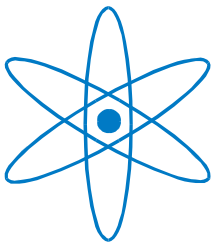
PHYSIK-DEPARTMENT



Extraterrestrisches ^{53}Mn in hydrogenetischen Mangankrusten

Dissertation
von

Mikhail Poutivtsev

TECHNISCHE UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

Fakultät für Physik der Technischen Universität München, E15

Extraterrestrisches ^{53}Mn in hydrogenetischen Mangankrusten

Mikhail Poutivtsev

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik
der Technischen Universität München zur Erlangung des
akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:	Univ.-Prof. Dr. Manfred Kleber
Prüfer der Dissertation:	1. Univ.-Prof. Dr. Franz von Feilitzsch
	2. Univ.-Prof. Dr. Andreas Türler

Die Dissertation wurde am 20.03.2007 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 25.04.2007 angenommen.

Zusammenfassung

Das langlebige Radioisotop ^{53}Mn ($T_{1/2}$=3,7 Ma) wird in extraterrestrischem Material, wie z.B. kosmischem Staub, durch Kernreaktionen der kosmischen Strahlung an Eisen produziert, von der Erde eingefangen und dann in terrestrische Formationen eingebaut. Die Bestimmung von ^{53}Mn-Konzentrationen in diesen Formationen (z.B. Mangankrusten) kann Anwendungen in vielen wissenschaftlichen Gebieten haben.

Mit dem BMS-Aufbau (Beschleuniger-Massenspektrometrie) am Garchinger Tandembeschleuniger, unter Verwendung des gasgefüllten Magnetsystems (GAMS) sowie den erreichbaren hohen Teilchenenergien mit Hilfe des Beschleunigers, ist es möglich, extrem niedrige Konzentrationen von ^{53}Mn zu bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig systematische ^{53}Mn-Messungen in terrestrischen Formationen, wie hydrogenetischen Mangankrusten und Sedimentbohrkernen aus dem Pazifischen Ozean, mit hoher Empfindlichkeit, bis zu 2×10^{-14} (^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnis), durchgeführt. Das gemessene ^{53}Mn/^{55}Mn-Oberflächenverhältnis in den Mangankrusten liegt bei ca. 2×10^{-13}. Generell stellt man ein exponentielles Verhalten der ^{53}Mn-Konzentration mit der Tiefe fest. Dies zeigt erstmalig, dass ^{53}Mn und damit auch das stabile Mangan in hydrogenetischen Mangankrusten zeitlich immobil ist. Das Alter lässt sich damit bis etwa 14 Millionen Jahre für die tieferen Probenintervalle der Mangankrusten bestimmen.

Aufgrund des gemessenen zeitlichen Verlaufs der ^{53}Mn-Konzentrationen, können Aussagen gemacht werden über die Konstanz des Zuflusses extraterrestrischen Materials auf die Erde. Es wurde erstmalig durch Vergleich von zwei unabhängigen Messungen (^{53}Mn und ^{10}Be) gezeigt, dass der Zufluss von kosmischem Staub über einen Zeitraum von ca. 13 Millionen Jahre im Wesentlichen konstant war, denn ^{53}Mn wird interplanetar und ^{10}Be in der Atmosphäre gebildet.

Weiterhin wurde die Halbwertszeit von ^{53}Mn gemessen. Es gab bis jetzt nur eine relevante Messung aus dem Jahre 1971. Mit der neuen Messung wurde ein genauerer Wert für die Halbwertszeit von ^{53}Mn bestimmt. Als gewichteter Mittelwert ergibt sich $T_{1/2}(^{53}\text{Mn}) = (3{,}97\pm0{,}21)\times10^{6}$ Jahre.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung ……..……..……...…...iii
Inhaltsverzeichnis ……v
Einleitung ……..……...……...1

1 **Quellen von Mangan im Weltozean** ……...……...3

1.1 Quelle und Eintrag terrestrischen Materials in den Weltozean …….....4
1.1.1 Flüsse ……...……...6
1.1.2 Atmosphäre ……...……...6
1.1.3 Hydrotherme ……...……..7
1.2 Quelle des extraterrestrischen Materials ……...……..8
1.2.1 Asteroidengürtel ……...……..8
1.2.2 Kuiper Gürtel und Oortsche Wolke ……...…….10
1.3 Eintrag von extraterrestrischem Material …..……...……...…….12

2 **Produktion von ^{53}Mn** ……...…….15

2.1 Kosmische Teilchenstrahlung ……...…….15
2.2 Wirkungsquerschnitte von ^{53}Mn ……...…….17
2.3 Produktion von ^{53}Mn in extraterrestrischem Material …….19
2.3.1 Meteoroide ……...…….19
2.3.2 Staubpartikel ……...…….20
2.4 Produktion von ^{53}Mn in terrestrischen Gesteinen…....…….21

3 Mangankrusten: ein Reservoir von extraterrestrischem ^{53}Mn auf der Erde ……..……..24

3.1 Allgemeine Information über Mangankrusten und Klassifikation …….24
3.2 Bildung hydrogenetischer Mangankrusten ……...……28
3.3 Methoden zur Alterbestimmung von Mangankrusten …….30

4 Beschreibung der ausgewählten Mangankrustenproben und Bestimmung ihrer Genese mittels geochemischer und mineralogischer Untersuchungen ….33

4.1 Probennahme der Mangankrusten ……35
4.2 Bestimmung der Genese in den ausgewählten Mangankrusten mittels geochemischer und mineralogischer Untersuchungen ……..37
4.2.1 Verteilung der Hauptelemente in den ausgewählten Mangankrusten ……38
4.2.2 Spurenelemente und Seltene Erden (REE) in den ausgewählten Mangankrusten ……40
4.2.3 Mineralogische Zusammensetzung der ausgewählten Mangankrusten ……42

5 Beschleunigermassenspektrometrie mit ^{53}Mn ……44

5.1 Der Experimentelle Aufbau der BMS am Beschleunigerlabor in Garching ……45
5.1.1 Die Hochstromionenquelle und Erzeugung negativer MnO^--Moleküle ……47
5.1.2 Der Niederenergie-Massenseparator und der Tandem ……48
5.1.3 Der Hochenergie-Massenseparator ……48
5.1.4 Das Detektorsystem mit Flugzeitstrecke (TOF), gasgefülltem Magneten und Ionisationskammer ……49
5.2 Chemische Probenpräparation für BMS-Messungen ……53
5.3 Verlauf einer Messung von ^{53}Mn ……56
5.4 Bestimmung der ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnisse ……60
5.5 Herstellung einer ^{53}Mn-Standardprobe ……60
5.6 Herstellung einer chromangereicherten Probe für die ^{53}Mn-Messung ……63
5.7 Empfindlichkeit bei den ^{53}Mn-Messungen und Fehlerbetrachtung ……63

6 Die ^{53}Mn-Messergebnisse in den ausgewählten Mangankrusten ……65

6.1 Mangankrusten aus dem Nordpazifik:
Hawaiian-Emperor Seamount Kette und Musician Provinz ……65
6.2 Mangankruste aus dem Zentralpazifik ……68
6.3 Mangankruste aus dem Cocos Rücken ……70

7 **Diskussion der Ergebnisse** ……72
7.1 Bestätigung der extraterrestrischen Herkunft des ^{53}Mn
in ozeanischen Ablagerungen ……72
7.2 Eintrag von extraterrestrischem Material auf die Erde ……73
7.3 Intensität der kosmischen Strahlung in der Vergangenheit
aus den ^{53}Mn-Daten……...…....74
7.4 Verteilung extraterrestrischen ^{53}Mn im Pazifik ……76
7.5 Halbwertszeit von ^{53}Mn ……76

Anhang A:
Methoden geochemischer und mineralogischer Untersuchungen
an den ausgewählten Mangankrusten .....……....78

Anhang B:
^{53}Mn in Sedimentbohrkernen aus dem südöstlichen Teil
des Pazifischen Ozeans ……82

Anhang C:
Ergebnisse der Spurenelementanalyse in ausgewählten Mangankrusten ……86

Abbildungsverzeichnis ……91

Tabellenverzeichnis 93

Literaturverzeichnis……...……94

Danksagung ……..……105

Lebenslauf ……107

Einleitung

Die Messung von Konzentrationen langlebiger Radionuklide wie z.B. ^{10}Be ($T_{1/2} = 1{,}51\times10^6$ a) [35], ^{26}Al ($T_{1/2} = 7{,}16\times10^5$ a) [43] und ^{53}Mn ($T_{1/2} = 3{,}7\times10^6$ a) [36] in terrestrischen Formationen hat vielfältige Anwendungen in sehr unterschiedlichen wissenschaftlichen Gebieten. Diese Nuklide werden hauptsächlich durch die Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit Materie (terrestrisch oder extraterrestrisch) erzeugt. Somit können sie Informationen über ihre Produktionsparameter in der Vergangenheit liefern. Beispiele sind:

- mögliche Änderungen der Intensität der kosmischen Strahlung während der letzten Millionen Jahre;
- der Verlauf des extraterrestrischen Staubeintrages in der Vergangenheit;
- die Frage, wie lange terrestrische Oberflächen der kosmischen Strahlung ausgesetzt waren.

Zusätzlich ergeben die Reservoirs, wenn sie chronologisch datierbar sind, auch Information über den zeitlichen Verlauf des geologischen Umfelds.

Bisher waren messtechnisch nur die leichten Nuklide wie ^{10}Be oder ^{26}Al zugänglich. Durch den Aufbau am Garchinger Tandembeschleuniger, mit gasgefülltem Magnet sowie den erreichbaren hohen Teilchenenergien mit Hilfe des Beschleunigers, ist es möglich, schwere Nuklide, wie ^{53}Mn, mit genügend hoher Empfindlichkeit zu messen. In dieser Arbeit wird deshalb erstmalig systematisch ^{53}Mn extraterrestrischen Ursprungs mit Hilfe von Beschleuniger-Massenspektrometrie (BMS) in terrestrischen Formationen studiert.

Die Motivation dafür lag vor allem darin, dass ^{53}Mn sich durch die längste Halbwertszeit unter den oben genannten Radionukliden hervorhebt und damit potentiell die Möglichkeit bestehen sollte, über einen längeren Zeitraum Aussagen machen zu können. Zusätzlich sind die Quellen für die Produktion von ^{53}Mn leichter zu identifizieren, denn ^{53}Mn wird vor allem durch Spallationsreaktionen an Eisen erzeugt. Die Produktion in der Erdatmosphäre ist zu vernachlässigen, da z.B. Krypton als Targetmaterial nur mit 1,14 ppm Volumenanteil vorhanden ist. Im Gegensatz dazu sind bei ^{10}Be und ^{26}Al Targetelemente wie N, O und Ar in genügend hohen Konzentrationen vorhanden, sodass ein wesentlicher Anteil dieser Isotope in der Atmosphäre erzeugt wird. Dies erschwert die Unterscheidung des Ursprungs dieser

Isotope. Die in-situ Produktion von ^{53}Mn in der Lithosphäre ist durch die Abschirmungswirkung der Atmosphäre und des Erdmagnetfelds viel kleiner als in extraterrestrischem Material wie interplanetarem Staub. Damit kann das terrestrisch erzeugte ^{53}Mn gut von extraterrestrisch erzeugtem ^{53}Mn unterschieden werden.

Als Reservoirs für extraterrestrisches Material aus der Vergangenheit sind ozeanische Ablagerungen wie hydrogenetische Mangankrusten und auch Tiefseesedimente als Probenmaterial besonders geeignet. Zur Interpretation der Messwerte ist hier jedoch ein genaues Verständnis der Krustengenese von Bedeutung. Weitere Reservoirs sind die Ozeane selbst, die sich allerdings in einer relativ kurzen Zeitskala den momentanen Verhältnissen anpassen und damit keinen Blick in die weitere Vergangenheit erlauben.

Im Kapitel 1 werden die Quellen und Einträge des terrestrischen Materials (kontinentale Massive) sowie auch des extraterrestrischen Materials (Asteoridengürtel, Kuiper Gürtel und Oortsche-Wolke) zum Weltozean beschrieben. Die Erzeugung von ^{53}Mn in extraterrestrischem Material bzw. in kosmischem Staub wird im Kapitel 2 behandelt. Die Reservoirs, Mangankrusten, sowie der Einbau von Mangan in diese Formationen werden in Kapitel 3 detailliert dargestellt. Eine Beschreibung der ausgewählten Proben (Mangankrusten) und die Messmethoden für die Identifizierung der Mangankrustengenese sowie die genaue Auswahl und Voranalyse des Probenmaterials werden im Kapitel 4 erklärt. Das Prinzip der BMS-Messmethode und der Verlauf der Messungen für die Bestimmung des ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnisses werden in Kapitel 5 zusammengefasst. Die Darstellung der Ergebnisse sowie Diskussion und Interpretation erfolgt in Kapitel 6 und 7.

Kapitel 1

Quellen von Mangan im Weltozean

Natürliches Mangan besteht aus einem einzigen stabilen Isotop: ^{55}Mn. Es ist ein metallisches Element der 7. Nebengruppe im Periodensystem der Elemente und hat die Kernladungszahl 25. Nach Eisen ist Mangan das häufigste Schwermetall, es steht in der Elementhäufigkeit der Erdkruste immerhin an 14. Stelle (Tab.1.1). Es ist mit 0,09 % am Aufbau der Erdkruste beteiligt. Außerdem sind Radionuklide von Mangan bekannt, von denen das langlebigste Radionuklid ^{53}Mn eine Halbwertzeit von 3,7 Millionen Jahren hat [36]. Mangan tritt in der Natur nie in elementarer Form auf, kommt jedoch in zahlreichen Erzen in chemisch gebundener Form in mehr als ca. 100 Mineralien wie Sulfiden, Oxiden, Karbonaten und Silikaten vor [37]. Mangan ist vor allem in zwei Valenzformen Mn^{2+} und Mn^{4+} verbreitet. Im Wasser liegt es in der zweiwertigen Form (Mn^{2+}) vor und ist hierbei meistens gelöst. In sauerstoffreichem Wasser, bei oxidierenden Bedingungen, wird Mangan von der zweiwertigen Form zur vierwertigen Form oxidiert und bildet als MnO_2 eine thermodynamisch stabile Verbindung. Unter reduzierenden Bedingungen, bzw. wenn wenig Sauerstoff vorhanden ist, lösen sich die Manganverbindungen auf und es wird in zweiwertiger Form wieder ins Wasser freigesetzt.

Die Quellen von stabilem ^{55}Mn sind hauptsächlich die kontinentalen Massive (Verwitterungsmaterial[1]) und hydrothermale Lösungen[2]. Das Radionuklid ^{53}Mn kommt auf der Erde wegen seiner kurzen Halbwertszeit im Vergleich zum Alter der Erde (ca. 4,6 Milliarden Jahre), nicht primordial vor. Es kann aber außerhalb unserer Erde durch Kernreaktionen in extraterrestrischem Material produziert und mit diesem Material auf die

[1]Unter Verwitterung bezeichnet man physikalische (mechanische) und chemische Prozesse an der nahen Erdoberfläche, die zum Zerfall und zur Zersetzung von Mineralien und Gesteinen unter dem Einfluss der Atmosphäre führen. Die Art der Verwitterung hängt vom Klima (Temperaturschwankungen, Luftfeuchtigkeit) und den auf das Gestein einwirkenden Stoffen (Sauerstoff, Spurengase, Säuren, Wasser) ab.

[2]Hydrothermale Lösung ist ein sog. Fluid mit einer starken Anreicherung von metallischen Phasen, das durch Eindringen des Meerwassers in heiße Gesteinschichten gebildet wird und durch hohen Druck zum ozeanischen Boden transportiert wird.

Erde eingetragen werden. Zusätzlich kann ^{53}Mn durch die Wechselwirkung kosmischer Strahlung mit den terrestrischen Gesteinen auf der Erdoberfläche in-situ produziert werden (siehe Kapitel 2).

Element	**Häufigkeit in Erdkruste [%]**	**Element**	**Häufigkeit in Erdkruste [%]**
Sauerstoff	49,4	Magnesium	1,94
Silizium	25,8	Wasserstoff	0,88
Aluminium	7,57	Titan	0,41
Eisen	4,7	Chlor	0,19
Calcium	3,39	Phosphor	0,09
Natrium	2,64	Kohlenstoff	0,09
Kalium	2,40	Mangan	0,09

Tabelle 1.1: *Häufigkeit der Elemente in der Erdkruste in Gewichtsprozent [5]*.

1.1 Quelle und Eintrag terrestrischen Materials in den Weltozean

Der Eintrag von terrestrischem Material sowie auch stabilem ^{55}Mn in die Ozeane kommt von verschiedenen Quellen und durch unterschiedliche Wege. Die kontinentalen Massive, die durch mechanische und chemische Verwitterungsprozesse erodiert werden sowie magmatische Quellen, die sich in tieferen Teilen der Erdkruste oder im Erdmantel unter der ozeanischen Kruste befinden, werden als die Hauptquellen des Materials für die Bildung ozeanischer Formationen wie z.B. Sedimentablagerungen und Mangankrusten angenommen (Abb. 1.1). Der Transport geschieht durch Flüsse, oder direkt durch vulkanische Ausbrüche oder auch durch Aerosoleintrag bzw. Staubpartikel (Tab. 1.2). Außer diesen drei Quellen gibt es noch weitere, die aber eine untergeordnete Rolle im Materialeintrag im Weltozean spielen. Es ist z.B. Material, das durch Abschmelzen von Gletschern und Eisbergen freigesetzt sowie Material, dass durch Grundwasser eingetragen wird. Der Anteil von solchem Material liegt unter 5 % des gesamten Materialeintrags im Weltozean. Die mittlere Konzentration von gelöstem Mangan im Weltozean beträgt von 0,4 bis zu 10 µg/l [3, 37, 100].

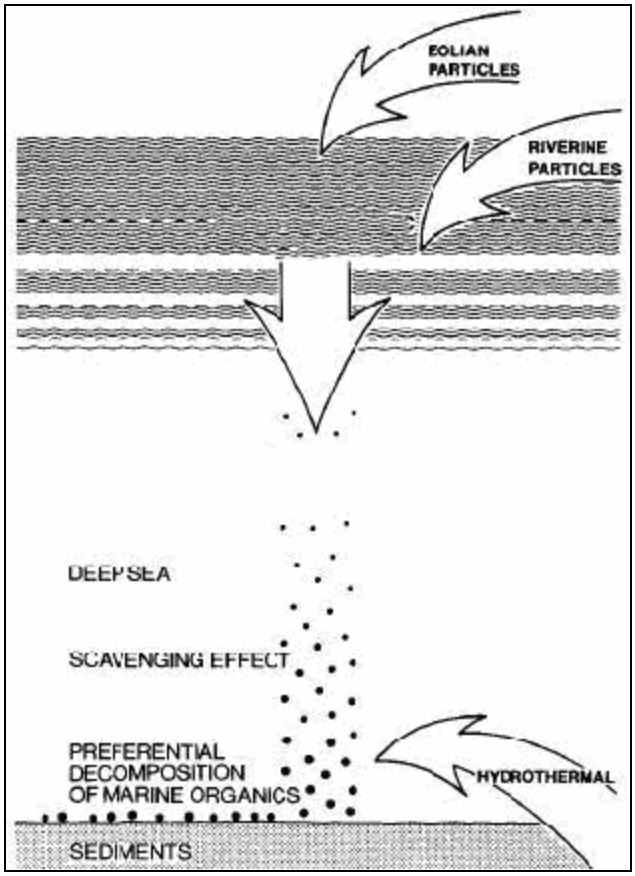


Abbildung 1.1: *Schematisches Bild der Teilchenquellen und des Transports in den Ozean [40]. Eolian particles: Staubteilchen, die durch den Wind über größere Entfernungen transportiert werden und auch außerhalb der ursprünglichen Herkunftsgebiete abgelagert werden, ein typisches Beispiel sind Staubstürme. Riverine particles (siehe 1.1.1); hydrothermal (siehe 1.1.3). Scavenging effect ist eine Anlagerung der Elemente aus dem Meereswasser an der Partikeloberfläche.*

Transport	**Gesamter Materialeintrag [g a^{-1}]**		**Eintrag von Mangan [g a^{-1}]**	
Flüsse	suspendiert $(13\text{-}22)\times10^{15}$	gelöst 4×10^{15}	suspendiert $20{,}4\times10^{12}$	gelöst $0{,}33\times10^{12}$
Atmosphäre	10^{15}		$0{,}8\times10^{12}$	
Hydrothermal	3×10^{15}		$(0{,}5\text{-}10)\times10^{12}$	
Sonstiger: z.B. Gletscher	ca. $1{,}5\times10^{15}$		ca. $1{,}6\times10^{12}$	

Tabelle 1.2: *Gesamter Materialeintrag und Eintrag von Mangan in den Weltozean durch verschiedene Transportmechanismen [3].*

1.1.1 Flüsse

Die Flüsse spielen die Hauptrolle beim Transport des terrestrischen Materials in den Weltozean. Das Material wird hauptsächlich in zwei Formen transportiert, gelöst oder als Suspensionsteilchen. Insgesamt werden durch die Flüsse zwischen 13×10^{15} g a^{-1} und 22×10^{15} g a^{-1} suspendierte Teilchen und ca. 4×10^{15} g a^{-1} gelöstes Material eingetragen [3, 64, 84]. Mit diesem Material wird in die Ozeane ca. 20×10^{12} g a^{-1} suspendiertes und $0{,}33\times10^{12}$ g a^{-1} gelöstes Mangan transportiert [3]. Die Intensität und Zusammensetzung der Quellen hängt von mehreren Faktoren, wie z.B. Klima, Morphologie und Zusammensetzung der Gesteine ab. Die mittlere Konzentration von gelöstem Mangan in den Flüssen liegt bei ca. 8 µg/l und von suspendiertem im Bereich von ca. 100 µg/l bis 5000 µg/l.

1.1.2 Atmosphäre

Die Atmosphäre ist ein weiteres wichtiges Transportmedium für den Eintrag terrestrischen Materials in den Weltozean. Die Quelle des Materials sind Staubpartikel, die durch Verwitterungsprozesse der Kontinente entstanden sind, sowie gasförmige und feste Produkte vulkanischer Ausbrüche. Die Staubpartikel werden in Form von Aerosolen[3] und Niederschlägen auf die Kontinente oder direkt in den Weltozean eingetragen. Der gesamte atmosphärische Materialfluss wird zu ca. 10^{15} g a^{-1} abgeschätzt [3, 81]. Der gesamte Manganeintrag, der durch die Atmosphäre in den Weltozean transportiert wird, wird zu ca. $0{,}8\times10^{12}$ g a^{-1} angenommen [3].

Der Hauptursprung der Staubpartikel befindet sich in den Trocken- und Halbtrockengebieten der Erde, insbesondere in Nordafrika, Westasien und im Nahen Osten. Die Reichweite von solchen Teilchen hängt von der Größe ab, das Material wird deswegen beim Transport stark fraktioniert. Grobes Material (∅ ca. 10-20 µm) sammelt sich in der Nähe und damit hauptsächlich auf den Kontinenten an. Kleinere Partikel (∅ einige µm) können auch küstenentfernte Gebiete des Ozeans erreichen und bis zu 500 km oder noch weiter von der Quelle transportiert werden [81].

[3] Bei Aerosolen handelt es sich um ein Gemisch aus festen oder flüssigen Schwebeteilchen in der Luft. Der Durchmesser eines Aerosolpartikels liegt zwischen 0,5 nm und 100 nm.

Staubpartikel sind der Hauptlieferant von Mangan in der Erdatmosphäre. Die Konzentration von Mangan in der Luft ist sehr variabel und hängt wesentlich von den regionalen Bedingungen ab. Der Mangangehalt der Atmosphäre am Südpol liegt im Bereich von 0,0044 ng/m^3 bis 0,019 ng/m^3, an den küstenentfernten Ozeangebieten beträgt er einige ng/m^3 [3, 37] und steigt ganz deutlich mit der Nähe zu Kontinenten, wo er stark durch Staubstürme (z.B. im Atlantik nahe der Sahara) sowie auch durch anthropogene Verunreinigung beeinflusst ist. Im Niederschlag variiert die Konzentration von Mangan weltweit zwischen 0,014-94 µg/l und liegt beim Niederschlag über den Ozeanen im Bereich von 0,1-0,2 µg/l.

1.1.3 Hydrotherme

Zu den hydrothermalen Quellen im Weltozean gehören hydrothermale Ausbrüche und Hotspots[4]. An den Ausbruchstellen entsteht eine neue ozeanische Kruste durch den Aufstieg des Magmas, wie z.B. in einem mittelozeanischen Rücken[5]. Andere Quellen sind die hydrothermalen Lösungen, die von großer Bedeutung für die Elementmobilisierung in den Ozeanen sind. Der gesamte Eintrag des Materials durch hydrothermale Quellen in den globalen Ozean wird zu ca. 3×10^{15} g a^{-1} abgeschätzt. Dies entspricht ca. 10 % bis 18 % des Materialeintrages der Flüsse [42]. Der Eintrag von hydrothermalem Mangan in den Weltozean liegt zwischen $0{,}5\times10^{12}$ und 10×10^{12} g a^{-1} [3].

Im Vergleich zu Meereswasser weisen hydrothermale Lösungen eine hohe Anreicherung von Mangan und anderen Metallen auf. Sie können lokale Erzfelder auf dem ozeanischen Boden wie die sogenannten Schwarzen Raucher bilden (Abb. 1.2). Die gemessenen Mangankonzentrationen in hydrothermalen Fluiden liegen zwischen 0,001 µg/l bis zu 250 µg/l. Zum Beispiel beträgt der Mangangehalt in kontinentalen Gebieten 0,001-12 µg/l (hydrothermale Quelle von Kamtschatka und Indonesien). Ozeanische Hydrotherme weisen, wegen der Verdünnung mit Meereswasser, eine typische Mangankonzentration von 1 µg/l auf.

[4] In der Geologie ist ein Hotspot eine Stelle, an der über einen langen Zeitraum ein Schmelzkomplex (Magma) vom oberen Erdmantel aufsteigt.
[5] Mittelozeanische Rücken sind Gebirgszüge am Grund der Ozeane. Sie bilden sich an den Stellen divergierender tektonischer Platten.

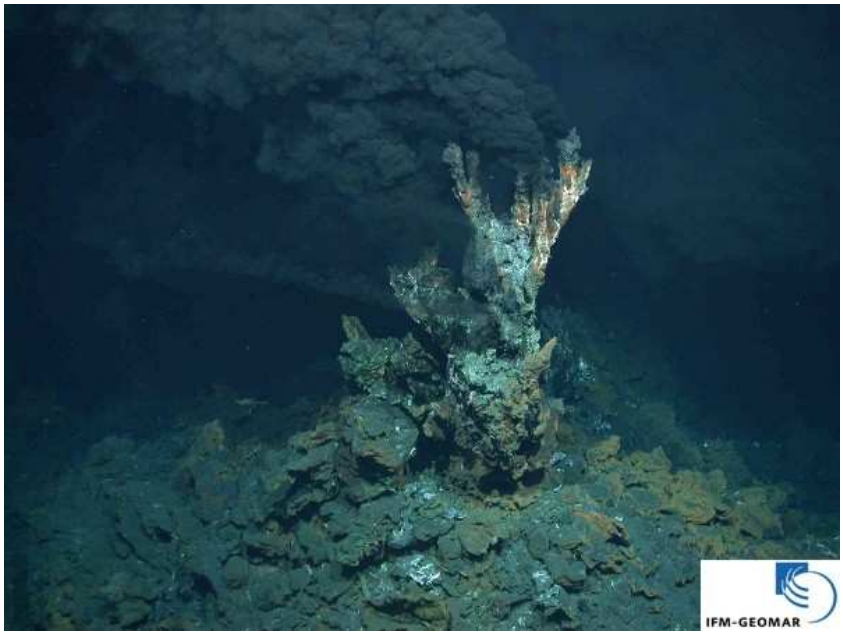


Abbildung 1.2: *Schwarzer Raucher auf dem Ozeanboden im Logatchev Hydrothermalfeld im Atlantik (Quelle: http://www.ifm-geomar.de)*

1.2 Quelle des extraterrestrischen Materials

Die Quelle extraterrestrischen Materials bzw. stabilem ^{55}Mn und instabilem ^{53}Mn, das auf die Erde gelangt, befindet sich hauptsächlich in unserem Sonnensystem, das sich vor etwa 4,6 Milliarden Jahren aus einer riesigen, vermutlich nach einer Supernova entstandenen Urwolke aus Gasen und Staubteilchen bildete. Das Material hat sich infolge der Gravitationskraft zusammengezogen und verdichtet. Nach der Akkretion von Staubteilchen und Gasen sind unsere Sonne und die Planeten entstanden. Aus noch vorhandenem primärem Material unterschiedlicher Zusammensetzung entwickelten sich zwischen den Planetenbahnen zwei Gruppen von Körpern: Asteroiden und Kometen.

1.2.1 Asteroidengürtel

Der sog. Asteroidengürtel wird als eine Hauptquelle extraterrestrischer Materie auf der Erde angenommen. Er befindet sich zwischen den Umlaufbahnen von Mars und Jupiter in einer Umlaufbahn von rund 2,0 AE[6] bis 3,3 AE (Abb. 1.3 und 1.4). Derzeit sind ca. 2×10^5 Asteroide bekannt [13]. Ihr Durchmesser reicht von kleineren Asteroiden bis zu knapp

[6] Eine astronomische Einheit ist die mittlere Entfernung der Erde von der Sonne, 1 AE beträgt 149.597.870 km.

1000 km großen Objekten. Die Beobachtungen zeigen, dass die typische Größe der Asteroiden weniger als 400 km beträgt.

