fehler des Mittelwertes s_m der "Fast Cal Gas Amounts" ist das $1/\sqrt{n}$ -fache dieses Wertes:

$$s_m = s/\sqrt{n} \quad (2-41)$$

ΔM und s_m können verglichen werden. Im allgemeinen ist ΔM - kleiner als s_m . Das bedeutet, dass neben den kurzfristigen (innerhalb eines Zyklus "SC-FC-RS-HB-FC-RS", siehe 2.2 Messverlauf) auch langfristige statistische Schwankungen (innerhalb einer Messreihe) mit grösserer Schwankungsbreite vorkommen. Die beiden angegebenen Richtwerte sind lediglich ein Anhaltspunkt; Variationen von Isotop zu Isotop sind selbstverständlich. Die Kontinuität der Messreihe einerseits und die gewünschte Messgenauigkeit andererseits liefern die Kriterien dafür, ob der verantwortliche Experimentator die "Mean Fast Cal Gas Amount" akzeptiert oder aber die Daten nach strengeren Gesichtspunkten auf Ausreisser oder andere Fehlerursachen durchforstet. Für die weitere Auswertung gilt die "Mean Fast Cal Gas Amount" als - fehlerfreie - Konstante. Der Fehler der Gasmengen in den Proben wird analog bestimmt wie der Fehler der "Fast Cal Gas Amount". Bei den Gaskonzentrationen tritt noch der Fehler des Probengewichts hinzu. Nicht berücksichtigt werden wiederum die Fehler der Faraday-Multiplier-Umrechnung der entsprechenden Blankmessung und des Verdünnungsfaktors der jeweiligen "Fast Cal"-Messung, deren Beiträge zum Endfehler vernachlässigbar klein sind, sowie der Fehler der Massendiskriminierung (nur für Nicht-Referenzisotope).

Der Sinn der so gewonnenen, vom Programm TOTAL ausgedruckten Fehler besteht darin, dass sie ein Mass sind für die Präzision der Messungen innerhalb einer Messreihe. Fehler verschiedener Messungen, z.B. auch von Aliquot-Proben, können also nur verglichen werden, wenn diese innerhalb der gleichen Messreihe gemessen wurden.

Im Programm SPAL werden folgende Fehler berücksichtigt: Fehler der Gasmengen (vor der "Verpackungskorrektur"), Fehler der "Verpackungskorrektur", Fehler des Gewichts sowie Fehler der solaren und spallogenen Isotopenverhältnisse. Will man Resultate von Proben, die in verschiedenen Messreihen gemessen wurden, vergleichen, so muss man zusätzlich den Fehler der "Mean Fast Cal Amount" und der Massenfraktionierung (für Nicht-Referenz-

isotope) berücksichtigen, die aber beide im allgemeinen vernachlässigbar klein sind. Gibt man absolute Konzentrationen an, die mit Messungen anderer Labors verglichen werden können, dann muss ein systematischer Fehler des Absolutstandards, der Eichfehler, hinzuaddiert werden. Uebernimmt man die pauschale Abschätzung von Schultz (1973), dass nämlich in der Eichmischung jedes Isotop auf 0.5 % genau bekannt ist, so sind Fehler in der Grössenordnung von 2 - 3 % typisch für die errechneten Gaskonzentrationen. Man wird aber vorsichtiger das unter 2.1.5 (Eichprobleme) Gesagte berücksichtigen und mit einem Fehler zwischen 5 und 10 % rechnen.

2.4.3 Reproduzierbarkeit

Diese Arbeit handelt von Edelgasmessungen an Mondproben und das Problem der Reproduzierbarkeit beginnt schon hier: Die Probenmengen, die vom Mond zurückgebracht wurden, sind vergleichsweise klein, das Probenmaterial ausserdem chemisch und mineralogisch inhomogen. Künstliche Homogenisierung verbietet sich; sie würde einen gewaltigen Informationsverlust bedeuten. Ausserdem werden pro Messung wegen der hohen Gaskonzentrationen nur Probenmengen in der Grössenordnung von einem Milligramm benutzt. Dementsprechend ist es schwierig, zuverlässige Aliquot-Proben herzustellen. Geht es um Korngrössen- oder Mineralfraktionen, so hat man zusätzlich einen statistischen Fehler, bedingt durch die Separation, in der englischsprachigen Literatur "Sampling Error" genannt (Clanton and Fletcher, 1976). Um diesen Fragenkomplex möglichst auszuklammern, wurde die Korngrössenfraktion <25 μm von zwei Apollo 16 Hochlandproben (65501 und 61501) aufgeteilt und 19 bzw. sechs mal gemessen. Bei <25 μm hat man pro mg in der Grössenordnung von 10'000 Staubkörner, sodass Homogenität kein grosses Problem mehr sein sollte, d.h. ein Test der Reproduzierbarkeit der Messanlage sollte möglich sein. Die Messungen verteilten sich auf verschiedene Messreihen ("Runs"), von August 1976 bis Juli 1978. Somit ist eine Kontrolle der Stabilität der Messapparatur über einen grösseren Zeitraum gewährleistet. Das Gewicht der Proben lag zwischen 0.14 und 0.99 mg. Auf diese Weise ist, wenigstens für einen gewissen Bereich innerhalb eines knappen Faktors 10, auch eine Aussage über die Linearität des Messverfahrens möglich. Von der Staubprobe 65501, <25 μm , von der 19 Einzelproben gemessen wurden, ist kein Material mehr vorhanden. An ihre Stelle ist die Staubprobe 61501, <25 μm , getreten, von der bis jetzt erst sechs Einzelproben gemessen wurden. Die Resultate sind in Tabelle 4 und 5 zusammengestellt und in Abbildung 6 bis 9 graphisch dargestellt. Es lassen sich folgende Feststellungen treffen:

Tabelle 4: He, Ne und Ar in Aliquotproben des Mondstaubes 65501, $\approx 25 \mu\text{m}$. Gaskonzentrationen in 10^{-8} cm³STP/g.Gewicht in mg.

Gewicht	⁴ He	⁴ He/ ³ He	²⁰ Ne	²⁰ Ne/ ²² Ne	²² Ne/ ²¹ Ne	³⁶ Ar	³⁶ Ar/ ³⁸ Ar	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar
.596	6650000. 111965.	2558. 10.	166100. 2792.	12.44 .02	29.29 .12	61700. 1045.	5.303 .026	2.618 .010
.422	6710000. 159144.	2564. 8.	165700. 3928.	12.40 .02	29.03 .10	62000. 1480.	5.296 .024	2.615 .014
.951	6650000. 70363.	2535. 8.	166800. 1762.	12.34 .02	29.12 .10	60000. 635.	5.202 .010	2.621 .006
.141	6650000. 470960.	2644. 50.	166500. 11800.	12.48 .10	32.08 2.50	63600. 4506.	5.323 .014	2.582 .033
.779	6550000. 84259.	2549. 5.	163400. 2107.	12.37 .02	29.24 .11	60400. 779.	5.323 .011	2.623 .008
.969	6550000. 67851.	2542. 6.	163000. 1688.	12.36 .02	29.16 .12	61000. 635.	5.323 .011	2.615 .007
.743	6580000. 88738.	2543. 5.	164800. 2231.	12.36 .03	29.17 .12	61100. 825.	5.322 .010	2.594 .008
.842	6700000. 82855.	2536. 10.	166300. 1988.	12.36 .02	28.92 .11	62100. 751.	5.291 .021	2.620 .009
.600	6670000. 111161.	2549. 6.	165900. 2768.	12.39 .02	29.21 .11	62300. 1042.	5.329 .014	2.620 .009
.262	6650000. 254126.	2571. 8.	165700. 6336.	12.42 .02	29.40 .10	62500. 2395.	5.310 .021	2.601 .021

Tabelle 4: Fortsetzung

Gewicht	${}^4\text{He}$	${}^4\text{He}/{}^3\text{He}$	${}^{20}\text{Ne}$	${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$	${}^{22}\text{Ne}/{}^{21}\text{Ne}$	${}^{36}\text{Ar}$	${}^{36}\text{Ar}/{}^{38}\text{Ar}$	${}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar}$
.821	6600000.	2465.	165100.	12.35	29.43	60900.	5.333	2.773
	16229.	10.	427.	.02	.10	151.	.004	.037
.630	6630000.	2476.	164500.	12.37	29.30	61600.	5.333	2.832
	23061.	9.	619.	.04	.14	200.	.005	.052
.577	6580000.	2495.	164300.	12.45	29.17	59900.	5.333	2.872
	32813.	20.	670.	.03	.11	213.	.006	.059
.489	6330000.	2557.	159900.	12.42	28.91	59500.	5.333	2.736
	23401.	13.	595.	.06	.18	125.	.004	.005
.574	6580000.	2545.	161100.	12.36	28.97	59800.	5.336	2.597
	12205.	5.	441.	.03	.10	106.	.003	.009
.256	6630000.	2550.	165100.	12.39	29.26	60600.	5.339	2.598
	26635.	6.	684.	.03	.11	238.	.005	.020
.465	6530000.	2531.	162200.	12.33	29.10	59300.	5.331	2.610
	14415.	6.	378.	.02	.12	130.	.004	.011
.498	6400000.	2538.	159600.	12.40	28.97	59100.	5.352	2.596
	13541.	5.	364.	.03	.10	121.	.004	.010
.355	6740000.	2526.	166100.	12.34	28.88	60800.	5.340	2.593
	20008.	6.	521.	.03	.12	173.	.004	.014
Mittelwert	6602000.	2540.	164300.	12.44	29.29	60950.	5.318	2.648
Fehler	+100000.	+39.	+2200.	+12	+69	+1220.	+032	+087

Tabelle 5: He, Ne und Ar in Aliquotproben des Mondstaubes 61501, $\leq 25 \mu\text{m}$. Gaskonzentrationen in $10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g. Gewicht}$ in mg.

Gewicht	^4He	$^4\text{He}/^3\text{He}$	^{20}Ne	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$	^{36}Ar	$^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
.986	9310000 11536	2421 4	224000 391	12.40 .02	30.46 .11	87400 90	5.344 .002	2.424 .001
.779	8760000 12960	2440 5	208900 347	12.37 .02	30.57 .12	82600 109	5.342 .002	2.405 .001
.465	8730000 19337	2467 5	205500 481	12.41 .02	30.60 .10	80700 180	5.343 .005	2.396 .002
.399	8680000 22927	2479 4	202500 553	12.43 .03	30.48 .12	82200 208	5.352 .004	2.324 .001
.330	8560000 30406	2492 8	201000 677	12.37 .03	30.48 .13	82300 251	5.355 .003	2.393 .001
.697	9050000 31776	2423 7	212400 709	12.49 .03	30.33 .14	83400 241	5.331 .003	2.413 .001
Mittelwert	8849000.	2454.	209100.	12.41	30.49	83070.	5.344	2.393
Fehler	+276000.	+30.	+8440.	+05	+09	+230.	+008	+032

Ein ausgeprägter zeitlicher Trend ist weder für die 19 Proben 65501 noch für die sechs Proben 61501 zu beobachten (Abbildung 6). Um ein Mass für den zeitlichen Trend zu erhalten, unterwirft man die Daten einer linearen Regression, derart, dass die Gaskonzentrationen in Abhängigkeit des Messdatums betrachtet werden. Für die Staubprobe 65501 ergeben sich dann folgende Aenderungen der Gaskonzentrationen in % bezogen auf ein Jahr:

$${}^4\text{He}: 1 \pm .6 \quad ; \quad {}^{20}\text{Ne}: 1.5 \pm .5 \quad ; \quad {}^{36}\text{Ar}: 2.5 \pm .7$$

Entsprechend wurde verfahren, um die Abhängigkeit der Gaskonzentrationen vom Gewicht der Proben zu prüfen (Abbildung 7). Die lineare Regression liefert für die Aenderung der Gaskonzentrationen in % bezogen auf ein mg Probengewicht:

$${}^4\text{He}: 0.5 \pm 1.5 \quad ; \quad {}^{20}\text{Ne}: 0.09 \pm 1.5 \quad ; \quad {}^{36}\text{Ar}: 2.2 \pm 2.0$$

Bildet man einfach den Mittelwert und die Standardabweichung, d.h. den mittleren Fehler der Einzelmessung, so erhält man für diesen, wieder im Falle der Staubprobe 65501, als Mass für die Reproduzierbarkeit folgende Werte in % (vgl. Abbildung 8):

$${}^4\text{He}: 1.5 \quad ; \quad {}^{20}\text{Ne}: 1.3 \quad ; \quad {}^{36}\text{Ar}: 2.0$$

Aus dem Vergleich der angegebenen Werte lässt sich folgern, dass die Reproduzierbarkeit über einen Zeitraum von etwa zwei Jahren und für Proben zwischen etwa 0.1 und 1 mg befriedigend ist und etwaige systematische Aenderungen mit der Zeit oder dem Probengewicht nicht erkennbar sind.

Betrachtet man die Isotopenverhältnisse (Abbildung 9), so fällt auf, dass das ${}^4\text{He}/{}^3\text{He}$ -Verhältnis etwas schlechter als die Neon- bzw. Argonverhältnisse gemessen wird. Das dürfte daran liegen, dass die Masse 4 auf dem Faraday-Auffänger, dagegen die Masse 3 auf dem Multiplier gemessen wird.

Vergleicht man die Resultate für ${}^4\text{He}$ und ${}^{20}\text{Ne}$ einerseits und ${}^{36}\text{Ar}$ andererseits, so fällt auf, dass für die ersteren Nuklide, die ja auch im selben Massenspektrometer gemessen werden, die Abweichungen vom arithmetischen Mittelwert jeweils gleichgerichtet und in der Grösse vergleichbar sind. ${}^{36}\text{Ar}$ dagegen weicht von diesem Grundmuster für einige Proben ab. Daraus folgere ich, dass die Reproduzierbarkeit abhängt von der Stabilität der Messapparatur, dass aber dem ein Effekt, der seine Ursache in der Probe selbst hat, überlagert ist. Im einfachsten Fall könnte das eine Ungenauigkeit bei der Wägung sein. Vielleicht aber zeigt sich hier auch schon die Inhomogenität der Probe, zumal die geringe Menge des Probenmaterials und

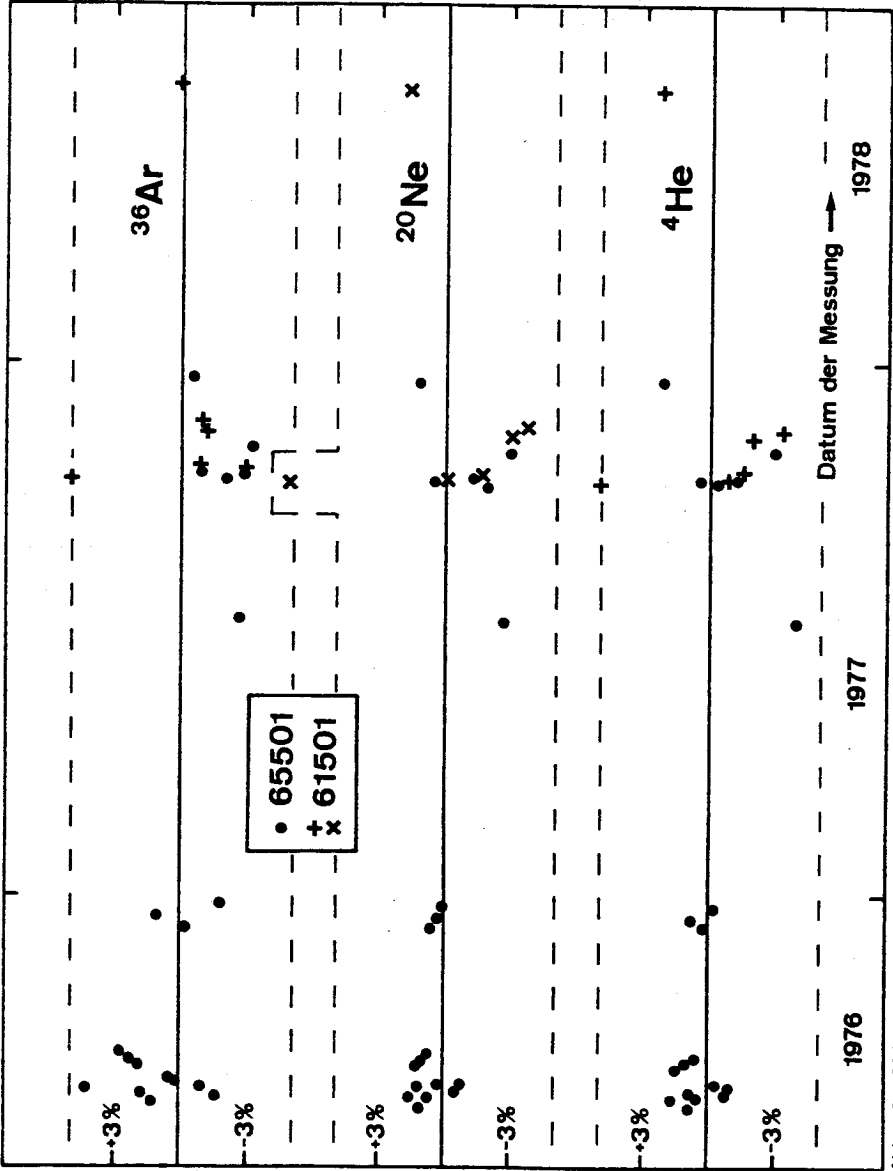


Abb. 6: Aliquotproben, Korngröße $< 25 \mu\text{m}$. Streuung der Einzelmessungen als Funktion des Messdatums.

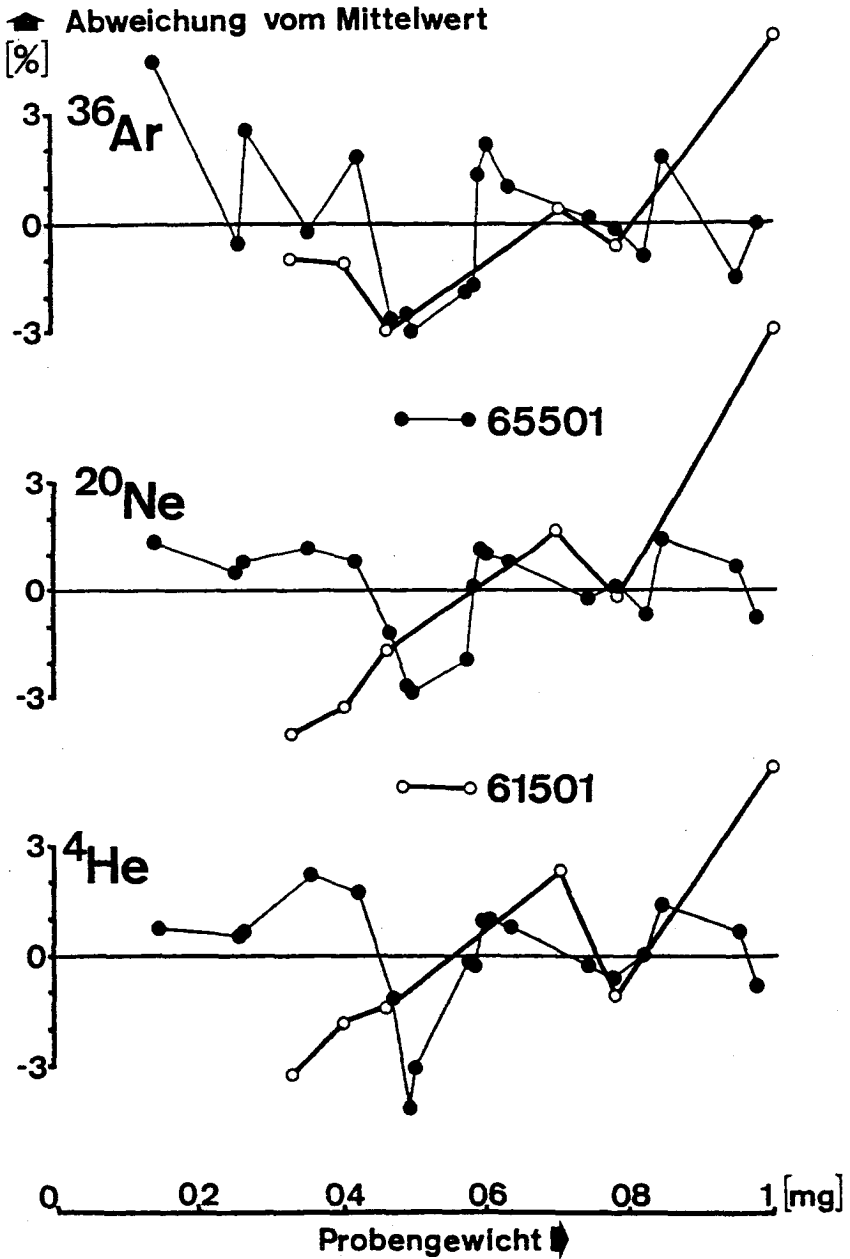


Abb. 7: Aliquotproben, Korngrösse $\leq 25 \mu\text{m}$. Abweichungen vom Mittelwert der Gaskonzentrationen als Funktion des Gewichts.