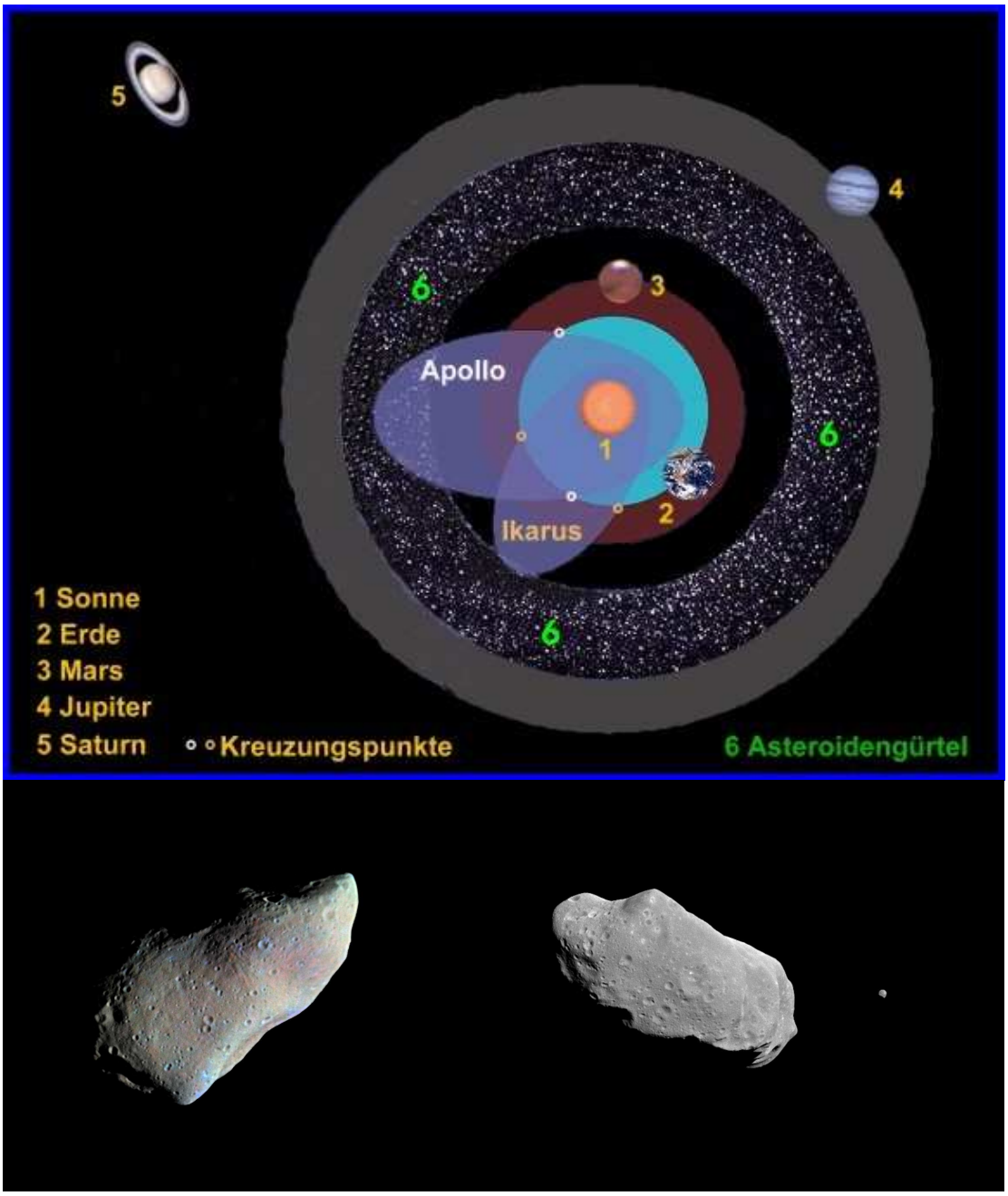


Abbildung 1.3: *Oben: Ein schematisches Bild des inneren Planetensystems mit Darstellung des Asteroidengürtels und der Bahnen von zwei Asteroiden Apollo und Ikarus, die zum Teil innerhalb der Erdbahn kreisen. Unten rechts: der Asteroid Gaspra (mit einem Durchmesser von ca. 900 km); unten links Asteroid Ida (Quelle: http://www.sternwarte-singen.de).*

Asteroide werden aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften in verschiedene Klassen eingeteilt. Sie bestehen meistens aus silikatreichem, steinartigem und metallhaltigem Material. Die Hauptklassen sind kohlenstoffreiche Silikate (Klasse C), Eisen- und magnesiumhaltige Silikate (Klasse S) und metallhaltige Asteroide mit hoher Konzentration an Eisen und Nickel (Klasse M). Die Klasse M stammt vermutlich aus dem Kern eines durch Kollisionen zerbrochenen differenzierten Urobjekts[7] [89, 97].

Durch den Einfluss der Gravitationskraft, insbesondere von Jupiter, kommt es zu Stößen der Asteroide wobei eine große Materialmenge in Form von Trümmerstücken, sog. Meteoroiden, sowie Staubteilchen erzeugt wird. Dieses Material kann auf nahe zur Erde liegende Bahnen gelangen und dann durch die Gravitationskraft der Erde eingefangen werden.

1.2.2 Kuiper Gürtel und Oortsche Wolke

Weitere Quellen extraterrestrischen Materials sind der Kuiper Gürtel, der sich in einer Entfernung von 30-50 AE zur Sonne befindet, und die sog. Oortsche Wolke, die außerhalb der Neptunbahn von ca. 50000 AE liegt (Abb. 1.4). Beide Bereiche sind Aufenthaltsorte der Kometen. Die Kometen bestehen hauptsächlich aus leichten Elementen wie Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff. Man nimmt an, dass sie einen kompakten Kern aus Eis und Silikaten besitzen [55].

Man unterscheidet zwei Typen von Kometen, die durch den Einfluss der Gravitationsfelder benachbarter Planeten aus der Oortsche Wolke bzw. aus dem Kuiper Gürtel ins innere Sonnensystem eingefangen werden: kurzperiodische Kometen mit einer Umlaufzeit um die Sonne von kürzer als 200 Jahre und langperiodische Kometen mit einer Umlaufzeit größer als 200 Jahre (bis zu 10^6 Jahre) [8].

Als wahrscheinlicher Herkunftsort der langperiodischen Kometen wird die Oortsche Wolke angenommen. Sie enthält ca. 10^{11} bis zu ca. 5×10^{12} Kometen und hat eine gesamte Masse von ca. 50 Erdmassen [91, 96]. Der Kuiper Gürtel wird als Quelle für die kurzperiodischen

[7] Die Differenzierungstheorie besagt, dass durch das Aufschmelzen des Körpers und durch die Gravitationskraft die schweren und metallischen Komponenten in die Mitte sinken, während leichte silikatreiche Komponenten sich in äußeren Bereichen anreichern. So kommt es zur Ausbildung von Kern, Mantel und Kruste. Undifferenziertes Material wurde niemals durch einen Schmelzprozess verändert und zeigt damit die ursprüngliche Zusammensetzung.

Kometen betrachtet. Er enthält ca. $3{,}5\times10^5$ Objekte mit einem Durchmesser von mehr als 100 km und hat eine mittlere Masse von ca. 0,1 Erdmassen [54, 73, 90].

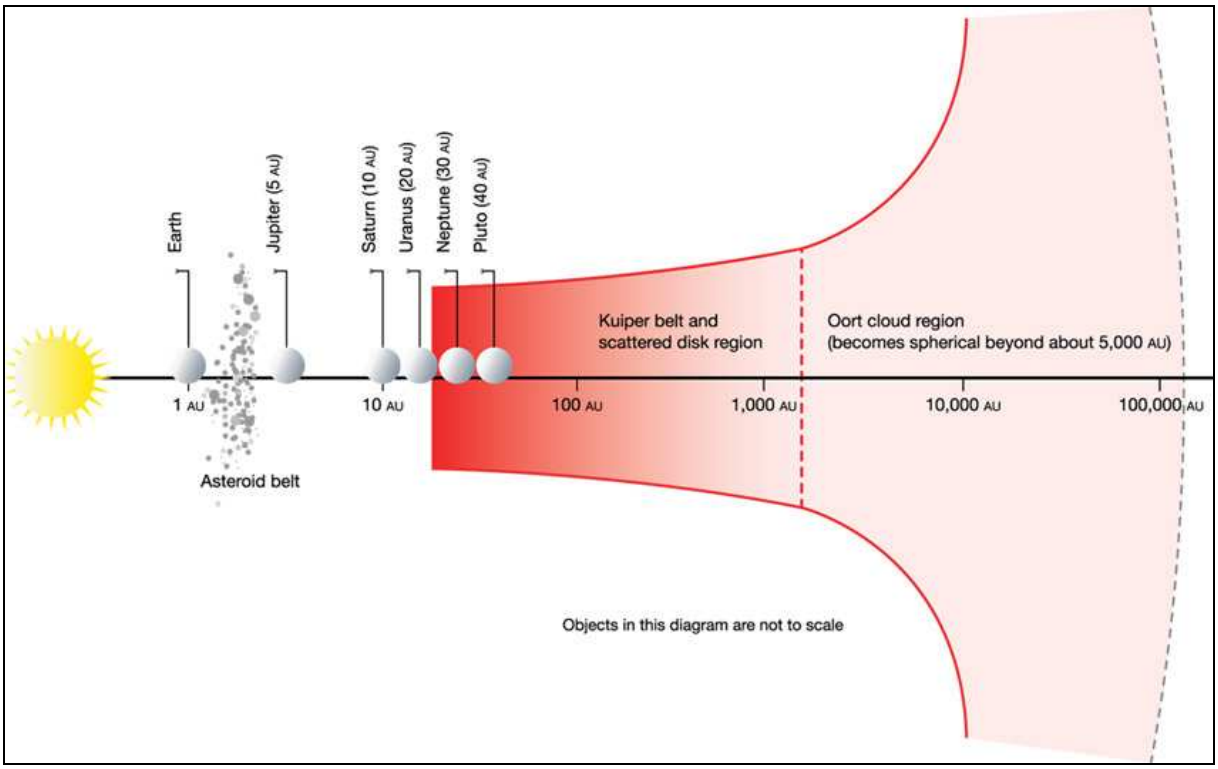


Abbildung 1.4: *Schematische Darstellung unseres Sonnensystems mit der Position des Asteroidengürtels, des Kuiper Gürtels und der Oortschen Wolke [90].*

Durchschnittlich produziert ein Komet durch den permanenten Verlust seines Materials aus dem Schweif ca. 10^6 g Staubpartikel pro Sekunde [45, 55]. Damit sind die Kometen riesige Quellen extraterrestrischen Staubs in unserem Sonnensystem. Aber nur 20 % des gesamten Materials, das z.B. im Kuiper Gürtel produziert wird, kann die inneren Planeten bzw. unsere Erde in Form von Staubteilchen erreichen. Der größte Teil der Partikel (ca. 80 %) wird durch die Gravitationskraft der größeren Planeten, wie Saturn und Jupiter und auch durch den Sonnenwind, aus dem Sonnensystem geschleudert [54]. Gleiches gilt für die langperiodischen Kometen aus der Oortsche Wolke. Eine große Menge dieser Staubteilchen wird ebenfalls aus dem Sonnensystem entfernt.

1.3 Eintrag von extraterrestrischem Material

Von den oben genannten Quellen erreicht Material in Form von Meteoriten[8], Mikrometeoriten[9] und Staubpartikeln die Erde und wird in terrestrischen Formationen und Ozeanen eingelagert. Der gesamte Eintrag des extraterrestrischen Materials wird von einigen Autoren auf 5-40×10^7 kg pro Jahr abgeschätzt [50, 66]. Untere Werte für den Staubeintrag auf die Erde liegen im Bereich von 1,7×10^5-3×10^7 kg pro Jahr (berechnet mit Hilfe der Messung von Helium und Osmium Isotopen in Eisproben und Tiefseesedimenten) [17, 18, 44, 78].

Eine Form extraterrestrischen Materials, die unsere Erde erreichen kann, sind Meteoriten. Diese werden nach ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung in unterschiedliche Klassen unterteilt. Die Klassifikation in drei Hauptklassen erfolgt entsprechend der steigenden Konzentration an Eisen in: Steinmeteoriten, Steineisenmeteoriten und Eisenmeteoriten. Eine andere Klassifizierung basiert auf der Unterscheidung in differenzierte (drei Hauptmeteoritenklassen) und undifferenzierte (Chondrite) Meteoriten. Die differenzierten Meteoriten weisen die geochemische Entwicklung des Mutterkörpers auf, während undifferenzierte Meteoriten die Information über die primäre Materie des Sonnensystems beinhalten.

Eine andere Form extraterrestrischen Materials sind Mikrometeorite, sog. kosmische Kügelchen. Diese entstehen durch Aufschmelzen von Mikrometeoroiden (~100-~1000 µm) beim Eintritt in die Erdatmosphäre. Maßgebliche Faktoren dabei sind die Größe des Ausgangsmaterials, die Geschwindigkeit sowie der Eintrittswinkel. Nach den Untersuchungen von Love und Brownlee [57] verdampfen ca. 90 % der Gesamtmasse der Partikel mit einer Größe von 100 µm bis 1000 µm in der Erdatmosphäre. Alle Teilchen, die aufgeschmolzen werden, verlieren mehr als die Hälfte ihrer Masse. Der Massenverlust erfolgt innerhalb von zwei Sekunden, weil ein Partikel etwa zwei Sekunden oberhalb des Schmelzpunktes verbringt. Die größte Aufheizung mit Materialverlust solcher Mikrometeoroiden spielt sich in Höhen zwischen 85-90 km ab [45].

[8] Als Meteorit wird der unverglühte Teil des Materials bezeichnet, der bei dem Eintritt eines Meteoroiden in die Erdatmosphäre übrig bleibt.
[9] Mikrometeorit ist ein Meteorit mit einer Größe von typischerweise einigen hundert Mikrometern bis zu einigen Millimetern.

Die kleinste Form extraterrestrischen Materials, die unsere Erde erreichen kann, sind kosmische Staubteilchen (Abb. 1.5). Aus spektroskopischen Beobachtungen am reflektierten Sonnenlicht und direkten Sammlungen durch Raumsonden und Flugzeuge in der Stratosphäre kann man schließen, dass diese Staubteilchen zwischen 0,1 µm und 100 µm groß sind [45]. Die Bewegung der Staubteilchen wird mit Hilfe des Poynting-Robertson-Effekts [22] beschrieben. Dieser Effekt lässt sich aus dem Strahlungsdruck, den die Photonenstrahlung der Sonne auf die interplanetare Materie ausübt, berechnen. Die Teilchen werden dadurch etwas gebremst, verlieren an Geschwindigkeit und bewegen sich nicht mehr auf Kepler-Bahnen um die Sonne, sondern nähern sich auf spiralförmigen Bahnen langsam der Sonne [94]. Die mittlere Verweildauer dieser Staubteilchen liegt im Bereich von weniger als 10^6 Jahren [8].

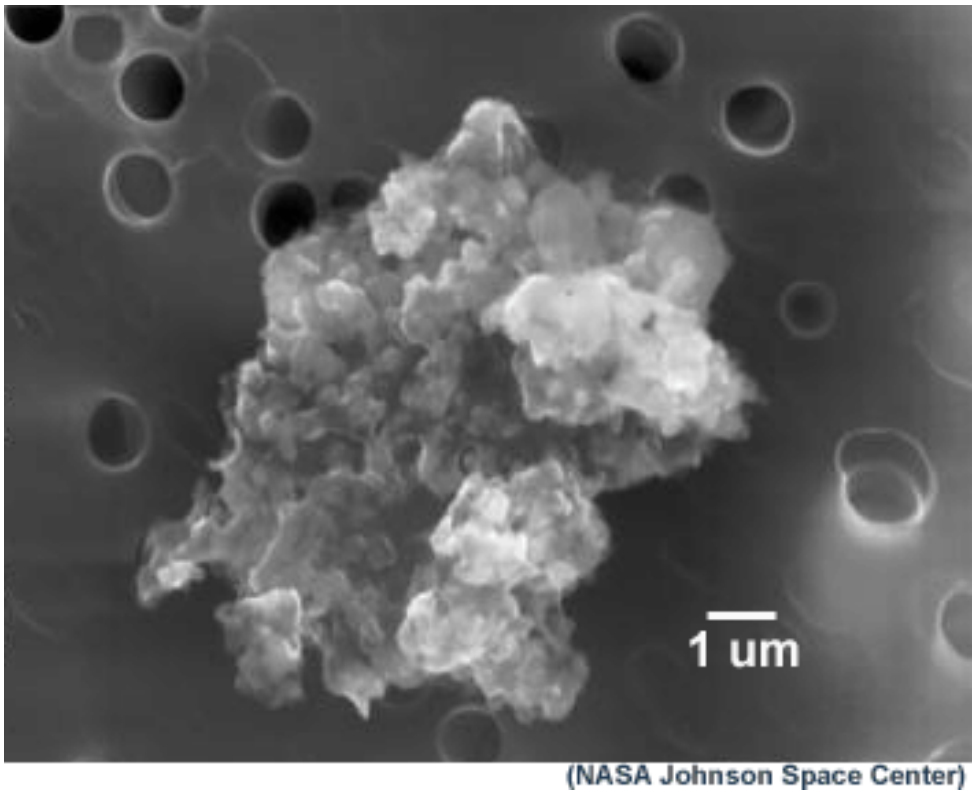


Abb. 1.5: *Typisches Bild eines kosmischen Staubteilchens. Ein Staubteilchen besteht häufig aus mehreren kleinen Körnchen.*

Dieses Material dringt mit der Geschwindigkeit von ca. 11 km/s in die Erdatmosphäre ein [55]. Wegen des günstigen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen können die Staubteilchen genug Wärmestrahlung beim Eintritt in die Atmosphäre abgeben, um ein Schmelzen zu verhindern. Deswegen können diese Partikel in unveränderter Form in terrestrische Formationen eingebaut werden.

Der Staub hat hauptsächlich eine chondritische Zusammensetzung. Die in Staubteilchen angereicherten Elemente sind H, C, N, O, Mg und Si. Die Dichte variiert zwischen 0,7 und 2,2 g/cm^3 und hängt von der Porosität der Teilchen, die bis zu ca. 40% betragen kann, ab [94].

Die durchschnittliche Konzentration von stabilem ^{55}Mn in Meteoriten und Staubteilchen liegt im Bereich von ca. 0,19 % [3]. In Meteoriten ändert sie sich je nach Klasse von 0,1 % in Chondriten bis 0,5 % in kalziumreichen Achondriten.

Die Konzentration von langlebigem ^{53}Mn in extraterrestrischem Material hängt von verschiedenen Faktoren, wie z.B. Produktionsraten, Intensität der kosmischen Strahlung und Bestrahlungsalter ab. Im folgenden Kapitel 2 werden Produktionsvorgänge am Beispiel des kosmischen Staubs diskutiert.

Kapitel 2

Produktion von ^{53}Mn

Das kosmogene langlebige Radionuklid ^{53}Mn ($T_{1/2}$ = 3,7 Ma) wird bei der Wechselwirkung von kosmischer Strahlung mit Materie (z.B. Meteoroiden, Staubteilchen, Mondoberfläche) im interplanetaren Raum sowie in terrestrischen Gesteinen auf der Erdoberfläche produziert. Der wichtige Parameter dafür ist die Produktionsrate. Sie ist gegeben durch die Anzahl der radioaktiven Kerne, die pro Gramm Targetmaterial und pro Jahr produziert werden [at g^{-1} a^{-1}]. Die Produktionsrate hängt von verschiedenen Faktoren wie der Intensität und der Zusammensetzung der kosmischen Strahlung (siehe Kapitel 2.1), und den Wirkungsquerschnitten der Kernreaktionen (siehe Kapitel 2.2) ab. In extraterrestrischem Material sind die wichtigsten Parameter dabei die Größe der bestrahlten Partikel und ihre Elementzusammensetzung, bei in-situ Produktion (auf der Erdoberfläche) kommen zusätzlich die Position und Abschirmung der bestrahlten Gesteine hinzu.

2.1 Kosmische Teilchenstrahlung

Die kosmische Teilchenstrahlung wurde im Jahr 1912 vom österreichischen Physiker Viktor Franz Hess entdeckt. Der primäre Anteil besteht aus energiereichen Nukleonen, wie Protonen und α-Teilchen sowie γ- und Röntgenstrahlung, Neutrinos und einem geringen Anteil von schwereren Atomkernen [83]. Die kosmische Strahlung setzt sich aus zwei Komponenten, der solaren (SCR-Solar Cosmic Rays) und der galaktischen (GCR-Galctic Cosmic Rays) zusammen. Ihr Energiespektrum reicht von ca. 1 MeV bis zu vielen GeV pro Nukleon (Tabelle 2.1).

Die solare kosmische Strahlung hat ihren Ursprung in der Sonne und wird dort in sog. „solar flares“ (mit einem 11-Jahres Zyklus) emittiert. Die SCR besteht aus etwa 98 % Protonen und 2 % α-Teilchen, dazu kommt noch ein geringerer Anteil von schwereren Kernen. Das

Energiespektrum liegt im Bereich von 1-200 MeV pro Nukleon [69, 70, 71]. Es ist niedriger als bei der GCR wobei ihr Fluss jedoch deutlich höher ist (Abb. 2.1).

Strahlung	**Energie** *[MeV pro Nukleon]*	**Mittlerer Fluss** *[Teilchen $cm^{-1}s^{-1}$]*
solare Komponente (SCR)		
p und α-Teilchen	5-100	~ 100
Eisengruppe und schwere Nuklide	1-50	~ 1
galaktische Komponente (GCR)		
p und α-Teilchen	100-30000	3
Eisengruppe und schwere Nuklide	~ 100	0,03

Tabelle 2.1: *Energie, mittlerer Fluss (über die Energie gemittelt) von zwei Typen der kosmischen Strahlung [83].*

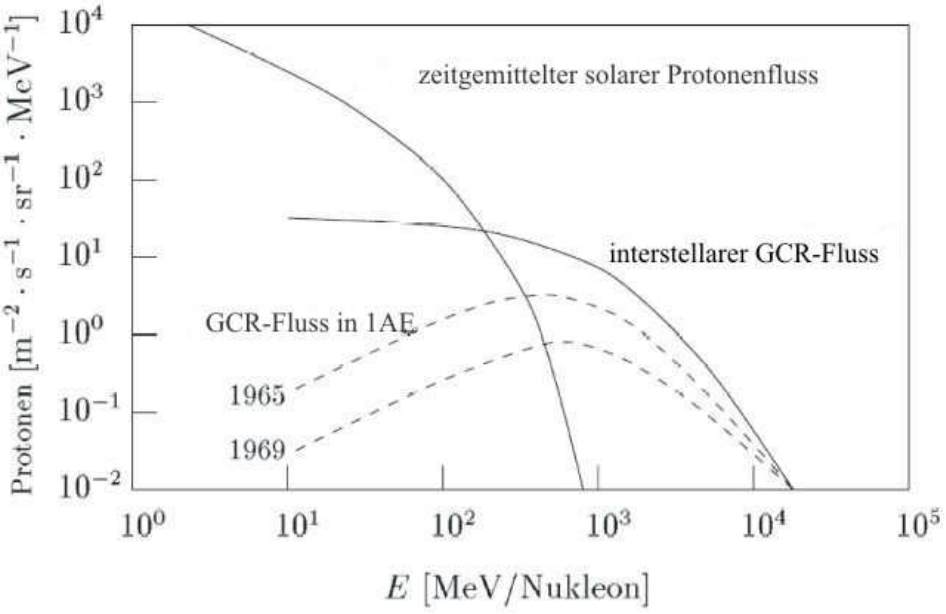


Abbildung 2.1: *Energieverteilung der solaren und galaktischen kosmischen Strahlung bei solarem Minimum bzw. Maximum im Abstand 1 AE [nach 83].*

Die galaktische Komponente der kosmischen Strahlung besteht aus ca. 87 % Protonen, 12 % α-Teilchen und weniger als 1 % aus schwereren Kernen und ist im Gegensatz zur SCR isotrop. Ihr Herkunftsort und die Beschleunigungsmechanismen sind zurzeit nicht ganz

geklärt. Als wahrscheinliche Quellen der GCR werden die aktiven Gebiete außerhalb des Sonnensystems, wie Supernovae, aktive Galaxienkerne und Schwarze Löcher diskutiert. Das GCR-Spektrum wird durch den Sonnenwind moduliert und ändert sich also mit Sonnenaktivität und Abstand. Die mittlere Energie der galaktischen Komponente beträgt etwa 10 GeV.

2.2 Wirkungsquerschnitte von ^{53}Mn

^{53}Mn wird hauptsächlich an einem Targetelement, Eisen, durch Kernreaktionen wie ^{nat}Fe (p,x) ^{53}Mn, ^{nat}Fe (n,x) ^{53}Mn (Neutron aus der sekundären Komponente der kosmischen Strahlung) produziert. Eisen ist eines der zehn häufigsten Elemente in unserem Sonnensystem. Ein weiteres Targetelement ist Nickel, seine Häufigkeit ist jedoch wesentlich niedriger. Es trägt deshalb zur Produktion von ^{53}Mn mit weniger als 5 % bei [69, 70].

Um die Produktionsrate von ^{53}Mn an Eisen abzuschätzen, benötigt man Wirkungsquerschnitte. Der Wirkungsquerschnitt σ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass zwischen einem Projektil und einem Targetkern eine Kernreaktion stattfindet und ein neuer Produktkern entsteht:

$$a(x, y)b \tag{2.1}$$

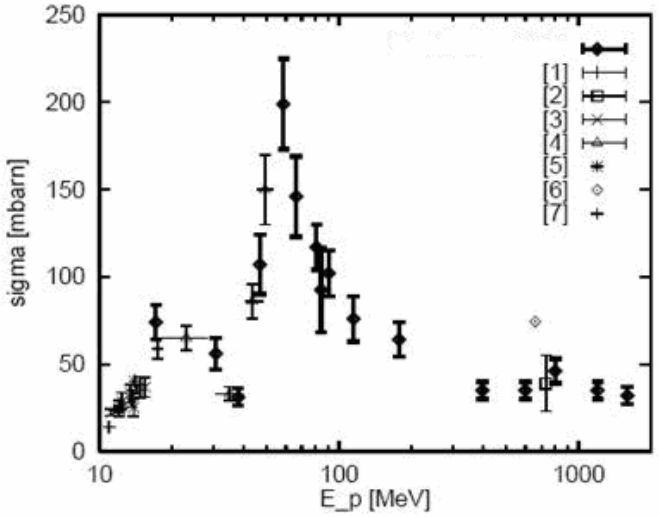
mit *a*: Targetkern
b: Produktkern
x: Projektil
y: Ejektil

Der Wirkungsquerschnitt hat die Dimension einer Fläche und wird in barn angegeben. Es gilt 1 barn = 10^{-28} m^2. Wenn das Ejektil oder der Produktkern bei der Kernreaktion radioaktiv ist, kann der Wirkungsquerschnitt mit den experimentell bestimmten Werten und der Aktivierungsgleichung berechnet werden:

$$\sigma = \frac{A}{\Phi \times t \times N \times \lambda \times \left(1 - e^{-\lambda t}\right)} \tag{2.2}$$

mit der Aktivität *A* des gebildeten Radionuklids dividiert durch den Fluss *Φ* der einfallenden Teilchen während der Bestrahlungsdauer *t*, der Anzahl *N* der Targetatome und der Zerfallskonstante λ des gebildeten Radionuklids.

Die Wirkungsquerschnitte lassen sich durch die experimentelle Bestrahlung von dünnen und dicken Targets mit Protonen bestimmen z.B. [53]. Die ersten Daten für Produktionsquerschnitte der Kernreaktion ^{nat}Fe(p, x)^{53}Mn für Protonen mit Energien höher als 50 MeV wurden mittels BMS-Messungen am Münchener Tandem Beschleuniger bestimmt [15, 16, 66]. In Abbildung 2.2 werden diese Daten zusammengestellt. Deutlich zu sehen sind zwei Wirkungsquerschnittmaxima bei etwa 20 MeV bzw. 60 MeV. Sie werden den Reaktionen mit dem häufigsten Eisenisotop ^{56}Fe (p, α) ^{53}Mn und ^{56}Fe (p, 2p 2n) ^{53}Mn zugeordnet. Die Bestrahlungsprozedur und ausführliche Ergebnisse werden in Merchel et al. [66, 67] beschrieben.



E [MeV]	σ [mbarn]	laboratory
17.2 ± 1.9	74 ± 9	U
30.6	56 ± 9	PSI
38	31 ± 5	PSI
46.8	107 ± 17	U
58.6	199 ± 26	U
66.3	146 ± 23	PSI
80.5	117 ± 13	U
84.3	93 ± 24	U
90.7	102 ± 14	U
115	76 ± 13	U
178	64 ± 10	U
397	35 ± 5	S
599	35 ± 5	S
800	46 ± 7	S
1200	35 ± 5	S
1600	32 ± 5	S

Abbildung 2.2: *Experimentelle Ergebnisse der Wirkungsquerschnitte für die Kernreaktion mit dem Eisentarget ^{nat}Fe (p,x) ^{53}Mn. Die Bestrahlung wurde an verschiedenen Orten durchgeführt U: Cyclotron at Svedberg Laboratory, Uppsala; PSI: Cyclotron at Paul-Scherrer-Institut, Villigen; S: Synchrotron at Laboratoire Nationale Saturne, Saclay; [1]-SCHORE, 1961; [2]-GENSHO, 1972; [3]-FURUKAWA, 1973; [4]-GENSHO, 1979; [5]-SPIRIZAK, 1973; [6]-LAVRUKHINA, 1964; [7]-KUMABE, 1963* (*nach Faestermann et al. [15, 16]).*

2.3 Produktion von ^{53}Mn in extraterrestrischem Material

Für die Produktion von kosmogenen Radionukliden in Meteoroiden und kosmischem Staub ist ein wichtiger Parameter das Bestrahlungsalter, also der Zeitraum, währenddessen Meteoroide oder Staubpartikel der kosmischen Strahlung ausgesetzt waren. Das Bestrahlungsalter für Meteoroiden ist je nach geochemischer Klasse unterschiedlich. Für die Eisenmeteoroiden beträgt es etwa 100 Millionen bis mehr als 1 Milliarde Jahre, während die Bestrahlungszeit für Chondrite zwischen etwa 1 und 60 Millionen Jahren liegt. Der große Unterschied zwischen dem Bestrahlungsalter der Steine (Chondrite) und Eisen hängt damit zusammen, dass Chondrite durch Erosion und Zusammenstöße im Weltraum schneller zerstört werden als die härteren Eisenmeteoroide [27]. Für Staubteilchen liegt dieser Wert bei weniger als einigen Millionen Jahren, da die Lebensdauer der Teilchen kurz ist.

2.3.1 Meteoroide

In den Meteoroiden wird langlebiges ^{53}Mn durch die beiden Komponenten SCR und GCR produziert. Die solare kosmische Strahlung, mit relativ niedriger Energie, dringt nur wenig in den Meteoroiden ein. Nur in den Oberflächenschichten wird, wegen des hohen Flusses, eine große Menge ^{53}Mn erzeugt, die jedoch durch die Ablation in der Erdatmosphäre verloren geht. Die galaktische kosmische Strahlung erzeugt in der Tiefe der Meteoroiden sekundäre Teilchen (z.B. Neutronen), die eine Reichweite von ca. 100 g/cm^2 erreichen können und zur Produktion des ^{53}Mn führen (Abb. 2.3) [66].

Die Produktionsrate des ^{53}Mn hängt damit stark von der Eindringtiefe der Strahlung und dem Durchmesser der Meteoroiden ab. Sie nimmt von der Oberfläche bis zu ca. 40 cm zu. Das Maximum der Produktion ist prinzipiell konstant und liegt zwischen 40 cm und 65 cm. Ab einer Tiefe von ca. 65 cm nimmt die Produktionsrate wegen der Abschirmung ab [69]. Die Sättigungsaktivität des ^{53}Mn in Chondriten wurde zu ca. (450 ± 90) dpm[10] ^{53}Mn/kg Fe abgeschätzt [76, 77].

[10] dpm = decay per minute

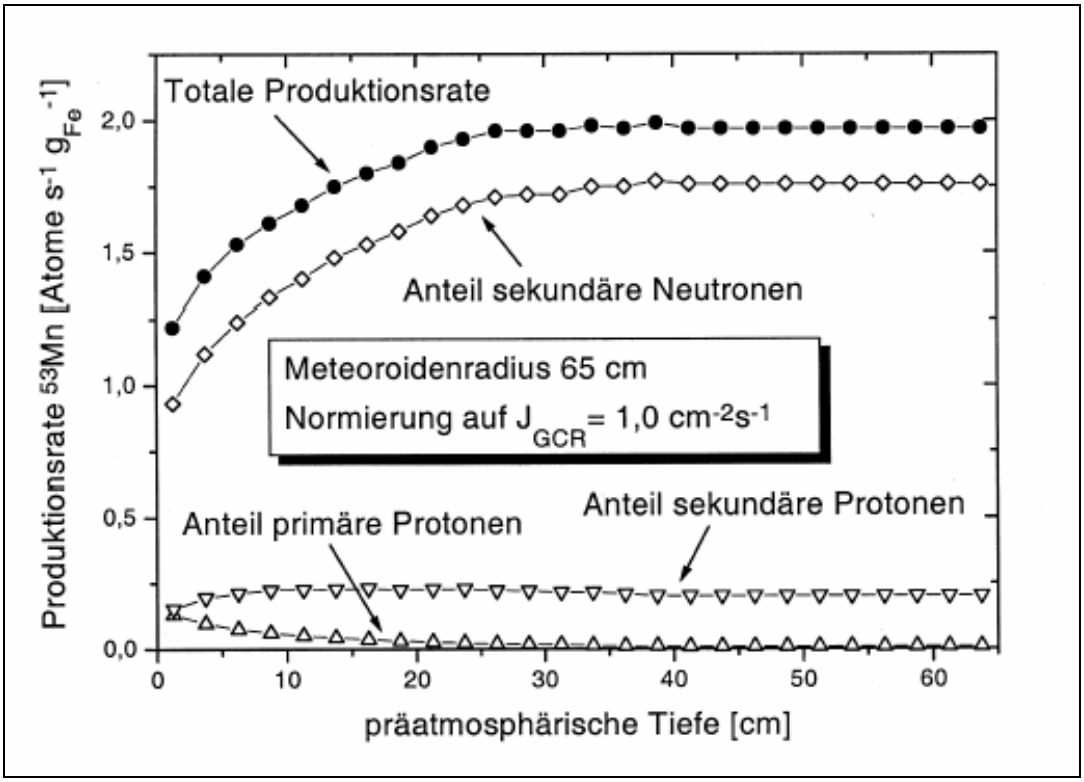


Abbildung 2.3: *Produktionsrate des ^{53}Mn in einem Meteoroid mit dem Radius von 65 cm abhängig von der Tiefe [66].*

2.3.2 Staubpartikel

In extraterrestrischem Staub wird ^{53}Mn hauptsächlich durch die SCR-Komponente produziert. Dies lässt sich aus der Größe der Staubteilchen und dem wesentlich höheren Fluss der SCR in dem für Produktion entscheidenden Energiebereich von etwa 5 bis 100 MeV erklären [4]. Abschätzungen über diesen Produktionsweg von ^{53}Mn können mit Hilfe der Messungen in Mondgesteinen der Apollo 15 und 16 Mission [38, 75], sowie auch durch die direkten Messungen von ^{53}Mn in terrestrischen Formationen wie Tiefseesedimenten [39] gemacht werden. Die Aktivität von ^{53}Mn in der Mondoberfläche liegt in einem Bereich von ca. 280 bis zu 420 dpm/kg Fe (Abb. 2.4) und ist mit der Aktivität in Meteoroiden vergleichbar [4, 38, 75].

Die bis jetzt einzigen Messungen von ^{53}Mn in einem Tiefseesediment und die Abschätzungen über den Eintrag des ^{53}Mn auf die Erde wurden von Imamura [39] durchgeführt. Nach seinen Angaben über die Aktivität des ^{53}Mn an den extraterrestrischen Staubteilchen beträgt der globale ^{53}Mn-Fluss etwa $(0{,}7\pm0{,}3)\times10^{-5}$ dpm/m^2 a, dies entspricht $(2{,}0\pm0{,}9)\times10^{9}$ ^{53}Mn/cm^2 Ma.

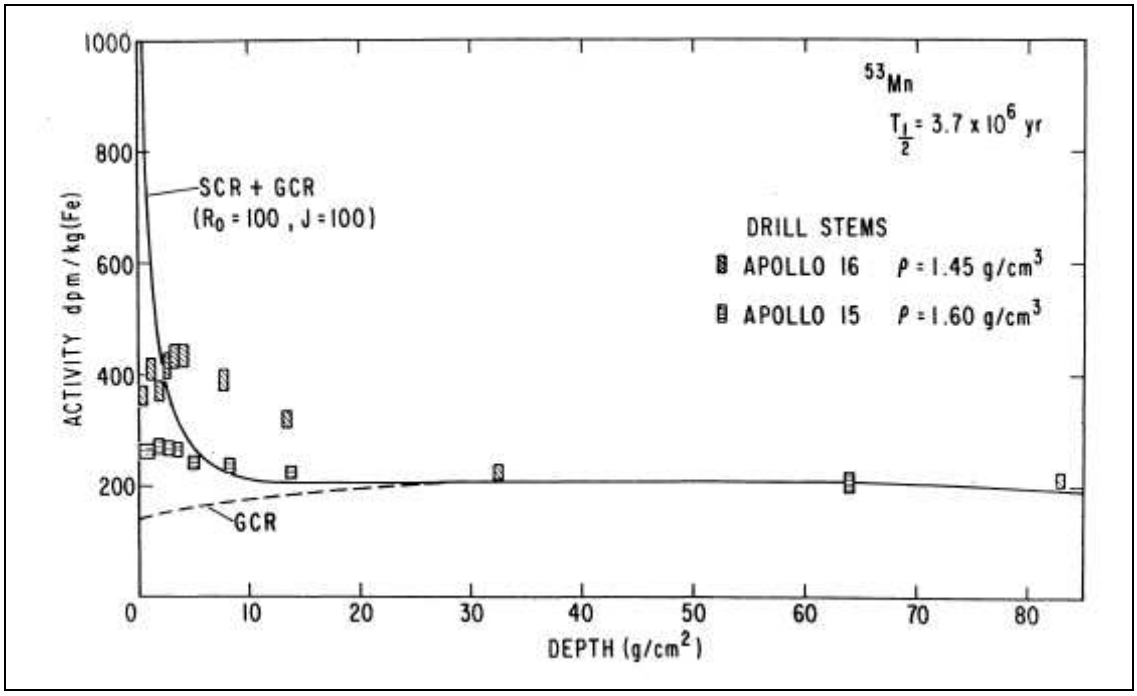


Abbildung 2.4: *[53]Mn-Aktivität in Gesteinen der Mondoberfläche abhängig von der Tiefe [75].*

2.4 Produktion von ^{53}Mn in terrestrischen Gesteinen

Eine weitere Produktion von Radionukliden durch kosmische Strahlung erfolgt in der Erdatmosphäre sowie der Lithosphäre[11]. Die Erdoberfläche ist durch die Atmosphäre mit einem Luftdruck von ca. 1033 g/cm^2 (auf Meereshöhe) von der kosmischen Strahlung abgeschirmt [9]. Die kosmische Strahlung erzeugt durch die Wechselwirkung mit der Erdatmosphäre Kaskaden von sekundären Teilchen (Abb. 2.5), die verschiedene Radionuklide produzieren können. Sekundäre Neutronen und Myonen, erreichen die Erdoberfläche und führen zur weiteren Produktion von Radionukliden in Gesteinen [52, 61, 62, 65, 86].

In der Erdatmosphäre ist die Produktion von ^{53}Mn zu vernachlässigen, weil dort kein schwereres Targetelement als ^{40}Ar in großer Menge vorhanden ist (Kr 0,1 ‰; Xe 0,009 ‰). Deswegen ist die einzige Quelle, die zum sog. terrestrischen Untergrund bei unseren Untersuchungen von extraterrestrischem ^{53}Mn in Mangankrusten führen kann, die in-situ Produktion von ^{53}Mn in terrestrischem Gestein durch sekundäre Teilchen.

[11] Als Lithosphäre bezeichnet man die obere Schicht unserer Erde, die die Erdkruste und einen Teil vom oberen Mantel umfasst. Die Mächtigkeit der Lithosphäre kann von wenigen Kilometern bei mittelozeanischen Rücken bis über 200 km bei alten kontinentalen Schilden variieren und beträgt im Mittel etwa 100 km.

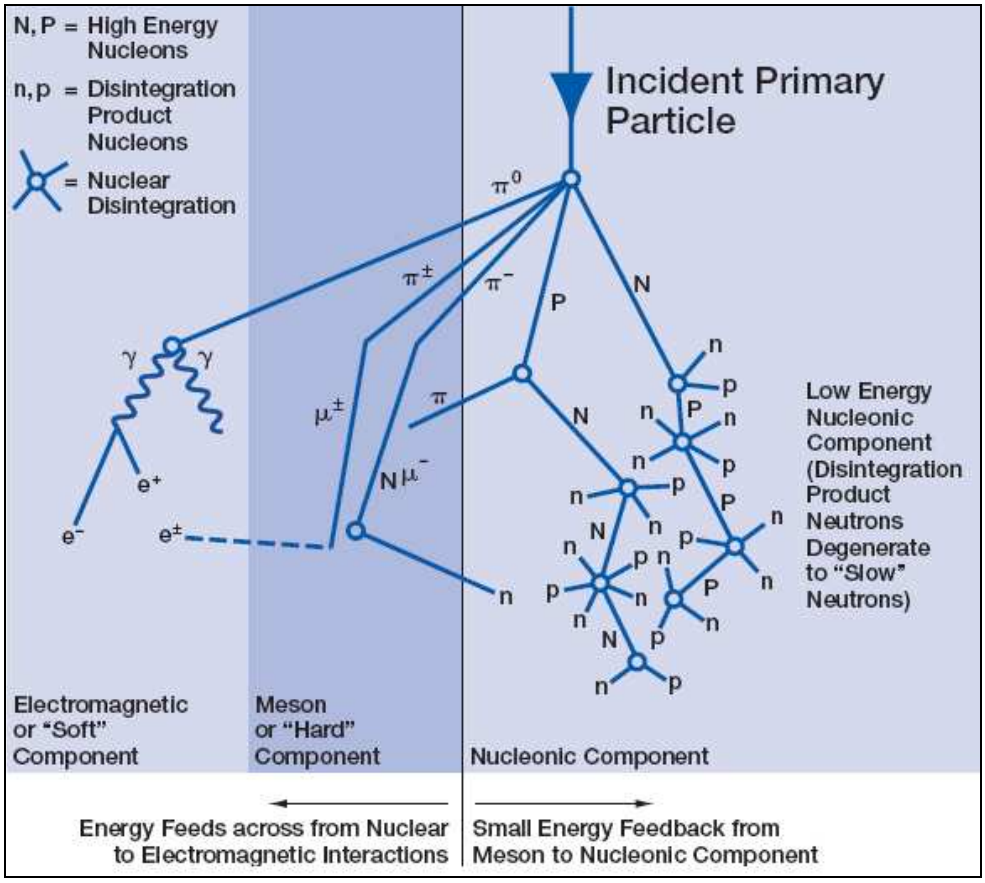


Abbildung: 2.5: *Schematische Darstellung von möglichen Teilchenkaskaden durch die Wechselwirkung der kosmischen Strahlung in der Atmosphäre (Quelle: http://www.ngdc.noaa.gov/stp/SOLAR/COSMIC_RAYS/cosmic.html).*

Die in-situ Produktion von ^{53}Mn erfolgt fast ausschließlich durch Spallation von hochenergetischen Neutronen in der Lithosphäre stattfindet und hängt von der Position und Abschirmung der bestrahlten Gesteine sowie ihren Elementbestandteilen ab. Bei der Position ist die Massenbelegung der abschirmenden Luftschicht (Höhenlage der Gesteinprobe) wichtig. Dies bedeutet, dass in großen Höhen wie z.B. Gebirgen mehr in-situ ^{53}Mn als in Gebieten auf Meeresniveau produziert wird. Der Breitengrad ist ein weiterer Parameter, weil die kosmische Strahlung vom Breitengrad abhängig ist. An den Polen, wo die Feldlinien vom Erdmagnetfeld fast senkrecht zur Erdoberfläche sind, können mehr geladene Teilchen ungehindert in die Atmosphäre eindringen. Am geomagnetischen Äquator werden sie dagegen maximal abgeschirmt.

Für die Produktion von ^{53}Mn in terrestrischen Gesteinen sind Neutronen und Myonen verantwortlich. Die Wechselwirkung dieser Teilchen mit der Lithosphäre ist sehr

unterschiedlich. An der Erdoberfläche wird ^{53}Mn durch Spallationsreaktionen von Neutronen an Eisen produziert. Die Häufigkeit von Eisen in der Erdkruste beträgt 4,7 % Massenanteil. Da die Neutronenkomponente mit der Eindringtiefe in der Lithosphäre exponentiell abnimmt [74] überwiegt ab einer Tiefe wenig als 10 m.w.e.[12] die Produktion von ^{53}Mn an Eisen durch Myonen-Einfangsreaktionen [33].

Die Abschätzungen von terrestrischen ^{53}Mn-Untergrund werden im Kapitel 7.1 dieser Arbeit dargestellt und diskutiert.

[12] m.w.e. = meter water equivalent (1m.w.e.=100 g/cm^2)

Kapitel 3

Mangankrusten: ein Reservoir von extraterrestrischem ^{53}Mn auf der Erde

Ein besonders geeignetes Reservoir extraterrestrischen Materials auf der Erde sind hydrogenetische Mangankrusten, eine der drei genetischen Arten von Mangankrusten (siehe Kapitel 3.1). Hydrogenetische Mangankrusten absorbieren Elemente aus dem umgebenden Meereswasser; aber auch kleinste Staubpartikel, welche kosmogene Radioisotope enthalten können, werden in ihre Schichten inkorporiert. Sie spiegeln damit die Veränderungen in der Elementzusammensetzung des Meerwassers in der geologischen Vergangenheit wieder und sind somit ein bedeutendes Archiv zur Rekonstruktion paläozeanographischer und paläogeographischer Veränderungen in der Vergangenheit. Wegen ihrer langsamen Wachstumsrate (wenige mm/Ma) reicht dieser Zeitbereich viele Millionen Jahre zurück. Sie geben einen Einblick über die Konzentration langlebiger Radioisotope wie ^{10}Be, ^{26}Al, ^{53}Mn im Zeitraum ihres Wachstums und damit deren Produktion. Andere mögliche Reservoirs sind Tiefseesedimente. Sie ermöglichen eine feinere Zeitauflösung durch ihre schnellen Wachstumsraten von ca. 3 mm/ka.

3.1 Allgemeine Information über Mangankrusten und ihre Klassifikation

Seit der Entdeckung der Mangankrusten durch das Forschungsschiff H.M.S. Challenger (1872-1876) steht ihre Verbreitung, Genese und Zusammensetzung im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Mangankrusten sind potentielle Ressourcen von Co, Ni, Pt, Mn, Tl, Te und weiteren Metallen [30].

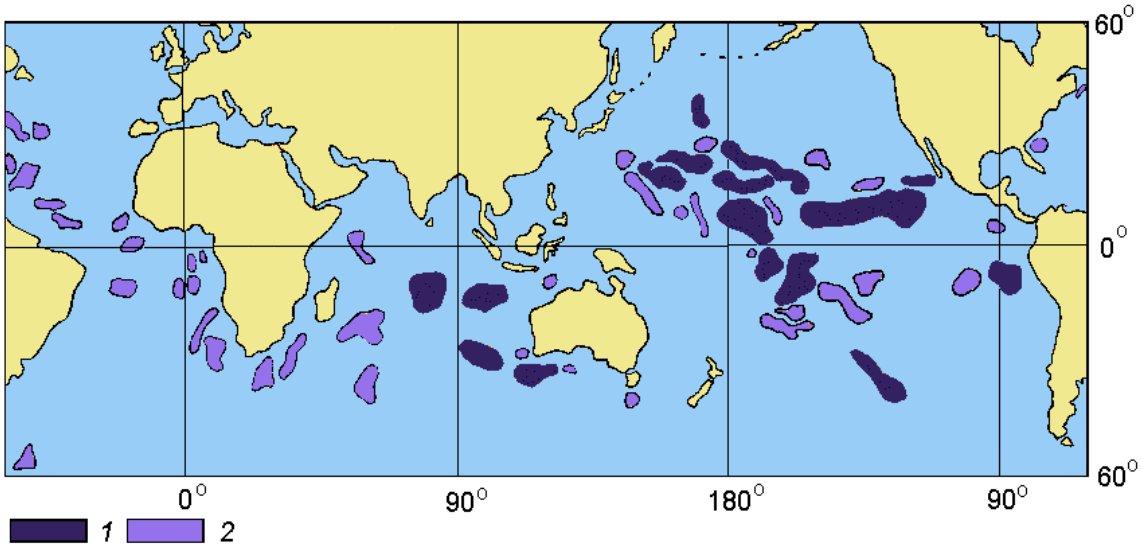


Abbildung 3.1: *Verbreitung der Felder von Mangankrusten in den Ozeanen. 1-Erzfelder mit Fe/Mn-Verhältnissen < 1; 2-Felder mit Fe/Mn > 1 [2].*

Die Bildung und Verbreitung von Mangankrusten im Ozean ist von vielerlei Faktoren abhängig, u.a. vom Alter und der Art des Substrates, vom Umfang der Sedimentation, von der Verfügbarkeit von Elementen, von der Lage der Karbonatkompensationstiefe (CCD)[13] und der Sauerstoffminimumzone (OMZ)[14]. Sie sind ein Endprodukt von den Komplexprozessen der ozeanischen Sedimentation und befinden sich in den Tiefseegebieten des Ozeans, die durch minimale Geschwindigkeit der Sedimentation charakterisiert sind [21]. Aufgrund der komplexen Verzahnung dieser Faktoren wachsen Mangankrusten überwiegend auf vulkanischen Substraten von Tiefseevulkanen sowie den mittelozeanischen Rücken, Tiefseebergen und Guyoten[15] in der Tiefe von 400 m bis 5000 m [10, 31]. Mangankrusten sind typische und weit verbreitete Formationen, entstanden unter ozeanischen Bedingungen (Abb. 3.1). Die Hauptelemente von Mangankrusten sind Fe und Mn, die in Form von Oxiden und Hydroxiden eingebaut sind. Diese Verbindungen haben eine große Sorbtionsaktivität relativ zu im Wasser vorhandenen Spurenelementen [2]. Die Konzentration von Eisen und Mangan in Mangankrusten variiert über große Bereiche je nach ihrer Genese. Im Allgemeinen sind die Mangankrusten stark porös und weisen eine mittlere Dichte von ca. 1,30 g/cm^3 (im

[13] Karbonatkompensationstiefe (CCD) ist die Grenze, unterhalb welcher die langsam in Richtung Meeresgrund sinkenden Kalkpartikel im Salzwasser restlos aufgelöst worden sind und keine kalkhaltigen Ablagerungen mehr vorkommen. Heute liegt sie etwa zwischen 4000 m und 5000 m Tiefe.
[14] Sauerstoffminimumzone (OMZ) nennt man die Zone, in der die Sauerstoffsättigung im Ozeanmeerwasser am niedrigsten ist. Diese Zone verteilt sich über Tiefen von ungefähr 500 bis 1000 Metern, abhängig von lokalen Bedingungen.
[15] Guyot ist eine besondere Art von Tafelberg, der durch marine Erosion oben abgeflacht worden ist.

Trockenmaterial) auf [30]. Abbildung 3.2 zeigt ein typisches Bild von Mangankrusten auf dem ozeanischen Boden.

Abbildung 3.2: *Verbreitung von Mangankruste und Karbonatsediment auf dem ozeanischen Boden (Quelle: http://www.oceanexplorer.noaa.gov).*

Auf Grund der Entstehung der Mangankrusten lassen sich generell drei Typen unterscheiden: hydrothermale, diagenetische und hydrogenetische Mangankrusten [7, 21, 25, 30]. In Tabelle 3.1 werden die wichtigen Eigenschaften dieser drei Typen von Mangankrusten zusammengefasst.

Hydrothermale Bildungen findet man häufig in tiefen ozeanischen Bereichen (> 2000 m Wassertiefe), die in unmittelbarer Nähe zu den großen Spreizungszonen (divergierender mittelozeanischer Rücken oder Interplattenvulkanen) gebildet wurden [21] (siehe Kapitel 1.1.3). Sie erhalten ihre Elementzusammensetzung aus heißen hydrothermalen Lösungen (Fluide), die aufgrund der geringeren Dichte im Gegensatz zum eindringenden Meereswasser nach oben aufsteigen und sich innerhalb der obersten Bereiche des Meeresbodens mit Wasser vermischen und ausfällen. Dieser Typ von Mangankrusten zeichnet sich durch hohe Konzentration von Eisen oder Mangan, hohe Wachstumsraten (m/Ma) und durch einen geringen Gehalt von Spurenelementen aus [87].

Das Wachstum und die Zusammensetzung der diagenetischen Mangankrusten wird überwiegend von der Elementmobilisierung aus dem umgebenden Sediment und Porenwasser bei oxidierenden oder schwach oxidierenden Bedingungen bestimmt [26]. Sie finden sich auf dem flachen Meeresboden in einer Tiefe zwischen 2000 m und 5000 m. Für diesen Typ sind kleine Fe/Mn-Verhältnisse (bis zu 0,02) und hohe Wachstumsraten (10-200 mm/Ma) kennzeichnend [21, 24, 25]. Als Hauptmineral in diagenetischen Mangankrusten kommt vor allem Todorokit ($(Mn^{2+}, Ca, Mg)\ Mn_3^{4+}O_7 \times H_2O$) vor.

Die hydrogenetischen Mangankrusten beziehen ihre Elementzusammensetzung überwiegend aus dem umgebenden Meereswasser. Dieser Typ der Mangankrusten zeigt geringe Wachstumsraten von weniger als 10 mm/Ma, Fe/Mn-Verhältnisse zwischen 0,4 und 1,2 und eine hohe Konzentration von Spurenelementen. Die dominierende Mineralphase ist Vernadit (MnO_2) [31 ,82].

	hydrothermale	**diagenetische**	**hydrogenetische**
Verbreitung	aktive Spreizungszone, Rücken, Vulkane	flacher Meeresboden (abyssische Tiefebene), ozeanische Plateaus	Tiefseeberge, Guyoten, Rücken, ozeanische Plateaus
Fe/Mn	0,001-1000	< 1 (bis zu 0,02)	0,4-1,2
Spurenelemente	niedriger Gehalt	niedriger Gehalt	hoher Gehalt
Wachstumsrate	m/Ma	10-200 mm/Ma	< 10 mm/Ma
Hauptmineral	Todorokit	Todorokit	Vernadit
Ursprung der Elemente	hydrothermale Fluide	umgebende Sedimente und Meerwasser	Meerwasser

Tabelle 3.1: *Eigenschaften der drei Typen von Mangankrusten [23, 25, 31]*.

Im Rahmen dieser Arbeit wird nur auf den hydrogenetischen Typ der Mangankrusten eingegangen, da er sich für die dargestellten Forschungsziele am besten eignet.

3.2 Bildung hydrogenetischer Mangankrusten

Die Entstehung von hydrogenetischen Mangankrusten ist ein kolloidchemischer Prozess[16]. In der Wassersäule unterhalb der Sauerstoffminimumzone fällt auf der Oberfläche von Substratgesteinen eine Mischung aus feinkörnigem Mn-Fe-Oxidhydrat und Silikatpartikeln gemeinsam aus.

In hydrogenetischen Mangankrusten liegt die Hauptmineralphase Vernadit (kristallines MnO_2) (Kapitel 3.1.1) vermischt mit einer amorphen $FeOOH \times nH_2O$ Phase vor. Die Ablagerung von diesen Mineralien nach dem kolloidchemischen Modell von Halbach [26] erfolgt in zwei Stadien.

Das erste Stadium ist durch Bildung von Kolloidalphasen (Mn^{+2}, $MnCl^{+}$, $MnSO_4^{0}$, $MnCl_2^{0}$, $MnCO_3^{0}$, $MnOH^{+}$ und weiteren) und damit einhergehender Absorption der Metalle aus der Wassersäule charakterisiert (siehe Abb. 3.3b). Gelöstes Mn^{+2} hat die maximale Konzentration in der OMZ (Sauerstoffminimumzone). Es kann ein Ergebnis von zwei Vorgängen sein: (a) Auflösung des organischen Materials in dem Mangan in oberen Wasserschichten absorbiert werden kann [26, 41, 60] und (b) vermutliche Remobilisierung von MnO_2-Verbindungen aus Sedimenten bei niedrigerem Sauerstoffgehalt (reduzierende Bedingungen) im Meereswasser (siehe Kapitel 1). Diese zwei Prozesse führen zur Freisetzung von Mn^{+2} und seiner Anreicherung in der OZM. Unterhalb der OMZ nimmt, wegen der Anreicherung durch die Tiefenwasserströmungen (Abb. 3.3a), die Konzentration von Sauerstoff mit der Tiefe zu. Mn^{+2} wird bei diesen Bedingungen zum Mn^{+4} oxidiert ($MnO_2 \times nH_2O^{-}$). Nach der initialen Bildung von Mn-Kolloiden kann die weitere Mn^{+2}-Oxidation durch katalytische Prozesse beschleunigt werden. Als Katalysator stehen vermutlich Mikroorganismen und Bakterien zu Verfügung [23]. Wegen unterschiedlicher Oberflächenladungen von Mn und Fe ($MnO_2 \times nH_2O^{-}$ und $Fe(OH)_3 \times nH_2O^{+}$) bilden sie zusammen Mischungskolloide (Abb. 3.3b). Auf der Oberfläche der gebildeten Mischung finden Adsorption- und Austauschprozesse statt. So werden an diese Partikel kationische Spezies der im Wasser vorhandenen Spurenelemente (Co, Ni, Cu, Zn) adsorbiert.

[16] Kolloide sind Substanzen, die aus festen Partikeln supramolekularer Größe (nm und µm Bereich) bestehen und innerhalb eines molekularen Mediums (z.B. Wasser, Luft) fein verteilt vorliegen.

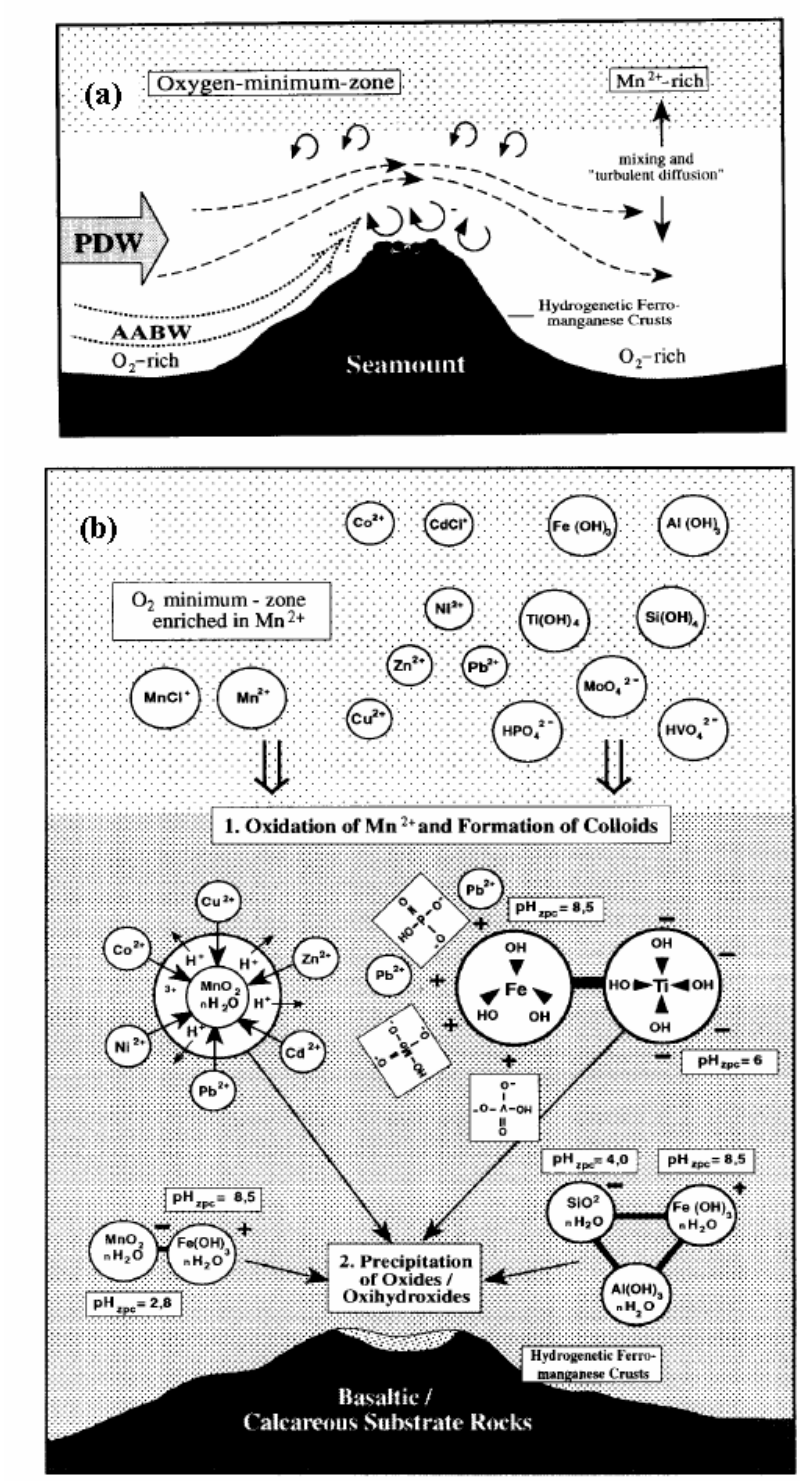


Abbildung 3.3: *Modell der Formation von hydrogenetischen Fe-Mn Krusten auf Tiefseebergen. (a) Physikalischer Prozess der Beimischung des sauerstoffarmen und Mn^{+2}-reichen Wassers mit sauerstoffreichem Tiefseewasser; PDW – Pacific Deep Water; AABW – Antarctic Bottom Water; (b) Kolloidchemische Prozesse in der Wassersäule: Bildung der Kolloidphase, Adsorbtion der Schwermetalle und Ausfällung der Oxid- Hydroxidphasen [51].*

Während des zweiten Stadiums wird die kolloidale Lösung in Form von kristallinen und/oder amorphen Oxihydroxiden auf sedimentfreies Substrat abgelagert und bildet die Schichten der hydrogenetischen Mangankruste. Die Entstehung der ersten molekularen Schicht ist noch unklar. Vermutlich ist dafür die chemische Verwitterung von Gesteinen auf dem Meeresboden verantwortlich, die, während der Ausfällung von Fe-, Mn-Oxihydroxiden, zur lokalen Freisetzung von Wasserstoff führt und den Einbau der ersten molekularen Schicht auf dem Substrat ermöglicht.