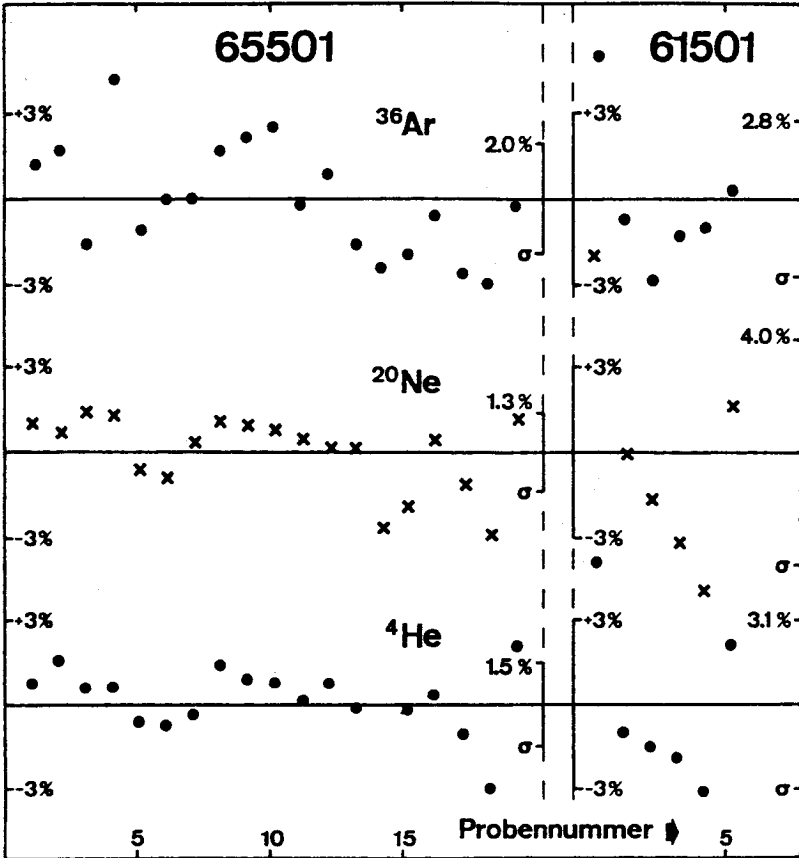


Abb. 8: Aliquotproben, Korngröße $\leq 25 \mu\text{m}$. Abweichungen vom Mittelwert der Gaskonzentrationen für die einzelnen Messungen.

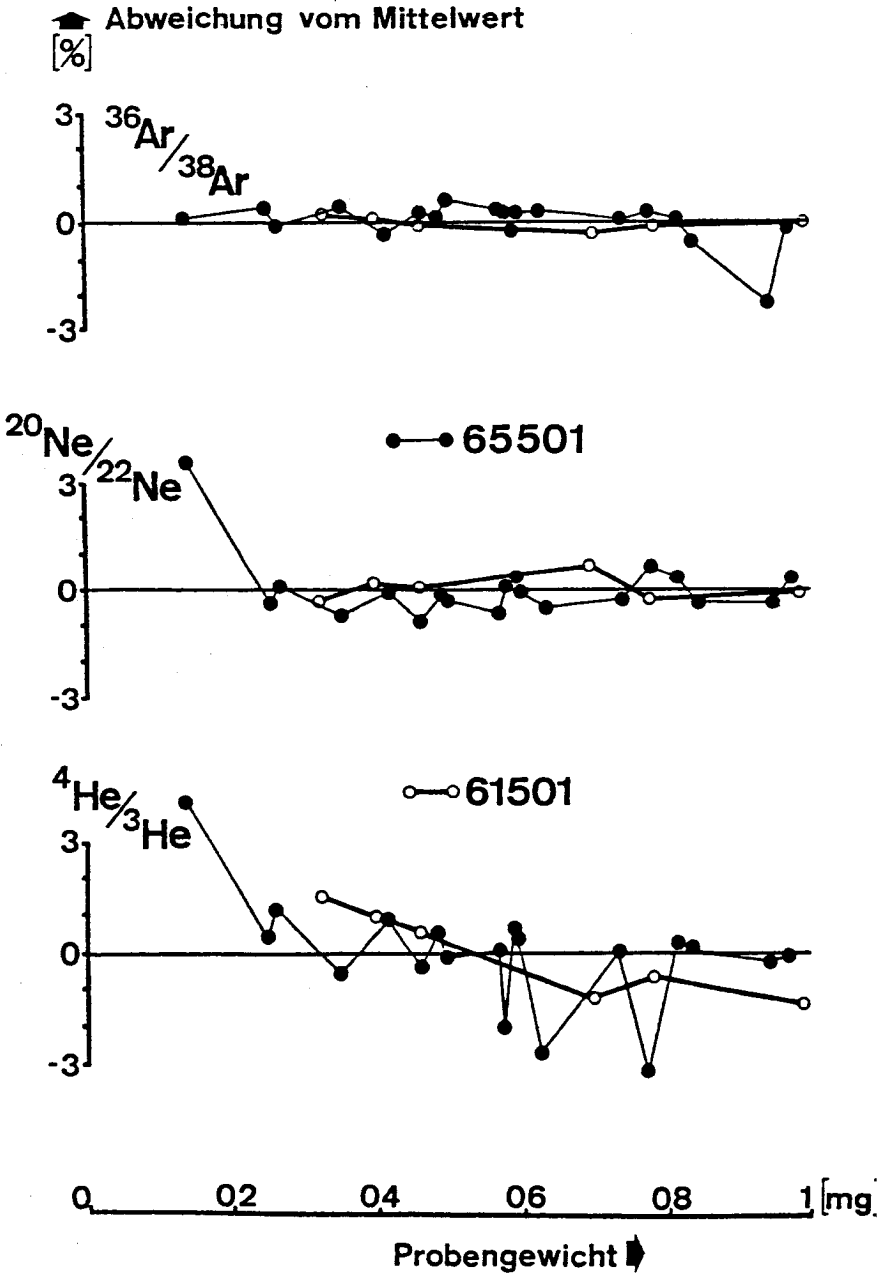


Abb. 9: Aliquotproben, Korngrösse $< 25 \mu\text{m}$. Abweichungen vom Mittelwert der Isotopenverhältnisse als Funktion des Probengewichts.

die Schwierigkeit der Manipulation ein "bergmännisches" Teilen in echte "Aliquot-Proben" verhinderte.

2.5 Behandlung von Mondproben mit Wasser, Aceton und Aethanol

Vorbemerkung: Seitdem sich die Mondproben in der Erdatmosphäre befinden, sind sie auch dem Wassergehalt der Luft ausgesetzt. Es ist denkbar, dass Wassermoleküle in der Oberflächenschicht der Mondstaubkörner Veränderungen hervorrufen. Diese Oberflächenschicht ist ursprünglich wasserfrei, stark strahlengeschädigt und chemisch aktiviert infolge des sogenannten "ion polishing".

Mikhail und Cadenhead (1976) haben Adsorptionsversuche von Methanol- und Wasserdampf am Mondstaub 15081,2 durchgeführt. Sie fanden, dass die äusserste Schicht des Mondmaterials, welches direkt dem Sonnenwind und dem Mikrometeoritenbeschuss ausgesetzt ist, mikrokristallin ist und dass Dampfmolekeln mit hohem Dipolmoment solche Schichten leicht durchdringen und aufblähen.

Zur Herstellung von Korngrößenfraktionen muss nass unter Verwendung von Aethanol und eventuell auch Azeton gesiebt werden. Hierbei könnte durch diese organischen Lösungsmittel die Oberflächenschicht der Staubkörner ebenfalls verändert werden. Es stellt sich die Frage, ob derartige Effekte, wenn sie auftreten, Änderungen des Edelgasgehaltes von Staubproben bewirken. Hierbei ist es denkbar, dass ein Verlust von oberflächlich gebundenem Gas auftritt, aber auch, dass Gasmolekeln aus der Luft (Argon!) durch Adsorption eingebaut werden, nachdem durch die Flüssigkeit bzw. durch die Luftfeuchtigkeit Änderungen an der Oberfläche der Staubkörner stattgefunden haben.

Der Einfluss von Wasser, Azeton und Aethanol auf den Gasgehalt von Mondproben wurde deshalb wie folgt geprüft: Mehrere abgewogene Proben, <25 μm , der Staubprobe 65501 wurden zwischen 24 und 70 Stunden in kleinen Aluminiumbehältern mit einer der oben genannten Flüssigkeiten benetzt. Eine Serie von drei Proben wurde zuerst mit Aethanol und dann mit Wasser benetzt. Es kamen hierbei zwei Arten von Aluminiumbehältern zur Anwendung. In einer ersten Serie wurden Röhrchen von etwa 10 mm Länge, etwa 3.5 mm Innendurchmesser und einer Wandstärke von 0.25 mm auf einer Seite zusammengepresst und umgeschlagen. In die somit einseitig geschlossenen Röhrchen wurde die Probe eingefüllt und mit Hilfe einer kleinen Pipette die Flüssigkeit hinzugegeben. Um die Verdunstung zu reduzieren, befanden sich

die Behälter in einer abgedeckten Glaswanne, in der das entsprechende Lösungsmittel in einer Petrischale im Ueberfluss vorhanden war. Nach Abschluss der Benetzungsphase wurden die Proben mit einer Infrarotlampe getrocknet und dann samt Behälter in Aluminiumfolie eingepackt. Beim Abwerfen dieser Proben in den Ofentiegel ergaben sich wegen ihrer Grösse und einem engen Trichterrohr Schwierigkeiten. In einer zweiten Serie wurden deshalb Aluminiumröhrchen aus massivem Material gedreht. Sie waren einseitig zu und konnten auf der anderen Seite mit einem kleinen Deckel verschlossen werden. Die Röhrchen hatten einen Innendurchmesser von 4 mm und eine Tiefe von 6.5 mm; Länge und Aussendurchmesser betragen 7.5 bzw. 5 mm.

Die Messdaten sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Sie können verglichen werden mit denjenigen der Reproduzierbarkeitsserie (Tabelle 4), da es sich jeweils um die Staubprobe 65501, Korngrösse $<25 \mu\text{m}$, handelt. In Tabelle 7 sind für die einzelnen Serien Mittelwert und Standardabweichung (gemäss Gleichung 2-40) zusammengestellt. Es ergibt sich für He, Ne und Ar kein signifikanter Unterschied zwischen den längere Zeit benetzten und den 19 "normal" behandelten Proben. Auch nach längerer Einwirkung verschiedener Flüssigkeiten (Aethanol, Azeton, Wasser) ist kein Einfluss auf die Edelgasgehalte der entsprechenden Staubprobe nachweisbar.

Tabelle 6. He, Ne und Ar in mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelten 65501 Aliquotproben, < 25 μm

Dauer	Gew.	^4He	$^4\text{He}/^3\text{He}$	^{20}Ne	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$	^{36}Ar	$^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
<u>Mit Aethanol behandelt</u>									
40	.795	6590000.	2547.	164300.	12.36	29.08	60600.	5.304	2.639
		83036.	4.	2076.	.02	.08	765.	.011	.005
40	.649	6530000.	2554.	163400.	12.38	29.33	60500.	5.319	2.608
		100784.	7.	2531.	.03	.12	939.	.015	.007
28	.678	6590000.	2464.	165000.	12.37	29.25	61100.	5.335	2.634
		97153.	7.	2435.	.02	.11	901.	.003	.039
28	.502	6630000.	2474.	165800.	12.36	29.67	60800.	5.335	2.602
		132166.	12.	3309.	.02	.13	1212.	.003	.053
28	.511	6780000.	2470.	170400.	12.31	29.46	61700.	5.319	2.615
		132626.	7.	3336.	.01	.11	1208.	.004	.050
<u>Mit Wasser behandelt</u>									
70	.361	6810000.	2548.	164300.	12.35	29.11	63700.	5.313	2.476
		188666.	6.	4552.	.02	.14	1767.	.013	.008
70	.208	7370000.	2574.	173900.	12.36	29.37	68100.	5.329	2.644
		355015.	4.	8377.	.02	.15	3285.	.024	.015
70	.783	6490000.	2538.	158000.	12.39	29.03	60200.	5.326	2.617
		83044.	7.	2021.	.01	.07	773.	.009	.005
28	.863	6350000.	2471.	157500.	12.37	29.32	58800.	5.334	2.622
		73549.	5.	1832.	.02	.14	681.	.002	.031
28	.784	6310000.	2477.	156000.	12.37	29.37	58400.	5.333	2.609
		80525.	4.	1993.	.02	.09	745.	.003	.034

Tabelle 6, Fortsetzung

Dauer	Gew.	^4He	$^4\text{He}/^3\text{He}$	^{20}Ne	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$	^{36}Ar	$^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
<u>Mit Azeton behandelt</u>									
40	.562	6870000. 122497.	2552. 8.	172100. 3067.	12.35 .02	29.09 .12	64300. 1152.	5.318 .019	2.646 .008
40	.986	5250000. 53417.	2546. 6.	130500. 1345.	12.35 .03	28.97 .08	49110. 507.	5.310 .015	2.609 .007
24	.504	6910000. 137160.	2464. 10.	171100. 3396.	12.36 .02	29.15 .13	62900. 1248.	5.334 .003	2.603 .050
24	.573	6600000. 115245.	2457. 18.	163700. 2859.	12.40 .02	29.33 .19	60100. 1049.	5.334. .003	2.608 .046
<u>Mit Aethanol und Wasser behandelt</u>									
28 + 60	.953	6540000. 68663.	2458. 5.	160700. 1691.	12.37 .01	29.10 .09	60400. 634.	5.333 .002	2.617 .026
28 + 60	.934	6530000. 14171.	2462. 12.	161200. 355.	12.35 .01	29.40 .14	60500. 131.	5.332 .003	2.602 .028
28 + 60	.907	6620000. 16862.	2458. 6.	162500. 380.	12.31 .02	29.25 .11	59700. 134.	5.320 .004	2.633 .028

AnmerkungDauer der Behandlung in Stunden, Gewicht in mg, Gaskonzentrationen in 10^{-8} cm³ STP/g.

Tabelle 7. Mittelwerte und Fehler der Resultate für die mit verschiedenen Flüssigkeiten behandelten Probenserien.

^4He	$^4\text{He}/^3\text{He}$	^{20}Ne	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$	^{36}Ar	$^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
<u>Mit Aethanol behandelt</u>							
6624000.	2502.	165700.	12.36	29.36	60940.	5.322	2.620
94000.	45.	2700.	.03	.22	500.	.013	.016
<u>Mit Wasser behandelt</u>							
6665000.	2522.	161900.	12.37	29.24	61840.	5.327	2.594
440000.	45.	7400.	.02	.16	4100.	.008	.067
<u>Mit Azeton behandelt</u>							
6408000.	2505.	159400.	12.37	29.14	59100.	5.324	2.617
780000.	51.	20000.	.02	.15	6900.	.012	.020
<u>Mit Aethanol und Wasser behandelt</u>							
6560000.	2459.	161500.	12.34	29.25	60200.	5.328	2.617
50000.	2.	900.	.03	.15	400.	.007	.016
<u>19 Aliquotproben 65501, < 25 μm</u>							
6602000.	2540.	164300.	12.44	29.29	60950.	5.318	2.648
100000.	39.	2200.	.12	.69	1220.	.032	.087

Anmerkung

Gaskonzentrationen in 10^{-8} cm³STP/g. Mittelwerte für die 19 Aliquotproben von Tab. 4.

3. Grundlagen der Diskussion

Bevor die Ergebnisse der He-, Ne- und Ar-Messungen an diversen Bestandteilen von neun Oberflächenstaubproben präsentiert und besonders die Isotopenverhältnisse diskutiert werden, soll eine allgemeinere Einführung in die betreffende Problematik gegeben werden.

3.1 Wechselwirkung zwischen der Mondoberfläche und dem interplanetaren Medium

Der Mond hat heute weder eine wesentliche Atmosphäre noch ein massgebendes Magnetfeld. Deshalb ist die Mondoberfläche, d.h. der Regolith, der direkten Wechselwirkung mit dem interplanetaren Medium ausgesetzt. Unter interplanetarem Medium verstehe ich hierbei galaktische und solare kosmische Strahlung ("Solar Flare") und den Sonnenwind. Ausserdem gehören hierzu Meteorite aller Grössen, insbesondere die Mikrometeorite. Meteorite erzeugen durch ihre Einschläge Krater, sorgen für permanente Umwälzung und Zerkleinerung (sog. "Gardening"-Prozess), aber auch für glasige Aufschmelzungen. Dabei können kleinere Körner zusammengeklebt werden zu Brekzien und Agglutinaten. Wir nennen Brekzien und Agglutinate sekundäre, Minerale dagegen primäre Bestandteile einer regolithischen Staubprobe.

Die kosmische Strahlung erzeugt durch Kernreaktionen spallogene Nuklide. Die Teilchen des Sonnenwindes dringen in die alleräusserste Schicht (etwa $0.5 \mu\text{m}$) des Oberflächematerials ein und werden dort teilweise zurückgehalten. Radioaktive Isotope zerfallen zu den radiogenen Nukliden. Dementsprechend unterscheiden wir bei den leichten Edelgasen im Mondstaub spallogene, solare und radiogene Anteile. Gase, die aus der Mondoberfläche entweichen, bilden eine sehr dünne Atmosphäre (Totale Konzentration während der Nacht: 2×10^5 Molekeln/cm³, Johnson et al., 1972.) Durch elektromagnetische Wechselwirkung können aus dieser Atmosphäre Teilchen ionisiert und derart beschleunigt werden, dass sie in die Oberfläche des Mondregolithen eingeschossen und eingefangen werden (Manka and Michel, 1971, siehe auch unter 3.4 Die Argonisotope). In der englischsprachigen Literatur spricht man von einem "recycling" bzw. "retrapping" Prozess. Die entsprechenden Anteile fasst man auch mit den solaren Anteilen im Mondstaub zusammen und bezeichnet sie als "trapped noble gases". In der deutschsprachigen Literatur findet man dafür die Bezeichnung "primordiales" oder "Uredelgas" (z.B. Wänke, 1974), welche beide begrifflich nicht befriedigend. Stattdessen wollen wir von "implantierten" Gasen sprechen. Der Voll-

ständigkeit halber seien noch erwähnt die aus der natürlichen oder induzierten Kernspaltung herrührenden Nuklide, in der englischsprachigen Literatur "fissionogenic" genannt. Sie spielen nur bei der Zusammensetzung von Krypton und Xenon eine Rolle.

Ueber die Messung von Edelgasgehalten in Korngrössensuiten gelangt man zu den Begriffen "oberflächenkorreliert" und "volumenkorreliert" (siehe z.B. Eberhardt et al., 1970; Etique et al., 1978). Dem liegt die Idee zugrunde, dass in einer Korngrössensuite die unterschiedlichen Edelgasgehalte in den einzelnen Proben das Ergebnis einer Ueberlagerung von zwei möglicherweise isotopisch verschiedenen Komponenten sind: einer Oberflächenkomponente mit konstanter Oberflächenkonzentration (in $\text{cm}^3\text{STP}/\text{cm}^2$) und einer Volumenkomponente mit konstanter Volumenkonzentration. Für die Oberflächenkomponente ist zunächst nur massgebend, dass die entsprechenden Gase durch die Oberfläche, also proportional zur Oberfläche in die Staubkörner eingedrungen sind. Die tatsächliche Verteilung der Edelgase im Mondstaub wird durch Aetzexperimente bestimmt. Man spricht dann von "oberflächenverteilten" und "volumenverteilten" Gasen. Im weiteren werden die folgenden Abkürzungen als Indizes benutzt: solar: so; spallogen: sp; implantiert ("trapped"): tr; radiogen: rad; oberflächenkorreliert ("surface correlated"): sc; volumenkorreliert ("volume correlated"): vc; gemessen: g.

3.2 Die Heliumisotope

Helium im Mondstaub setzt sich aus spallogenen, solaren und radiogenen Anteilen zusammen. Im Falle von ^4He dominiert der oberflächenkorrelierte, solare Anteil. Für Apollo 14 und 15 - Staubproben bestimmten Bogard und Nyquist (1972) das Verhältnis $(^4\text{He}/^3\text{He})_{\text{sc}}$ zu 2750. Geiss et al. (1972) haben durch direkte Sonnenwindmessungen an exponierten Flächen gezeigt, dass das Sonnenwindverhältnis $(^4\text{He}/^3\text{He})_{\text{so}}$ von 1900 (Solar Wind Composition Experiment, "Sonnenwindsegel", Apollo 11) bis zu 2700 (Surveyor 3 - Material) schwankt. Für $(^4\text{He}/^3\text{He})_{\text{sp}}$ setzt man aus der Erfahrung mit meteoritischen Proben etwa 4 - 5 an (Eberhardt et al., 1974a; Signer et al., 1977a; Basford, 1974a). Es ergibt sich, dass man $^4\text{He}_{\text{sp}}$ gegenüber $^4\text{He}_{\text{so}}$ im allgemeinen vernachlässigen kann. Für $^3\text{He}_{\text{sp}}$ gilt eine Produktionsrate von $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^3\text{STP}/\text{g}$ Material und Millionen Jahre (Kirsten et al., 1970). Durch den Alpha-Zerfall von ^{235}U , ^{238}U und ^{232}Th entsteht radiogenes $^4\text{He}_{\text{rad}}$, von dem man erwartet, dass es im gesamten Volumen verteilt ist, falls dies für U und Th auch gilt. Um $^4\text{He}_{\text{rad}}$ zu bestimmen, kann man an-

nehmen, dass das U, Th-He-Alter und das K-Ar-Alter gleich sind. Hierbei vernachlässigt man natürlich eventuelle Helium-Diffusionsverluste. Als typischer Fall sei ein Beispiel für eine ${}^4\text{He}_{\text{rad}}$ -Bestimmung angegeben (Basford, 1974a): Für eine Gesamtprobe des Mondstaubes 10084 ergibt sich mit einem K-Ar-Alter von 3.38 AE, einer Urankonzentration vom 0.55 ppm und einem Th/U-Verhältnis von 3.8 ein Wert für das radiogene ${}^4\text{He}$ von $60'000 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$; das sind weniger als 2 % des gesamten ${}^4\text{He}$ in dieser betreffenden Probe.

3.3 Die Neonisotope

Neon im Mondstaub besteht aus implantierten ("trapped") und spallogenen Anteilen. Zur Darstellung und Diskussion der grossen Variationen in den Isotopenverhältnissen im gemessenen Neon dient das Drei-Isotopen-Diagramm, mit der Ordinate $({}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne})_{\text{g}}$ und der Abszisse $({}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne})_{\text{g}}$ (Reynolds and Turner, 1964; Pepin, 1967). In diesem Diagramm liegt eine gemessene Neonkomposition, die aus einer Mischung zweier definierter Komponenten besteht, auf einer Geraden, welche die Punkte der beiden Komponenten verbindet. Wenn die Mischung aus mehr als zwei Komponenten besteht, dann ergibt sich aus den Punkten, die Komponenten repräsentieren, ein grösstes Polygon, innerhalb dessen die Punkte aller gemessenen Neonkompositionen zu liegen kommen. Auf der Grundlage von Diffusionsexperimenten (stufenweises Erhitzen und Entgasen) an meteoritischen Proben hat Black (1972) für primordiales Neon eine ganze Reihe solcher Komponenten identifiziert bzw. postuliert (Neon A, B, C, D, E). Neon E, mit extrem niedrigem ${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis, hat durch Messungen von Eberhardt (1974b, 1978) eine besondere Aufmerksamkeit gefunden. In Figur 10 ist die Isotopenzusammensetzung von Neon für verschiedene Komponenten und "Sekundärkomponenten" eingetragen. Hierbei spricht man von einer "Sekundärkomponente", wenn Element- und Isotopenzusammensetzung einer Komponente durch Prozesse wie z.B. Diffusion so verändert werden, dass sie dennoch wiederum wohlunterschiedene (englisch: distinct) Werte annehmen (Smith et al., 1978; Etique et al., 1978). Zu erwähnen sind für das ${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis vom solaren Typ die Werte 13.7 im Sonnenwind (Figur 10 "SWC") gemessen mit der Al-Folie auf dem Mond (Geiss et al., 1972), 12.6 im oberflächenkorrelierten Neonanteil von Mondstaub ("SUCOR"), hergeleitet über die Messung von Korngrössensuiten (z.B. Bogard and Nyquist, 1972) und 9.8 im Neon der Erdatmosphäre ("ATM"). Die zugehörigen ${}^{21}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$ -Werte sind nur wenig voneinander verschieden: "SWC", "SUCOR" und "ATM" liegen in Figur 10 fast auf einer vertikalen Geraden mit

$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.03$. Huneke (1973) hat durch Anwendung eines einfachen Diffusionsmodelles gezeigt, dass aus der Komponente "SOLAR" die Sekundärkomponente "SUCOR" hergeleitet werden kann. Die Isotopenzusammensetzung von spallogenen Neon unterscheidet sich grundlegend von derjenigen des implantierten Neon. In Meteoriten gilt in erster Näherung die Proportion $(^{20}\text{Ne})_{\text{sp}} : (^{21}\text{Ne})_{\text{sp}} : (^{22}\text{Ne})_{\text{sp}} = 0.9 : 1 : 1.1$. $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{sp}} = 0.8$ und $(^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{sp}} = 0.9$ kennzeichnet Spallationsneon, das von Magnesium, das wichtigste Targetelement in Steinmeteoriten, herrührt. Diese Zahlenwerte können sich ändern wegen der variablen Tiefenlage meteoritischer Proben beispielsweise im Meteoritenmutterkörper, also wegen variabler Abschirmung der kosmischen Strahlung (vgl. z.B. Geiss et al., 1962; Schultz und Hintenberger, 1967; Nyquist et al., 1973). Spallationsneon mit $(^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{sp}} = 0.34$ wurde von Smith und Huneke (1975) für Na als Targetmaterial gemessen. Dieses Resultat muss man also bei der Interpretation von Neondaten in Nareichen Proben berücksichtigen. Spielt dieser Effekt im Falle der Mondproben wohl eine untergeordnete Rolle, so gilt das nicht für die durch die "Solar Flare" bewirkte Spallation. Walton et al. (1974) haben durch Messungen gezeigt, dass die Energie der "Solar Flare"-Teilchen für Spallationsreaktionen ausreicht und das resultierende spallogene Neon Isotopenverhältnisse besitzt, die sehr stark vom Targetmaterial abhängen. Es wird deshalb nicht möglich sein, hier von einer einzelnen Komponente mit wohldefinierten Neonisotopenverhältnissen zu sprechen (vgl. Frick et al., 1975). Es bleibt schliesslich festzuhalten, dass beim spallogenen Neon das Isotop ^{21}Ne am wenigsten durch solare Anteile überdeckt ist. Im Zusammenhang mit Bestrahlungsaltern, berechnet auf der Basis der ^{21}Ne -Produktion durch die kosmische Strahlung, wurden jedoch verschiedentlich Diffusionsverluste für $(^{21}\text{Ne})_{\text{sp}}$ festgestellt (vgl. z.B. Eberhardt et al., 1976; Signer et al., 1977a).

3.4 Die Argonisotope

Beschränkt man sich zunächst auf die Isotope ^{36}Ar und ^{38}Ar , dann gilt: Sie bestehen aus implantierten und spallogenen Anteilen. Für $(^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_{\text{tr}}$ findet man im Mondstaub Werte um beispielsweise $5.32 \pm .15$ (Eberhardt et al., 1974a), was mit dem $(^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})$ in Luft übereinstimmt.

Für das $(^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_{\text{sp}}$ setzt man gewöhnlich aus der Erfahrung mit Messungen an Meteoriten einen Wert um 0.6 an (Eberhardt et al., 1974a). Dieser Wert errechnet sich auch aus den Produktionsraten für ^{36}Ar und ^{38}Ar

mit Ca und Fe als Targetelementen (Smith et al., 1977). Als Komplikation kann in Proben, die reich an Chlor sind, eine zusätzliche Produktion von $(^{36}\text{Ar})_{\text{sp}}$ auftreten. Hierbei entsteht aus ^{35}Cl durch Neutroneneinfang ^{36}Cl , das dann mit einer Halbwertszeit von $3 \cdot 10^5$ Jahren zu ^{36}Ar zerfällt. Dies kann dann zu Werten für $(^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar})_{\text{sp}}$ führen, die grösser als 0.6 sind. Für Mondstaubproben dürfte dieser Effekt kaum eine Rolle spielen, da Chlor daselbst nicht zu den häufigen Elementen zählt. (In einer zusammenfassenden Arbeit geben Dreibus et al. (1977) für Chlor folgende Werte an: Mare-Staub: 3 - 26 ppm, Hochland-Staub: 10 - 270 ppm.) Auf jeden Fall gilt, dass beim spallogenen Argon das Isotop ^{38}Ar am wenigsten durch implantierte Anteile überdeckt ist, analog zu ^{21}Ne beim spallogenen Neon.

Betrachtet man das Isotop ^{40}Ar , dann ist dessen Systematik wesentlich komplexer als diejenige der beiden leichten Argonisotope. Zunächst einmal gilt, dass die Produktion von $^{40}\text{Ar}_{\text{sp}}$ wegen der Abschirmung durch Calcium im Vergleich zu $(^{36}\text{Ar})_{\text{sp}}$ und $(^{38}\text{Ar})_{\text{sp}}$ gering ist. Für Fe als Targetmaterial gilt beispielsweise $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{sp}} < 0.2$ (Lämmerzahl und Zähringer, 1966). Dagegen findet man in Mondstaubproben $(^{40}\text{Ar})_{\text{rad}}$ als Folgeprodukt von ^{40}K oft in grösserer Häufigkeit, je nach Kaliumgehalt, Alter und thermischer Geschichte der Probe. Diese Zusammenhänge hat G. Turner (1977) in einer umfassenden Arbeit dargestellt. Gewöhnlich fasst man $^{40}\text{Ar}_{\text{sp}}$, sofern man es nicht überhaupt vernachlässigt, und $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ zusammen als $^{40}\text{Ar}_{\text{vc}}$ (volumenkorreliertes ^{40}Ar). Ebenso ordnet man das $^{40}\text{Ar}_{\text{sc}}$ (oberflächenkorreliertes ^{40}Ar , "surface correlated") dem $^{40}\text{Ar}_{\text{tr}}$ zu (z.B. Eberhardt et al., 1970). Bei der Bestimmung der Mengen des (oberflächlich korrelierten) $^{40}\text{Ar}_{\text{tr}}$ im Mondstaub ergab sich eine Ueberraschung: Diese Gasmengen sind im Verhältnis zu den leichteren Argonisotopen mindestens 1000 mal höher als man theoretisch aufgrund der Kernsynthese-Modelle für den Sonnenwind erwartet würde (Clayton, 1968; siehe auch Eberhardt et al., 1970, und Heymann and Yaniv, 1970). Man spricht deshalb vom ^{40}Ar -Ueberschuss (in der englischsprachigen Literatur heisst es "excess $^{40}\text{Ar}_{\text{tr}}$ ", "orphan" oder "parentless" $^{40}\text{Ar}_{\text{tr}}$) und meint damit, dass dieses $^{40}\text{Ar}_{\text{tr}}$ nicht seinen Ursprung im Sonnenwind haben kann. Heymann und Yaniv (1970) haben unter Benutzung der Theorie von Manka und Michel (1971) diesen Ueberschuss als radiogenes ^{40}Ar erklärt, welches aus dem gesamten Mond in die lunare Atmosphäre gelangte und sodann in die Mondoberfläche zurückbeschleunigt und implantiert wurde ("retrapping"). In diesem Modell ist die Implantation des $^{40}\text{Ar}_{\text{tr}}$ -Ueberschusses an das magnetische Feld des Sonnenwindes und damit an den Sonnen-

wind selbst gekoppelt. Die Zürcher Gruppe hat dagegen aufgrund von Diffusionsexperimenten und unter Berücksichtigung der Effizienz des "retrapping"-Prozesses geschlossen, dass dieser die Mengen des $^{40}\text{Ar}_{\text{tr}}$ -Überschusses in Mondstaub nicht erklären kann (Baur et al., 1972; Frick et al., 1973). Beispielsweise berechnete Geiss (1974) auf der Basis des retrapping-Mechanismus und unter Berücksichtigung der Einfangeffizienz ("trapping efficiency") für niederenergetisches $^{40}\text{Ar}_{\text{tr}}$ (etwa 0.1 keV) und solares ^{36}Ar (etwa 36 keV) das Verhältnis $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ zu 0.1 - 0.2. Vorausgesetzt sind hier die heutige gemessene Häufigkeit von ^{40}Ar in der Mondatmosphäre sowie der heutige ^{36}Ar -Fluss. Ein solch niedriges $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ wird aber höchstens in einzelnen Staubkörnern gemessen (Kirsten et al., 1971). Deshalb wurde von der Zürcher Gruppe zusätzlich folgender Prozess postuliert: Während magmatischer Aktivität auf dem Mond kondensierten Kaliumdämpfe an den Oberflächen der Regolith-Teilchen und anschliessend bildete sich durch den Zerfall von ^{40}K oberflächlich verteiltes ^{40}Ar . Durch nachfolgende Diffusionsvorgänge ging dann Kalium verloren im Gegensatz zum $^{40}\text{Ar}_{\text{tr}}$, das in einer Oberflächenschicht verteilt blieb (Signer et al., 1977b). Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Frage der Herkunft des $^{40}\text{Ar}_{\text{tr}}$ -Überschusses noch nicht völlig geklärt ist.

Betrachtet man nun das $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ -Verhältnis, so findet man, dass dieses in Mondproben stärker schwankt als irgendein anderes Edelgas-Isotopenverhältnis. Werte von etwa 0.4 bis etwa 10 wurden bestimmt (siehe z. B. Bogard and Nyquist, 1972, 1973; Hintenberger et al., 1973). Die höchsten Werte wurden an speziellen Proben gemessen, z.B. der "orange soil" 74220 (Hintenberger et al., 1974; Eugster et al., 1979). Extreme Schwankungen werden selbst zwischen benachbarten Proben beobachtet (z.B. zwischen 74241 und 74121, Hübner et al., 1975). Allerdings ist die Bestimmung des $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ -Verhältnisses nicht unproblematisch. Selbst wenn Messungen an Korngrössensuiten vorliegen, gelingt oft keine Aufspaltung des Argon nach "radiogen - spallogen" und "implantiert" ("trapped"). Dafür können vier Gründe angeführt werden:

- 1) K ist oft korngrössenabhängig, damit auch $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ (Basford, 1974b; Alexander et al., 1976). Signer (Vortrag am Symposium "Massenspektrometrische Analyse von Mineralien und Gesteinen", 1975, in Mainz) hat deshalb die Ueberlagerung zweier K-Ar-Systeme postuliert (siehe auch Signer et al., 1977b).
- 2) Diffusionsverluste von $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ sind nicht ausgeschlossen (Bogard and

Nyquist, 1973; Basford, 1974b).

- 3) Den Staubproben sind unter Umständen Anteile der Komponente KREEP (siehe z.B. Evensen et al., 1974) beigemischt. KREEP ist eine Komponente, die reich an Kalium, Seltenen Erden ("Rare Earth Elements") und Phospor ist. Da man nicht weiss, wann die Beimischung erfolgte, ist das zugehörige $K-^{40}Ar_{rad}$ -System unbestimmt.
- 4) Die Prozesse, die zur Bildung und "Reifung" ("maturation", siehe z.B. Basu, 1977) des Regolith führten, verursachten nach R.N. Clayton et al. (1974) auch einen etwa 20 - 30 %-Verlust an Kalium. Dies hat erneut eine Störung der $K-^{40}Ar_{rad}$ -Systematik zur Folge.

4. Edelgasisotopenverhältnisse in Bestandteilen von neun Mondstaubproben

Die folgende Besprechung befasst sich mit den Messresultaten an Bestandteilen folgender Mondstaubproben: 10084,48; 14163,166; 15021,111; 15601,22; 60051,9; 61501,16 + 37; 65501,8; 65511,2; 71501,38 + 44.

Folgende Bestandteile werden unterschieden:

- A) Die Mineralfraktionen Plagioklas, Pyroxen und Olivin. Oft ist eine Unterscheidung zwischen Pyroxen und Olivin nicht möglich; in solchen Fällen wurde eine Mischfraktion mit der Bezeichnung "Oipy" hergestellt.
- B) Die sekundären Bestandteile Brekzien und Agglutinate. Als Brekzien werden mikrokristalline Teilchen mit rauher Oberfläche bezeichnet. Sie haben mehr oder weniger die Form von Quadern. Im Dünnschliff erkennt man, dass die Brekzien Agglomerate aus Mineral- und Gesteinsteilchen, eingebettet in eine glasige oder rekristallisierte Matrix, sind. Agglutinate dagegen sind oft bizarr geformte Gebilde aus Mineral- und Gesteinsteilchen, verklebt durch glasiges Material mit vielen Hohlräumen (Agrell et al., 1970; Heiken, 1975; Etique et al., 1979).