3.3 Methoden zur Alterbestimmung von Mangankrusten

Die lange Halbwertszeit von ^{53}Mn macht es attraktiv, es auf seine Eignung als Datierungsisotop zu untersuchen. Einige komplementäre Methoden für die Datierung den Mangankrusten werden hier kurz vorgestellt.

Erste Datierungen wurden mittels radiometrischen Methoden wie z.B. den Uranreihenisotopen ^{234}U ($T_{1/2} = 2{,}446\times10^{6}$ a), ^{238}U ($T_{1/2} = 4{,}468\times10^{9}$ a), ^{230}Th ($T_{1/2} = 7{,}54\times10^{4}$ a) [43] durchgeführt. Hierbei nutzte man die Eigenschaft, dass Uran wasserlöslich ist, weshalb es im Wasser vorhanden ist. Andererseits ist Thorium äußerst partikelreaktiv und tritt nicht im Meerwasser gelöst auf. Bei der Bildung der Elementverbindungen wird aus dem Wasser nur Uran, aber kein Thorium eingebaut [34]. Thorium in der Kruste entsteht nur aus dem Zerfall von ^{234}U. In einem geschlossenen System, d.h. ohne Uranaustausch mit der Umgebung, entsteht ^{230}Th aus ^{234}U. Aus Messungen der Uran- und Thoriumkonzentration lässt sich das Alter einer Probe bestimmen. Mit dieser Methode kann das Alter der Mangankrusten bis zu 300 ka festgelegt werden. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Wachstumsrate nur für die Oberflächenschichten (wenige mm) bestimmt werden kann.

Eine andere Datierungsmethode benutzt das Rb-Sr-Isotopensystem. Grundlage dieses System ist der β^--Zerfall von ^{87}Rb ($T_{1/2} = 4{,}8\times10^{10}$ a) in stabiles ^{87}Sr. Rb als Alkalimetall und Sr als Erdalkalimetall verhalten sich geochemisch sehr unterschiedlich und können daher bei verschiedenen Prozessen stark fraktionieren [28]. Die Datierung geschieht über einen einfachen Zusammenhang:

$$\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr} = \left(\frac{^{87}Sr}{^{86}Sr}\right)_0 + \frac{^{87}Rb}{^{86}Sr} \times \left(e^{\lambda t} - 1\right) \qquad (3.1)$$

In Gleichung 3.1 stehen zwei Verhältnisse, die man bestimmen kann, nämlich $^{87}Sr/^{86}Sr$ und $^{87}Rb/^{86}Sr$. Mit $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ und t verbleiben aber zwei unbekannte Größen, so dass man mindestens zwei genetisch zusammengehörige Proben aus dem zu untersuchenden Material oder zwei Mineralphasen analysieren muss [91].

Andere Datierungsmethoden basieren auf den Messungen kosmogener Radionuklide in den Mangankrustenabschnitten. Dazu gehört die Bestimmung von ^{10}Be.

Für die Bestimmung der Wachstumsraten und dem Alter der Mangankrusten ist die Datierung mit Hilfe von ^{10}Be am weitesten verbreitet [88]. ^{10}Be hat eine Halbwertzeit von 1,51 Ma [35] und kann sehr genau gemessen werden. ^{10}Be wird durch Spallationsprozesse der kosmischen Strahlung an Stickstoff und Sauerstoff in der hohen Atmosphäre gebildet. Aus der Atmosphäre wird es rasch entfernt und landet über den Niederschlag auf der Erdoberfläche oder im Ozean [6]. Seine Residenzzeit in Meereswasser beträgt einige 100 Jahre und es kann durch Sorptionsprozesse in die Mangankrusten eingebaut werden, in denen es mit seiner Halbwertzeit abklingt. Mittels BMS kann das Verhältnis von kosmogenem ^{10}Be zu stabilem ^{9}Be gemessen und somit die Wachstumsrate sowie das Alter der Krustenschichten bestimmt werden. ^{9}Be ist das einzige stabile Isotop von Beryllium. Die Quelle von ^{9}Be im Ozeanwasser sind kontinentale Massive und hydrothermale Lösungen mit einer durchschnittlichen Konzentration von ca. 5 ppm. Die Verteilung von ^{9}Be im Meereswasser ist konstant [6]. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Produktion von ^{10}Be in der Atmosphäre stark von dem Erdmagnetfeld und der Intensität der kosmischen Strahlung abhängt [11]. Mangankrusten können damit bis zu 10 Ma datiert werden.

Außer direkten radiometrischen Methoden werden auch indirekte Untersuchungen benutzt, wie paläontologische[17] und paläomagnetische[18] Methoden, die auf den Schichtuntersuchungen

[17] Untersuchung von organischen Substanzen (Fossilien) in Gesteinschichten, die nur für eine bestimmte Zeitepoche charakteristisch sind.

[18] Bei der paläomagnetischen Methode untersucht man die Magnetisierung in Gesteinschichten, die durch Umpolungen des Erdmagnetfelds induziert wurden.

in den Mangankrusten beruhen, oder, um das Anfangsalter der Krustenbildung zu bestimmen, auf der Datierung von Substratgesteinen unter Mangankrusten.

Kapitel 4

Beschreibung der ausgewählten Mangankrustenproben und Bestimmung ihrer Genese mittels geochemischer und mineralogischer Untersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden fünf Mangankrusten ausgewählt, die aufgrund makroskopischer Kriterien, wie relativ dicke Krusten und parallele Wachstumszonen, geeignet erscheinen. Andere wichtige Parameter waren eine möglichst große Entfernung der Mangankrusten von den Kontinenten, um den terrestrischen Eintrag vom Material zu vermeiden, sowie die Tiefe des Bildungsortes, um eine in-situ Produktion des ^{53}Mn durch kosmische Strahlung in den Mangankrusten auszuschließen. Dies geschah in Zusammenarbeit mit der Arbeitgruppe von Dr. Jan Scholten (Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel). Die Mangankrusten stammen von verschiedenen Orten aus dem Pazifischen Ozean (siehe Abb. 4.1).

Vier Mangankrusten sind vom Forschungsschiff „Sonne“ (Expeditionen „Sonne 141, 142, 144“ im Jahre 1999) geborgen worden. Die fünfte Mangankruste 237KD wurde bei der Forschungsfahrt „Valdivia 1976“ im Zentralpazifik gewonnen. Alle Krusten wurden mit Hilfe einer Kettensack-Dredge[19] gesammelt (Abb. 4.2).

[19] Die Kettensack-Dredge wird über den Heckgalgen des Schiffes an einem langen Drahtseil hängend ausgefahren und auf dem Meeresboden abgelegt. Danach nimmt das Schiff langsam Fahrt auf und zieht die Dredge über den Meeresboden schleifend hinter sich her. Das Meeresbodenmaterial sammelt sich im Probensack, der anschließend auf dem Arbeitsdeck entleert wird.

Abbildung 4.1: *Die Position der ausgewählten Mangankrusten aus dem pazifischen Ozean (Quelle: http://www.encarta.msn.com).*

Abbildung 4.2: *Eine Kettensack-Dredge für die Gewinnung der Proben (Quelle: http://www.bgr.de).*

4.1 Probennahme der Mangankrusten

Midway Atoll

Zwei Mangankrusten 29DR-32 und 29DR-45 (Abb. 4.3) stammen vom südwestlichen Abhang des Midway Atolls aus einer Tiefe zwischen 2938 und 1589 m [1].

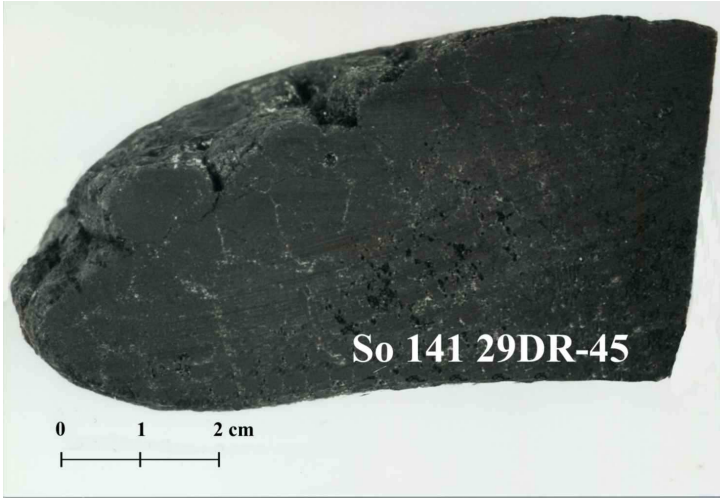


Abbildung 4.3: *Eine Mangankruste vom Midway Atoll aus einer Tiefe zwischen 2938 und 1589 m.*

Das Midway Atoll liegt im Nordpazifik (in der Nähe des nordwestlichen Teils des Hawaiischen Archipels) in 28°13’N, 177°22’W (Abb. 4.1). Dieses Atoll gehört zu einer vulkanisch entstandenen Inselkette von Atollen und Tiefseebergen. Die hawaiische Inselkette ist das Ergebnis eines über ca. 80 Millionen Jahre stabilen „Hotspot" - Vulkanismus. Aus dem Erdmantel steigt Magma auf. Durch die nach Nordwesten driftende Pazifische Platte ist ein mehrere tausend Kilometer langer Archipel entstanden, mit der jüngsten Insel im Südosten und der ältesten im Nordwesten. Das Alter des Midway Atolls beträgt ungefähr 28 Millionen Jahre.

Donizetti Tiefseeberg

Die Kruste 4DR stammt aus dem südlichen Teil des West Donizetti Rückens (32°14,99’N 159°56,99’W, Tiefe 5120 m) [20] (siehe Abb. 4.4).

Der Donizetti Tiefseeberg liegt im Nordpazifik und gehört zu den Unterwasservulkanen, den Musician Seamounts Province, die sich über einem kleineren Hotspot nördlich von Hawaii gebildet haben.

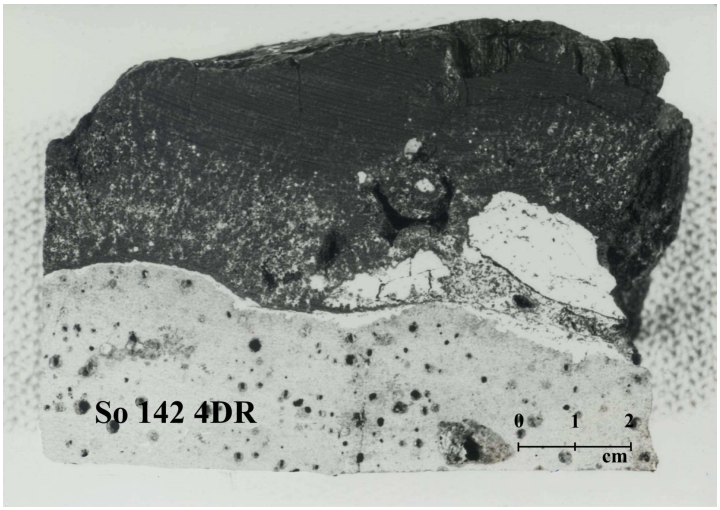


Abbildung 4.4: *Mangankruste aus der Nähe des Donezetti Tiefseeberges aus Tiefe 5120 m. Das helle Material ist das Substrat, auf dem die Kruste gewachsen ist.*

Cocos Rücken

Die Entnahmestelle der Mangankruste DR35a-5 (03°21,79’N, 88°21,69’W) liegt auf der Zentralachse des Cocos Rückens, in einer Tiefe zwischen 1778 und 1550 m [98].

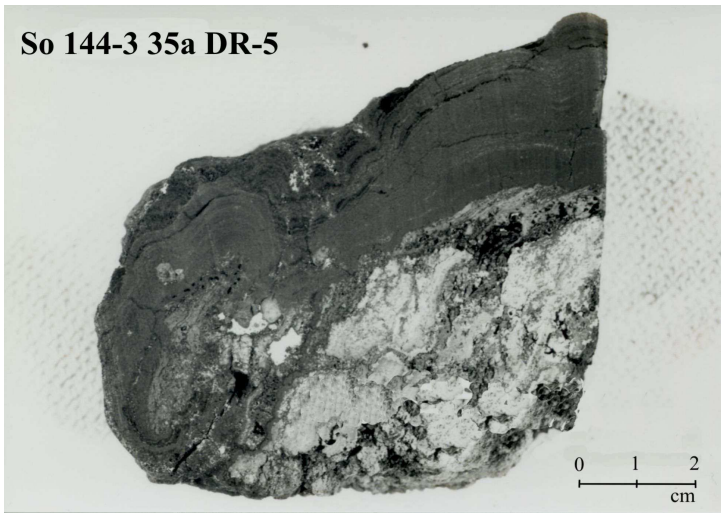


Abbildung 4.5: *Mangankruste vom Cocos Rücken nahe Südamerika aus einer Tiefe zwischen 1778 und 1550 m.*

Der Cocos Rücken befindet sich in der Nähe der südamerikanischen Küste und hat eine NE-SW Ausdehnung. Er ist ca. 1200 km lang und bis zu 300 km breit. Dieses geologisch aktive Gebiet, das auch Panama Becken genannt wird, wird von großen Tiefseerücken und untermeerischen Vulkanen dominiert, die von den Galapagosinseln bis zum mittel- und südamerikanischen Kontinentalrand verlaufen und größtenteils als Spuren des Galapagos Hotspot angesehen werden [68]. Aufgrund der Verschiebung von zwei Platten (Cocosplatte und Nazcaplatte) sind in den letzten 25 Ma der Cocos und der Carnegie Rücken entstanden.

Zentralpazifik

Die Mangankruste 237KD wurde im Zentralpazifik (9°18'N, 146°03'W) gewonnen. Sie stammt vom Gipfel eines unterseeischen Berges aus einer Wassertiefe von 4830 m (Abb. 4.6). Diese Kruste ist eine der größten Mangankrusten, die jemals geborgen wurden.

Abbildung 4.6: *Ein Stück der Mangankruste 237KD vom Zentralpazifik aus einer Tiefe von ca. 4830 m.*

4.2 Bestimmung der Genese in den ausgewählten Mangankrusten mittels geochemischer und mineralogischer Untersuchungen

Zur Interpretation der ^{53}Mn-Messungen ist das genaue Verständnis des zu analysierenden Materials von großer Bedeutung. Neben dem makroskopischen Aufbau der Mangankrusten sind weitere Kriterien wichtig: die hydrogenetische Entstehung der ausgewählten

Mangankrusten und ein Bildungszeitraum, der die letzten ca. 20 Ma umfasst. Mit Hilfe von geochemischen und mineralogischen Untersuchungen können folgende Kriterien überprüft werden:

- Genese der Mangankrusten bzw. Zufuhr der Elemente aus dem Tiefenwasser (hydrogenetisch), oder aus daneben liegenden Sedimenten (diagenetisch) oder aus hydrothermalen Quellen (hydrothermal);
- Erste Abschätzung über das Alter und die Wachstumsrate der Mangankrusten.

Zur Überprüfung der oben genannten Kriterien wurden im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Dr. Jan Scholten die folgenden Untersuchungen (am Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel) durchgeführt:

- Atom-Absorptions-Spektrometerie (AAS) für die Bestimmung der Hauptelementkonzentrationen (Mangan und Eisen) in den ausgewählten Mangankrusten.

- ICP-MS Massenspektrometrie (Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry) für die Bestimmung der Spurenelementkonzentrationen und der seltenen Erden (Rare Earth Elements = REE); ihr Vorkommen ist stark vom genetischen Typ der Mangankrusten abhängig.

- Röntgendiffraktometrie-Analyse (XRD) für die Identifizierung der mineralogischen Zusammensetzung von einigen Intervallen der ausgewählten Mangankrusten. Dies kann auch einen Hinweis über die Genese der Mangankrusten liefern (siehe Klassifikation von Mangankrusten, Kapitel 3.1).

Das Grundprinzip dieser drei Messmethoden und die dafür nötigen Probenpräparationen werden in Anhang A beschrieben.

4.2.1 Verteilung der Hauptelemente in den ausgewählten Mangankrusten

Die Hauptelemente in den Mangankrusten sind Mangan und Eisen. Das Verhältnis dieser Elemente in den Krustenschichten liefert wichtige Hinweise zur Mangankrustengenese (Kapitel 3.1).

Der Mn- und Fe-Gehalt in den ausgewählten Mangankrustenschichten wurde mittels AAS (Anhang B) bestimmt. Der Fe-Gehalt in vier den untersuchten Mangankrustenschichten liegt zwischen 14 % und 19 %, die Mn-Konzentration im Bereich von 19 % bis zu 25 %. Das Fe/Mn-Verhältnis für die ausgewählten Mangankrusten ist in der Abbildung 4.7 dargestellt. Deutlich zu sehen ist, dass die Fe/Mn-Verhältnisse der von uns ausgewählten Mangankrusten in einem Bereich zwischen 0,4 und 1,2 liegen. Diese Verhältnisse sind typisch für hydrogenetische Mangankrusten (siehe Tab. 3.1).

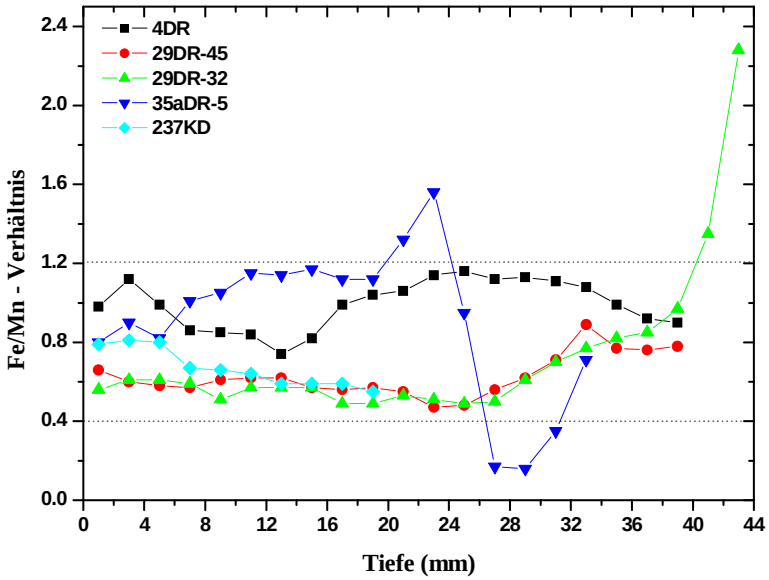


Abbildung 4.7: *Fe/Mn-Verhältnisse in den fünf ausgewählten Mangankrusten, bestimmt mittels AAS. Die gestrichelten Linien begrenzen den Bereich, der für langsam wachsende, hydrogenetische Mangankrusten typisch ist.*

Eine geringe Abweichung von Mn und Fe in den tieferen Schichten bei zwei Mangankrusten (35aDR-35 und 29DR-32) kann durch zeitliche Änderungen im Bildungsmechanismus hervorgerufen werden: d.h. bei einer Zufuhr von Elementen aus hydrothermalen Quellen nimmt die lokale Konzentration von hydrothermalem Mn im Meereswasser zu. Nach der Oxidation von Mn^{2+} bilden sich neue hydrothermale Krustenschichten, die wegen der schnellen Wachstumsraten eine andere Verteilung von Haupt- und Spurenelementen haben. Zusätzlich können Manganverbindungen bei den reduzierenden Bedingungen in den tieferen Krustenschichten sowie auch durch sog. Phosphatisationsprozesse[20] [29, 31] aufgelöst

[20] Unter Posphatisation versteht man die Änderungen in der geochemischen und mineralogischen Zusammensetzung der alten Mangankrustenabschnitte durch die Imprägnierung von Fluorapatitkarbonat (carbonate fluorapatite = CFA). Dies führt zu Elementfraktionierung in Mangankrusten.

werden. Mangan wandert hierbei in Form von Mn^{+2} nach oben und wird bei Vermischung mit sauerstoffreichem Bodenwasser wieder oxidiert und in Form von Manganoxiden abgelagert.

4.2.2 Spurenelemente und Seltene Erden (REE) in den ausgewählten Mangankrusten

Mittels ICP-MS (siehe Anhang C) wurde die Spurenelementkonzentration und der REE-Gehalt in Mangankrustenabschnitten bestimmt. Die gemessenen Werte sind im Anhang C aufgeführt und zeigen eine gute Übereinstimmung mit veröffentlichen Werten für hydrogenetische Mangankrusten aus dem Pazifischen Ozean [3, 25, 30, 82].

Die Co-Konzentration ist ein deutlicher Hinweis auf den genetischen Typ der Mangankrusten. Co wird fast ausschließlich aus dem Ozeanswasser an den Manganoxidoberflächen absorbiert, seine Konzentration hängt nur von der Wachstumsrate ab [25]. Geringerer Gehalt von Co in den Mangankrusten weist meist auf eine schnelle Wachstumsrate und hydrothermalen Prozess hin [25, 59, 82]. Bei langsamer Präzipitation wird Co aus dem Meerwasser in die Mangankrusten eingebaut. Durch die Oxidation von Co^{2+} aus dem Wasser bildet sich auf den negativ geladenen Manganoxidoberflächen schwerlösliches Co^{3+} was sich in den Krusten einlagert. Die Co-Konzentration in hydrogenetischen Mangankrusten liegt im Bereich zwischen 0,4 % bis zu 2 % [31]. In vier der ausgewählten Mangankrusten beträgt sie 0,4-1,2%. Nur die Mangankruste 35aDR-5 zeigt einen niedrigen Co-Gehalt von ca. 0,17 %, was durch die schnellere Wachstumsrate dieser Mangankruste erklärt werden kann.

Eine weitere wichtige Information über die Genese der Mangankrusten liefert die Verteilung von REE (seltenen Erden). Im Meerwasser befinden sich die REE vor allem an Karbonaten gebunden sowie als freie Ionen. Karbonatmaterial löst sich beim Absinken in die Tiefe unterhalb der Karbonatkompensationstiefe (siehe Seite 28) auf und die REE werden daraus freigesetzt. Nun werden die REE kontinuierlich aus dem Meereswasser von Manganoxidpartikeln, wie MnO_2 und auch Eisenoxyhydroxiden (FeOOH), absorbiert und in Mangankrusten eingebaut. Wegen der kurzen Residenzzeit[21] der REE im Wasser (wenige hundert Jahre) ist ihre Konzentration im Meereswasser sehr niedrig. Im Pazifischen Ozean

[21] Die Residenzzeit eines Elements im Ozean ergibt sich aus dem Verhältnis von der vorhandenen Menge, geteilt durch den Zufluss des Elements in das System. Der Zufluss besteht aus verschiedenen Eintragsquelle wie Flüsse, kontinentale Erosion oder auch Staub.

liegen die Werte zwischen ca. 0,2 bis zu 4,3 ppt [58], deswegen deutet die Anreicherung dieser Elemente in Mangankrusten auf ihre hydrogenetische Entstehung hin.

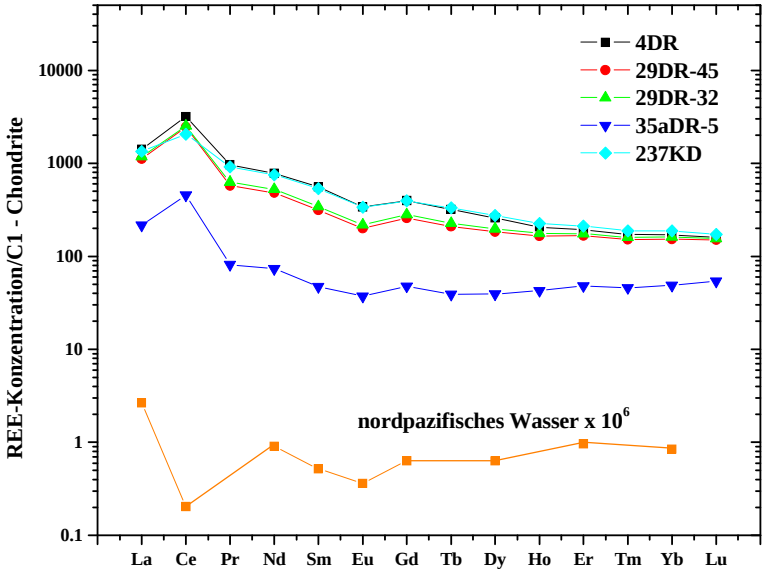


Abbildung 4.8: *Die REE-Verteilung in fünf ausgewählten Mangankrusten. Sie wurde auf die Konzentration von CI-Chondriten*[22] *normiert [14] im Vergleich mit nordpazifischem Meereswasser [58].*

Die untersuchten Mangankrusten weisen ähnlich hohe REE-Konzentrationen auf mit Ausnahme der Mangankruste 35aDR-5 vom Cocos Rücken (Abb. 4.8). Die Proben sind mit leichten REE (von La bis Eu) angereichert, weil diese Elemente schneller aus der Lösung ausgefällt werden, während die schweren REE (von Gd bis Lu) gut lösliche Komplexe bilden und im Meerwasser angereichert sind. Ein weiteres entscheidendes Merkmal für die Interpretation der Krustengenese ist die Konzentration von Ce, die so genannte Ce-Anomalie. Dieses Element existiert nicht nur wie alle anderen REE in dreiwertiger Oxidationsstufe sondern noch als vierwertiges Ce. Das Meereswasser hat die sogen. negative Ce-Anomalie (niedrige Konzentration von Ce im Vergleich zu anderen REE), wegen der kurzen Residenzzeit von Ce im Wasser. Es liegt im Wasser zu ca. 90 % als $CeCO_3^+$ vor. In der oxidierenden Umgebung von Meereswasser werden positiv geladene Kationen bzw. Komplexe ($CeCO_3^+$) an Manganoxid und -hydrooxid absorbiert. Daher wird Ce^{+3} zu Ce^{+4} oxidiert und bildet unter Meereswasserbedingungen das schwer lösliche CeO_2 [59, 92]. Im

[22] CI-Chondrite sind die primitivste Klasse kohliger Chondrite (Steinmeteorite). Sie enthalten einen hohen Anteil an Kohlenstoff (bis zu 3%) in Form von Graphit, Karbonaten und organischen Verbindungen sowie auch eine hohe Konzentration von Wasser (ca. 20%). Ihre Zusammensetzung spiegelt die solare Elementhäufigkeit wieder.

Laufe der Zeit wird Ce^{+4} gegenüber dreiwertigen REE in Mangankrusten angereichert. Dadurch entsteht eine positive Ce – Anomalie, die häufig in hydrogenetischen Mangankrusten beobachtet wird [31].

4.2.3 Mineralogische Zusammensetzung der ausgewählten Mangankrusten

Mittels Röntgendiffraktometrie (siehe Anhang B.3) wurde die mineralogische Zusammensetzung einiger Intervalle zweier Mangankrusten bestimmt. Ein typisches Spektrum ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die beiden für das Mineral Vernadit (MnO_2) charakteristischen Reflexionsmaxima bei 1,42 Å und 2,40 Å. Dieses Mineral ist ein typischer Hinweis auf die hydrogenetische Genese der Mangankrusten. Todorokit, das sich bei hydrothermaler oder diagenetischer Präzipitation bildet (siehe Kapitel 3.1) und in hydrothermalen und diagenetischen Mangankrusten als Hauptmineral darstellt, wurde nicht nachgewiesen.