Die Elementhäufigkeiten, die in diesen Proben bestimmt wurden, sind in der Arbeit von Signer et al. (1977a) gegeben und diskutiert worden. Alle Bestandteile sowie auch die Gesamtprobe stammten aus dem Korngrößenbereich 150 - 200 μm . Ausserdem wurde jeweils eine Gesamtprobe < 1000 μm gemessen. Die Daten sind gegeben in Tabelle 8, welche mit Hilfe des Computers (Programm LISTE) erstellt wurde. Die ausgedruckten Werte und Fehler entsprechen denen in Abschnitt 2.3.3 (Weiterführende Auswertungen) für das Programm SPAL besprochenen.

4.1 Das $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Verhältnis

Es fällt auf (Tabelle 8), dass das gemessene $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Verhältnis in den Gesamtproben, Korngrösse < 1000 μm , weniger schwankt als in den Siebfraktionen mit Korngrösse 150 - 200 μm . Für erstere liegt das betreffende Verhältnis zwischen 2300 und 2500, für letztere zwischen 2000 und 2500. Für zwei Proben besteht Gleichheit: 10084 und 71501, beides Mare-Proben; für alle anderen Staubproben, Hochlandproben, bestehen Unterschiede zwischen 10 % und 20 % in dem Sinne, dass das gemessene $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Verhältnis in den Proben mit der Korngrösse < 1000 μm immer grösser ist. Dies gilt auch für eine weitere Mare-Probe, 15021, die aber offenbar plagioklasische Hochland-Beimengungen ("Soil Catalog", G. Heiken, 1974) hat. Es liegt nahe, zwei Ursachen für den beobachteten Effekt ins Auge zu fassen: Variation im radio-

Tabelle 8. Helium, Neon und Argon in Gesamtproben und Bestandteilen von neun Mondstaubproben

Computerausdrucke auf den nachfolgenden Seiten gemäss Programm LISTE. Konzentrationen in $10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$. Als Kolonnenbeschriftung: Massenzahlen der Isotope. 21SP und 38SP: Spallgener Anteil von ^{21}Ne bzw. ^{38}Ar (siehe Abschnitt 2.3.3 Weiterführende Auswertungen). Die angegebenen Fehler entsprechen denen in 2.4.2, Durchführung der Fehlerrechnung, für das Programm SPAL besprochenen. In der Kolonne "Probe" sind die NASA - Probennummer angegeben, darunter das Probengewicht in mg. Die Angabe "MICRON" für die Korngrösse der Proben entspricht "µm".

GESAMTPROBE, <1000 MICROM

Probe	4	4/3	20	20/22	22/21	36	36/38	40/36	21SP	38SP
1084,48	20830000.	2381.	220100.	12.74	27.88	43170.	5.286	1.028	83.	110.
3.04 MG	1251000.	143.	806.	.03	.26	155.	.011	.002	18.	88.
15021,111,	8270000.	2328.	166500.	12.51	27.73	37540.	5.315	.725	66.	52.
2.18 MG	38460.	6.	784.	.02	.23	175.	.007	.001	14.	75.
71501,44	14840000.	2400.	188400.	12.82	28.02	26930.	5.318	.710	68.	35.
4.79 MG	731000.	118.	526.	.05	.16	57.	.002	.000	15.	53.
71501,44	18620000.	2467.	202100.	12.79	28.73	26090.	5.316	.715	58.	36.
2.19 MG	1147000.	152.	941.	.02	.18	139.	.021	.003	16.	56.
71501,44	25110000.	2653.	269400.	12.66	27.98	34560.	5.329	.714	99.	29.
1.82 MG	782000.	81.	1517.	.03	.53	199.	.015	.001	26.	71.
71501,44	8550000.	2321.	104500.	12.71	28.89	14850.	5.333	.765	29.	10.
3.49 MG	27300.	6.	404.	.05	.20	47.	.010	.001	9.	30.
60051,9	3499000.	2467.	77500.	12.48	26.99	33510.	5.312	1.583	37.	51.
2.07 MG	17250.	8.	381.	.02	.07	163.	.003	.001	6.	66.
61501,16+3	2747000.	2458.	72800.	12.42	27.11	33050.	5.306	2.353	34.	58.
2.38 MG	11650.	10.	328.	.03	.11	211.	.044	.012	6.	87.
61501,16+3	2683000.	2468.	73500.	12.42	26.62	34320.	5.312	2.189	39.	52.
1.64 MG	17160.	12.	489.	.05	.15	212.	.006	.002	6.	68.

Probe	4	4/3	20	20/22	22/21	36	36/38	40/36	21SP	38SP
61501,16+3	536000.	2210.	15160.	12.08	20.71	7130.	5.170	3.154	22.	53.
3.21 MC	1727.	6.	50.	.02	.11	24.	.009	.005	1.	14.
65501,8	2997000.	2495.	81200.	12.43	25.69	30820.	5.303	2.640	52.	57.
3.83 MC	8100.	4.	240.	.03	.20	82.	.004	.036	7.	61.
65501,8	3022000.	2499.	79400.	12.43	25.44	29770.	5.308	2.695	53.	50.
1.73 MC	17660.	6.	477.	.03	.12	173.	.004	.001	7.	59.
65511,2	3932000.	2496.	96300.	12.51	26.86	41360.	5.312	2.138	48.	62.
1.98 MC	20050.	5.	505.	.02	.09	213.	.009	.003	8.	83.
65511,2	3811000.	2412.	91200.	12.44	26.36	40180.	5.298	2.133	51.	83.
2.73 MC	14380.	8.	423.	.05	.21	170.	.016	.006	8.	84.
GESAMTPROBE, 150-200 MICRON										
65501,8,3A	527000.	1812.	14050.	11.73	13.12	7390.	5.112	3.071	56.	73.
2.55 MC	2093.	5.	57.	.03	.06	29.	.002	.001	1.	15.
61501,16+3	720000.	2212.	18470.	12.28	19.57	10680.	5.201	2.388	31.	65.
2.31 MC	3194.	5.	83.	.02	.08	46.	.004	.002	2.	21.
60051,9	547000.	2061.	14960.	12.06	17.41	9000.	5.173	1.845	34.	65.
2.70 MC	2107.	6.	58.	.02	.08	33.	.003	.001	1.	18.
65511,2	745000.	2125.	19640.	12.01	16.74	12070.	5.173	2.382	48.	87.
2.30 MC	456.	6.	45.	.04	.07	5.	.004	.002	2.	24.

Probe	4	4/3	20	20/22	22/21	36	36/38	40/36	21SP	38SP
14163,166, 3.15 MG	969000. 3111.	1846. 4.	15940. 55.	11.78 .02	12.93 .04	4512. 14.	4.996 .003	7.160 .004	65. 1.	68. 9.
10084,48 2.03 MG	6010000. 29920.	2462. 4.	73500. 372.	12.56 .02	25.23 .08	17190. 85.	5.243 .003	1.352 .001	51. 6.	74. 34.
61501,16+3 4.43 MG	912000. 2592.	2243. 8.	23070. 65.	12.13 .03	19.97 .08	12390. 31.	5.184 .008	2.689 .004	37. 2.	84. 25.
15021,111 4.12 MG	1819000. 4639.	2065. 4.	45420. 119.	12.26 .02	21.32 .09	13800. 34.	5.255 .004	1.014 .001	60. 4.	53. 27.
71501,44 3.71 MG	4256000. 12570.	2393. 7.	54900. 189.	12.53 .03	27.02 .11	7930. 24.	5.289 .011	1.168 .002	26. 4.	19. 16.
14163,166, 3.43 MG	1705000. 5070.	2188. 4.	32510. 109.	12.17 .03	18.50 .07	12420. 42.	5.172 .017	3.339 .007	63. 3.	91. 26.
65501,8,3A 2.48 MG	662000. 2693.	1975. 6.	18330. 75.	11.89 .02	14.69 .07	9290. 41.	5.126 .014	3.065 .008	59. 2.	86. 19.
61501,16+3 2.30 MG	815000. 3587.	2239. 7.	24250. 107.	12.20 .03	21.24 .11	13350. 67.	5.221 .019	2.593 .009	33. 2.	70. 28.
60051,9 2.90 MG	685000. 2428.	2106. 6.	15310. 55.	12.13 .02	18.10 .08	8700. 37.	5.178 .020	1.892 .006	31. 1.	61. 19.
65511,2 4.44 MG	727000. 1667.	1988. 5.	19990. 49.	12.01 .02	16.36 .07	11100. 45.	5.159 .026	2.527 .011	51. 2.	87. 25.

Probe	4	4/3	20	20/22	22/21	36	36/38	40/36	21SP	38SP
15002.227	985000.	1818.	22700.	11.96	15.24	5030.	5.082	2.717	68.	56.
1.95 MG	5160.	5.	134.	.13	.20	26.	.005	.002	2.	10.
15002.167	988000.	1870.	24250.	11.92	16.22	6010.	5.118	1.838	64.	58.
1.56 MG	6350.	6.	158.	.11	.17	39.	.004	.002	2.	12.
AGGLUTINATE, 150-200 MICRON										
65501.8.3A	1283000.	2432.	41830.	12.19	20.98	27630.	5.260	2.271	58.	100.
.64 MG	20160.	11.	662.	.10	.21	433.	.005	.002	4.	55.
14163.166.	1615000.	2351.	35690.	12.24	21.24	20280.	5.251	1.776	48.	81.
.91 MG	17790.	6.	399.	.04	.10	223.	.005	.002	3.	40.
61501.16+3	1280000.	2369.	34000.	12.36	24.68	25630.	5.292	1.778	26.	59.
1.24 MG	10460.	8.	282.	.09	.23	208.	.002	.001	3.	51.
65511.2	1323000.	2436.	37060.	12.23	22.84	28930.	5.276	1.728	39.	86.
1.74 MG	16760.	28.	238.	.05	.13	167.	.004	.001	3.	57.
15021.11	2168000.	2373.	54900.	12.38	24.25	20590.	5.271	.838	46.	65.
1.29 MG	17000.	7.	446.	.04	.10	159.	.003	.001	5.	41.
60051.9	1225000.	2411.	30410.	12.29	23.60	24480.	5.280	1.363	29.	68.
1.12 MG	10990.	7.	281.	.04	.18	218.	.005	.001	3.	49.
14163.166	2143000.	2499.	50400.	12.35	23.68	28160.	5.257	1.659	46.	106.
1.59 MG	13560.	5.	340.	.04	.09	184.	.013	.004	4.	58.

Probe	4	4/3	20	20/22	22/21	36	36/38	40/36	21SP	38SP
10984,48 .82 MG	7740000. 94600.	2572. 5.	100700. 1234.	12.54 .02	26.89 .10	28070. 357.	5.268 .027	1.116 .006	49. 8.	93. 63.
71501,38,4 .98 MG	6510000. 66500.	2586. 8.	98100. 1033.	12.49 .04	28.93 .16	19600. 200.	5.311 .008	.815 .002	27. 8.	30. 39.
15421,18 .91 MG	1412000. 1758.	2557. 8.	78000. 223.	12.14 .15	24.72 .32	17150. 21.	5.227 .005	2.803 .002	61. 7.	85. 34.
BREKZIEN, 150-200 MICRON										
14163,166, 1.16 MG	780000. 6770.	1778. 8.	13570. 118.	11.72 .04	11.57 .05	4198. 36.	4.934 .005	6.673 .006	66. 1.	75. 8.
60051,9 3.47 MG	590000. 10290.	1794. 31.	13390. 49.	11.87 .03	12.84 .05	5630. 16.	5.020 .004	2.807 .002	55. 1.	78. 11.
65511,2 2.54 MG	429700. 1709.	1556. 5.	9390. 39.	11.34 .03	9.04 .04	3930. 15.	4.809 .003	3.587 .003	68. 1.	94. 8.
15021,111, 1.94 MG	1461000. 7650.	2111. 5.	25740. 143.	12.24 .04	18.08 .08	6880. 36.	5.143 .003	1.768 .002	52. 2.	59. 14.
61501,16+3 1.47 MG	659000. 4610.	2007. 8.	13530. 98.	11.97 .04	14.38 .07	5250. 36.	5.015 .008	3.577 .006	45. 1.	74. 10.
14163,166, 3.15 MG	1041000. 3666.	1820. 9.	12970. 44.	11.55 .02	10.92 .05	3503. 11.	4.817 .006	7.186 .009	70. 1.	82. 7.

Probe 4 4/3 20 20/22 22/21 36 36/38 40/36 21SP 38SP
 71501,38,4 3427000. 2434. 36000. 12.54 23.29 3711. 5.108 1.610 35. 37.
 3.99 MG 10530. 7. 133. .04 .09 10. .007 .003 3. 7.

PLAIOKLASE, 150-200 MICRON

60051,9 68500. 1531. 1210. 11.46 8.24 599. 4.372 2.834 10. 28.
 1.22 MG 563. 11. .05 .13 5. .010 .031 1. 1.
 65511,2 89300. 2074. 2256. 10.02 5.76 1396. 4.202 3.767 33. 81.
 2.95 MG 308. 8. .03 .03 5. .003 .006 3. 3.

15021,111, .83 MG 264500. 2199. 4561. 12.30 15.31 2498. 4.673 2.596 13. 77.
 3195. 12. 55. .03 .12 30. .006 .011 5. 5.

61501,16+3 105100. 2256. 2735. 11.58 12.28 1859. 4.543 3.532 12. 70.
 3.80 MG 357. 12. 10. .04 .05 22. .081 .056 9. 9.

65501,8,3A 41200. 2108. 1274. 9.37 4.63 625. 3.945 5.021 26. 47.
 3.85 MG 138. 14. 4. .03 .02 2. .006 .012 1. 1.

61501,16+3 98400. 2149. 2322. 11.70 12.33 1815. 4.706 3.079 10. 53.
 1.96 MG 525. 13. 13. .06 .08 9. .007 .008 4. 4.

61501,16+3 153500. 2037. 3405. 12.10 15.78 1855. 4.751 3.573 9. 50.
 3.46 MG 535. 8. 14. .05 .12 6. .006 .006 4. 4.

14163,166, 4.10 MG 133400. 2339. 2326. 10.19 6.25 1241. 4.092 15.748 30. 81.
 498. 20. 7. .03 .03 3. .006 .022 2. 2.

Probe	4	4/3	20	20/22	22/21	36	36/38	40/36	21SP	38SP
71501,38,4 1.17 MC	360100. 3138.	2344. 21.	4458. 39.	12.71 .05	22.35 .21	2107. 18.	5.112 .008	1.884 .010	5.	21. 4.
60051,9 3.29 MC	29520. 121.	2255. 25.	502. 3.	10.69 .08	6.46 .06	383. 1.	4.074 .006	2.062 .018	6.	25. 1.
15421,17 4.40 MC	26060. 16.	2213. 10.	1476. 16.	10.08 .12	8.06 .06	675. 23.	3.610 .004	9.842 .007	14.	69. 1.
OLIVINE - PYROXENE, 150-200 MICRON										
10084,48 1.10 MC	1083000. 9920.	1584. 6.	23110. 219.	12.27 .04	18.56 .10	2495. 23.	4.978 .006	.808 .009	44.	40. 5.
71501,38,4 4.74 MC	669000. 1823.	1674. 4.	20720. 62.	12.35 .04	23.03 .10	1401. 3.	5.039 .006	.455 .004	21.	18. 3.
14163,166, 4.49 MC	370100. 976.	946. 3.	9570. 24.	11.23 .03	9.29 .04	1830. 4.	4.733 .007	5.759 .008	67.	51. 4.
15021,111 2.86 MC	1138000. 4021.	1309. 3.	31240. 114.	12.22 .02	15.19 .09	3390. 14.	5.038 .018	.872 .004	92.	44. 7.
15021,111, 1.00 MC	773000. 24440.	1083. 33.	21160. 213.	12.00 .02	11.27 .04	1963. 20.	5.074 .010	.903 .012	105.	23. 4.
14163,166, 3.02 MC	316700. 1146.	971. 2.	8150. 30.	11.16 .03	8.01 .03	1302. 5.	4.798 .016	6.932 .019	71.	32. 1. 3.

genen ^4He -Anteil und Diffusionsverluste. Ueber die Schwankung des U, Th-Gehaltes mit der Korngrösse ist nichts bekannt, jedoch liegt der Anteil des radiogenen ^4He sowieso nur im Prozentbereich. Dagegen weiss man, dass ^4He (und ^{20}Ne) in Hochlandproben, die reich sind an Plagioklas, abgereichert sind (Signer et al., 1977a). Auch könnte in Gesamtproben ein korngrössenabhängiger Diffusionsverlust an spallogenem ^3He aufgetreten sein (Frick et al., 1975). Zu beachten ist hierbei, dass der grössere Verlust in den Proben mit Korngrösse $< 1000 \mu\text{m}$ relativ zu den Proben mit Korngrösse $150 - 200 \mu\text{m}$ durch den hohen Anteil kleiner Staubkörner in der ersten Art Proben bedingt ist.

Wenden wir uns nun den einzelnen Bestandteilen der Gesamtproben zu, so ist als erstes noch einmal zu erwähnen, dass hier nun sämtliche Proben Siebfractionen mit der Korngrösse zwischen $150 - 200 \mu\text{m}$ sind. Für Agglutinate variiert das gemessene $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Verhältnis zwischen 2350 - 2600, in einer gewissen verständlichen Analogie zu den Resultaten in den Gesamtproben $< 1000 \mu\text{m}$, da es sich bei den Agglutinaten ja um aus kleinen Körnern und Fragmenten zusammengeklebte Gebilde handelt. In den Brekzien schwanken die $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Verhältnisse in einem viel grösseren Bereich, nämlich zwischen 1400 und 2450. In erster Näherung bilden Brekzien und Agglutinate bezüglich des gemessenen $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Verhältnisses ein Kontinuum mit geringer Ueberlappung.

Für Plagioklase stellt man eine relativ geringe Schwankung zwischen 2000 und 2350 für $^4\text{He}/^3\text{He}$ fest. Der Wert 1540 für die Probe 60051 fällt aus dem Rahmen.

Für Pyroxen- und Olivinfraktionen liegt die Schwankung zwischen 950 und 1700. Hier dürfte sich, im Vergleich zu Plagioklasproben, das gut gehaltene spallogene ^3He zeigen (Frick et al., 1975; Lugmair et al., 1976).

4.2 Die Neon - Verhältnisse

Betrachten wir zunächst die gemessenen $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse, so gilt - wie schon beim $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Verhältnis -, dass die Variation in den Gesamtproben (Korngrösse $< 1000 \mu\text{m}$) viel geringer (12.4 - 12.8) ist als in den zugehörigen Proben der Siebfractionen $150 - 200 \mu\text{m}$ (11.7 - 12.6). Für beide Probensorten ergeben sich die Höchstwerte für die Mareproben 10084 und 71501. Es liegt nahe, diese Beobachtung mit der bekannten Abreicherung von ^{20}Ne in Hochlandproben in Verbindung zu bringen. Es ist natürlich auch das schwerere Isotop ^{22}Ne durch Diffusion verloren gegangen, so dass

die niedrigeren $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse in Hochlandproben eine Fraktionierung durch Diffusion als Ursache haben.