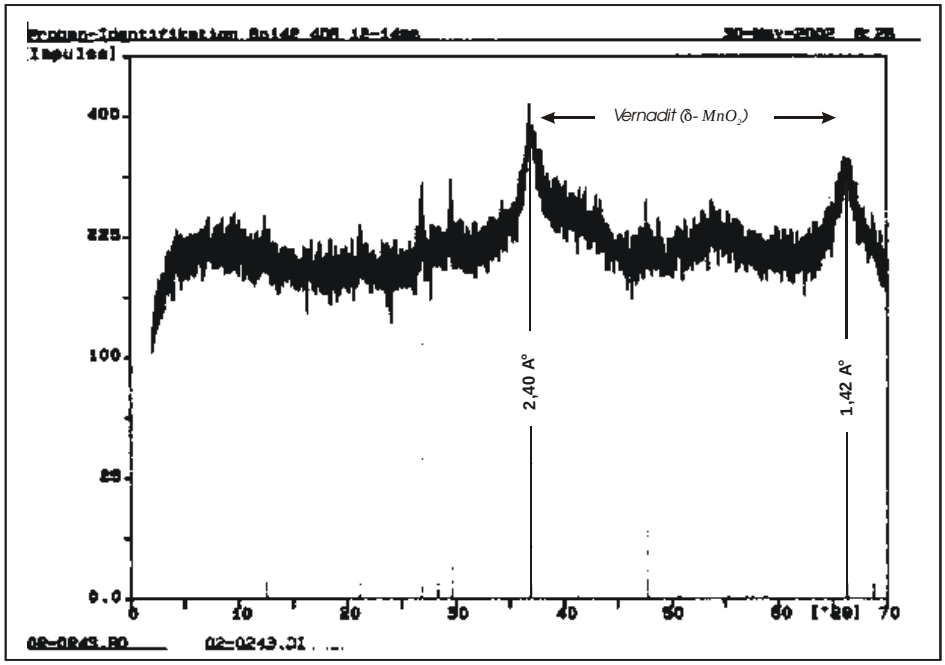


Abbildung 4.9: *XRD-Röntgenspektrum am Beispiel des Tiefprofilintervalls 12-14 mm der Mangankruste 4DR. Deutlich zu erkennen sind die beiden für das hydrogenetische Mineral Vernadit (MnO_2) charakteristischen Reflexionsmaxima bei 1,42 Å und 2,40 Å.*

Zum Schluss dieses Kapitels lässt sich sagen, dass bei vier der ausgewählten Krusten (29DR-32, 29DR-45, 4DR, 237KD) von einer hydrogenetischen Genese ausgegangen werden kann. Die fünfte Mangankruste (35aDR-5) aus dem Cocos Rücken zeigt ein unterschiedliches Ergebnis, das nicht durch hydrogenetische Bildung dieser Mangankruste sondern möglicherweise als ein Mischungstyp erklärt werden kann. Bedingt durch die Nähe zum Südamerikanischen Kontinent muss dort mit einer wesentlich höheren Wachstumsrate gerechnet werden. In diesem Fall muss von einem hohen kontinentalen Zufluss von Elementen wie stabilem Mangan ausgegangen werden. Zusätzlich ist auch hydrothermaler Eintrag möglich, da dieses Gebiet im Bereich mehrerer aktiver tektonischer Platten liegt. Dies macht die Messung der ^{53}Mn-Konzentration in dieser Mangankruste interessant, weil sie Hinweise auf die Verteilung von ^{53}Mn in den Mangankrusten, denen eine andere Elementmobilisierung (nicht nur aus dem Meereswasser) zugrunde liegt, geben kann.

Kapitel 5

Beschleunigermassenspektrometrie mit ^{53}Mn

Die **B**eschleuniger**m**assen**s**pektrometrie (BMS) ist eine hochsensitive Messmethode zur Bestimmung der Verhältnisse von langlebigen Radionukliden zu den dazugehörigen stabilen Isotopen mit einer Empfindlichkeit bis zu etwa 10^{-16}. Im Verlauf einer Messung werden einzelne Kerne nicht durch ihren Zerfall, sondern direkt nachgewiesen und gezählt.

Das Prinzip der Massenspektrometrie basiert darauf, dass Ionen mit gleicher Energie im Magnetfeld entsprechend ihrer Masse abgelenkt werden. Dieser Effekt bietet die Möglichkeit, Ionen mit verschiedenen Massen zu separieren und die quantitative Information der Isotopenkonzentration in einer Probe zu bestimmen.

Die einfach negativ geladenen Ionen aus einer Ionenquelle werden im Injektormagneten nach der Masse selektiert und in einen Tandem Beschleuniger eingeschossen. Die Ionen werden zu einer positiven Hochspannung, dem Terminal, hin beschleunigt, dort in einer Folie oder einer Gasstrecke umgeladen und nun als positive Ionen weiter beschleunigt. Die enorme Empfindlichkeit der BMS rührt daher, dass die störenden massegleichen Moleküle, die in einem einfachen Massenspektrometer nicht abgetrennt werden können, an der Terminalfolie aufgebrochen und damit völlig unterdrückt werden. Mit dem Analysiermagneten hinter dem Tandem wird ein geeigneter Impuls zu Ladungsverhältnis ausgewählt. Durch das Strahlführungssystem gelangen die positiv geladenen Ionen zum Detektor. In einem geeigneten Detektorsystem erfolgt schließlich der Nachweis der gesuchten Teilchen. Auf Grund der hohen Energie ist im Detektor eine effiziente Unterdrückung von Isobaren möglich. In unserem Fall ist das störende Isobar ^{53}Cr (Abb. 5.1).

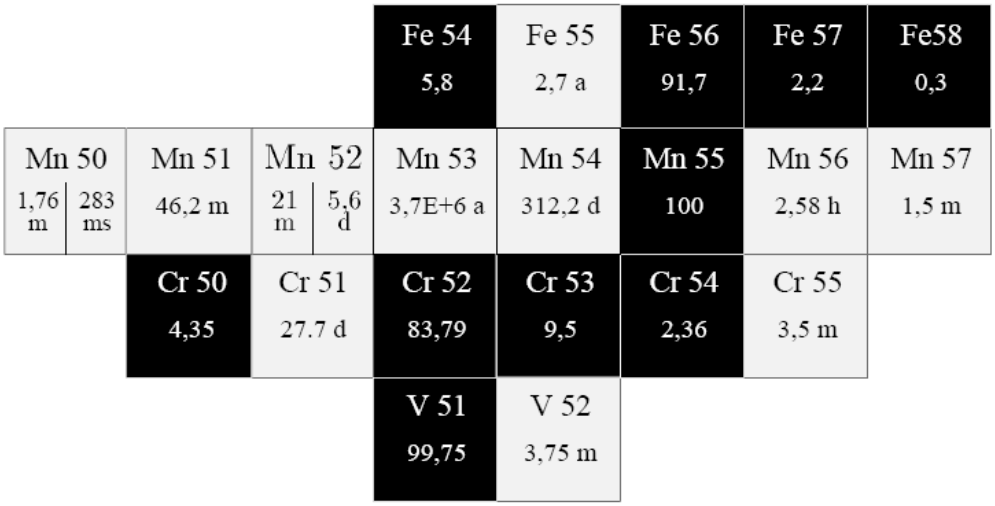


Abbildung 5.1: *Nuklidkartenausschnitt in der Umgebung des ^{53}Mn [nach 43].*

5.1 Der Experimentelle Aufbau der BMS am Beschleunigerlabor in Garching

Die Beschleunigermassenspektrometrie (BMS) am Garchinger Tandembeschleuniger (Abb. 5.2) ist gegenwärtig weltweit die empfindlichste Methode zum Nachweis des ^{53}Mn. Die Bestandteile sind:

- Der Niederenergie-Massenseparator aus Ionenquelle, Injektormagnet und einer elektrostatischen 18°-Ablenkung.
- Der Tandembeschleuniger, der bis zu einer Hochspannung von etwa 14 MV betrieben werden kann.
- Der Geschwindigkeitsfilter (Wien-Filter)
- Der Hochenergie-Massenseparator bestehend aus 90°-Analysiermagnet und Strahlführungssystem.
- Der Detektor bestehend aus einer Flugzeitmessung und einem gasgefüllten Analysiermagnetsystem (GAMS), das aus einem gasgefüllten Magneten und einer daran anschließenden Ionisationskammer besteht (Abb. 5.2).

Nachfolgend werden die Komponenten im Einzelnen beschrieben.

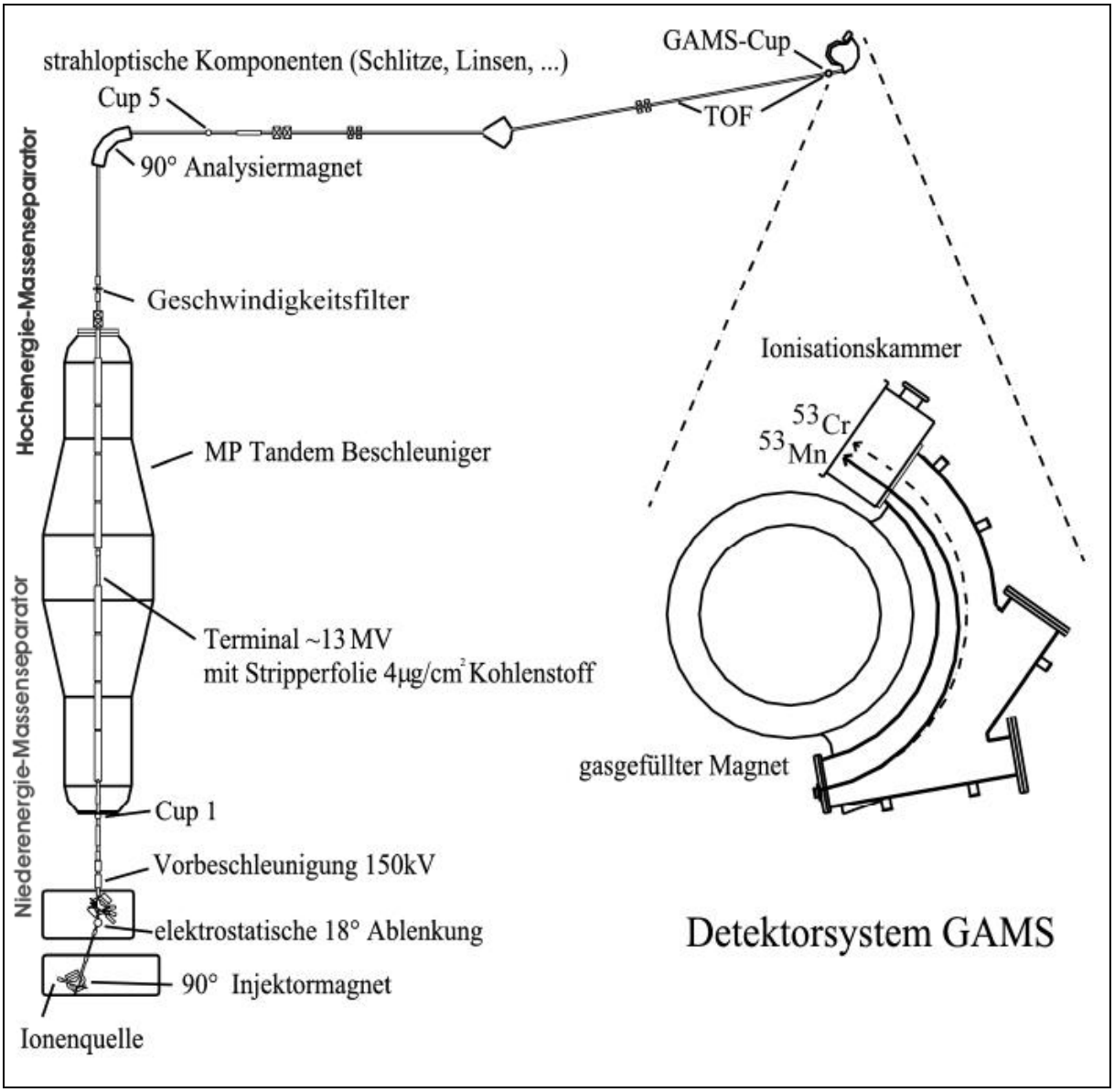


Abbildung 5.2: *Aufbau der BMS-Anlage am Beschleunigerlabor in Garching. Nach der Extraktion der negativen Ionen werden diese mittels eines 90°-Injektormagneten und einer elektrostatischen 18°-Ablenkung nach ihrer Masse und Energie analysiert und dann in den Tandembeschleuniger eingeschossen. Nach dem Beschleuniger werden die positiven Ionen nach Ladungszustand bzw. Impuls durch den 90°-Analysiermagnet selektiert. Über das Strahlführungssystem werden sie dann zu dem Detektorsystem GAMS (gasgefüllter Magnet und Ionisationskammer) geführt.*

5.1.1 Die Hochstromionenquelle und Erzeugung negativer MnO^- Moleküle

Bei den BMS-Messungen wird eine Cäsium-Sputterionenquelle [49] (Abb. 5.3), die auf dem von Middleton entwickelten Ionenquellentyp basiert [72], verwendet.

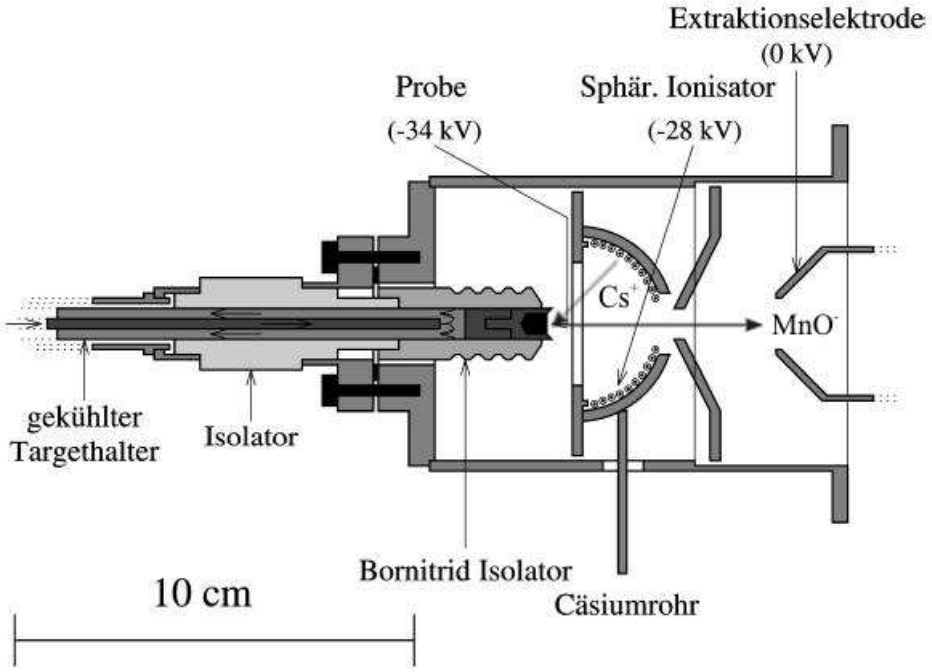


Abbildung 5.3: *Der schematische Aufbau der verwendeten Ionenquelle für die Extraktion der negativen Ionen.*

Aus einem beheizten Cs-Behälter wird Cäsiumdampf über das Cäsiumrohr in die Ionenquelle geleitet, dort wird es an der ca. 1000 °C heißen Tantaloberfläche ionisiert. Um einen gut fokussierten Cäsiumstrahl zu bekommen, hat der Ionisator eine sphärische Form. Die positiven Cs-Ionen werden mit einer Sputterspannung von 6 kV auf das Probenmaterial hin beschleunigt. Die Probe wird mit Wasser gekühlt, um Cäsiumatome als Elektronendonor auf der Probenoberfläche zu halten. Die Cäsiumionen sputtern aus der Probenoberfläche neutrale Atome oder Moleküle, sowie positive und negative Moleküle und Atome. Die negativen Teilchen werden durch dieselbe Spannung (6 kV) in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt und dann mit der Spannung von 28 kV aus der Ionenquelle extrahiert. Die Effizienz der Erzeugung negativer Ionen hängt sehr empfindlich von verschiedenen Parametern ab. Ein wichtiger Parameter ist dabei Elektronenaffinität. Diese Größe beschreibt die Energie, die frei wird, wenn sich ein Elektron an ein freies, neutrales Atom oder Molekül

anlagert. Je größer die Elektronenaffinität ist, desto leichter bildet sich ein negatives Ion. Für atomares Mangan ist dieser Wert kleiner als null, weshalb es keine stabilen negativen Ionen bildet. Daher muss Mangan als MnO^- aus der Ionenquelle extrahiert werden. Der Einschuss von Oxidionen hat allerdings den Nachteil, dass das störende Isobar ^{53}Cr auch die CrO^--Moleküle bildet, deswegen ist es kaum in der Ionenquelle unterdrückt. Die Ausbeute an negativen Manganmolekülen liegt bei verwendeter Ionenquelle im Bereich von 1%. Typische Ströme für $^{55}Mn^{16}O^-$ liegen bei etwa 300-500 nA.

5.1.2 Der Niederenergie-Massenseparator und der Tandem

Die erste Separation nach der Masse des negativen Moleküles wird mittels des 90° Injektormagneten ausgeführt. Mit Hilfe der elektrostatischen 18° Ablenkung findet eine weitere Separation nach der Energie statt. Die Ionen werden mit 150 kV beschleunigt und in den Tandembeschleuniger eingeschossen. Im ersten Teil des Tandems werden die negativ geladenen Moleküle und Ionen zum positiv geladenen Terminal mit einer Energie von $\boldsymbol{E} = \boldsymbol{eU}$ (U = Tandemspannung und einem Ladungszustand e hier gleich 1) hin beschleunigt. Im Terminal ist eine 4 µg/cm^2 dicke Kohlenstofffolie positioniert. In der Folie werden Elektronen von den negativ geladenen Ionen abgestreift. Dies erlaubt die störenden massegleichen Moleküle aufzubrechen und eine perfekte Molekülunterdrückung zu erhalten. Die mehrfach positiven Ionen werden jetzt vom Terminal abgestoßen und nochmals mit der Tandemspannung beschleunigt.

Mit einer Spannung von typischerweise +13,000 MV und einem Ladungszustand 11^+ liegt die Ausbeute an Mn-Ionen ($^{53}Mn^{11+}$) nach dem Tandem bei ca. 20 %. Die positiv geladenen $^{53}Mn^{11+}$-Ionen haben dabei am Ende der Beschleunigungsstrecke eine Energie von 155 MeV. Diese hohe Energie ist wichtig, da die Trennung des Isobars ^{53}Cr vom ^{53}Mn im Detektorsystem von der Energie der Ionen abhängig ist (siehe Abb. 5.5).

5.1.3 Der Hochenergie-Massenseparator

Nach der Beschleunigung werden die Ionen entsprechend ihrer Geschwindigkeit mittels eines sog. Wien-Filters selektiert. Er besteht aus einem Magnetfeld $\boldsymbol{B}$ und einem elektrischen Feld $\boldsymbol{E}$, die zueinander senkrecht stehen. Durch die Kombination von elektrostatischer und Lorentzkraft $\boldsymbol{q \times E = q \times v \times B}$ bleiben nur die Teilchen einer bestimmten Geschwindigkeit

(***v = E/B***) auf einer geradlinigen Bahn durch den Filter, alle anderen Teilchen werden abgelenkt.

Im 90°-Analysiermagnet werden die Ionen nach Masse und Ladungszustand selektiert. Da der Massenunterschied zwischen ^{53}Cr von ^{53}Mn sehr klein (nur ca. 6×10^{-4} amu[23]) ist, kann das störende stabile Isobar ^{53}Cr nicht von ^{53}Mn getrennt werden. Dies erfolgt später mit Hilfe des gasgefüllten Analysiermagnetsystems.

5.1.4 Das Detektorsystem mit Flugzeitstrecke (TOF), gasgefülltem Magneten und Ionisationskammer

Mangan kommt nur mit einem stabilen Isotop, ^{55}Mn, vor, welches zwei Massenzahlen von ^{53}Mn entfernt liegt. Dies macht die Verwendung von TOF bei ^{53}Mn-Messungen unnötig. Der erste Schritt der Isobarentrennung geschieht im gasgefüllten Magnet.

Der gasgefüllte Magnet besteht aus einem 16 t schweren 135°-Dipolmagneten mit einem mittleren Ablenkungsradius von 90 cm. Die Magnetkammer wird mit Stickstoff (einige Millibar) gefüllt und ist durch eine Mylarfolie (0,9 µm) vom Vakuum des Strahlrohrs getrennt [47]. Der Druck, der in der Magnetkammer eingestellt wird, ist vom nachzuweisenden Ion und dessen Energie abhängig.

Bei dem gasgefüllten Analysiermagnet nutzt man die Tatsache, dass Ionen unterschiedlicher Kernladungszahl Z_p unterschiedliche mittlere Ladungszustände annehmen. Beim Durchlauf von hochenergetischen Ionen durch den gasgefülltem Magnet wechselwirken diese mit dem Gas und ändern durch viele Stöße ihren Landungszustand. Dieser Ladungszustand fluktuiert um einen mittleren Ladungszustand $\bar{q}$ (Abb. 5.4), der von der Kernladungszahl Z_p des Ions und seiner Geschwindigkeit v abhängt. Mittels der semiempirischen Formel von Sayer [85] kann der mittlere Ladungszustand und die magnetische Steifigkeit von ^{53}Cr und ^{53}Mn in Abhängigkeit von der Energie angegeben werden (Abb. 5.5). Man sieht, dass der Unterschied mit zunehmender Energie größer wird.

[23] 1 amu = 1 atomic mass unit = 1/12 M(^{12}C) = $1{,}660540\times10^{-27}$ kg

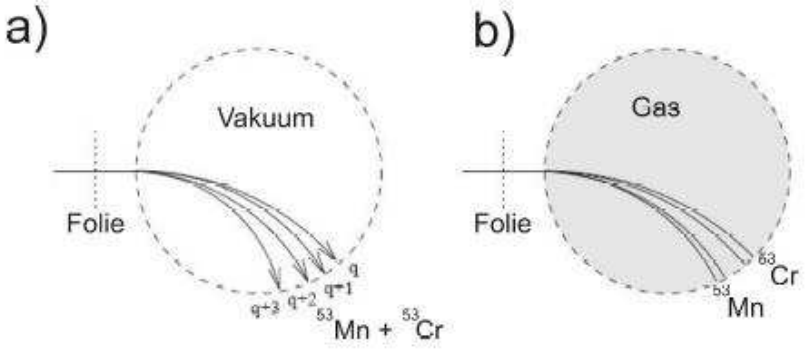


Abbildung 5.4: *Schematisches Bild der Trennung von Isobaren in einem gasgefüllten Magnetfeld am Beispiel von ^{53}Mn und ^{53}Cr. a) Die positiv geladenen Ionen werden beim Durchgang der Eintrittsfolie gestrippt und bekommen im Vakuum unterschiedliche Ladungszustände, die Trajektorien sind für beide Isobare mit gleicher Ladung praktisch identisch. b) Befüllt man die Magnetkammer mit Gas, entsteht durch die Stöße von Ionen mit Gasatomen ein mittlerer Ladungszustand, der von Z abhängig ist. So werden die Isobare voneinander im Ort getrennt.*

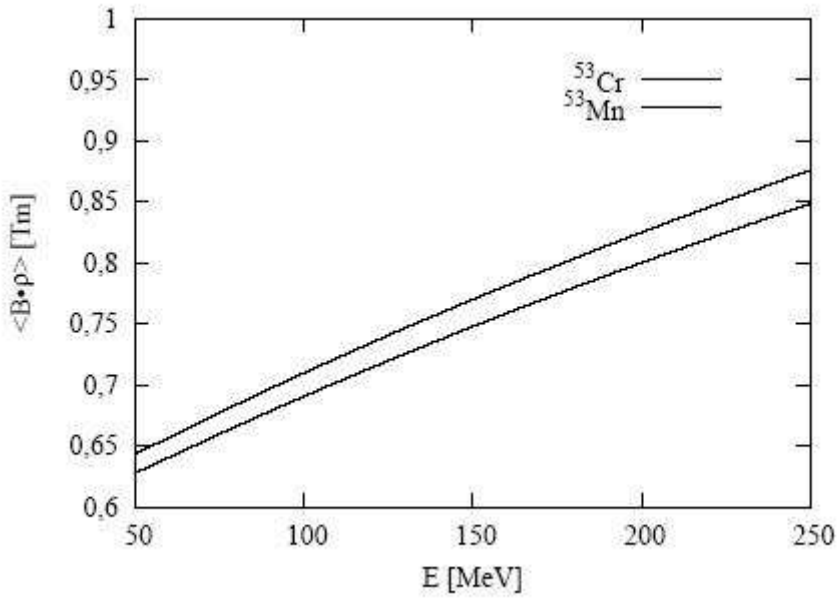


Abbildung 5.5: *Nach Sayer [85] berechnete magnetische Steifigkeit B×ρ in Abhängigkeit von der Energie für ^{53}Mn und ^{53}Cr.*

Das Durchlaufen eines gasgefüllten Magneten führt zu einer Verbreiterung des Ionenstrahls im Ort. Dies hat zwei Ursachen. Die Fluktuation des momentanen Ladungszustand q eines Ions um den mittleren Ladungszustand $\bar{q}$ ist ein statistischer Prozess und führt zu Verbreiterung des Strahls in x-Richtung. Zweitens, durch Stöße mit den Gasatomen werden

die Ionen gestreut (Kleinwinkelstreuung). Um diese zwei gegenläufigen Effekte besser optimieren zu können, muss der richtige Gasdruck im gasgefüllten Magnet ausgewählt werden.

Bei hohem Gasdruck nimmt die Strahlbreite durch viele Umladungen aufgrund besserer Statistik ab. Damit werden die Bahnbreiten von ^{53}Mn und ^{53}Cr kleiner und die räumliche Trennung besser. Eine Begrenzung der Erhöhung des Gasdrucks ist der Energieverlust der Ionen, die nach dem Durchlauf noch genügend Energie haben sollen, um Energieverlustmessungen in der nachfolgenden Ionisationskammer möglich zu machen. Um die Kleinwinkelstreuung zu minimieren darf der Gasdruck nicht zu hoch sein. Deswegen wurde für ^{53}Mn mit einer Energie von 155 MeV der Gasdruck in der Magnetkammer auf etwa 7 mbar Stickstoff optimiert, um eine maximale Trennung zwischen ^{53}Cr und ^{53}Mn zu erreichen und noch genügend Energie für effektive Energieverlustmessungen in der Ionisationskammer zu haben.

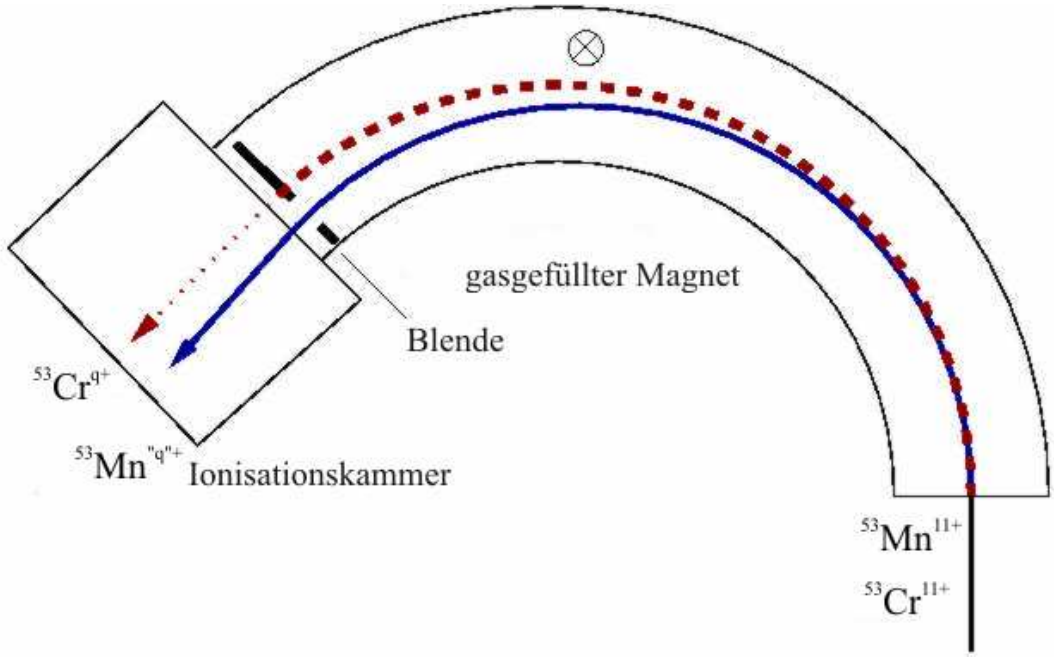


Abbildung 5.6: *Schematischer Weg der ^{53}Mn und ^{53}Cr Ionen durch die gasgefüllte Magnetkammer. Bevor die Ionen in der Ionisationskammer gelangen, wird das störende Isobar ^{53}Cr an der Blende um mehrere Größenordnungen unterdrückt.*

Das störende ^{53}Cr-Isobar (Z=24) bewegt sich aufgrund der kleineren Kernladungszahl gegenüber ^{53}Mn auf der äußeren Bahn (siehe Abb. 5.6). Dadurch kann man mit Hilfe einer

Blende am Ende des gasgefüllten Magneten ^{53}Cr-Ionen bis zu einem Faktor ~300 reduzieren. Die ^{53}Mn-Ionen verlieren ca. 1/3 ihrer Energie im gasgefüllten Magnet.

Als Detektor nach dem gasgefüllten Magnet wird eine Frischgitterionisationskammer verwendet, in der die Ionen gestoppt und aufgrund ihres differentiellen Energieverlustes identifiziert werden. Die Energieauflösung der Ionisationskammer liegt im Bereich von 1-2 %. Durch die Stöße der Ionen mit den Gasatomen (Isobutan C_4H_{10}) werden freie Ladungsträger erzeugt, die zur Anode (Elektronen) oder Kathode (Ionen) abgesaugt werden. Die Anzahl der freien Ladungsträger ist von der Energie und der Kernladungszahl des untersuchten Ions abhängig. Die eintreffenden Ionen verlieren entlang ihrer Bahnen elementspezifisch ihre Energie. Durch eine Unterteilung der Anode in fünf Energieverluststreifen senkrecht zur Strahlrichtung ist eine differenzierte Aussage über den Energieverlust der Ionen im Gas und eine Messung des Ortes möglich (Abb. 5.7).

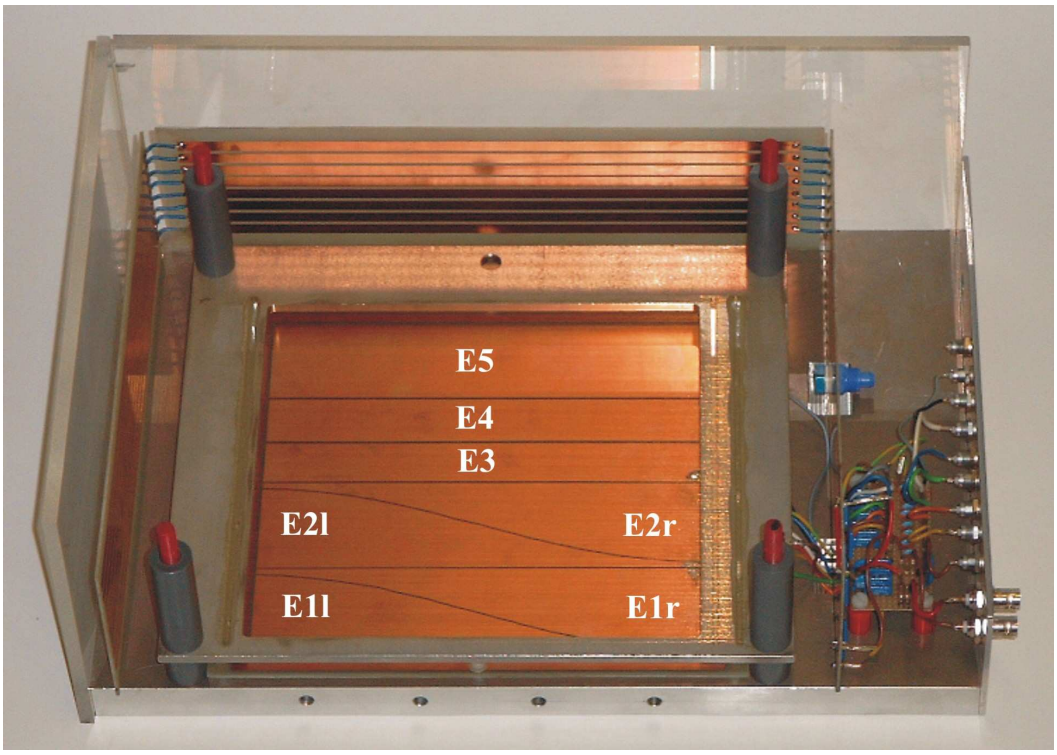


Abbildung 5.7: *Ein Bild der Gasionisationskammer mit einem Blick auf die Anode, aufgeteilt in fünf Energieverluststreifen.*

Der erste und zweite Energieverluststreifen ist jeweils diagonal geteilt, um Information über die Ortposition und den horizontalen Einfallswinkel erhalten zu können. Durch den Zeitunterschied zwischen dem Signal des ersten und des dritten Energieverluststreifens kann

man die vertikalen Ablenkwinkel der Ionen zur Strahlachse bestimmen. Durch diese Winkel werden gestreute Ionen erkannt. Das Frischgitter ist mit der Kathode gekoppelt, wodurch nur Elektronen zwischen Anode und Gitter ein Signal erzeugen können. Dadurch wird unabhängige Information über den totalen Energieverlust gewonnen. Ein typischer Wert für den Gasdruck in der Ionisationskammer bei der ^{53}Mn-Messung ist 42 mbar, um im Bereich des fünften Energieverluststreifens alle Ionen zu stoppen und die gesamte Information über den Energieverlust der einzelnen Ionen zu erhalten. Eine ausführliche Beschreibung der Funktionsweise des gasgefüllten Magneten und des Ionisationskammerdetektors findet sich in [46, 47].

5.2 Chemische Probenpräparation für BMS-Messungen

Das Hauptziel der chemischen Aufbereitung ist, bei der Extraktion von Mn aus den Mangankrusten das störende Isobar ^{53}Cr möglichst effektiv von der Probe für die BMS-Messung zu entfernen. In den ausgewählten Mangankrusten liegt die Konzentration von Mn im Bereich von ca. 20 % und Cr-Konzentration beträgt ca. 10-15 ppm. Für die chemische Aufbereitung sind ca. 100 mg Krustenmaterial pro Probe ausreichend um genügend Material nach der chemischen Präparation (ca. 15-20 mg MnO_2) für die BMS-Messungen zu gewinnen. Von den fünf ausgewählten Mangankrusten wurden zwanzig Tiefenprofile von einem jeweils ca. 2 mm dicken Intervall gefräst (mit einem Durchmesser des Fräsers von 8 mm). Dadurch konnten über einhundert Proben mit einer Probenmenge von jeweils etwa 100 mg gewonnen werden.

Parallel mit Mangan wurden weitere Elemente wie Beryllium und Eisen aus den Mangankrusten extrahiert. Beryllium wird weiter zur Bestimmung der ^{10}Be-Konzentration in den Mangankrusten verwendet. Die ^{10}Be-Daten können mit den in dieser Arbeit beschriebenen ^{53}Mn-Daten verglichen werden. Eisen wurde, wegen seiner hohen Konzentration in den Mangankrusten von etwa 15 %, vor der Abtrennung des Mangans mittels Ionenchromatographie extrahiert. Für die Ionenchromatographie nutzt man ein Anionentauscherharz[24], dessen Struktur pH-Wert abhängig ist. Die meisten Elemente werden in diesem Harz jedoch nicht festgehalten, sondern laufen mit der 10n HCl aus der Säule heraus. Eisen und Mangan verbleiben bei Durchlauf von 10n HCl im Harz. Durch die Veränderung des pH-Werts (7,1n HCl) wird Mangan von der Säule gelöst und Eisen bleibt

[24] Analytical Grade, Anion Exchange Resin 1×8 100-200 mesh, Chloride Form

weiterhin in der Säule. Bei hoher Fe-Konzentration in der Probe kann es passieren, dass Eisen und Mangan bereits bei 10n HCl durch die Säule laufen, weil es nicht genügend Plätze gibt und die Ionen nicht mehr in die Harzstruktur eingebaut werden können. Deswegen ist es sinnvoll, bereits vor der Ionenchromatographie Eisen von der Probe mit einem speziellen Schritt abzutrennen.

Um das Mangan aus den Mangankrusten zu extrahieren und störendes Chrom zu unterdrücken, wurde im Rahmen dieser Arbeit folgende Probenpräparation durchgeführt (siehe Abb. 5.8):

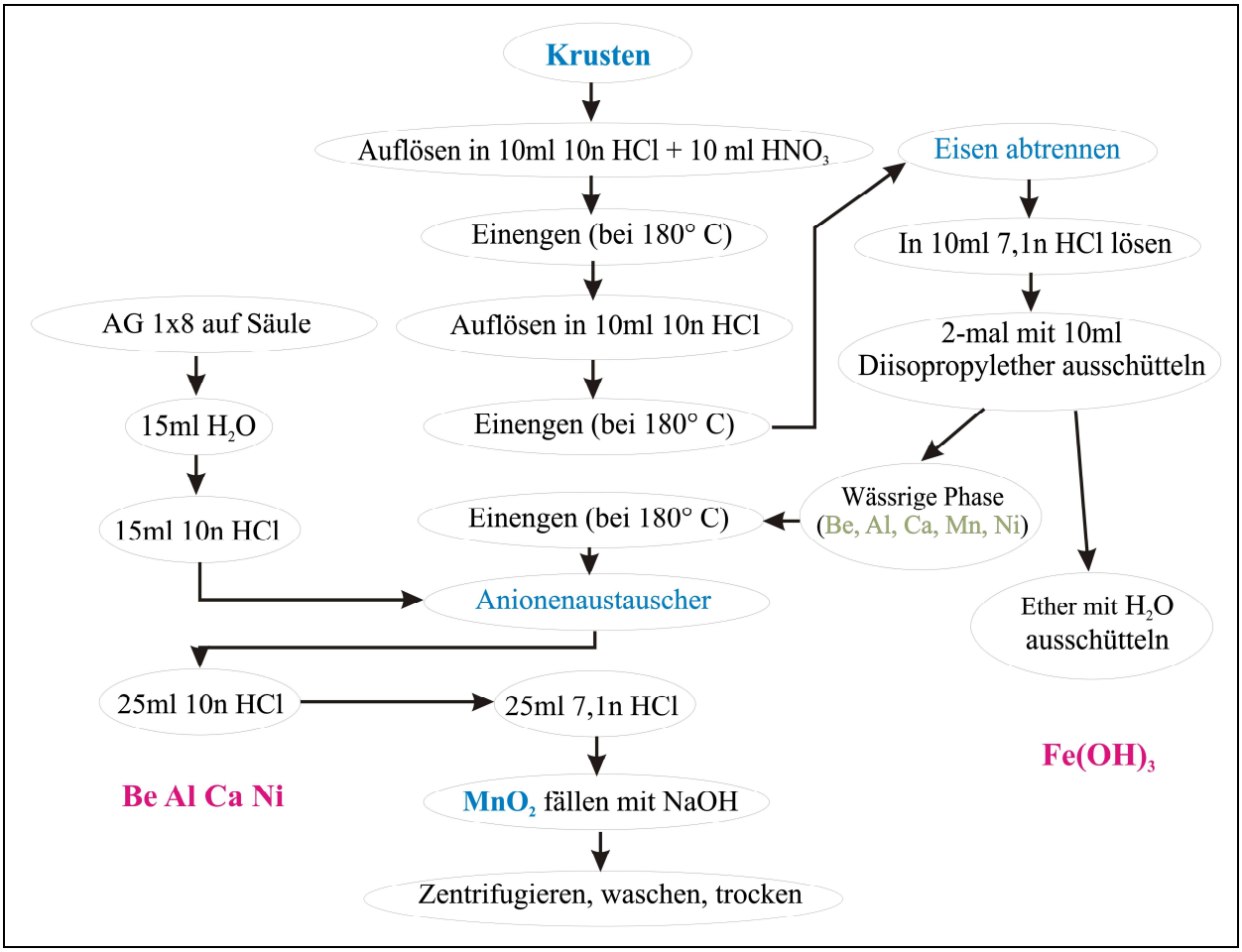


Abbildung 5.8: *Schematischer Aufbau der chemischen Probenpräparation für die Extraktion von Mn aus Mangankrusten.*

I. Schritt: Auflösen des Krustenmaterials

Vollständiges Auflösen des Krustenmaterials (ca. 100 mg) in 10 ml 10n Salzsäure[25] und 10 ml Salpetersäure[26] sowie Zugabe von 0,5 ml ^{9}Be-Lösung[27] als Träger (für ^{10}Be-Messungen). Dann erfolgt ein Eindampfen auf einer Heizplatte bis zur Trockenheit. Zweites Auflösen des Materials in 10 ml 10n HCl und Eindampfen auf einer Heizplatte bis zur Trockenheit.

II. Schritt: Fe-Trennung

Um Eisenoxid aus der Kruste zu separieren, wird vor der Ionenchromatographie eine 7,1n HCl-Lösung (etwa 10 ml pro Probe) mit Diisopropylether (etwa 10 ml pro Probe) in einen Scheidetrichter gegeben und minutenlang durchmengt. Durch den Ether wird Eisen aus der Lösung absorbiert. Der eisenhaltige Ether wird dann abgelassen und dieser Schritt wird zweimal wiederholt. Die Lösung (7,1n HCl) nach der Eisenabtrennung wird bis zur Trockenheit eingeengt. Der Rückstand wird in die für die Ionenchromatographie notwendige 10n HCl-Lösung (etwa 5 ml pro Probe) aufgenommen.

III. Schritt: Cr-Trennung

Für die Ionenchromatographie wird eine Säule (Höhe 35 cm, Durchmesser 1 cm) mit einem Anionentauscherharz gefüllt. Anfangs wird mit destilliertem Wasser (ca. 15 ml) gespült, um gleichmäßige Bedingungen in der Säule zu erhalten. Danach wird 10n HCl (ca. 15 ml) in die Säule gegeben, um das Harz auf einen niedrigen pH-Wert (0-3) zu bringen. Jetzt wird die vorbereitete Lösung (etwa 5 ml) nach der Eisenabtrennung auf das Harz gegeben. Nachdem sie vollständig vom Harz aufgenommen wurde, wird ca. 25 ml 10n HCl auf die Säule gegeben. Die Cr-Ionen sowie auch Be laufen in einer 10n HCl Lösung durch die Säule, während die Mn-Ionen gebunden werden [66]. Diese Lösung wird für die Be-Chemie aufbewahrt. Anschließend wird das Mangan mit 25 ml 7,1n HCl von der Säule gespült. Diese Lösung wird auf ca. 10 ml eingeengt.

IV. Schritt: Fällung des Mangans

Das in der Lösung befindliche Mangan wird dann in ca. 5 ml Natronlauge[28] und 1 ml Wasserstoffperoxid[29] gefällt und nach einer Stunde Reaktionszeit abzentrifugiert. Dieser Rückstand wird fünfmal mit destilliertem Wasser gespült, um Natriumchlorid Rückstände, die

[25] Merck HCl 32% suprapur
[26] Merck HNO_3 65% pro analysi
[27] Alfa Aesar Beryllium, AAS standard solution, Specpure, Be 1000 µg/ml
[28] Merck NaOH min. 32% pro analysi
[29] Merck H_2O_2 30% (Perhydrol) pro analysi

nach der Fällung entstehen (HCl + NaOH → NaCl + H_20), auszuwaschen und jeweils abzuzentrifugieren.

V. Schritt:

Manganoxid wird in einem Ofen bei 60°C ca. 48 Stunden getrocknet um Feuchtigkeit in der Probe zu vermeiden. Feuchtigkeit führt zu einer Verschlechterung des Vakuums in der Ionenquelle und kann zu einem Verlust des Probenmaterials durch plötzliches Aufheizen der Probe in der Ionenquelle führen.

Um Verunreinigung durch Cr zu vermeiden, wurden nur Materialien (Gefäße, Lösungen) benutzt, die möglichst frei von Cr sind. Da bei vielen Proben die thermische und elektrische Leichtfähigkeit nicht sehr gut ist, werden die gewonnenen Manganoxidproben in einem Achatmörser zerkleinert und mit einem leitenden Pulver (in unserem Fall mit hochreinem Silber) gemischt. Anschließend wurde jede Probe in einen Probenhalter aus hochreinem Silber gepresst und dann das $^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnis mittels BMS bestimmt (siehe Kapitel 6).

5.3 Verlauf einer Messung von ^{53}Mn

Für die BMS-Messung von ^{53}Mn wird das gesamte Strahlführungssystem zuerst mittels des stabilen Isotops ^{55}Mn optimiert. Durch die Messung von makroskopischen Strömen auf Faradaycups vor dem Tandem, nach dem Tandem und vor dem gasgefülltem Magnet (siehe Abb. 5.2) kann die Transmission durch das gesamte Strahlführungssystem bestimmt werden. Danach wird die Spannung des Tandembeschleunigers so geändert, dass das Radioisotop ^{53}Mn die gleiche magnetische Steifigkeit besitzt wie ^{55}Mn. Der Injektormagnet wird von Masse 71 ($^{55}Mn^{16}O^-$) auf Masse 69 ($^{53}Mn^{16}O$) umgestellt; weiterhin der Wien-Filter von $^{55}Mn^{11+}$ auf $^{53}Mn^{11+}$.

Um das Verhältnis von $^{53}Mn/^{55}Mn$ in einer unbekannten Probe zu bestimmen, benötigt man eine Standardprobe mit bekanntem $^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnis (siehe Kapitel 5.5); die Messungen werden als relative Messungen durchgeführt. Mit Hilfe der Standardprobe wird die Transmission durch Beschleuniger, Strahlführungssystem und GAMS bestimmt. Um den Beitrag des störenden ^{53}Cr-Untergrundes im Detektor zu bestimmen wird eine Probe benutzt, die frei von dem interessierenden Radionuklid (^{53}Mn) ist. In unseren Fall wurde eine Probe mit einer Cr-Konzentration von etwa 1000 ppm verwendet (siehe Kapitel 5.6). Dies erlaubt,

die Energieverlustbereiche von Chromereignissen in der Ionisationskammer in kurzer Zeit zu ermitteln und bei der Auswertung der Messungen geeignete Softwarefenster auf alle Messsignale zu setzen. Die Messungen werden in den Zyklen (Standardmessung, Blankmessung[30], echte Proben und nach ca. 6 Stunden wieder Standardmessung, Blankmessung) eingeteilt. Dies erlaubt die mittlere Transmission und ^{53}Cr-Unterdrückung im Laufe einer Strahlzeitperiode zu bestimmen und bei der Auswertung der Messergebnisse zu berücksichtigen. Die Datenauslese erfolgt mittels des Aufnahmeprogrammes MARABOU (MBS and ROOT Based Online/Offline Utility) [56].

Abbildung 5.9 und 5.10 zeigen typische Energieverlustspektren der 4. Anode (siehe Kapitel 5.1.4) gegen den Ort (ohne und mit Softwarefenstern) von einer Standardprobe und einer chromangereicherten Probe. Das Spektrum der Standardprobe (Abb. 5.9 oben) wurde über ca. 150 Sekunden aufgenommen. Hier sind deutlich drei Bereiche (^{53}Cr, ^{53}Mn, ^{53}Cr gestreut) im Energieverlustsignal zu sehen. Vergleicht man dieses Spektrum mit der chromangereicherten Probe (Abb. 5.10 oben), kann man die Energieverlustbereiche von Cr in der Ionisationskammer feststellen. Nun werden Softwarefenster auf alle Messsignale (vom ^{53}Mn) mit Ausnahme des ΔE_4-Signals und des Ortes gesetzt. Alle Ereignisse außerhalb dieses Sollbereichs werden als Untergrund durch ^{53}Cr bezeichnet und verworfen. Anschließend wird im ΔE_4-Ortspektrum noch ein Bereich für ^{53}Mn ausgewählt. Damit werden Ereignisse der chromangereicherten Probe, die durch die anderen Fensterbedingungen gekommen sind, aber am Rand des ^{53}Mn-Bereichs liegen verworfen. Die unteren Spektren (siehe Abb. 5.9 und 5.10) zeigen die Spektren nach der Verwendung der Softwarefenster auf alle Detektorsignale mit Ausnahme des ΔE_4-Signals und des Ortssignals. In der chromangereicherten Probe sieht man 2 Ereignisse, die durch die Fensterbedingungen kommen. Diese Chromionen gelangen durch die Streuung an der Eintrittsfolie des Magneten in den ^{53}Mn-Bereich des Detektors. Es ist nicht möglich solche Ereignisse mit Hilfe der Fenster zu verwerfen. Dies erlaubt, das Untergrundlimit von störendem ^{53}Cr bei BMS-Messungen von ^{53}Mn, zu bestimmen. Es liegt für die gemessenen Mangankrusten bei ca. $^{53}Mn/^{55}Mn = 2\times10^{-14}$ und hängt von der Chromverunreinigung der Probe ab. Der mittlere Unterdrückungsfaktor des ^{53}Cr bei den ^{53}Mn-Messungen im Detektor liegt bei 1×10^6. Dies bedeutet, dass bei Messung einer echten Probe ein Ereignis abgezogen werden muss, wenn die totale Anzahl von Ereignissen (von ^{53}Cr) 10^6 beträgt.

[30] Eine Blankmessung wird mit einer Probe durchgeführt, die kein ^{53}Mn enthält (Blankprobe)

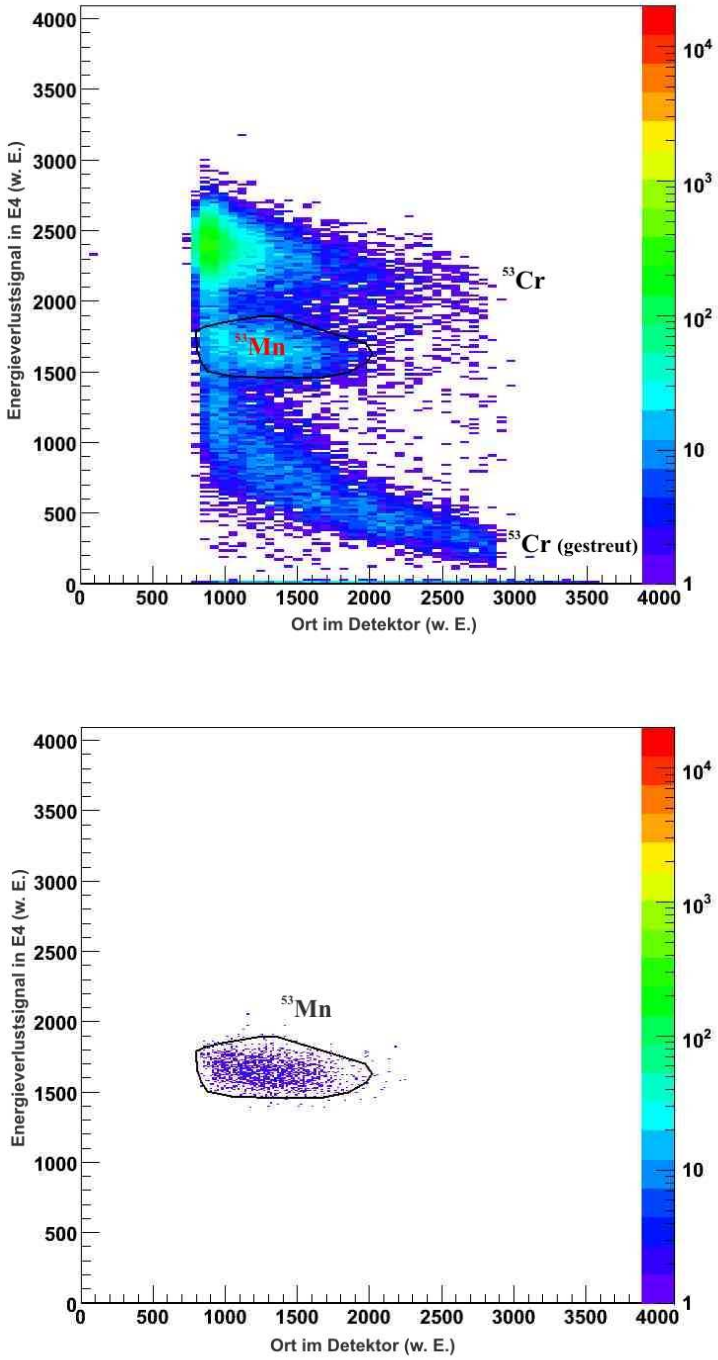


Abbildung 5.9: *Energieverlustsignal ΔE_4 gegen Ort einer Standardprobe (GRANT GLS) mit bekanntem $^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnis $2{,}60\times10^{-10}$. Oben: Gesamtes Spektrum ohne Softwarefenster. Im eingezeichneten Bereich liegen die Ereignisse von ^{53}Mn. Deutlich zu sehen ist die gute Trennung des ^{53}Mn und ^{53}Cr durch den Energieverlust (ΔE_4) in der 4. Anode. Unten: Dasselbe Spektrum wie oben aber mit Softwarefenstern auf E_{tot}, ΔE_1, ΔE_2, ΔE_3, ΔE_5, x- und y-Winkel. Es verbleiben 1573 Ereignisse im ^{53}Mn-Bereich (w. E.: willkürliche Einheiten).*

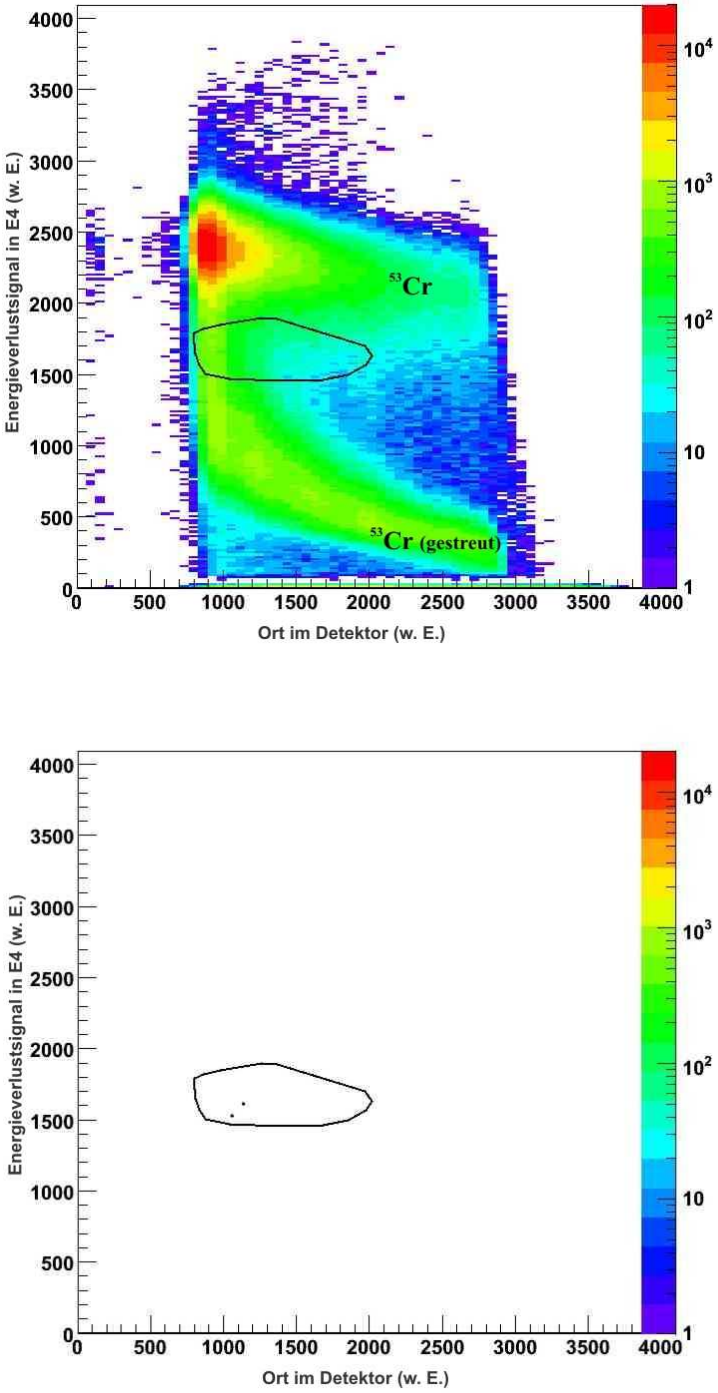


Abbildung 5.10: *Energieverlustsignal ΔE_4 gegen Ort bei einer chromangereicherten Manganprobe mit 1000 ppm Cr. Oben: Gesamtes Spektrum ohne Softwarefenster. Unten: Dasselbe Spektrum wie oben mit Softwarefenstern auf E_{tot}, ΔE_1, ΔE_2, ΔE_3, ΔE_5, x- und y-Winkel. Es verbleiben 2 Ereignisse aus 2×10^6 ^{53}Cr-Ereignissen im ^{53}Mn-Bereich, die durch die Fenster gekommen sind (w. E.: willkürliche Einheiten).*

5.4 Bestimmung der $^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnisse

Das unbekannte $^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnis in realen Messproben lässt sich mit der folgenden Gleichung bestimmen:

$$C_{Kruste} = \frac{N \times e}{T \times I_{^{55}Mn} \times t} \tag{5.1}$$

N ist die Anzahl der nachgewiesenen ^{53}Mn-Ereignisse im Fenster, *e* Elementarladung ($1{,}602 \times 10^{-19}$ C), *T* Transmission durch den gasgefüllten Magnet zum Detektor, $I_{^{55}Mn}$ der mittlere ^{55}Mn-Strom auf dem letzten Faradaycup (Abb. 5.2) vor der Magnetkammer, gemessen vor und nach der Messung und *t* die auf die Totzeit korrigierte Zeit der Messung in Sekunden. Die Transmission wird durch die Messung eines Standards bekannter $^{53}Mn/^{55}Mn$-Konzentration (C_{st}) bestimmt:

$$T = \frac{N \times e}{I_{^{55}Mn} \times t \times C_{st}} \tag{6.3}$$

Wegen der breiten Ortverteilung, da neben ^{53}Cr-Ionen auch ^{53}Mn-Ionen teilweise aus dem Detektor ausgeblendet werden und einige enge Fenster auf ^{53}Mn-Energieverlustbereiche gesetzt werden müssen, beträgt die typische Transmission inklusive Fensterbedingungen etwa 30%.

5.5 Herstellung einer ^{53}Mn-Standardprobe

Für die BMS-Messungen misst man die Probe relativ zu einer Probe mit bekannter Konzentration des interessierenden Radioisotops; deswegen benötigt man einen Standard. Für ^{53}Mn kann man einen solchen Standard nicht kaufen. Daher gibt es nur zwei Wege, ihn entweder selbst herzustellen oder aus extraterrestrischem Material (z.B. aus einem Meteoriten) zu gewinnen.

Als Standardmaterial für ^{53}Mn-Messungen wurden zwei Eisenmeteoriten, Bogou und Grant, präpariert und als Standardproben „Bogou2002“ und „Grant GLS“[31] benutzt. Sie besitzen eine große Menge an ^{53}Mn, das durch kosmische Strahlung produziert wurde (siehe Kapitel 2).

Die Konzentration des Bogou 2002 Standards wurde aus der gemessenen Konzentration von ^{41}Ca mittels BMS ermittelt. Die Produktionsquerschnitte für ^{41}Ca durch kosmische Strahlung sind bekannt. Dies erlaubt, Aussagen über den Fluss der kosmischen Strahlung auf den Meteoriten zu machen und aus den Produktionsquerschnitten für ^{53}Mn die Anzahl der ^{53}Mn-Atome in diesem Meteoriten zu bestimmen. Das ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnis beträgt $1{,}62\times10^{-10}$ [101]. Neben der Unsicherheit der Produktionsquerschnitte geht zusätzlich der Fehler der ^{41}Ca-Halbwertszeit ein.

Die Zahl von ^{53}Mn-Atome im Grant GLS Standard wurde mittels Aktivitätsmessung bestimmt [48]. ^{53}Mn zerfällt zu 100% durch Elektroneneinfang zu ^{53}Cr. Mit Hilfe der Messung von K_α- und K_β-Linien von ^{53}Cr und der Halbwertszeit des ^{53}Mn konnte die Konzentration von ^{53}Mn in diesem Meteoriten ermittelt werden. Dies ergibt das ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnis von $2{,}60\times10^{-10}$.

Die Fehler der Konzentrationswerte dieser beiden Proben (Bogou 2002, Grant GLS) sind hauptsächlich durch die Fehler der Halbwertzeiten (^{41}Ca- und ^{53}Mn-Halbwertszeit) bestimmt. Die Halbwertszeit für ^{53}Mn wurde im Jahre 1971 von Honda und Imamura [36] mit $(3{,}7\pm0{,}4)\times10^6$ Jahre gemessen. Es ist jedoch sinnvoll, einen von der Halbwertszeit unabhängigen Standard herzustellen. Dies gibt die Möglichkeit, die ^{53}Mn-Konzentration dieser zwei Standards zu überprüfen (zusätzlich kann die Halbwertszeit von ^{53}Mn nochmals bestimmt werden). Deswegen wurde von unserer Gruppe eine neue Standardprobe mit einer ^{53}Mn-Konzentration, unabhängig von der Halbwertszeit, am Garchinger Tandembeschleuniger produziert.