Geringe Schwankungen im $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis stellt man bei den Agglutinaten (12.1 - 12.5), grössere Schwankungen bei den Brekzien (11.2 - 12.5), den Olivin-Pyroxenproben (11.1 - 13.4), besonders aber bei den Plagioklasen (9.3 - 12.7) fest. In jedem Fall sind deutlich höhere Werte jeweils für die Mareproben 71501, 10084 und 15021 gemessen worden.

Aehnlich ist es beim Verhältnis $^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$, - man beachte, dass jetzt die schwerere Masse im Zähler steht. Auch hier haben die Mare-Proben 71501 und 10084 in allen Separaten das höchste $^{22}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$ -Verhältnis. Selbstverständlich spielt nun der grössere Anteil an spallogenem ^{21}Ne und eventuelle Verluste von $^{21}\text{Ne}_{\text{sp}}$ eine grosse Rolle. Haben Mareproben, insbesondere 71501, einen stärkeren Diffusionsverlust an spallogenem Gas zu verzeichnen?

Im Drei-Isotopen-Diagramm, $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ versus $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (Figur 10) ergibt sich im grossen und ganzen ein linearer Trend, der auf ein Zwei-Komponenten-System, bestehend aus solaren und spallogenen Anteilen schliessen lässt. Für die einzelnen Probenseparate (Gesamtprobe < 1000 μm ; Gesamtprobe 150 - 200 μm ; Plagioklase, Olivin-Pyroxen und Brekzien) wurden die Datenpunkte einer linearen Regression unterworfen (siehe 2.3.4) und die Geradenparameter in Tabelle 9 zusammengefasst. Für die Plagioklas-, Olivin-Pyroxen- und Brekzien-Proben erhält man jeweils gut definierte Geraden mit identischem Ordinatenabschnitt. Lässt man bei den Plagioklasen die Mareproben weg, dann ergibt sich eine Gerade, die mit derjenigen für die Korngrössensuite der Feldspäte von der Staubprobe 15421 (Frick et al., 1975) sehr gut übereinstimmt. Es sei daran erinnert, dass in der Arbeit von Frick et al. (1975) aus den erwähnten Feldspat-Daten eine wichtige Folgerung gezogen wurde: Es gibt eine spallogene Neonkomponente, die von der solaren kosmischen Strahlung erzeugt wurde (siehe auch Walton et al., 1974, 1979).

Für die Agglutinate erkennt man, dass die Datenpunkte relativ dicht beisammen liegen. Die zugehörige Regressionsgerade ist nicht gut definiert. Es ist zu erwarten, dass Diffusionsverluste im Zusammenhang mit dem Prozess der "Agglutination" hier eine grosse Rolle spielen (Etique et al., 1978).

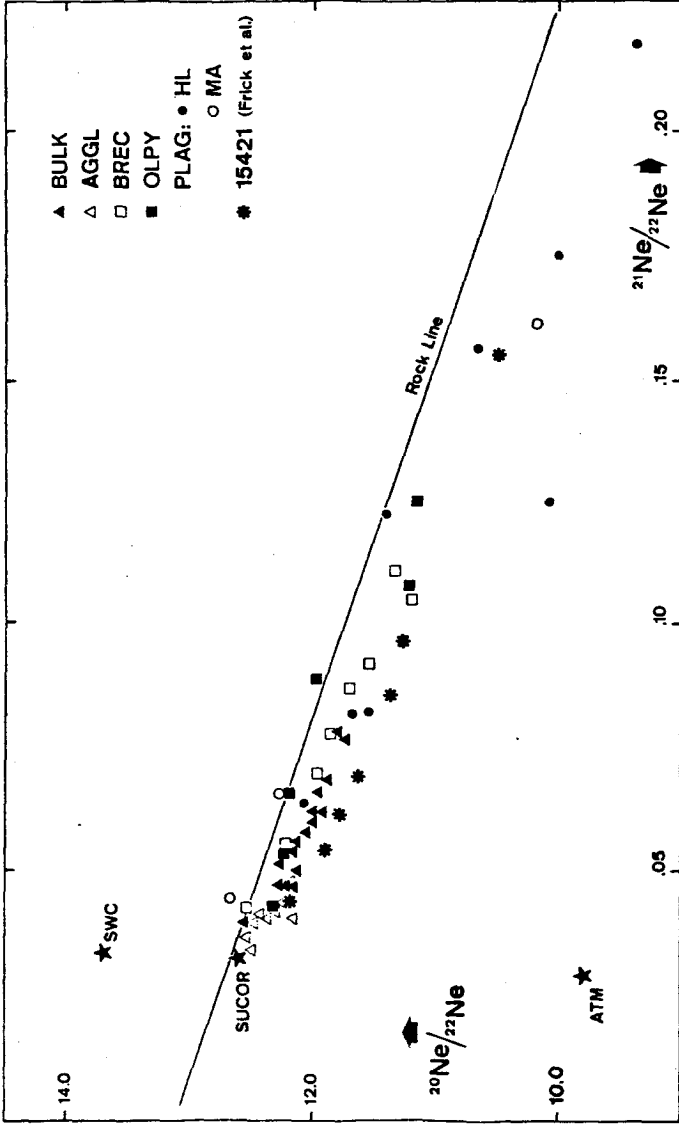


Abb. 10: Drei-Isotopen-Korrelationsdiagramm für Neon in den 150-200 µm-Bestandteilen verschiedener Mondstaubproben. Die als "Rock Line" bezeichnete Gerade wurde durch Messung der Neonisotope im Apollo 11-Gestein 10069, das in Stufen erhitzt wurde, gewonnen (Pepin et al., 1970). SWC: Isotopenzusammensetzung des Sonnenwindes nach Geiss et al. (1972). SUCOR: Oberflächekorrelierte Neonkomponente (Bogard and Nyquist, 1972). ATM: Neon in der irdischen Atmosphäre. Die Plagioklase der Hochlandproben (HL) zeigen im Unterschied zu denjenigen der Mareproben (MA) eventuell einen Beitrag spallogenen Neons, das durch die solare kosmische Strahlung erzeugt wurde. Eine solche Komponente wurde erstmals für eine Korngrössensuite von Plagioklasen der Staubprobe 15421 nachgewiesen (Frick et al., 1975).

Tabelle 9. Parameter A (Steigung) und B (Ordinatenabschnitt) verschiedener Regressionsgeraden im $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ - gegen - $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Diagramm (Abb. 10)

<u>Probe</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Gesamtprobe	-19.5 \pm 1.3	13.2 \pm 0.1	0.31
Agglutinate	-30.9 \pm 4.3	13.7 \pm 0.2	0.41
Brekzien	-18.9 \pm 1.3	13.3 \pm 0.1	0.66
Olivin-Pyroxene	-17.0 \pm 2.6	13.3 \pm 0.2	0.73
Plagioklase	-19.1 \pm 1.0	13.3 \pm 0.15	0.65
Plagioklas-Hochland	-16.9 \pm 0.6	13.0 \pm 0.1	0.72
Plag.-Serie 15421	-16.7 \pm 0.5	12.9 \pm 0.1	0.72
Rock Line	-14.0	13.2	0.88

Zusätzlich gegeben sind berechnete $(^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{sp}}$ -Werte (C) mit der Voraussetzung $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{sp}} = 0.9$. Bei den Proben handelt es sich um Bestandteile und Gesamtproben (Korngrößenbereich 150 - 200 μm) von neun Staubproben (vgl. Tabelle 8), dazu die Plagioklas-Korngrössensuite 15421 (Frick et al., 1975). Rock Line: Pepin et al. (1970); vgl. Abbildung 10.

4.3 Die Argon-Verhältnisse

Die höchsten $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ -Verhältnisse misst man in den Gesamtproben < 1000 μm : 5.29 - 5.32. Hier dominiert der Beitrag des solaren Argons in den kleinen Korngrößen. In der Korngrößenfraktion 150 - 200 μm der Gesamtprobe stellt man dagegen schon eine Schwankung zwischen 5.11 und 5.29, in Agglutinaten und Brekzien zwischen 5.23 und 5.31 bzw. 4.75 und 5.14 fest. Etwas stärkere Variationen gelten für das $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ -Verhältnis in Plagioklasen und in den Olivin-Pyroxenen: 3.61 - 5.11 bzw. 4.73 - 5.07. In all diesen Variationen spiegeln sich die Variationen des spallogenen ^{38}Ar , sei es aufgrund variabler Target-Chemie, sei es aufgrund variabler Bestrahlungsalter.

Im $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis zeigen sich Unterschiede, je nachdem ob eine Hochland- oder eine Mareprobe vorliegt. Für die Gesamtproben < 1000 μm misst man die niedrigen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse in 71501 (.70), 15021 (.72) und 10084 (1.03), ausnahmslos Mareproben. Die Apollo 16 - Hochlandproben dagegen zeigen ein erhöhtes $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis zwischen 1.6 - 2.7. Für alle übrigen Proben im Korngrößenbereich 150 - 200 μm ergibt sich dasselbe Bild: Mareproben haben niedrige, Hochlandproben hohe $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse. Für die Gesamtproben im Korngrößenbereich 150 - 200 μm schwan-

ken die Werte zwischen 1.01 (10084) und 3.33 (14163), für Agglutinate zwischen 0.80 (71501) und 2.79 (15421), für Brekzien zwischen 1.59 (71501) und 7.16 (14163), für Plagioklase zwischen 1.7 (71501) und 15.7 (14163) und für Olivin-Pyroxen zwischen 0.40 (71501) und 6.86 (14163). In Brekzien, Plagioklasen und Olivin-Pyroxen-Fractionen sind also die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse für die Probe 14163 ausserordentlich hoch. Als Grund bietet sich die wohlbekannte Anreicherung von K in Apollo 14-Proben, die ja eine KREEP-Komponente haben (Evensen et al., 1974). Dies führt zu einem hohen Anteil an $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$.

Ein interessanter Zusammenhang wird in Abbildung 11 deutlich, in der $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ gegen ^{40}Ar aufgetragen ist. Man erkennt einen (linearen?) Trend für die einzelnen Bestandteile. Besonders ausgeprägt ist dieser Trend für die Agglutinate.

Plagioklase und Olivin-Pyroxene scheinen eine einzige Trendlinie (oder besser: ein Feld) zu definieren. Das wird verständlich auf dem Hintergrund der Tatsache, dass das ^{36}Ar in Mineralseparaten einer Staubprobe nur innerhalb von 25 % variiert (Signer et al., 1977a). Für die Menge ^{40}Ar lässt sich dagegen eine Variation um Faktoren 2 bis 3 feststellen, was sicherlich mit dem variablen Kaliumgehalt in den Mineralien zu erklären ist. Die Olivin-Pyroxene sind natürlich K-arm und damit auch niedrig im Gehalt an radiogenem ^{40}Ar , gleiches K-Ar-Alter vorausgesetzt. Ueber die Sonderstellung der Staubprobe 14163 wurde schon gesprochen.

Betrachtet man nun die sekundären Bestandteile, so sind für alle Staubproben die ^{40}Ar -Gehalte in Agglutinaten höher, die $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse dagegen tiefer als in Brekzien. Das kann heissen, dass Brekzien und Agglutinate grundsätzlich verschiedene Entwicklungen erlebt haben, was sich in ihren $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnissen spiegelt. Es ist denkbar, dass Agglutinate als Bestandteile des Staubes im Mittel älter sind als Brekzien und dass das niedrigere $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis in Agglutinaten etwas mit einem höheren ^{36}Ar -Fluss im damaligen Sonnenwind zu tun hat (Geiss, 1973). Das aber wirft die Frage auf nach der Herkunft und der zeitlichen Veränderung des (sich nicht von ^{40}K in den Proben herleitenden) ^{40}Ar -Ueberschusses. Handelt es sich hierbei um atmosphärisches Ar, so ist nach Yaniv und Heymann (1972) mit hohen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnissen für Regolithbestandteile mit hohem Alter zu rechnen. Aber was geschieht in den Prozessen der Brekzien- und Agglutinatbildung?

Man kann davon ausgehen, dass Brekzien und Agglutinate nicht streng unterschieden werden können (Signer et al., 1977a). Nach Dr. P. Horn, der die Probenseparation durchführte, gibt es vielmehr Bestandteile im Mondstaub, die Uebergänge zwischen Brekzien und Agglutinaten darstellen. Beide sind also auch durch die selben Bildungsvorgänge gegangen, verursacht durch den Einschlag von Mikrometeoriten. Brekzien stehen aber den Mineralien noch näher, enthalten noch feinkörnige mineralische Teile, sind nicht durch das für die Agglutinate typische "reworking" gegangen (Basu, 1977). Bevorzugter Verlust von ^{40}Ar bei diesen Prozessen würde die Systematik der $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse, wie sie sich in Abbildung 11 darstellt, wenigstens qualitativ erklären. Ein solcher (gegenüber solarem ^{36}Ar) bevorzugter ^{40}Ar -Verlust könnte folgende Ursache haben: $^{40}\text{Ar}_{\text{tr}}$ stammt aus der lunaren Atmosphäre und wird gemäss Manka und Michel (1971) mit einer Energie bis zu etwa 1 keV in den Mondstaub implantiert. Die Implantationsenergie des solaren ^{36}Ar dagegen beträgt etwa 36 keV. ^{36}Ar wird also tiefer eindringen und deswegen weniger leicht bei der Bildung von Brekzien und Agglutinaten verloren gehen. Es muss aber daran erinnert werden, dass in Diffusionsexperimenten kein unterschiedliches Verhalten von $^{40}\text{Ar}_{\text{tr}}$ und $^{36}\text{Ar}_{\text{tr}}$ nachgewiesen werden konnte (Baur et al., 1972; Frick et al., 1973; Ducati et al., 1973). Der überwiegende Teil des ^{40}Ar und ^{36}Ar wird zusammen bei etwa 750°C freigesetzt.

Allerdings bietet sich hier nach Ansicht der Heidelberger Forschungsgruppe ein Ausweg an (Hübner et al., 1975; Kirsten, 1977): Das aus dem Innern des Mondes kommende radiogene ^{40}Ar wird von den Staubteilchen des Regolith teilweise auch direkt adsorbiert. Dieses ^{40}Ar zeige sich z.B. beim stufenweisen Erhitzen von Staubproben, indem bei niedrigen Temperaturen bevorzugt ^{40}Ar (gegenüber implantiertem ^{36}Ar) entgast wird (Pepin et al., 1970; Bogard and Nyquist, 1972; Frick et al., 1973). Es ist dieses ^{40}Ar (und nicht implantiertes ^{40}Ar), welches durch die thermische Beanspruchung bei der Bildung der Agglutinate bevorzugt verloren geht und zu den niedrigen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnissen führt. Die Idee der direkten Adsorption von radiogenem ^{40}Ar wurde auch von Hintenberger et al. (1974) vertreten.

5. Das $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis in Korngrössensuiten der Staubprobe 61501

Die Interpretation der in Mondproben gemessenen ^{40}Ar -Mengen und $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse ist umstritten. Wie schon erwähnt, zeigt dieses Verhältnis im Mondstaub grosse Schwankungen. Deutungen wurden in der Regel auf der Grundlage von Messungen an Gesamtproben gegeben. Die Frage erhebt sich, ob aus den Messergebnissen an den Bestandteilen (Mineralseparate, Agglutinate, Brekzien) des Mondstaubes weiterführende Schlüsse gezogen werden können. Hierzu werden Daten von 61501 Korngrössensuiten und von geätzten Proben, die in unserem Labor in anderem Zusammenhang und mit anderer Zielsetzung gemessen wurden, bezüglich ihrer ^{40}Ar - ^{36}Ar -Systematik besprochen. Nähere Angaben über Probenseparation und Ätzen der Korngrössensuiten finden sich in Etique et al. (1978, 1979). Die Messdaten für diese Proben werden in der Dissertation von Ph. Etique (1980) veröffentlicht. Möglichkeiten zur Bestimmung des in situ radiogenen ^{40}Ar -Anteils und Korrektur des gemessenen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisses, um $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ zu erhalten, sind die vordringlich zu diskutierenden Probleme.

5.1. Darstellungsweisen der Daten

Im Falle von Messdaten für Korngrössensuiten ist es am einfachsten, wenn man ^{40}Ar gegen ^{36}Ar aufträgt (Eberhardt et al., 1970). Heymann und Yaniv (1970) und Yaniv und Heymann (1971) haben gezeigt, dass für Messungen an Gesamtproben eine lineare Regression sinnvoll durchgeführt werden kann, dass also eine empirische Beziehung besteht:

$$^{40}\text{Ar} = a \cdot ^{36}\text{Ar}_{\text{tr}} + b \quad (5-1)$$

Hierbei bedeuten ^{40}Ar und ^{36}Ar die gemessenen Gasmengen in cm^3STP . Indem die Autoren $^{36}\text{Ar}_{\text{tr}}$ schreiben, deuten sie an, dass in den von ihnen betrachteten Fällen das spallogene ^{36}Ar vernachlässigt werden kann. Damit ist es ihnen möglich, den Ordinatenabschnitt b als in situ entstandenes radiogenes ^{40}Ar und die Steigung a als $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ -Verhältnis zu interpretieren. Hierbei ist $^{40}\text{Ar}_{\text{tr}}$ verstanden als atmosphärisches, lunares ^{40}Ar , das in die Oberfläche der Staubkörner implantiert wurde.

Andere Darstellungsarten, die im Falle beispielsweise von Mineralseparaten sich als zweckmässig erweisen, sind die Diagramme $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ gegen ^{40}Ar bzw. $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ gegen $1/^{40}\text{Ar}$ und $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ gegen $1/^{36}\text{Ar}$. Mit bestimmten Voraussetzungen wird sich ein einfacher, funktionaler Zusammenhang zwischen den hiermit eingeführten Koordinaten herstellen lassen.

Die systematische Beschreibung solcher Korrelationen und ihre algebraische Behandlung wurden von Eberhardt et al. (1970, 1972) sowie von Pepin et al. (1974) gegeben. Wir beschränken uns hier darauf, eine Beziehung zwischen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ und ^{40}Ar bzw. zwischen $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ und $1/^{40}\text{Ar}$ herzuleiten. Folgende Voraussetzungen sollen gelten:

1. Zwischen $^{36}\text{Ar}_{\text{tr}}$ und $^{40}\text{Ar}_{\text{tr}}$ besteht eine Beziehung der Form

$$^{40}\text{Ar}_{\text{tr}} = k \cdot ^{36}\text{Ar}_{\text{tr}} \quad (5-2)$$

mit $k = \text{const.}$ für alle Proben der betreffenden Suite.

2. Die spallogenen Gasanteile werden vernachlässigt.

3. Die Konzentration des $^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$ ist in allen Proben der Suite gleich (= A), d.h. es gilt

$$^{40}\text{Ar}_g = ^{40}\text{Ar}_{\text{tr}} + A \quad (5-3)$$

mit $A = \text{const.}$ Wir betrachten nun die Darstellung $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ vs. ^{40}Ar und setzen $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_g = y$, $^{40}\text{Ar}_g = x$. Dann ergibt sich mit 5-2 und 5-3 die gewünschte Beziehung:

$$y = x \cdot k / ^{40}\text{Ar}_{\text{tr}} = x \cdot k / (x - A) = k / (1 - A/x) \quad (5-4)$$

Es handelt sich hier um eine Hyperbel mit den Asymptoten k und A : für $x \rightarrow \infty$ gilt $y \rightarrow k$, für $y \rightarrow \infty$ gilt $x \rightarrow A$.

Aus Gleichung 5-4 gewinnt man die Form:

$$1/y = (x-A)/(k \cdot A) = 1/k - A/(k \cdot x) \quad (5-5)$$

Hieraus sieht man, dass in einer graphischen Darstellung $(^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar})_g$ vs. $(1/^{40}\text{Ar})_g$, mit den obigen Voraussetzungen sich eine Gerade ergibt mit der Steigung $A/k = -(^{40}\text{Ar}_{\text{rad}})/(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ (5-6)

und dem Ordinatenabschnitt $k = (^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar})_{\text{tr}}$. (5-7)

Der Abszissenabschnitt ist gleich $1/A = 1/^{40}\text{Ar}_{\text{rad}}$. (5-8)

Es handelt sich hier um den bekannten "Ordinate Intercept Plot" (Eberhardt et al., 1970).

5.1.1 Diskussion der Voraussetzungen

Die gemachten Voraussetzungen sind durchaus problematisch. Zum Teil widerspiegeln sie die Tatsache, dass für die entsprechenden Proben weder Kalium noch Kalzium bekannt ist. Denn ^{40}K ist Mutternuklid des radiogenen ^{40}Ar und Ca ist Haupttargetelement für die Produktion von spallogenem Ar.
Anmerkung. Ein Versuch, Kalium (und andere Elemente) durch Neutronenakti-

vierung zu bestimmen, stiess leider auf Schwierigkeiten. Es ist bekannt, dass K in Staubproben nicht homogen verteilt ist. Alexander et al. (1976) berichten z.B. von Messungen an 15531 Aliquotproben, die sich um 50 % unterscheiden. Wegen dieser zu erwartenden Probenheterogenität bezüglich K und wegen der geringen Menge an separiertem Probenmaterial, war geplant, in Zusammenarbeit mit Prof. von Gunten und seiner Arbeitsgruppe, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bern, an der selben Probe Neutronenaktivierungsanalysen (INAA und RNAA-Technik, vgl. von Gunten et al., 1978) und Massenspektrometrie durchzuführen. Zwei unseparierte Aliquotproben 61501, < 25 µm, wurden deshalb als Vorversuch nach der Bestrahlung mit thermischen Neutronen auf ihren Edelgasgehalt untersucht. Es stellte sich heraus, dass ein empfindlicher Gasverlust als Folge der Bestrahlung (und der Erwärmung) aufgetreten war. In Tabelle 10 sind für die Isotope ^4He , ^{20}Ne und ^{36}Ar die Resultate zusammengestellt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Mittelwerte für unbestrahlte Proben (Tabelle 5) hinzugefügt. Man erkennt, dass ein etwa 25 prozentiger Gasverlust aufgetreten ist.

Tabelle 10: He, Ne und Ar in zwei neutronenbestrahlten 61501 Aliquotproben sowie Mittelwerte für unbestrahlte Proben

Probe	^4He ($10^{-8}\text{ cm}^3\text{STP/g}$)	^{20}Ne ($10^{-8}\text{ cm}^3\text{STP/g}$)	^{36}Ar ($10^{-8}\text{ cm}^3\text{STP/g}$)
(A) .73 mg	6'699'000	157'800	60'070
(B) .52 mg	6'712'000	156'800	58'430
unbestrahlt:	8'849'000	209'100	83'070

Konstante ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)_{tr}-Verhältnisse sind nicht selbstverständlich. Eberhardt et al. (1973) haben jedenfalls in der sogenannten "orange soil" (74220) korngrossenabhängige ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)_{tr}-Verhältnisse bestimmt, und Podosek und Huneke (1973) fanden Hinweise dafür, dass im sogenannten "green glass" (Apollo 15) mehr als eine Komponente des implantierten Argons vorhanden ist. Zur Interpretation der Argondaten für die sogenannte "E-W split soil" (67941) postulierten Eberhardt et al. (1976) eine Korngrossenabhängigkeit für das ($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)_{tr}-Verhältnis.

Die Vernachlässigung der spallogenen Anteile des ^{36}Ar ist keineswegs trivial. Nimmt man die Aufspaltung gemäss konstanter Isotopenverhältnisse, wie von Signer et al. (1977a) angegeben, so beträgt für Gesamtproben und

Agglutinate der spallogene Anteil am gemessenen ^{36}Ar meist weniger als 1 %. Für Mineralseparate steigt er aber auf 5 - 7 % an.

Die Problematik einer konstanten radiogenen ^{40}Ar -Volumenkomponente ist offensichtlich. Hat man doch eine Korngrößenabhängigkeit des Kaliums verschiedentlich gemessen (u.a. Basford, 1974b). Auch können Argonverluste grundsätzlich nicht ausgeschlossen werden (Basford, 1974b). Alexander et al. (1976) warnen deshalb ausdrücklich davor, die Existenz einer Geraden in der ^{40}Ar vs. ^{36}Ar - oder $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $1/^{40}\text{Ar}$ -Darstellung als ausreichendes Kriterium für ein ungestörtes (bezüglich von ^{40}Ar -Diffusionsverlusten) und homogenes (bezüglich der K-Verteilung) System zu betrachten.

5.2 Agglutinate

In Abbildung 12 ist ^{40}Ar gegen ^{36}Ar für die Korngrössensuite der 61501-Agglutinate aufgetragen. Es ergibt sich ein ausgeprägter linearer Trend, dem auch die drei geätzten Proben folgen und der durch die empirische Relation $^{40}\text{Ar} = (2.05 \pm 0.04) \cdot ^{36}\text{Ar} + (0.38 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$ beschrieben wird (vgl. 2.3.4).

Dieselben Daten sind in Abbildung 13 im $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ vs. $1/^{40}\text{Ar}$ -Diagramm dargestellt. Man erkennt, dass die Datenpunkte der ungeätzten Proben in einem relativ eng begrenzten Feld liegen.

Eine lineare Regression mit allen Daten ergibt (vgl. 2.3.4)

$$y = -(1530 \pm 365) \cdot x + (0.464 \pm 0.012)$$

Der Kehrwert des Ordinatenabschnitts kann unter den entsprechenden Voraussetzungen als $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ -Verhältnis interpretiert werden, d.h. $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}} = 2.16 \pm 0.06$, gegenüber 2.05 ± 0.04 , wie es in der ^{40}Ar -vs. ^{36}Ar -Darstellung (Abbildung 12) bestimmt wurde. Lässt man den Punkt der 300-500 μm -Fraktion und die Punkte der drei geätzten Proben weg, so ergibt sich ein sehr steiler (negativer) linearer Trend:

$$y = -(12600 \pm 7360) \cdot x + (0.67 \pm 0.14)$$

Nun ergibt sich der Kehrwert des Ordinatenabschnitts zu $1.49 \pm .31$, was zu vergleichen ist mit dem oben unter Einschluss aller Proben bestimmten Wert 2.16 ± 0.06 . Was bedeutet dieser grosse Unterschied? Für geätzte Proben und für die grobkörnige Fraktion, 300-500 μm , dürften Volumeneffekte dominieren, d.h. aber dass für das Volumen der 61501-Agglutinate ein $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ definiert werden kann und/oder dass Kalium in der Oberflächenschicht angereichert ist. Auf jeden Fall zeigt sich hier deutlich, dass die in 5.1 gemachten Voraussetzungen nicht erfüllt sind.

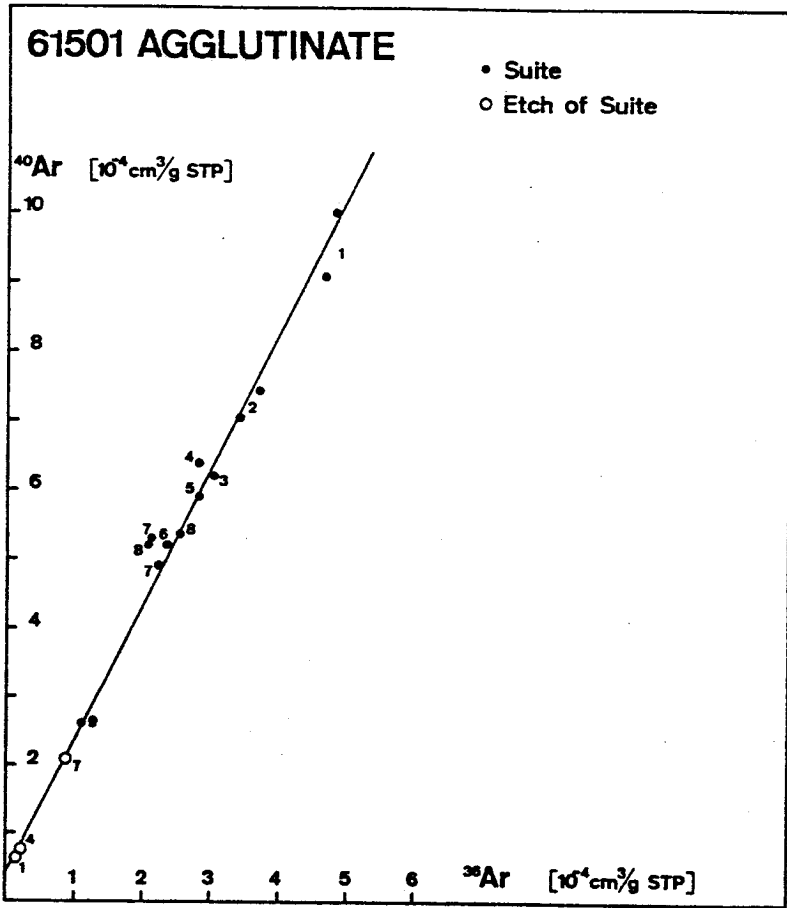


Abb. 12: ^{40}Ar als Funktion von ^{36}Ar in Agglutinaten der Staubprobe 61501. Korngrössensuite, dazu einige geätzte Aliquotproben. Korngrößen in μm : 25-42 (1), 42-64 (2), 64-80 (3), 80-100 (4), 100-125 (5), 125-150 (6), 150-200 (7), 200-300 (8), 300-500 (9).

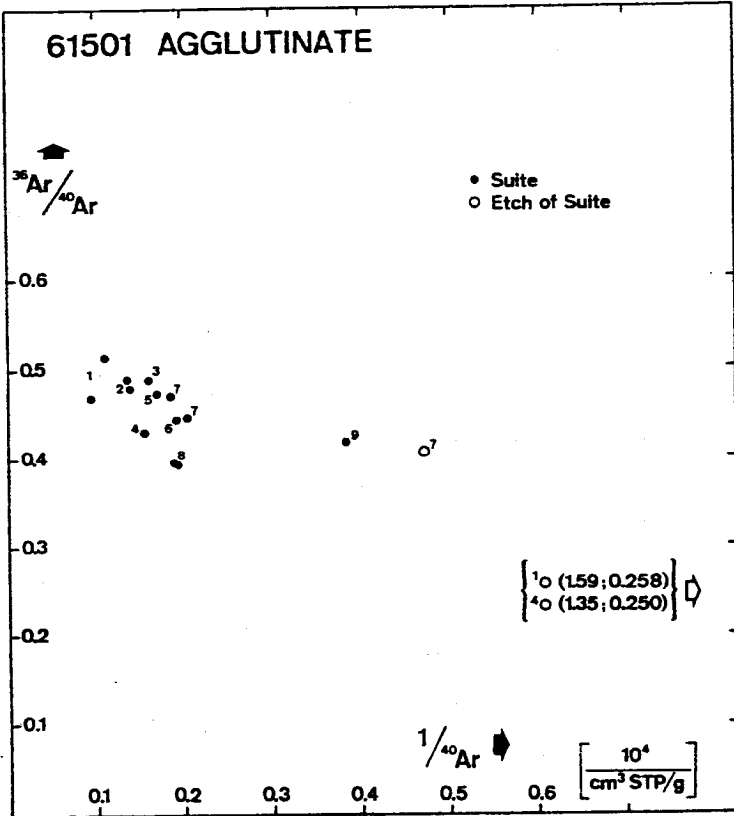


Abb. 13: $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ gegen $1/^{40}\text{Ar}$ in Agglutinaten der Staubprobe 61501. Korngrössensuite, dazu einige geätzte Aliquotproben. Korngrössen in μm : 25-42 (1), 42-64 (2), 64-80 (3), 80-100 (4), 100-125 (5), 125-150 (6), 150-200 (7), 200-300 (8), 300-500 (9).

5.3 61501 - Plagioklase

In Figur 14 ist ^{40}Ar gegen ^{36}Ar aufgetragen. Es handelt sich wiederum um Proben einer Korngrössensuite und um verschiedene geätzte Aliquotproben. Es ergibt sich ein linearer Trend, darstellbar durch die Geradengleichung

$$y = (2.98 \pm 0.11) \cdot x + (0.097 \pm 0.016) \cdot 10^{-4}$$

Die vier Punkte von Proben der kleinsten Korngrösse, 25-42 μm , davon eine geätzt, liegen deutlich über einer Geraden

$$y = (2.91 \pm 0.12) \cdot x + (0.106 \pm 0.017) \cdot 10^{-4},$$

die aus allen anderen Punkten errechnet ist. Die vier Punkte der 25-42 μm Fraktion definieren, wenn man mutig alle Bedenken der Statistik beiseite schiebt und den Formalismus anwendet, die Gerade

$$y = (3.11 \pm 0.24) \cdot x + (0.39 \pm 0.18) \cdot 10^{-4}.$$

Diese ist mit der ersteren fast parallel, hat aber einen deutlich höheren Ordinatenabschnitt. In der Interpretation von Yaniv und Heymann (1971) könnte das heissen, dass der Anteil an radiogenem ^{40}Ar in der Fraktion der kleinsten Korngrössen deutlich höher ist und gleichzeitig das $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ für alle Proben zumindest vergleichbar ist.

Das relativ schöne Bild wird allerdings problematisiert durch Abbildung 15, einer Darstellung der selben Resultate im $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -gegen- $1/^{40}\text{Ar}$ -Diagramm. Betrachtet man die Datenpunkte der geätzten und ungeätzten Proben der Korngrössensuite, so ist von einer linearen Anordnung keine Rede mehr. Es wäre denkbar, dass hier ein Drei-Komponenten-System vorliegt. Die dritte Komponente wäre Luftargon mit einem $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Verhältnis von ungefähr 0.003. Andererseits könnte die radiogene ^{40}Ar -Komponente in Abhängigkeit vom K-Gehalt variieren und damit der zugeordnete Punkt sich auf der Abszisse verschieben. Ob die Lage der Messpunkte für die geätzten Proben vom Grad der Ätzung, ausgedrückt durch den Gewichtsverlust in % (siehe Etique, 1980), systematisch abhängt, kann nicht schlüssig beantwortet werden. Die vier verschieden stark geätzten Proben der Korngrösse 80-100 μm zeigen keinen Trend. Die verschieden stark geätzten Proben der zwei Plagioklasfraktionen "Dirty" und "Clean" (Etique et al., 1979) - sie werden im Paragraph 5.5 näher erläutert - zeigen ebenfalls kein eindeutiges Muster.

5.4 Vergleich zwischen Agglutinaten und Plagioklasen

Wir beschränken uns auf die Darstellung ^{40}Ar vs. ^{36}Ar und wiederholen noch einmal die Gleichung der beiden Regressionsgeraden:

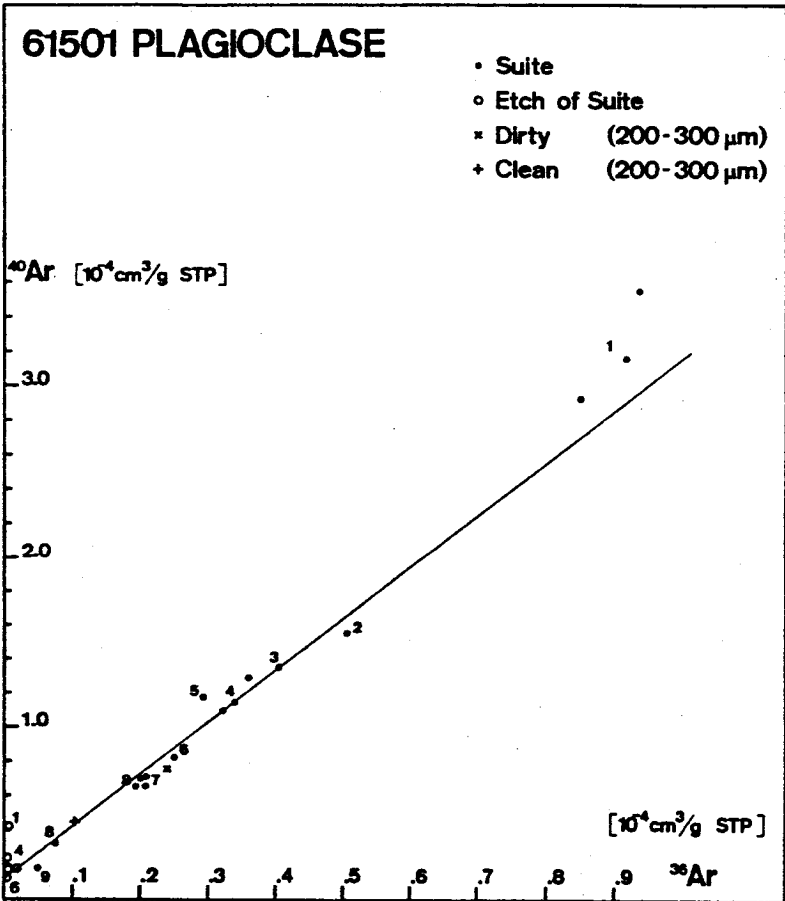


Abb. 14: ^{40}Ar als Funktion von ^{36}Ar in Plagioklasen der Staubprobe 61501. Korngrössensuite, dazu einige geätzte Aliquotproben. Korngrößen in μm : 25-42 (1), 42-64 (2), 64-80 (3), 80-100 (4), 100-125 (5), 125-150 (6), 150-200 (7), 200-300 (8), 300-500 (9). Die Proben "Dirty" und "Clean" (siehe Text) sowie die Proben 25-42 μm wurden bei der Bestimmung der Regressionsgeraden nicht berücksichtigt.