Eine angereicherte (99,7 %) ^{54}Fe-Folie mit einer Dicke von 17 mg/cm^2 wurde dazu mit ^{3}He-Ionen von 19 MeV bestrahlt (siehe Nuklidkartenausschnitt in Abb. 5.11):

$$^{54}Fe\left(^{3}He,\alpha\gamma\right)^{53}Fe\xrightarrow{EC,\gamma}{}^{53}Mn$$

[31] GLS – General Laboratory Standard.

Der Vorteil dieser Reaktion ist, dass ^{53}Fe ($T_{1/2}$ = 8,51 min) mittels γ-Spektrometrie nach der Bestrahlung detektiert werden kann, d.h. ohne hohe Zählrate des Untergrunds während der Bestrahlung und nach dem Zerfall von kurzlebigen Isotopen.

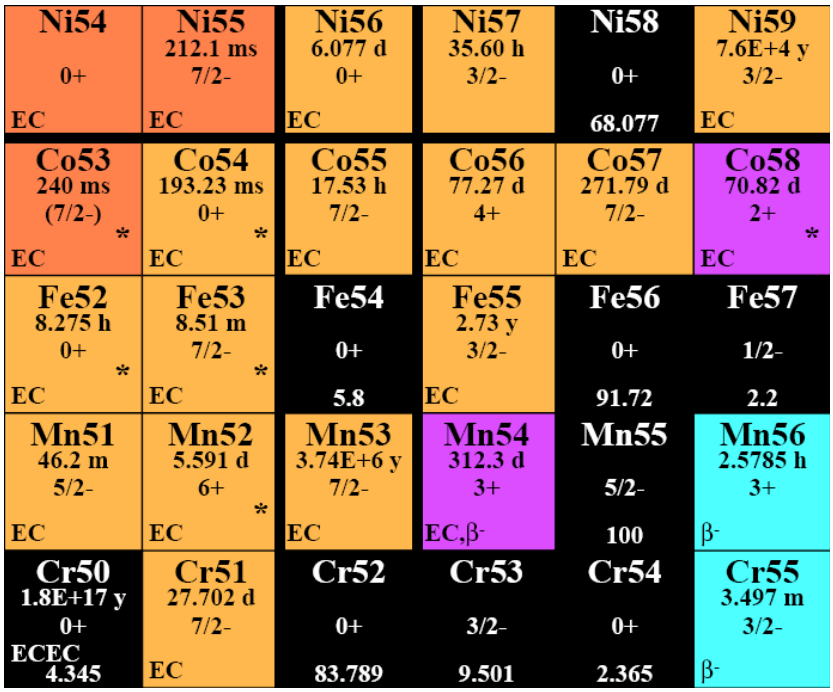


Abbildung 5.11: *Nuklidkartenausschnitt der Umgebung von ^{53}Mn [102].*

Die Bestrahlung erfolgte in drei kurzen Schritten von jeweils 3 min, 4 min, 7 min, um die Produktionsrate von ^{53}Fe atom/s in der Targetfolie abzuschätzen. Anschließend wurde die Probe 283 min bestrahlt, um eine größere Menge ^{53}Fe und somit ^{53}Mn zu produzieren [48]. Der Zerfall des ^{53}Fe zu ^{53}Mn wurde mittels eines Ge(Li)-Detektors über die 378 keV-Linie nachgewiesen, der in einem Abstand von ca. 50 cm von der Targetfolie positioniert wurde. Die Anzahl von erzeugten ^{53}Mn-Atomen kann somit ohne die Halbwertszeit von ^{53}Mn ermittelt werden. Insgesamt wurden $5{,}06\times10^{10}$ ^{53}Mn-Kerne in der Targetfolie mit einem relativen Fehler von ± 4 % hergestellt.

Nach der Bestrahlung wurde die Eisenfolie in 10n HCl gelöst und 20,54 mg stabiles ^{55}Mn dazu gegeben. Mangan wurde nach der in Kapitel 5.2 vorgestellten Methode extrahiert, das MnO_2-Pulver weist ein ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnis von $(2{,}25\pm0{,}09)\times10^{-10}$ auf.

5.6 Herstellung einer chromangereicherten Probe für die ^{53}Mn-Messungen

Um den ^{53}Cr-Untergrund bei den ^{53}Mn-Messungen im Detektor zu berücksichtigen und später mit geeigneten Softwarefenstern zu unterdrücken, wurde eine Probe (MnO_2) mit einer bestimmten Konzentration von Cr hergestellt (Cr-Konzentration von etwa 1000 ppm).

Für die Präparation der chromangereicherten Probe wurde 500 mg reines, gekauftes MnO_2-Pulver in HCl gelöst und 0,5 mg reines Cr dazu gegeben. Nach ca. 60 min Kochen auf der Heizplatte, um Chrom und Manganoxid besser zu lösen, wird Mangan mit NaOH gefällt, abzentrifugiert und im Ofen bei ca. 70° getrocknet. Anschließend wurde die Cr-Probe mit hochreinem Silber gemischt und in einen Silberkonus gepresst.

5.7 Empfindlichkeit bei den ^{53}Mn-Messungen und Fehlerbetrachtung

Die Empfindlichkeit bei den ^{53}Mn-Messungen mit 13,000 MV Terminalspannung und einem Ladungszustand 11^+ liegt bei etwa $^{53}Mn/^{55}Mn = 2\times10^{-14}$. Eine höhere Empfindlichkeit kann durch eine bessere Cr-Unterdrückung in den untersuchten Proben mittels chemischer Probenpräparation sowie auch durch die Verwendung von anderen Manganmolekülen wie z.B. MnF^- (siehe Diplomarbeit von Astrid Meier [65]) erreicht werden. Um zusätzlich eine bessere Trennung im gasgefüllten Magnetsystem zu erreichen, benötigt man eine höhere Energie der ^{53}Mn-Ionen (siehe Abb. 5.5). Der gesamte Unterdrückungsfaktor des ^{53}Cr-Isobares beträgt bei unseren ^{53}Mn-Messungen mit dem GAMS ca. 3×10^8 (gasgefüllter Magnet ca. 3×10^2 und der Gasionisationsdetektor ca. 10^6). Dies erlaubt den zurzeit weltweit empfindlichsten Nachweis von ^{53}Mn mit einem Verhältnis von ^{53}Mn zu ^{55}Mn von einigen 10^{-14}.

Der dominierende Fehler bei den BMS-Messungen ist meist statistischer Natur. Die gemessenen Ereignisse N_{mess} in der Probe werden durch Softwarefenster bestimmt. Da in diesem Bereich auch die Ereignisse vom ^{53}Cr-Isobar auftreten können, wird eine Anzahl der echten Ereignissen (^{53}Mn) aus der Differenz der gemessenen Ereignisse zu dem Untergrund N_{bg} bestimmt, der durch die Bestimmung von einem Unterdrückungsfaktor U_f (Anzahl der

totalen Ereignisse in der Probe zu der in der chromangereicherten Probe) mittels Messung der chromangereicherten Probe (mit 1000 ppm Cr) berücksichtigt werden kann. Die reale Anzahl der Ereignisse ergibt sich zu:

$$N_{real} = N_{mess} - N_{bg} = N_{mess} - U_f \times N_{blank}$$

Damit ergibt sich für den relativen statistischen Fehler:

$$\Delta_{stat} = \frac{\Delta N_{real}}{N_{real}} = \frac{\sqrt{\left(\Delta N_{mess}\right)^2 + U_f^2 \times \left(\Delta N_{blank}\right)^2}}{N_{mess} - U_f \times N_{blank}}$$

Bei mehr als 21 Ereignissen in der Probe, wird der Gaußsche Fehlerbereich $\pm\sqrt{N}$ für ΔN verwendet. Bei weniger als 21 Ereignissen im Detektor kann nicht von einer Gaußverteilung ausgegangen werden. Deswegen wird der maximale und minimale Bereich der Unsicherheit nach G.J. Feldmann und R.D. Cousins [19] bestimmt. Darin werden die echten Ereignisse von Maximalwert und Minimalwert abgezogen und so ein Fehlerbereich für das Messergebnis gewonnen. Fehler werden in dieser Arbeit immer als 1σ-Fehler (68,3%) angegeben.

Ein anderer Fehler bei den BMS-Messungen ist systematischer Natur. Er berücksichtigt die Schwankungen im gesamten komplexen System und gibt somit die Reproduzierbarkeit zwischen Messungen wieder. Dieser Fehler konnte durch Vermessung der Standardprobe bestimmt werden [65].

Kapitel 6

Die ^{53}Mn-Messergebnisse in den ausgewählten Mangankrusten

Die Messungen von ^{53}Mn in den ausgewählten Mangankrusten wurden im Laufe mehrerer Experimentperioden durchgeführt. Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit ca. 100 Proben vorbereitet und deren ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnisse bestimmt.

6.1 Mangankrusten aus dem Nordpazifik: Hawaiian-Emperor Seamount Kette und Musician Seamounts Provinz

Die ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnisse von drei Mangankrusten aus dem Nordpazifik 4DR, 29DR-45 und 29DR-32 (siehe Kapitel 4) sind in der Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die Konzentrationen wurden in 2 mm Intervallen bis zu einer Tiefe von ca. 30 mm (4DR und 29DR-45) bzw. 32 mm (29DR-32) bestimmt. Die Oberflächenverhältnisse von ^{53}Mn/^{55}Mn in diesen drei Mangankrusten variieren zwischen ca. 1×10^{-13} (4DR) und $1{,}8\times10^{-13}$. Generell stellt man exponentielles Verhalten der ^{53}Mn/^{55}Mn-Konzentration bei diesen drei Mangankrusten (Abb. 6.1 und 6.2) fest. Mit Hilfe exponentieller Fits durch die ^{53}Mn-Daten koennen Oberflächenverhältnis und Wachstumsrate berechnet werden. Die ^{53}Mn/^{55}Mn-Oberflächenverhältnisse in diesen drei Mangankrusten variieren zwischen ca. 1×10^{-13} (4DR) und $1{,}8\times10^{-13}$ und die Wachstumsrate liegt bei 1,32±0,20 mm Ma^{-1} (4DR), 1,84±0,23 mm Ma^{-1} (29DR-45) und 2,04±0,20 mm Ma^{-1} (29DR-32), was typisch für hydrogenetische Mangankrusten ist (Kapitel 3). Das Alter lässt sich bis etwa 14 Ma (4DR) für die tieferen Intervalle bestimmen.

Intervall (mm)	4DR			29DR-45			29DR-32		
	$^{53}Mn/^{55}Mn$	Err $^{+}$	Err $^{-}$	$^{53}Mn/^{55}Mn$	Err $^{+}$	Err $^{-}$	$^{53}Mn/^{55}Mn$	Err $^{+}$	Err $^{-}$
0-2	**$0{,}96\times10^{-13}$**	$0{,}12\times10^{-13}$	$0{,}11\times10^{-13}$	**$1{,}39\times10^{-13}$**	$0{,}21\times10^{-13}$	$0{,}20\times10^{-13}$	**$1{,}41\times10^{-13}$**	$0{,}19\times10^{-13}$	$0{,}19\times10^{-13}$
2-4	**$1{,}04\times10^{-13}$**	$0{,}21\times10^{-13}$	$0{,}18\times10^{-13}$	**$1{,}56\times10^{-13}$**	$0{,}32\times10^{-13}$	$0{,}28\times10^{-13}$	**$0{,}94\times10^{-13}$**	$0{,}20\times10^{-13}$	$0{,}18\times10^{-13}$
4-6	**$3{,}1\times10^{-14}$**	$1{,}5\times10^{-14}$	$1{,}2\times10^{-14}$	**$1{,}20\times10^{-13}$**	$0{,}19\times10^{-13}$	$0{,}19\times10^{-13}$	**$1{,}22\times10^{-13}$**	$0{,}23\times10^{-13}$	$0{,}22\times10^{-13}$
6-8	**$1{,}7\times10^{-14}$**	$0{,}8\times10^{-14}$	$0{,}6\times10^{-14}$	**$1{,}19\times10^{-13}$**	$0{,}24\times10^{-13}$	$0{,}23\times10^{-13}$	**$1{,}26\times10^{-13}$**	$0{,}19\times10^{-13}$	$0{,}19\times10^{-13}$
8-10	**$4{,}6\times10^{-14}$**	$1{,}2\times10^{-14}$	$1{,}1\times10^{-14}$	**$6{,}4\times10^{-14}$**	$1{,}2\times10^{-14}$	$1{,}2\times10^{-14}$	**$1{,}01\times10^{-13}$**	$0{,}19\times10^{-13}$	$0{,}19\times10^{-13}$
10-12	**$2{,}2\times10^{-14}$**	$0{,}9\times10^{-14}$	$0{,}7\times10^{-14}$	**$5{,}9\times10^{-14}$**	$1{,}3\times10^{-14}$	$1{,}3\times10^{-14}$	**$4{,}0\times10^{-14}$**	$1{,}5\times10^{-14}$	$1{,}1\times10^{-14}$
12-14	**$2{,}5\times10^{-14}$**	$1{,}6\times10^{-14}$	$1{,}0\times10^{-14}$	-	-	-	**$4{,}9\times10^{-14}$**	$1{,}3\times10^{-14}$	$1{,}0\times10^{-14}$
14-16	**$1{,}7\times10^{-14}$**	$2{,}0\times10^{-14}$	$2{,}0\times10^{-14}$	**$4{,}2\times10^{-14}$**	$0{,}9\times10^{-14}$	$0{,}8\times10^{-14}$	-	-	-
16-18	**$1{,}5\times10^{-14}$**	$0{,}6\times10^{-14}$	$0{,}5\times10^{-14}$	**$3{,}5\times10^{-14}$**	$1{,}6\times10^{-14}$	$1{,}3\times10^{-14}$	**$7{,}6\times10^{-14}$**	$1{,}7\times10^{-14}$	$1{,}4\times10^{-14}$
18-20	**$1{,}7\times10^{-14}$**	$2{,}6\times10^{-14}$	$1{,}0\times10^{-14}$	**$1{,}7\times10^{-14}$**	$2{,}7\times10^{-14}$	$1{,}5\times10^{-14}$	**$3{,}1\times10^{-14}$**	$2{,}2\times10^{-14}$	$1{,}3\times10^{-14}$
20-22	**$<1{,}1\times10^{-14}$**			**$<5{,}0\times10^{-14}$**			**$1{,}7\times10^{-14}$**	$0{,}9\times10^{-14}$	$0{,}7\times10^{-14}$
22-24	**$0{,}8\times10^{-14}$**	$0{,}7\times10^{-14}$	$0{,}6\times10^{-14}$	**$1{,}7\times10^{-14}$**	$1{,}5\times10^{-14}$	$1{,}2\times10^{-14}$	**$1{,}3\times10^{-14}$**	$0{,}7\times10^{-14}$	$0{,}5\times10^{-14}$
24-26	**$2{,}0\times10^{-14}$**	$3{,}8\times10^{-14}$	$1{,}4\times10^{-14}$	**$2{,}7\times10^{-14}$**	$1{,}4\times10^{-14}$	$1{,}1\times10^{-14}$	**$1{,}4\times10^{-14}$**	$1{,}0\times10^{-14}$	$0{,}8\times10^{-14}$
26-28	**$1{,}0\times10^{-14}$**	$0{,}9\times10^{-14}$	$0{,}5\times10^{-14}$	**$<2{,}0\times10^{-14}$**			**$1{,}3\times10^{-14}$**	$0{,}9\times10^{-14}$	$0{,}7\times10^{-14}$
28-30	**$0{,}7\times10^{-14}$**	$0{,}7\times10^{-14}$	$0{,}6\times10^{-14}$	**$<3{,}3\times10^{-14}$**			**$0{,}8\times10^{-14}$**	$0{,}7\times10^{-14}$	$0{,}4\times10^{-14}$
30-32	-	-	-	-	-	-	**$1{,}2\times10^{-14}$**	$0{,}8\times10^{-14}$	$0{,}7\times10^{-14}$

Tabelle 6.1: *$^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnisse in den Tiefenintervallen von drei ausgewählten Mangankrusten aus dem Nordpazifik.*

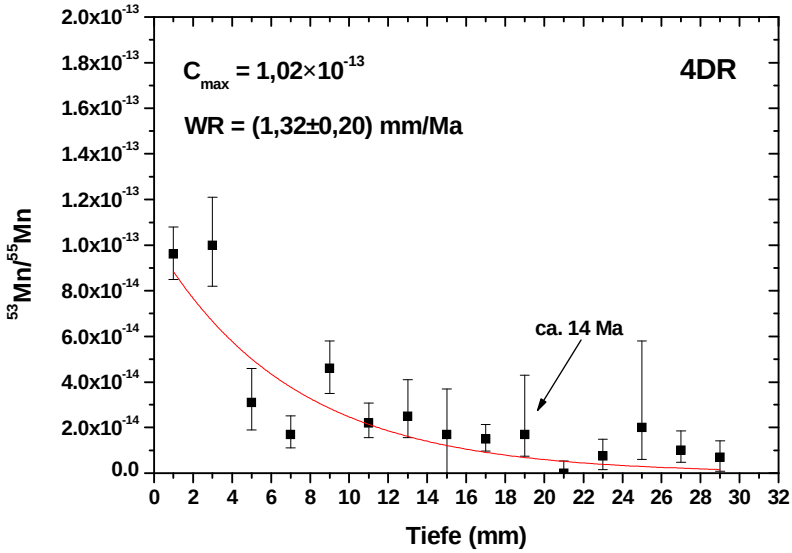


Abbildung 6.1: *Die $^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnisse in der Kruste vom Donizetti Tiefseeberg aufgetragen gegen die Tiefe mit einem exponentiellen Fit durch die Messdaten. Die mittlere Wachstumsrate für diese Mangankruste liegt bei (1,32±0,20) mm Ma^{-1}.*

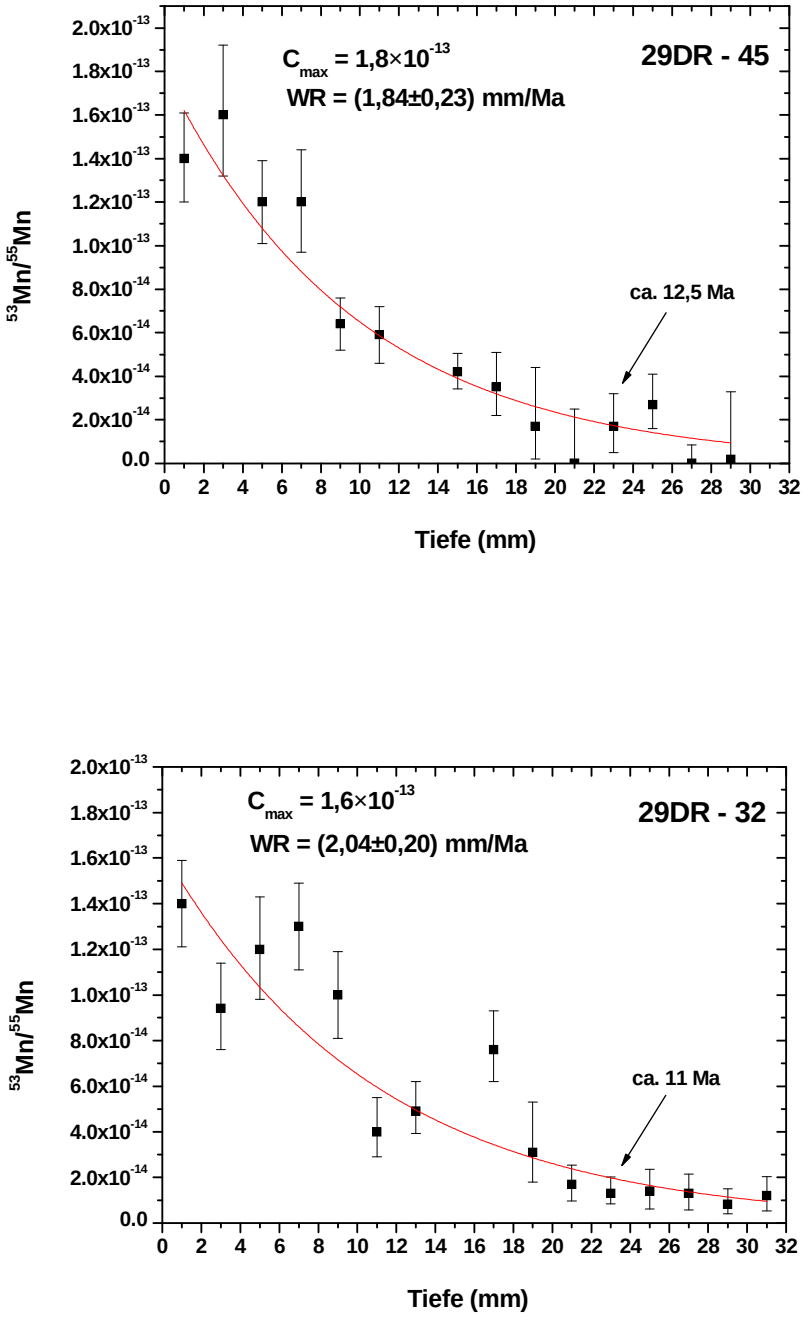


Abbildung 6.2: *^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnisse in Mangankrusten vom Midway Atoll aufgetragen gegen die Tiefe mit einem exponentiellen Fit durch die Messdaten. Die mittlere Wachstumsrate beträgt 1,84±0,23 mm/Ma für die Kruste 29DR-45 und 2,04±0,20 mm/Ma für die Kruste 29DR-35.*

6.2 Mangankruste aus dem Zentralpazifik

Die Messergebnisse für ^{53}Mn in der Mangankruste (237KD) aus dem Zentralpazifik werden in Tabelle 6.2 dargestellt. Das Oberflächenverhältnis von ^{53}Mn/^{55}Mn liegt wie bei den anderen Mangankrusten im gleichen Bereich bei ca. $1{,}5\times10^{-13}$. Ein exponentieller Fit durch die ^{53}Mn-Daten ergibt eine mittlere Wachstumsrate von 2,52±0,20 mm Ma^{-1} (Abb. 6.3). Für diese Mangankruste wurde bereits eine ^{10}Be-Datierung durchgeführt [88] und wir können unsere ^{53}Mn-Werte mit den ^{10}Be-Daten vergleichen. Die Ergebnisse dieser zwei Methoden zeigt Abbildung 6.4. Die Werte der Wachstumsraten stimmen gut überein. Ein exponentieller Fit der ^{53}Mn-Daten für die ersten 12 mm ergibt eine Wachstumsrate im Bereich von 2,15±0,25 mm Ma^{-1} gegenüber 2,32±0,09 mm Ma^{-1} für dieselben Intervalle gemessen mit ^{10}Be; innerhalb des Fehlers ist dies eine gute Übereinstimmung. Die tieferen Intervalle weisen eine schnellere Wachstumsrate von (4,4±1,4) mm Ma^{-1} für ^{53}Mn und (3,43±0,08) mm Ma^{-1} für ^{10}Be auf. Auch hier stimmen die Werte gut überein. Außerdem zeigen unsere Ergebnisse, dass ^{53}Mn in hydrogenetischen Mangankrusten zeitlich immobil ist und dieser Typ von Mangankrusten quasi ein geschlossenes System (kein Austausch von Elementen in schon gebildeten Schichten) im Bereich von einigen Millionen Jahren ist.

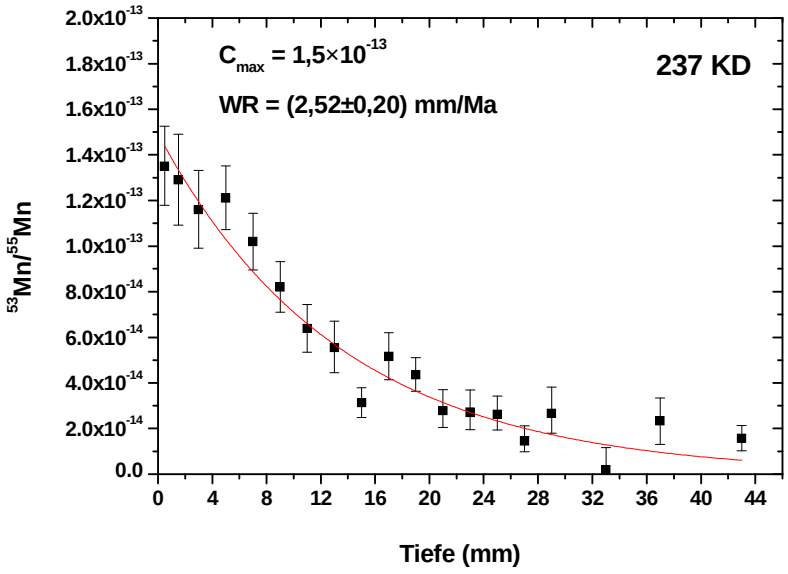
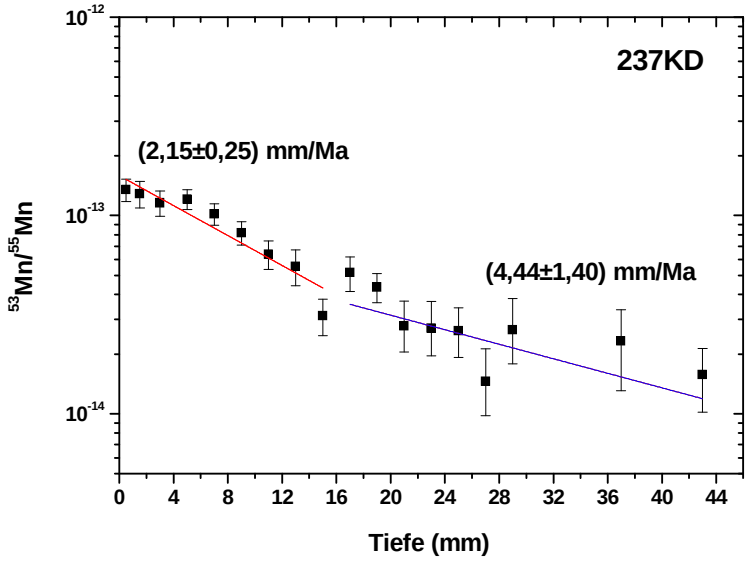


Abbildung 6.3: *Gemessene ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnisse in der Mangankruste 237KD gegen die Tiefe. Die mittlere Wachstumsrate liegt bei 2,52±0,20 mm Ma^{-1}.*



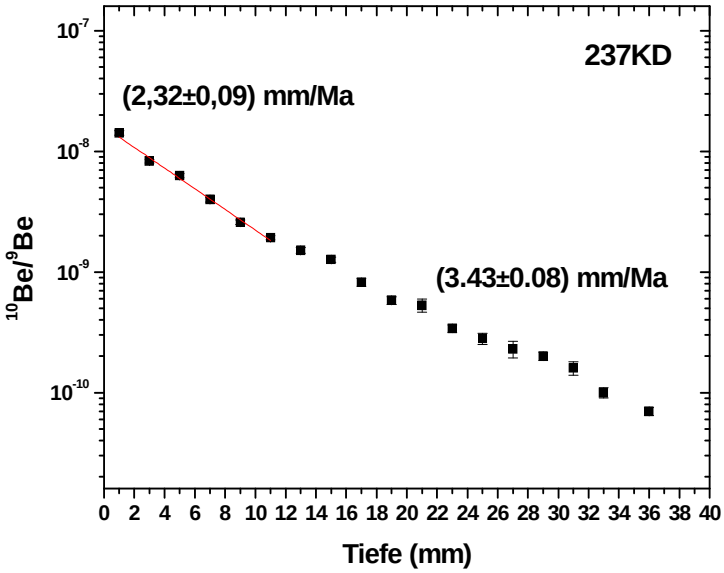


Abbildung 6.4: *Für die ersten 11 mm zeigt die Mangankruste 237KD für die $^{10}Be/^{9}Be$-Verhältnisse eine Wachstumsrate von 2,32±0,09 mm/Ma [88], ab einer Tiefe von etwa 12 mm wuchs sie deutlich langsamer. Ein exponentieller Fit durch die ^{53}Mn-Daten liefert für diesen Zeitbereich eine übereinstimmende Wachstumsrate von 2,15±0,25 mm/Ma und ab Intervall 12 mm 4,4±1,4 mm/Ma. Der statistische Fehler bei der ^{53}Mn-Messung ist höher, kann aber durch weitere Messzyklen verbessert werden.*

Intervall (mm)	$^{53}Mn/^{55}Mn$	Err $^{+}$	Err $^{-}$	Alter (Ma)
0-1	**$1{,}35\times10^{-13}$**	$0{,}18\times10^{-13}$	$0{,}17\times10^{-13}$	**0,2**
1-2	**$1{,}29\times10^{-13}$**	$0{,}20\times10^{-13}$	$0{,}20\times10^{-13}$	**0,6**
2-4	**$1{,}16\times10^{-13}$**	$0{,}17\times10^{-13}$	$0{,}17\times10^{-13}$	**1,2**
4-6	**$1{,}21\times10^{-13}$**	$0{,}14\times10^{-13}$	$0{,}14\times10^{-13}$	**2,0**
6-8	**$1{,}02\times10^{-13}$**	$0{,}12\times10^{-13}$	$0{,}12\times10^{-13}$	**2,8**
8-10	**$0{,}82\times10^{-13}$**	$0{,}11\times10^{-13}$	$0{,}11\times10^{-13}$	**3,6**
10-12	**$0{,}64\times10^{-13}$**	$0{,}11\times10^{-13}$	$0{,}10\times10^{-13}$	**4,4**
12-14	**$0{,}55\times10^{-13}$**	$0{,}12\times10^{-13}$	$0{,}11\times10^{-13}$	**5,2**
14-16	**$3{,}1\times10^{-14}$**	$0{,}7\times10^{-14}$	$0{,}7\times10^{-14}$	**6,0**
16-18	**$5{,}2\times10^{-14}$**	$1{,}0\times10^{-14}$	$1{,}0\times10^{-14}$	**6,8**
18-20	**$4{,}4\times10^{-14}$**	$0{,}7\times10^{-14}$	$0{,}7\times10^{-14}$	**7,5**
20-22	**$2{,}8\times10^{-14}$**	$0{,}9\times10^{-14}$	$0{,}7\times10^{-14}$	**8,3**
22-24	**$2{,}7\times10^{-14}$**	$1{,}0\times10^{-14}$	$0{,}8\times10^{-14}$	**9,1**
24-26	**$2{,}6\times10^{-14}$**	$0{,}8\times10^{-14}$	$0{,}7\times10^{-14}$	**10,0**
26-28	**$1{,}5\times10^{-14}$**	$0{,}7\times10^{-14}$	$0{,}5\times10^{-14}$	**10,7**
28-30	**$2{,}7\times10^{-14}$**	$1{,}2\times10^{-14}$	$0{,}9\times10^{-14}$	**11,5**
32-34	**$1{,}9\times10^{-15}$**	$1{,}0\times10^{-14}$	$0{,}4\times10^{-14}$	**13,1**
36-38	**$2{,}3\times10^{-14}$**	$1{,}0\times10^{-14}$	$1{,}0\times10^{-14}$	**14,7**
40-46	**$1{,}6\times10^{-14}$**	$0{,}6\times10^{-14}$	$0{,}6\times10^{-14}$	**17,1**

Tabelle 6.2: *$^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnisse in den Tiefenintervallen und berechnetes Alter der Mangankrusten (237KD).*

6.3 Mangankruste aus dem Cocos Rücken

Die Mangankruste aus dem Cocos Rücken, zeigt ein ganz anderes Ergebnis. Bei dieser Mangankruste 35aDR-5 liegt das $^{53}Mn/^{55}Mn$-Oberflächenverhältnis deutlich niedriger als bei den vier obigen Mangankrusten, nämlich bei ca. $5{,}3\times10^{-14}$. Der weitere Verlauf der $^{53}Mn/^{55}Mn$-Konzentration mit der Tiefe ist im Wesentlichen konstant (Abb. 6.5). Die Ursache dafür ist noch unklar, kann aber in erster Linie durch eine höhere Wachstumsrate erklärt werden. Die gemessene ^{10}Be-Konzentration in drei Intervallen 2-4, 12-14 und 24-26 mm dieser Mangankruste ergibt eine mittlere Wachstumsrate im Bereich von ca. (8,4±0,4) mm Ma^{-1} (Abb. 6.6). Eine andere mögliche Erklärung ist, dass diese Mangankruste nahe dem südamerikanischen Kontinent entstanden ist, so dass mit einem hohen Eintrag von terrestrischem Material in den Ozean durch die Verwitterungsprozesse auf den Kontinenten zu rechnen ist. Zusätzlich ist das Peru Becken ein tektonisch unruhiges Gebiet mit

Plattenbewegungen und der Bildung von hydrothermalen Quellen auf dem Ozeanboden. Dies spricht für einen hohen Zufluss von stabilem ^{55}Mn in den Ozean und eine starke Verdünnung der Konzentration von ^{53}Mn in dieser Mangankruste.