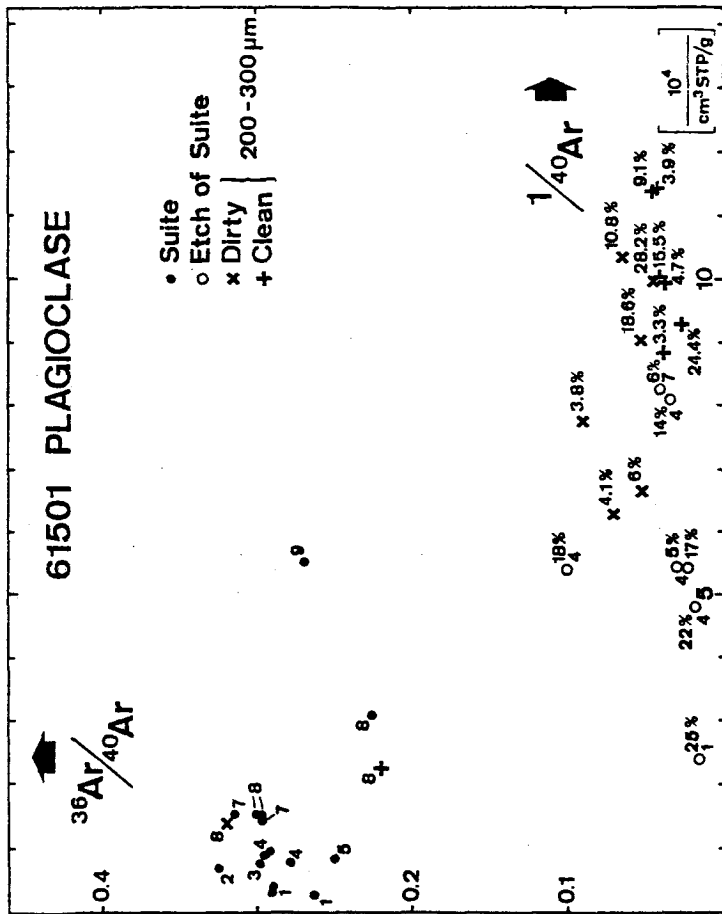


Abb. 15: $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ gegen $1/^{40}\text{Ar}$ in Plagioklasen der Staubprobe 61501. Korngrössensuite, dazu einige geätzte Aliquotproben. Korngrössen in μm : 25-42 (1), 42-64 (2), 64-80 (3), 80-100 (4), 100-125 (5), 125-150 (6), 150-200 (7), 200-300 (8), 300-500 (9). Die Plagioklasfraktionen "Dirty" und "Clean" sind in Abschnitt 5.6 erklärt. Von diesen wurden jeweils 6 Aliquotproben geätzt. Bei den entsprechenden Datenpunkten ist der Gewichtsverlust in % als Mass für den Grad der Ätzung angegeben.

$$\text{Agglutinate: } y = (2.05 \pm 0.04) \cdot x + (0.38 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Plagioklase: } y = (2.98 \pm 0.11) \cdot x + (0.097 \pm 0.016) \cdot 10^{-4}$$

Wir wenden das Konzept von Heymann und Yaniv (1971) an und stellen fest, dass das $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ -Verhältnis (Geradensteigung) von zwei Bestandteilen der Staubprobe 61501 stark voneinander verschieden ist. Dass dieser Unterschied signifikant ist, wird auch durch das erwähnte "Caveat" von Alexander et al. (1976) nicht ausser Kraft gesetzt. Freilich wird damit nur eine qualitative Erklärung der Beobachtung möglich sein. Die Frage ist also: Wieso ist in Plagioklasen das $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ -Verhältnis höher, nämlich etwa 3, als in Agglutinaten, nämlich etwa 2? wir gehen davon aus, dass Mineralteilchen als solche nur eine kurze Zeit (Grössenordnung 10^4 Jahre) sich in der obersten Schicht des Regolith befinden (Signer et al., 1977a), dass dagegen Agglutinate wesentlich länger Teil des Regolith sind und dabei komplizierten Umwandlungen ("reworking") unterworfen sind.

Yaniv und Heymann (1972) postulierten, dass die Konzentration von neutralem ^{40}Ar in der Mondatmosphäre mit der Zeit sich ändert und dass damit über den "retrapping"-Mechanismus das $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ im Mondstaub variiert. Nach dieser Vorstellung müsste aber das $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ in Agglutinaten höher sein, da - nach Yaniv und Heymann (1972) - der ^{40}Ar -Gehalt der lunaren Atmosphäre mit der Zeit abgenommen haben soll.

Wie steht es mit dem Prozess der Kaliumbedampfung (Baur et al., 1972; Frick et al., 1973; Signer et al., 1977b)? Es ist schwer vorstellbar, dass die Plagioklase im Regolith magmatische Aktivität, d.h. Kaliumdämpfe, erlebt (siehe 3.1.1) haben und ausserdem noch genügend Zeit für den Ablauf der von Signer et al. (1977b) postulierten Diffusionsvorgänge zur Verfügung stand. In anderen Worten: Auch nach der Kaliumbedampfungshypothese sollte das $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ in Agglutinaten höher sein als in Plagioklasen.

Betrachten wir Bildung und Neubildung ("reworking") der Agglutinate. Durch die thermische und mechanische Beanspruchung bei diesen Prozessen könnten Gasverluste durch Diffusion auftreten. Hier kann man ebenso argumentieren wie in Abschnitt 4.3: ^{40}Ar , eventuell durch direkte Adsorption in die Oberfläche der Staubkörner gelangt, hat eine grössere Mobilität und geht deshalb leichter verloren als das implantierte, solare ^{36}Ar (z.B. Kirsten, 1977).

Geiss (1973) hat Indizien angeführt dafür, dass der mittlere Sonnenwindfluss während einiger Milliarden Jahren grösser als heute war

("... that the average solar wind flux during the last several billion years was larger than it is today."). Nimmt man nun an, dass ^{40}Ar gleichzeitig in konstanter Rate im Regolith deponiert wurde, so hätte man eine Erklärung für das niedrigere $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ -Verhältnis in Agglutinaten. Grundsätzlich würde das bedeuten, dass "trapping" und "retention" von atmosphärischem ^{40}Ar und solarem ^{36}Ar nur insofern gekoppelt sind, als sie erstens mit der Oberfläche der Staubkörner, zweitens mit der Dynamik der Regolithentwicklung und drittens mit dem Mineraltyp zusammenhängen.

Eine endgültige Deutung kann nicht gegeben werden.

5.5 Vergleich mit Daten aus der Literatur

Plagioklassuiten des Mondstaubes wurden noch gemessen von Basford (1974a) und Frick et al. (1975). Die damit gegebenen drei Plagioklas-Datensätze sind in Abbildung 16 in einem $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ - gegen $1/^{40}\text{Ar}$ - Diagramm dargestellt. Auf den ersten Blick erkennt man die linearen Trends für alle drei Suiten. Jedoch ergibt eine genauere Inspektion der Daten, dass für die 61501 Plagioklase ausserdem gilt: Für niedriges ^{40}Ar (d.h. auch: für grosse Korngrössen) steigt das $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Verhältnis, d.h. fällt das $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis. (Ein "Least square fit" für die 61501-Koordinaten in Abbildung 16 ergibt einen positiven Anstieg.) Dieser Effekt könnte von korngrössenabhängigem Kalium mit zugehörigem radiogenem ^{40}Ar herrühren. Korngrössenabhängiges Kalium wurde aber bereits für die Plagioklase der Staubproben 10084 (Basford, 1974a) und 15421 (Signer et al., 1977b) nachgewiesen. Es wäre aber auch möglich, dass die Plagioklase der Probe 61501 nicht kogenetisch sind, dass also zwei (oder mehr) Plagioklaspopulationen (verschiedenen Ursprungs) in der Staubprobe gemischt sind. Für diese Möglichkeit gibt es immerhin ein Indiz: Für den Korngrössenbereich 200-300 μm wurde eine Plagioklasfraktion unter dem Mikroskop noch einmal speziell verlesen. Nach optischen Kriterien erhielt man reine ("clean") und verunreinigte ("dirty") Plagioklase (Etique et al., 1979). Von beiden Sorten wurde je eine ungeätzte und sechs geätzte Proben gemessen. Nach Etique et al. (1979) ergibt sich für verunreinigte Plagioklase ein ^{38}Ar -Bestrahlungsalter von 500 m.y., gegenüber 300 m.y. für die reinen Plagioklase.

Es ist interessant, weitere Mineralsuiten der gleichen Staubproben zu betrachten. Das kann auf der Grundlage des $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ geschehen. In Tabelle 11 sind die Werte zusammengestellt. Ebenfalls aufgeführt ist das solare ^{36}Ar in Plagioklasen der Korngrösse 150-200 μm , das ein Mass ist

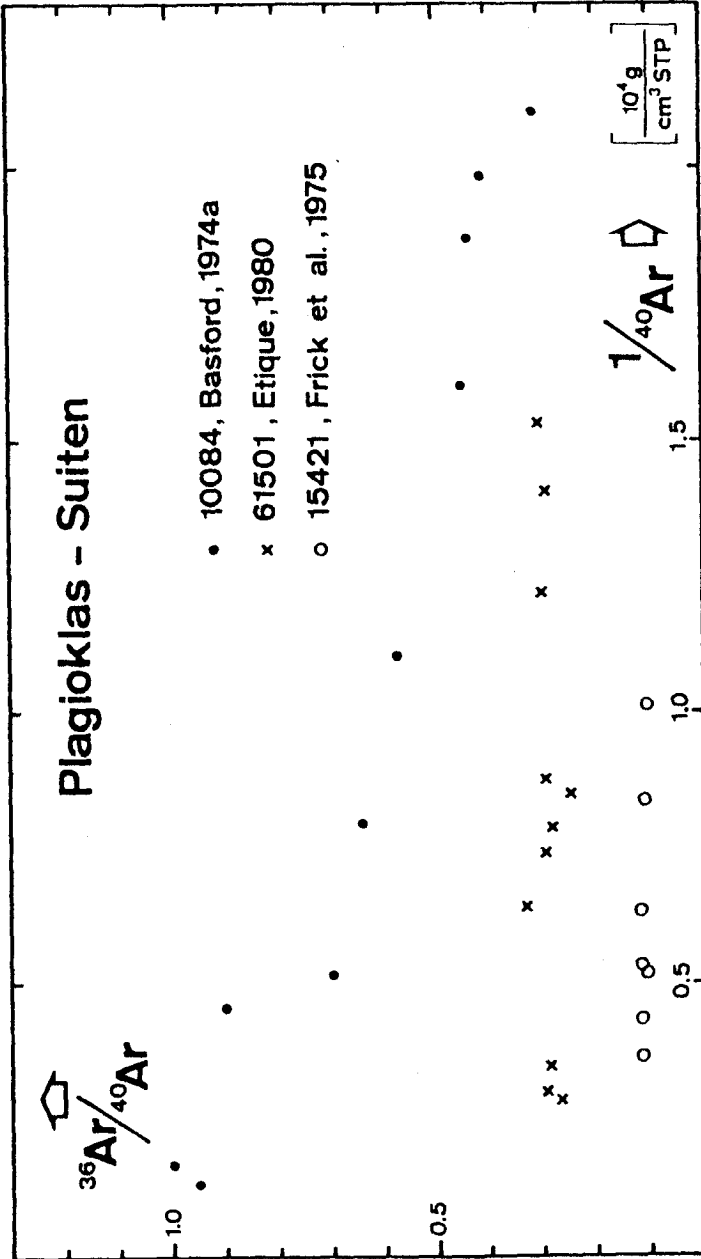


Abb. 16: $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ gegen $1/^{40}\text{Ar}$ in Plagioklas-Suiten. Für 15421 liegen zwei Punkte ausserhalb des Massstabs (Koordinaten in Klammern): 350-700 um (3.0,.10) und 500-1000 um (2.7,.07).

für die Aufenthaltsdauer der betreffenden Fraktion an der Oberfläche des Regolith ("Sun tan age", vgl. Signer et al., 1977a).

Tabelle 11. $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ in verschiedenen Mineral- und einer Agglutinat-Suite

Probe	"Sun Tan"	Ilmenite	Plag.	Oliv.-Pyrox.	Aggl.	Bemerkungen
15421	1190		7.4±0.2	3.5±0.5		Frick et al., 1975
10084	2220	0.677±0.006	0.9±0.05			Basford, 1974a
61501	1830		3.0±0.1		2.05±0.04	Etique, 1980

Der Parameter "Sun Tan" ist das solare ^{36}Ar (in $10^{-8}\text{cm}^3\text{STP/g}$) in Plagioklassen der Korngrösse 150-200 μm . Er ist ein Mass für die Aufenthaltsdauer der betreffenden Fraktion an der Oberfläche des Regolith (Signer et al., 1977a).

Bemerkenswert ist der grosse Unterschied für Plagioklasse und Olivin-Pyroxene in der Probe 15421. Er spricht sicherlich gegen den "retrapping"-Mechanismus, denn es ist unwahrscheinlich, dass solche Differenzen das Ergebnis unterschiedlicher Bestrahlungsgeschichte sind, wie von Yaniv und Heymann (1971) postuliert. Es ist aber auch unwahrscheinlich, dass der Effekt etwas mit der mineralabhängigen Retentivität zu tun hat: Plagioklas sollte das "retrapped" ^{40}Ar leichter verlieren als Olivin-Pyroxen. Der grosse Unterschied in $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ -Verhältnis für Plagioklasse dreier Staubproben ist ebenfalls bemerkenswert. Es müssen lokale Ereignisse sein, die derartige Unterschiede produzieren können.

5.6 Schlussfolgerung

Im grösseren Zusammenhang der Theorien über den Ursprung des überschüssigen Argons lässt sich sagen: Das $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$, bestimmt aus Korngrössensuiten, ist für verschiedene Bestandteile einer Staubprobe verschieden.

- Im Falle von Plagioklassen und Agglutinaten der Staubprobe 61501 kann das erklärt werden als Resultat eines bevorzugten Verlusts von ^{40}Ar bei der Bildung (und dem "reworking") der Agglutinate. Es ist dann aber unwahrscheinlich, dass dieses ^{40}Ar , mit welcher Energie auch immer, implantiert wurde. Andererseits ist es möglich, einen höheren Fluss an solarem ^{36}Ar in der Vergangenheit, die nur die Agglutinate erlebt haben, zu postulieren.
- Im Falle von Plagioklassen und Ilmeniten der Staubprobe 10084 spricht der Unterschied sicher gegen das "retrapping". Beide Bestandteile existieren

als Minerale im Regolithen nur kurze Zeit, d.h. in der Grössenordnung von 10^4 Jahren (Signer et al., 1977a). Die von Yaniv und Heymann (1971) vorgeschlagene Zeitvariation des ^{40}Ar in der Mondatmosphäre kann hier also nicht zur Interpretation herangezogen werden.

- Im Falle von Plagioklasen und Olivin-Pyroxenen der Staubprobe 15421 kann man immerhin in Rechnung stellen, dass die Plagioklase als Beimengung aus den Hochländern stammen und bezüglich ihrer Exposition an der äussersten Oberfläche eine andere Geschichte als die dem Mare-Material zuzuordnenden Olivin-Pyroxene erlebt haben. Es ist aber schwer vorstellbar, dass dieser Unterschied reicht, um im Zusammenhang mit Fluktuationen im ^{40}Ar in der lunaren Atmosphäre den grossen Unterschied von 7.4 (Plagioklase) und 3.5 (Olivin-Pyroxene) zu erklären.

- Von den aufgezählten Unterschieden kann aber auch keiner mit der Kali-Bedampfungshypothese von Signer et al. (1977b) in Einklang gebracht werden. Wir haben es hier mit Oberflächenproben zu tun, in denen die Minerale rezente Bestandteile sind. Bedampfung mit Kalium mag ja noch stattfinden, genügend Zeit zur Entstehung von radiogenem ^{40}Ar besteht aber sicher nicht mehr.

- Schliesslich bleibt noch eine Bemerkung zu den Plagioklasen: Der sehr grosse Unterschied im $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ -Verhältnis für Korngrössensuiten dreier Oberflächenproben kann wiederum weder durch die "retrapping"-Hypothese noch durch K-Bedampfung erklärt werden. Die Antikorrelation mit dem Gehalt an solarem ^{36}Ar (Korngrösse 150-200 μm) ist bemerkenswert. Die Idee einer Chronologie auf der Basis des $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ -Verhältnisses und des Gehalts an ^{40}Ar in der lunaren Atmosphäre steht damit nicht in Einklang.

- Das Problem des ^{40}Ar -Überschusses ist nach wie vor offen.

6. Zusammenfassung

Diese Arbeit handelt von der Messung, Auswertung und Deutung von Edelgasen in neun lunaren Staubproben und deren Bestandteilen, nämlich Mineralen, Brekzien und Agglutinaten.

Es wird eine Messanlage zur massenspektrometrischen Bestimmung von Helium, Neon und Argon in Mondproben beschrieben. Magnetfeldregler und Digitalvoltmeter an zwei Massenspektrometern, die mit einem Extraktionssystem verbunden sind, werden durch einen Computer gesteuert. Damit können Messablauf und Datenaufnahme programmiert werden und ebenso wird eine effiziente Datenauswertung mit Hilfe des Computers ermöglicht. Die einzelnen Schritte der Auswertung, besonders der Fehlerrechnung, werden erläutert. Die Reproduzierbarkeit der Messanlage wurde durch Messung von 19 bzw. sechs Aliquotproben, Korngrösse $< 25 \mu\text{m}$, der Apollo 16 - Mondstaubproben 65501 und 61501 über einen Zeitraum von zwei Jahren geprüft. Weder in Abhängigkeit der Zeit noch des Probengewichtes konnte ein signifikanter Trend nachgewiesen werden. Die Konzentrationen für ^4He , ^{20}Ne und ^{36}Ar waren innerhalb von 1.5 %, 1.3 % und 2.0 % reproduzierbar.

Weitere Aliquotproben des Mondstaubes 65501 wurden einem Benetzungstest unterworfen. Hierbei ging es um die Frage, ob Flüssigkeiten - Wasser, Aethanol, Azeton - auf die stark strahlungsgeschädigte Oberflächenschicht der Staubkörner derart einwirken können, dass Verluste, insbesondere an solaren Edelgasen, auftreten. Dies ist wichtig, weil zur Korngrößen- und Mineralseparation solche Flüssigkeiten benutzt werden. Das Ergebnis ist, dass keine Edelgasverluste nach Benetzung bis zu drei Tagen mit obigen Flüssigkeiten nachzuweisen sind.

Es werden sodann Messdaten für verschiedene Minerale, Agglutinate und Brekzien, Korngrösse 150-200 μm , in neun lunaren Oberflächenstaubproben präsentiert und die Isotopenverhältnisse von Helium, Neon und Argon diskutiert. Bemerkenswert sind die niedrigen $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Verhältnisse in Olivinpyroxen. Dies bestätigt die Vorstellung, dass in solchen Separaten das spallogene ^3He gut gehalten wird (Frick et al., 1975; Lugmair et al., 1976). Die Neonisotopenverhältnisse werden dargestellt im Drei-Isotopen-Plot. In Plagioklasen von Hochlandproben findet man eine lineare Korrelation, die mit der von Frick et al. (1975) für Plagioklase der Staubprobe 15421 gefundenen übereinstimmt. In Analogie schliesst man daraus, dass in Plagioklasen eine spallogene Neonkomponente, die von der solaren kosmischen

Strahlung erzeugt wurde, existiert.

Das $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis zeigt eine von den Bestandteilen abhängige Korrelation mit der ^{40}Ar -Konzentration. Eine Deutung dieser Systematik besteht darin, dass man bevorzugten Verlust von ^{40}Ar bei der Bildung der Brekzien und Agglutinate annimmt. Das Reworking der Agglutinate verstärkt diesen Effekt. Diese Frage wird im Zusammenhang mit den bekannten Theorien über die Herkunft des Ueberschuss- ^{40}Ar diskutiert. Die in der Literatur eher vernachlässigte Vorstellung der Adsorption von ursprünglich radiogenem ^{40}Ar (Hübner et al., 1975; Hintenberger et al., 1974) steht am ehesten im Einklang mit den Beobachtungen. Adsorption in der obersten, stark strahlengeschädigten Schicht von Staubkörnern könnte direkt stattfinden durch radiogenes ^{40}Ar , welches aus dem Inneren des Mondes nach aussen wandert; es könnte aber auch durch lunares atmosphärisches ^{40}Ar während der Mondnacht geschehen. Hier müssten numerische Modelle und Experimente zur Klärung ansetzen. Die Frage des ^{40}Ar -Ueberschusses wurde sodann in einer Besprechung von Resultaten an Korngrössensuiten der Staubprobe 61501 weiterverfolgt. Hierbei wurden zunächst die Verfahren zur Bestimmung des $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ aus Argonisotopen allein kritisch untersucht. Die Komplikation besteht hier darin, dass Kalium, das Mutterelement des radiogenen Argon, in Staubkörnern nicht homogen verteilt ist. Sowohl eine Anreicherung in der Oberflächenschicht der Staubkörner als auch eine variable Volumenkomponente sind möglich.

Der Unterschied im $(^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar})_{\text{tr}}$ -Verhältnis für Plagioklas- und Agglutinat-Suiten lässt sich sodann weder mit der Retrapping-Theorie (Manka und Michel, 1971) noch mit der K-Bedampfungshypothese (z.B. Signer et al., 1977b) in Einklang bringen. Der Vergleich mit weiteren Resultaten an Mineralsuiten aus der Literatur zeigt die Notwendigkeit, statt Gesamtproben deren Bestandteile zu analysieren, und macht deutlich, dass das ^{40}Ar -Problem weiterhin der Bearbeitung bedarf.

Literaturverzeichnis

- Agrell S.O., Scoon J.H., Muir I.D., Long J.V.P., McConnell J.P.C., and Peckett A. (1970) Observation on the chemistry, mineralogy, and petrology of some Apollo 11 samples. Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., 93-128.
- Alexander E.C., Bates A., Coscio M.R., Dragon J.C., Murthy V.R., Pepin R.O., and Venkatesan T.R. (1976) K/Ar dating of lunar soils II. Proc. Lunar Sci. Conf. 7th, 625-648.
- Basford J.R. (1974a) Rare gases in Apollo 11 fines. Ph.D. thesis, University of Minnesota.
- Basford J.R. (1974b) K-Ar analysis of Apollo 11 fines 10084. Proc. Lunar Sci. Conf. 5th, 1375-1388.
- Basu A. and Meinschein W.G. (1976) Agglutinates and carbon accumulation in Apollo 17 lunar soils. Proc. Lunar Sci. Conf. 7th, 337-349.
- Basu A. (1977) Biography of an agglutinate. Meteoritics 12/3, 147-175.
- Baur H., Frick U., Funk H., Schultz L., and Signer P. (1972) Thermal release of helium, neon, and argon from lunar fines and minerals. Proc. Lunar Sci. Conf. 3rd, 1947-1966.
- Birge R.T. (1932) The calculation of errors by the method of least squares. Phys. Review 40, 207-227.
- Black D.C. (1970) Trapped helium-neon isotopic correlations in gas-rich meteorites and carbonaceous chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta 34, 132-140.
- Black D.C. (1972) On the origins of trapped helium, neon, and argon isotopic variations in meteorites - I. Gas-rich meteorites, lunar soil and breccia. Geochim. Cosmochim. Acta 36, 347-375.
- Bogard D.D. and Nyquist L.E. (1972) Noble gas studies on regolith materials from Apollo 14 and 15. Proc. Lunar Sci. Conf. 3rd, 1797-1820.
- Bogard D.D. and Nyquist L.E. (1973) $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ variations in Apollo 15 and 16 regolith. Proc. Lunar Sci. Conf. 4th, 1975-1985.
- Clanton U.S. and Fletcher C.R. (1976) Sample size and sampling errors of dispersion in chemical analyses. Proc. Lunar Sci. Conf. 7th, 1413-1428.
- Clayton D.D. (1968) Principles of Stellar Evolution and Nucleosynthesis. McGraw-Hill
- Clayton R.N., Mayeda T.K., and Hurd J.M. (1974) Loss of oxygen, silicon, sulfur, and potassium from the lunar regolith. Proc. Lunar Sci. Conf. 5th, 1801-1810.

- Draper N.R. and Smith H. (1966) *Applied Regression Analysis*. John Wiley and Sons, New York.
- Dreibus G., Spettel B., and Wänke H. (1977) Lithium and halogens in lunar samples. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 285, 40-54.
- Ducati H., Kalbitzer S., Kiko J., Kirsten T., and Müller H.W. (1973) Rare gas diffusion studies in individual lunar soil particles and in artificially implanted glasses. *The Moon* 8, 210-227.
- Eberhardt P., Geiss J., Graf H., Grögler N., Krähenbühl U., Schwaller H., Schwarzmüller J., and Stettler A. (1970) Trapped solar wind noble gases, exposure ages and K/Ar-age in Apollo 11 lunar fine material. *Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf.*, 1037-1070.
- Eberhardt P., Geiss J., Graf H., Grögler N., Mendia M.D., Mörgeli M., Schwaller H., and Stettler A. (1972) Trapped solar wind noble gases in Apollo 12 lunar fines 12001 and Apollo 11 breccia 10046. *Proc. Lunar Sci. Conf. 3rd*, 1821-1856.
- Eberhardt P., Geiss J., Grögler N., Maurer P., and Stettler A. (1973) ^{39}Ar - ^{40}Ar ages of lunar material. *Meteoritics* 8, 360-361.
- Eberhardt P., Geiss J., Graf H., Grögler N., Krähenbühl U., Schwaller H., and Stettler A. (1974a) Noble gas investigations of lunar rocks 10017 and 10071. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 97-120.
- Eberhardt P. (1974b) A neon-E-rich phase in the Orgueil carbonaceous chondrite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 24, 182-187.
- Eberhardt P., Eugster O., Geiss J., Grögler N., Guggisberg S., and Mörgeli M. (1976) Noble gases in the Apollo 16 special soils from the East-West split and the permanently shadowed area. *Proc. Lunar Sci. Conf. 7th*, 563-585.
- Eberhardt P. (1978) A Neon-E-rich phase in Orgueil: Results of stepwise heating experiments. *Proc. Lunar and Planet. Sci. Conf. 9th*, 1027-1051.
- Etique Ph., Derksen U., Funk H., Horn P., Signer P., and Wieler R. (1978) Helium, neon and argon in 61501 agglutinates: implications to gas studies on complex samples. *Proc. Lunar and Planet. Sci. Conf. 9th*, 2233-2267.
- Etique Ph., Funk H., Horn P., and Signer P. (1979) Implications of an in-depth study of light noble gases in plagioclases of the highland soil 61501 (abstract). In: *Lunar and Planetary Science X*, 364-366, The Lunar Science Institute, Houston.
- Etique Ph. (1980) Distribution et composition des gaz rares légers He, Ne et Ar dans le régolithe lunaire. *Diss. ETH-Z*, in Vorbereitung.

- Eugster O., Eberhardt P., Geiss J., and Grögler N. (1979) History of black and orange soil from drive tubes 74001 and 74002 (abstract): In: Lunar and Planetary Science X, 367-369, The Lunar Science Institute, Houston.
- Evensen N.M., Murthy V.R., and Coscio M.R. (1974) Provenance of KREEP and the exotic component: Elemental and isotopic studies of grain size fractions in lunar soils. Proc. Lunar Sci. Conf. 5th, 1401-1418.
- Frick U., Baur H., Funk H., Phinney D., Schultz L., and Signer P. (1973) Diffusion properties of light noble gases in lunar fines. Proc. Lunar Sci. Conf. 4th, 1987-2002.
- Frick U., Baur H., Ducati H., Funk H., Phinney D., and Signer P. (1975) On the origin of helium, neon, and argon isotopes in sieved mineral separates from an Apollo 15 soil. Proc. Lunar Sci. Conf. 6th, 2097-2129.
- Geiss J., Oeschger H. and Schwarz U. (1962) The history of cosmic radiation as revealed by isotopic changes in the meteorites and on the earth. Space Sci. Rev. 1, 197-223.
- Geiss J., Bühler F., Cerutti H., Eberhardt P., and Filleux Ch. (1972) Solar Wind Composition Experiment, Apollo 16 Preliminary Science Report, NASA SP-315, sec. 14.
- Geiss J. (1973) Solar wind composition and implications about the history of the solar system. 13th Int. Cosmic Ray Conf., Conference Papers 5, 3375-3398, Univ. Denver Press.
- Geiss J. (1974) Present and past solar wind and secondary ion bombardment of the moon. Abstract of paper presented on the Conf. on Interactions of the Interplanetary Plasma with the Modern and Ancient Moon, Williams Bay, Wisconsin, 1974.
- von Gunten H.R., Krähenbühl U., Grütter A., Jost D., Meyer G., Peng K., Wegmüller F., and Wyttenbach A. (1978) Trace and major elements in grain-size fractions of separated minerals and agglutinates of soil 70160 and implications on their origin. Proc. Lunar and Planet. Sci. Conf. 9th, 2269-2286.
- Heiken G. (1974) Catalogue of Lunar Soils. (draft), Johnson Space Center Houston.
- Heiken G. (1975) Petrology of lunar soils. Rev. Geophys. Space Phys. 13, 567-587.
- Heymann D. and Yaniv A. (1970) Ar⁴⁰ anomaly in lunar samples from Apollo 11. Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., 1261-1267.

- Hintenberger H. and Weber H.W. (1973) Trapped rare gases in lunar fines and breccias. Proc. Lunar Sci. Conf. 4th, 2003-2019.
- Hintenberger H., Weber H.W., and Schultz L. (1974) Solar, spallogenic, and radiogenic rare gases in Apollo 17 soils and breccias. Proc. Lunar Sci. Conf. 5th, 2005-2022.
- Hübner W., Kirsten T., and Kiko J. (1975) Rare gases in Apollo 17 soils with emphasis on analysis of size- and mineral fractions of soil 74241. Proc. Lunar Sci. Conf. 6th, 2009-2026.
- Huneke J.C. (1973) Diffusive fractionation of surface implanted gases. Earth Planet. Sci. Lett. 21, 35-44.
- Johnson F.S., Carroll J.M., and Evans D.E. (1972) Lunar atmosphere measurements. Proc. Lunar Sci. Conf. 3rd, 2231-2242.
- Kirsten T., Müller O., Steinbrunn F., and Zähringer J. (1970) Study of distribution and variations of rare gases in lunar material by a microprobe technique. Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., 1331-1343.
- Kirsten T., Steinbrunn F., and Zähringer J. (1971) Location and variation of trapped rare gases in Apollo 12 lunar samples. Proc. Lunar Sci. Conf. 2nd, 1651-1669.
- Kirsten T. (1977) Rare gases implanted in lunar fines. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 285, 391-395.
- Kohlrausch F. (1960) Praktische Physik, Bd. 1. B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart.
- Lämmerzahl P. und Zähringer J. (1966) K-Ar-Altersbestimmungen an Eisenmeteoriten - II: Spallogenes Ar^{40} und $Ar^{40}-Ar^{38}$ -Bestrahlungsalter. Geochim. Cosmochim. Acta 30, 1059-1074.
- Lugmair G.W., Marti K., Kurtz J.P., and Scheinin N.B. (1976) History and genesis of lunar troctolite 76535 or: How old is old? Proc. Lunar Sci. Conf. 7th, 2009-2033.
- Manka R.H. and Michel F.C. (1971) Lunar atmosphere as a source of lunar surface elements. Proc. Lunar Sci. Conf. 2nd, 1717-1728.
- Mikhail R.Sh. and Cadenhead D.A. (1976) Adsorption of Methanol and Water Vapor on Lunar Soil 15081,2. J. Colloid Interface Sci. 61, 375-382.
- Nyquist L., Funk H., Schultz L., and Signer P. (1973) He, Ne, and Ar in chondritic Ni-Fe as irradiation hardness sensors. Geochim. Cosmochim. Acta 37, 1655-1685.
- Pepin R.O. (1967) Trapped neon in meteorites. Earth Planet. Sci. Lett. 2, 13-18.

- Pepin R.O., Nyquist L.E., Phinney D., and Black D.C. (1970) Rare gases in Apollo 11 lunar material. Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., 1435-1454.
- Pepin R.O., Basford J.R., Dragon J.C., Coscio M.R., Jr., and Murthy V.R. (1974) Rare gases and trace elements in Apollo 15 drill core fines: Depositional chronologies and K-Ar ages, and production rates of spallation produced ^3He , ^{21}Ne , and ^{38}Ar versus depth. Proc. Lunar Sci. Conf. 5th, 2149-2184.
- Podosek F.A. and Huneke J.C. (1973) Argon in Apollo 15 green glass spherules (15426): ^{40}Ar - ^{39}Ar age and trapped argon. Earth Planet. Sci. Lett. 19, 413-421.
- Reynolds J.H. and Turner G. (1964) Rare gases in the chondrite Renazzo. J. Geophys. Res. 69, 3263- 3281.
- Schultz L. and Hintenberger H. (1967) Edelgasmessungen an Eisenmeteoriten. Z. Naturforsch. 22a, 773-779.
- Schultz L. (1973) Die Bestrahlungsgeschichte xenolithischer Chondrite. Habilitationsschrift, ETH Zürich.
- Signer P., Baur H., Derksen U., Etique Ph., Funk H., Horn P., and Wieler R. (1977a) Helium, neon, and argon records of lunar soil evolution. Proc. Lunar Sci. Conf. 8th, 3657-3684.
- Signer P., Baur H., Etique Ph., Frick U., and Funk H. (1977b) On the question of the ^{40}Ar excess in lunar soils. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 285, 385-390.
- Smith S.P. and Huneke J.C. (1975) Cosmogenic neon produced from sodium in meteoritic minerals. Earth Planet. Sci. Lett. 27, 191-199.
- Smith S.P., Huneke J.C., Rajan R.S., and Wasserburg G.J. (1977) Neon and argon in the Allende meteorite. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 627-647.
- Smith S.P., Huneke J.C., and Wasserburg G.J. (1978) Neon in gas-rich samples of the carbonaceous chondrites Mokoia, Murchison, and Cold Bokkeveld. Earth Planet. Sci. Lett. 39, 1-13.
- Squires G.L. (1971) Messergebnisse und ihre Auswertung. De Gruyter Verlag, Berlin.
- Turner G. (1977) Potassium-argon chronology of the moon. Phys. Chem. Earth 10, 145-195.
- Wänke H. (1974) Edelgasuntersuchungen an Mondproben. In: Analyse extraterrestrischen Materials (W. Kiesel und H. Malissa jun., Herausgeber) Springer-Verlag Wien - New York.

- Walton J.R., Heymann D., Jordan J.L., and Yaniv A. (1974) Evidence for solar cosmic ray proton-produced neon in fines 67701 from the rim of North Ray Crater. Proc. Lunar Sci. Conf. 5th, 2045-2060.
- Walton J.R., Heymann D., and Yaniv A. (1979) Evidence of solar cosmic ray proton production of neon and argon in Luna 20 single particles (abstract). In: Lunar and Planetary Science X, 1277-1279, The Lunar Science Institute, Houston.
- Williamson J.H. (1968) Least-squares fitting of a straight line. Can. J. Phys. 46, 1845-1847.
- York D. (1966) Least-squares fitting of a straight line. Can. J. Phys. 44, 1079-1086.
- Yaniv A. and Heymann D. (1971) Inert gases from Apollo 11 and Apollo 12 fines: Reversals in the trends of relative element abundances. Earth Planet. Sci. Lett. 10, 387-391.
- Yaniv A. and Heymann D. (1972) Atmospheric Ar⁴⁰ in lunar fines. Proc. Lunar Sci. Conf. 3rd, 1967-1980.

Anhang

Im Abschnitt 2.4.1 (Fehlerbetrachtung) wurde folgende Voraussetzung gemacht: Die zu jeder massenspektrometrischen Ablesung gehörige Zeitmessung geschieht fehlerfrei. Damit kann die Extrapolation zum Zeitpunkt des Gas-einlasses in einfacher Weise durchgeführt werden. Um diese Voraussetzung zu rechtfertigen, sei auf den zeitlichen Ablauf einer Messung hingewiesen. Nach Einstellen des gewünschten Magnetfeldes und einer Vorablesung zur Bestimmung von Verstärkerbereich und Integrationszeit des Digitalvoltmeters erfolgt die eigentliche Ablesung. Danach wird sofort die Zeit abgelesen gemäss einer Befehlsfolge des Programms SLAVE. Vom erhaltenen Wert wird die halbe Integrationszeit abgezogen. Die so bestimmte Zeitan-gabe einer Voltmeterablesung kann um 10 msec, das ist das zeitliche Auf-lösungsvermögen der "Software Clock" des Computers, falsch sein. Nehmen wir an, durch lineare Regression seien ein Anstieg A (in % pro Minute) und ein Achsenabschnitt B der gesuchten Geraden bestimmt worden. Zu fra-gen ist dann nach der äquivalenten Variation eines Ordinatenwertes bei einer Aenderung des Abszissenwertes um $x = 10$ msec.

$$\Delta y [\%] = \frac{1}{10 \cdot 60} \cdot A \cdot \frac{\Delta x}{100} ,$$

wobei Δx in msec und A (wie vom Programm REGIA ausgedruckt) in % pro Min einzusetzen ist. Werte um 1 sind für A üblich, in Extremfällen haben wir $A = 20$ % pro Min. Dann ist

$$\Delta y [\%] = \frac{1}{3000} = 3.3 \cdot 10^{-4} [\%]$$

Diese Schwankung muss man vergleichen mit der Residualstreuung, d.h. dem mittleren Fehler der Schätzung von y auf x (Draper and Smith, 1966):

$$s_{yx} = \sqrt{\Sigma(y_i - y_i')^2 / (n - 2)} ,$$

wobei y_i der gemessene und y_i' der "angepasste", auf der Geraden liegen-de Ordinatenwert bedeuten. Es gilt auch

$$s_{yx} = s_B / \sqrt{\Sigma x_i^2 / (n \Sigma x_i^2 - \frac{1}{n} (\Sigma x_i)^2)} ,$$

wobei s_B der mittlere Fehler des in der Regression bestimmten Achsenabschnittes B ist. Der Nennerausdruck enthält lediglich n und die x_i , also die Zeitmessungen; er ist also allein vom zeitlichen Ablauf der Messung abhängig, oder - wegen der Standardisierung des Messablaufes - vom Typ der Messung und von der betrachteten Massenzahl.

Einige Beispiele wurden durchgerechnet. Für s_{yx} wurden Werte zwischen 0.5 und 1 % gefunden. Der Vergleich der numerischen Werte für Δy und s_{yx} rechtfertigt die Annahme, dass die Zeitvariable (Abszisse) für die Regression als fehlerfrei betrachtet werden kann.

LEBENS LAUF

Herbert Funk

Ich wurde am 27. März 1937 als Sohn des Heinrich Funk und seiner Ehefrau Margarete geb. Kirchenturn in Mainz, Deutschland (BRD), geboren. Vom April 1943 bis September 1947 besuchte ich die Volksschule, daran anschliessend das "Gymnasium an Kurfürstlichen Schloss" in Mainz. Im Frühjahr 1956 bestand ich die Reifeprüfung (Matura).

Vom Sommersemester 1956 an studierte ich Physik, mit Chemie und Mathematik als Nebenfächern, an der Universität Mainz. Am 2. August 1965 legte ich das Diplom-Examen in Physik ab. Daran anschliessend studierte ich ein Jahr an der "Starr King School for the Ministry" in Berkeley, Kalifornien (USA) das Fach "Humanities". Ein weiteres Jahr war ich als "Junior Specialist" Mitglied des Physikdepartements der "University of California", ebenfalls in Berkeley, und leitete das Projekt "Spallationen in Barium und Strontium" unter der Aufsicht von Prof. J. Reynolds. Seit Oktober 1967 bin ich als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH angestellt.