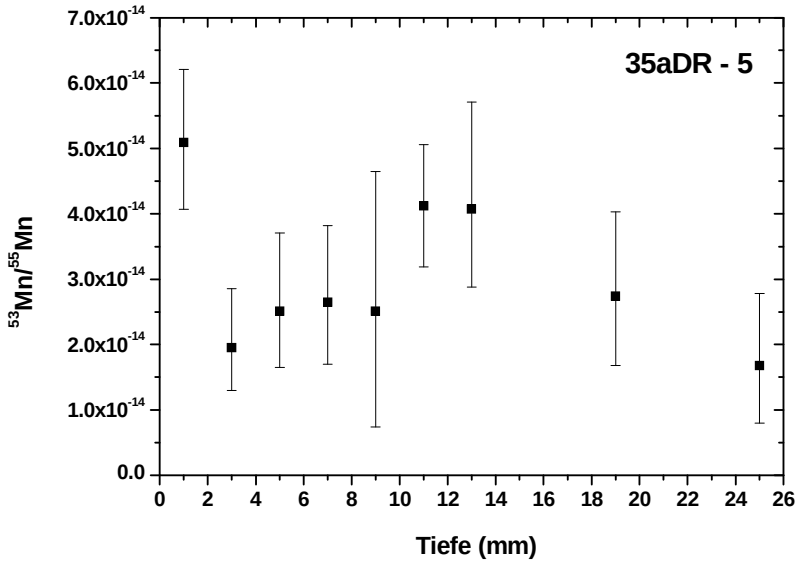


Abbildung 6.5: *^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnisse in der Mangankruste aus dem Cocos Rücken in Abhängigkeit von der Tiefe. Man sieht einen im Wesentlichen konstanten Verlauf der ^{53}Mn/^{55}Mn-Konzentration in dieser Mangankruste.*

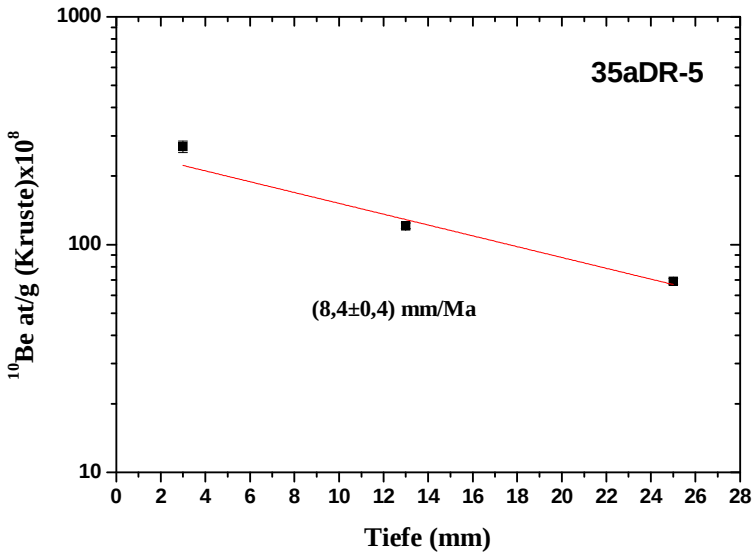


Abbildung 6.6: *^{10}Be-Konzentration in der Mangankruste aus dem Cocos Rücken in Abhängigkeit von der Tiefe. Ein exponentieller Fit durch die ^{10}Be-Daten liefert eine mittlere Wachstumsrate von (8,39±0,43) mm/Ma.*

Kapitel 7

Diskussion der Ergebnisse

Die in Kapitel 6 dargestellten Ergebnisse der erstmalig systematischen ^{53}Mn-Messungen mit der BMS-Methode in den hydrogenetischen Mangankrusten ermöglichen es, folgende wichtigen Themen zu diskutieren:

- die Herkunft des ^{53}Mn im Weltozean bzw. in den terrestrischen Ablagerungen;
- die Zufuhr von extraterrestrischem Material auf die Erde;
- die Intensität der kosmischen Strahlung in der Vergangenheit;
- die Verteilung des ^{53}Mn im Weltozean.

Außerdem wurde mit Hilfe der ^{53}Mn-Messungen von den Standardproben (Grant GLS) gegen den von uns hergestellten Standard ein neuer Wert für die Halbwertszeit von ^{53}Mn bestimmt.

7.1 Bestätigung der extraterrestrischen Herkunft des ^{53}Mn in ozeanischen Ablagerungen

Ein eindeutiger Hinweis auf die extraterrestrische Herkunft des ^{53}Mn in den Mangankrusten zeigt die Mangankruste 35aDR-5 aus den Peru Becken. Niedrige ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnisse (siehe Kapitel 6.3) in dieser Kruste weisen darauf hin, dass in-situ produziertes terrestrisches ^{53}Mn keinen großen Beitrag liefern kann.

Dies lässt sich überprüfen, wenn man die Zufuhr von in-situ ^{53}Mn im Weltozean ermittelt. In-situ ^{53}Mn wird fast ausschließlich durch Spallationreaktonen an Eisen in der Lithosphäre produziert (Kapitel 2.4). Der mittlere Eintrag von Eisen durch die Flüsse zu Weltozean beträgt ca. $7{,}94\times10^{14}$ g/a [79]. Der gesamte Materialeintrag in den Weltozean wird damit zu ca. $1{,}7\times10^{16}$ g/a (natürliche Häufigkeit von Eisen in der Erdkruste 4,7 %) ermittelt. Dieses stimmt sehr gut mit den von Baturin [3] angegebenen Werten überein (siehe Kapitel 1.1). Die mittlere

Erosionsrate auf der Erde lässt sich zu ca. $1{,}14\times10^{-3}$ m/a abschätzen [80]. Es wird angenommen, dass ^{53}Mn dominant in zwei ersten Metern der Erdkruste durch kosmische Strahlung produziert wird. Die experimentell bestimmte Produktionsrate (Sättigungsaktivität) von in-situ ^{53}Mn auf Meereshöhe ist (103±11) at $(g\ Fe)^{-1}a^{-1}$ [65, 86]. Damit bekommt man die Zufuhr von in-situ ^{53}Mn in den Weltozean von etwa $1{,}43\times10^{20}$ ^{53}Mn-Atomen pro Jahr. Kennt man die Anzahl von ^{55}Mn-Atomen in erodiertem Material (natürliche Häufigkeit von Mangan in der Erdkruste 0,09 %), dann lässt sich das ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnis für in-situ Mangan ermitteln:

$$^{53}Mn/^{55}Mn = 8{,}6\times10^{-16}$$

Dieses Verhältnis ist deutlich kleiner als der gemessene Wert an den Oberflächen der Mangankrusten. Das ist ein eindeutiger Hinweis auf die extraterrestrische Herkunft des ^{53}Mn in Mangankrusten. Um dies zu unterstützen, wurde zusätzlich ^{53}Mn in vier Sedimentproben gemessen. Diese haben höhere Wachstumsraten von ca. 0,3 cm/ka und andere Quellen der Elementmobilisierung als die Mangankrusten (hautsächlich durch Eintrag des Verwitterungsmaterials von den Kontinenten). Die Beschreibung der Sedimentproben und deren Messergebnisse sind in Anhang B dargestellt. Drei Sedimentproben zeigen das gleiche niedrige ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnis von etwa 3×10^{-14} wie die Mangankruste aus dem Peru Becken. Bei der vierten Sedimentprobe liegt es höher bei etwa $1{,}6\times10^{-13}$ und ist mit den Werten von vier anderen Mangankrusten vergleichbar. Die Interpretation dafür siehe in Anhang B.

7.2 Eintrag von extraterrestrischem Material auf die Erde

Über den Eintrag von extraterrestrischem Material auf die Erde wird bis jetzt stark diskutiert (siehe Kapitel 1.3). Die gemessene ^{53}Mn-Konzentration erlaubt es über die Konstanz des Zuflusses extraterrestrischen Materials während verschiedener Zeitepochen zu diskutieren.

Die Konstanz der Menge des extraterrestrischen Materialeintrags in der Vergangenheit kann durch einen Vergleich von zwei unabhängigen Messungen, ^{53}Mn-Messergebnisse (unsere Messung) und ^{10}Be-Daten nach Segl [88] am Beispiel einer von uns ausgewählten Mangankruste (237KD) ermittelt werden. ^{10}Be wird durch kosmische Strahlung in der Erdatmosphäre (Spallation an Stickstoff und Sauerstoff) produziert. Wenn man annimmt, dass die Erdatmosphäre während der letzten Millionen Jahre als „Targetdicke“ konstant war, dann

gehen nur Schwankungen der kosmischen Strahlung in die Produktion ein. Diese Schwankungen sind direkt proportional zur Produktion von ^{10}Be wie auch von ^{53}Mn. Wenn man nun die ^{53}Mn-Konzentration durch die zeitgleiche ^{10}Be-Konzentration (Halbwertszeit korrigiert) teilt, bekommt man die Information vom Eintrag des extraterrestrischen Materials unabhängig von der Intensität kosmischer Strahlung (Abb. 7.1).

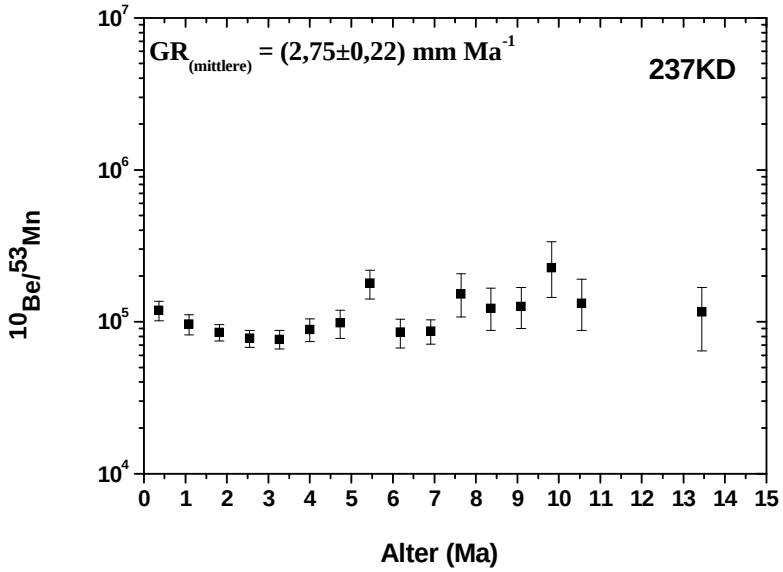


Abbildung 7.1: *Zerfallskorrigierte ^{10}Be/^{53}Mn-Verhältnisse gegen das Mangankrustenalter in der Mangankruste aus dem Zentralpazifik.*

Man sieht einen konstanten Verlauf des ^{53}Mn/^{10}Be-Verhältnis. Daraus ergibt sich, dass der Zufluss des kosmischen Staubs in der Vergangenheit über einen Zeitraum von ca. 13 Ma im Wesentlichen konstant war. Kleinere Abweichungen können durch eine größere Freisetzung von Material bei dem Zusammenstoß von Asteroiden und damit erhöhte Produktion in bestimmten Zeitperioden erklärt werden.

7.3 Intensität der kosmischen Strahlung in der Vergangenheit aus den ^{53}Mn-Daten

Im vorherigen Kapitel 7.2 wurde gezeigt, dass der Materialeintrag extraterrestrischen Materials auf die Erde während der letzten ca. 13 Millionen Jahre im Wesentlichen konstant war. Wenn man damit annehmen kann, dass auch die Menge an interplanetarem Staub während diesen Zeiten konstant war, dann würden Änderungen in der ^{53}Mn-Konzentration auf

Schwankungen der Intensität der kosmischen Strahlung hinweisen. In Abb. 7.2 sind die $^{53}Mn/^{55}Mn$-Konzentrationen, zerfallskorrigiert mit der ^{53}Mn-Halbwertszeit, für zwei Krusten aufgetragen. Im Rahmen der Fehler gibt es keinen Hinweis auf eine wesentliche Abweichung in der Intensität der kosmischen Strahlung. Auf Grund der sehr niedrigen Messstatistik bei den Proben älter als 10 Ma ist diese Aussage für den Zeitraum über 10 Ma nicht sehr belastbar.

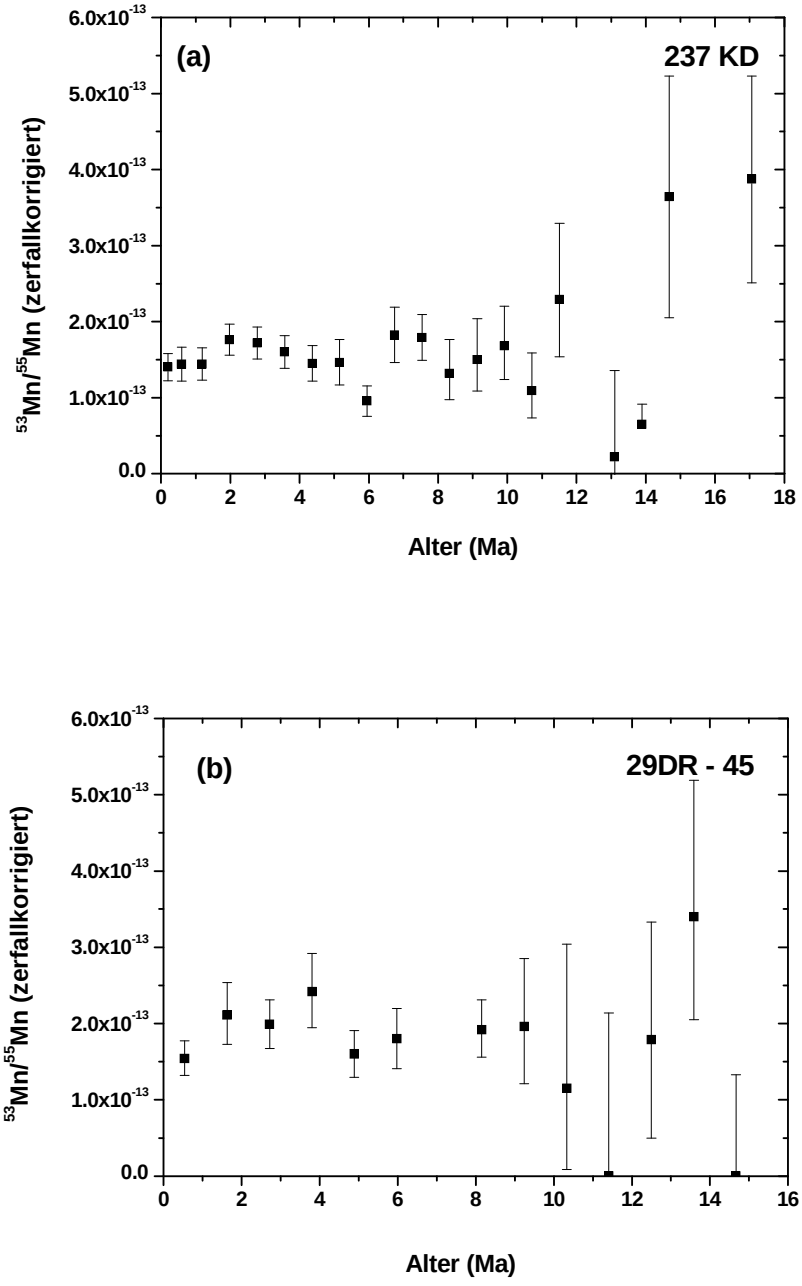


Abbildung 7.1: *Zerfallkorrigierte $^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnisse gegen das Alter von zwei ausgewählten Mangankrusten 237KD (a) und 29DR-45 (b).*

7.4 Verteilung extraterrestrischen ^{53}Mn im Pazifik

Außerdem lässt sich eine Aussage über die Ortsverteilung von ^{53}Mn in Pazifischem Ozean machen. Drei Mangankrusten aus dem nordwestlichen Teil des Pazifiks zeigen ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnisse im Oberflächenintervall im Bereich von $1{,}0\times10^{-13}$-$1{,}8\times10^{-13}$. Ein vergleichbares Verhältnis weist die Mangankruste aus Zentralpazifik (237DR) auf (siehe Kapitel 6). Das bedeutet, dass das mittlere Verhältnis von extraterrestrischem ^{53}Mn zu stabilem ^{55}Mn in küstenentfernten Gebieten ca. $1{,}4\times10^{-13}$ beträgt. In küstennahen Gebieten liegt das ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnis bei ca. 3×10^{-14} gemessen in Sedimentproben aus dem Peru Becken (Anhang B.2) und in einer Mangankruste (35aDR-5) vom südöstlichen Teil des Pazifiks. Diese Verdünnung der ^{53}Mn-Konzentration lässt sich durch den größeren Eintrag von terrestrischem Material bzw. ^{55}Mn aus den Verwitterungsprozessen auf den Kontinenten erklären.

7.5 Halbwertszeit von ^{53}Mn

Der in Kapitel 5.5 vorgestellte ^{3}He-Standard erlaubt durch den Vergleich mit einem Meteoriten-Standard eine neue Bestimmung der ^{53}Mn-Habwertszeit. Die ^{53}Mn-Konzentration des Meteoriten-Standards „Grant GLS“ (siehe Seite 64) ist bekannt und wurde über seine Aktivität und eine gegebene Halbwertszeit von $(3{,}7\pm0{,}4)\times10^{6}$ Jahren [36] bestimmt. Der Konzentrationsvergleich (^{53}Mn/^{55}Mn) von ^{3}He-Standard mit Grant GLS führt damit direkt zu einer Halbwertszeit Bestimmung. Der Zusammenhang ergibt sich zu:

$$T_{1/2(neu)} = \left(\frac{N_{^{53}Mn}}{N_{^{55}Mn}}\right)_{neu} / \left(\frac{N_{^{53}Mn}}{N_{^{55}Mn}}\right)_{GLS} \times T_{1/2(GLS)}$$

$T_{1/2(neu)}$ = neue Halbwertszeit

$\left(\frac{N_{^{53}Mn}}{N_{^{55}Mn}}\right)_{neu}$ = ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnis durch Vergleich mit dem ^{3}He-Standard

$\left(\frac{N_{^{53}Mn}}{N_{^{55}Mn}}\right)_{GLS}$ = ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnis im Grant GLS auf Grund der alten Halbwertszeit ($2{,}60\times10^{-10}$)

$T_{1/2(GLS)}$ = alte Halbwertszeit $(3{,}7\pm0{,}4)\times10^{6}$ a [36]

Mit dem neuen, gemessenen $^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnis von $(2,88\pm0,18)\times10^{-10}$ [65] ergibt sich unser Wert für die Halbwertszeit zu $(4,10\pm0,25)\times10^{6}$ a. Zu den Daten der einzelnen Messungen der Standardproben siehe die Diplomarbeit von Astrid Meier [65]. Unser neuer Wert ist präziser, stimmt aber mit den Wert von Honda [36] überein. Nimmt man nun den fehlergewichteten Mittelwert aus altem und neuem Wert erhält man:

$$T_{1/2}(^{53}Mn) = (3,97\pm0,21)\times10^{6}\ a$$

Sämtliche Betrachtungen in dieser Arbeit sind aber noch mit der alten Halbwertszeit durchgeführt um einen direkten Vergleich mit bestehenden Publikationen durchführen zu können.

Anhang A

Methoden geochemischer und mineralogischer Untersuchungen an den ausgewählten Mangankrusten

A.1 AAS-Messungen

Die Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS) nutzt die Eigenschaft der Elemente, im atomaren Zustand Licht zu absorbieren. Die zu messenden Elemente müssen hierzu im atomaren Zustand in der Gasphase vorliegen. Als Lichtquelle, die die zu absorbierende Strahlung liefert, werden Hohlkathodenlampen (HKL) verwendet (in unseren Fall Eisen-HKL und Mangan-HKL). Die Strahlung der HKL wird optisch gebündelt und durch einen Probenraum gelenkt, in dem das zu analysierende Element in atomarer Form in der Gasphase vorliegt und Licht der HKL absorbiert. Nach spektraler Zerlegung mit einem Monochromator wird das Licht der für die Messung ausgewählten Spektrallinie auf einen Detektor geleitet und die empfangene Strahlungsenergie nach elektrischer Verstärkung zur Anzeige gebracht.

Um die Atome des zu untersuchenden Elements in der Gasphase in den atomaren Zustand zu bringen, verwendet man die Flamme eines ca. 10 cm langen Laminar-Brenners. In der Flamme verdampft der Wasseranteil der Probe und die Verbindungen werden in ihre atomaren Bestandteile zerlegt. Meist wird eine Azetylen-Luft-Flamme mit einer Temperatur von etwa 2300 °C verwendet.

Für die Untersuchungen wurden 0,5 ml Proben von der gleichen Aufschlusslösung wie bei dem ICP-MS (siehe A.2.1) mit einem Verdünnungsfaktor 50 verwendet. Die Herstellung der Verdünnung erfolgt mit genau einstellbaren Pipetten, mit denen das erforderliche Volumen

aus der jeweiligen Originallösung entnommen und in kleine Kunststoffgefäße pipettiert wird. Das Differenzvolumen zu 100 ml wird mit verdünnter HNO_3 (2 ml konz. HNO_3 in 100 ml bidistilliertem Wasser) eingefüllt. Außerdem wurden Standardlösungen mit bestimmten Mn- und Fe-Konzentrationen (0,1 ml/l, 0,2 ml/l, 0,5 ml/l, 1,0 ml/l, 2,0 ml/l, 5,0 ml/l, 10 ml/l) verwendet.

A.2 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry)

Für die Spurenelementanalyse wurde das ICP-MS Typ ELAN 5000 Perkin Elmer benutzt. Diese Methode zeichnet sich gegenüber anderen spurenanalytischen Verfahren durch ihre hohe Nachweisempfindlichkeit aus.

Das Prinzip des ICP-MS beruht auf der Trennung nach ihrer Masse/Ladung von Ionen. Die Präparatlösung wird von einem Zerstäubersystem angesaugt und mit Hilfe eines Trägergases (Argon) dem Plasma als Aerosol zugeführt. Sie wird dort verdampft und weitgehend ionisiert. Die Masse/Ladungstrennung erfolgt in einem Quadrupolfeld, das durch vier stabförmige Elektroden erzeugt wird. Nur Ionen mit gleicher Masse/Ladungszahl erreichen bei Einhaltung bestimmter Kenngrößen des Quadrupolfeldes den Detektor. Alle anderen Ionen werden defokussiert. Im Detektor werden die Ionenströme in elektrische Signale umgewandelt, die registriert und dann ausgewertet werden.

A.2.1 Chemie zur Spurenelementanalyse

Die eigentliche Spurenelementanalytik beginnt mit dem Totalaufschluss der Krusten in einer Waldner-Apparatur (Abrauchapparatur mit Nagel Teflon-PFA-Tiegel). Für den Nassaufschluss werden folgende Chemikalien benutzt:

HNO_3 (65 % p.a. plus der Riedel-de Häen AG)
HF (50 % p.a. plus der Riedel-de Häen AG)
$NaClO_4$ (70 % p.a.)
bidestilliertes Wasser.

Vor der ersten Benutzung und jedem weiteren Aufschluss wurden die Nagel Teflon-PFA-Tiegel zur Säuberung mit 1 ml HNO_3 p.a.+2 ml bidestilliertem Wasser gefüllt und mit geschlossenem Deckel ca. 2 Stunden bei 160 °C auf der Heizplatte ausgekocht. Dann wurden die Behälters abgekühlt und für ca. 15 min. im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurden die PFA-Tiegel gründlich mit bidestilliertem Wasser gespült.

Nach dem Auswaschen wurden in jeden Tiegel 5 mg der gesamten Menge der Krustenprobe gegeben. Anschließend wurde 2 ml HNO_3 und 2 ml HF zugegeben. Die Tiegel wurden fest verschlossen und über 12 Stunden bei 160 °C gekocht.

Danach wurde 1 ml Perchlorsäure ($NaClO_4$) in jeden Tiegel gegeben, mit offenem Deckel bei 180-190 °C eingedampft und dann in der Apparatur abgekühlt. Nach der Abkühlung wurden 1 ml HNO_3+1 ml H_2O in jeden Tiegel gegeben und der verschlossene Tiegel bei 160 °C kurz auskocht. Anschließend wurde mit offenem Deckel bei 180 °C abgeraucht. In jeder Aufschlussserie wurde zur Prüfung des Blindwertes ein Tiegel mit Säure (2 ml HNO_3 und 2 ml HF) jedoch ohne Probe aufgenommen.

Nach dem zweiten Abrauchen wurde in jeden Tiegel 0,5 ml HNO_3+2 ml H_2O gegeben und in der Aufschlussapparatur mit geschlossenem Deckel ca. eine Stunde auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlung der Tiegel wurde die Lösung in 30 ml-PE-Flaschen umgefüllt und mit bidistilliertem Wasser auf 5 ml Endvolumen aufgefüllt.

A.3 Röntgendiffraktometrieanalyse (XRD)

Das Grundprinzip der XRD-Methode beruht auf der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter. Die reflektierten Strahlen werden durch ein System von Filtern und Blenden geleitet, um möglichst viel ungewollte Hintergrundstrahlung zu entfernen. Im Verlauf der Messung wird der Winkel Θ, in dem die Röntgenstrahlen auf die Probe treffen, kontinuierlich geändert. Abhängig von der Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung (in unseren Fall Cu) und dem Abtastwinkel wird ein bestimmter Bereich von Gitterabständen abgetastet. Die von der Probe reflektierte Strahlung wird am Zähler quantifiziert. In einem Diffraktogramm wird die Intensität der reflektierten Strahlung gegen den Abtastwinkel aufgetragen. Die Peaks repräsentieren die Reflexionswinkel der einzelnen Minerale [12]. Über den Winkel Θ kann der Netzebenenabstand (d) mit der Braggschen Gleichung (B.2):

$$n\lambda = 2d \sin\Theta \qquad \textbf{(B.2)}$$

berechnet und damit das Mineral identifiziert werden. Die Flächenintegration der Peaks erlaubt zudem eine quantitative Analyse der mineralischen Bestandteile der Probe.

Für die Untersuchungen wurden die Pulverproben von einigen Krustenintervallen verwendet. Ca. 5 mg Pulver wurden auf einen Metallprobenhalter mittels Propanol geklebt. Die Messungen erfolgten im Winkelbereich 2°-70° mit Schrittweiten von 0,02° und dauerten jeweils ca. eine Stunde. Bei der Auswertung wurde die JCPDS-Datei[32] benutzt, in der die kristallinen Substanzen entsprechend ihren röntgenografischen Daten gespeichert sind.

[32] JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

Anhang B

^{53}Mn in Sedimentbohrkernen aus dem südöstlichen Teil des Pazifischen Ozeans

B.1 Position der Sedimentbohrkerne

Vier Sedimentproben erhielt ich von der Arbeitsgruppe von Dr. Michael Wiedicke von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover. Sie sind während der Expeditionen „Sonne 79“ und „Sonne 106“ im nördlichen Teil des Peru Beckens, ca. 600-900 km südlich von der Galapagos Inseln gewonnen worden (Abb. B.1). Es sind Karbonatsedimente, die nahe der Karbonatkompensationstiefe (CCD) abgelagert wurden und sie stammen aus einer Wassertiefe zwischen ca. 3900 und 4200 m.

Peru Becken

Ein Sedimentkern 26KL stammt von der Bohrstation 26 (6°52’S, 90°37’W) aus einer Wassertiefe von 4132 m (Abb. B.2). Bei der Beprobung sind insgesamt ca. 14,14 m Sediment genommen worden. Das Sedimentalter wurde mittels Magnetostratigraphie bestimmt. Es beträgt 4,78 Ma, die Wachstumsrate lässt sich daraus zu 0,30 cm/ka berechnen [95].

Drei weitere Sedimentkerne kommen von den Bohrstationen 178, 179, 252:

- 178KG (5°30,10’S, 90°31,01’W), Wassertiefe von 3967 m;
- 179KG (6°31,51’S, 90°24,81’W), Wassertiefe 4146 m;
- 252KG (6°34,29’S, 86°11,43’W), Wassertiefe 4105 m [93].

Abbildung B.1: *Die Positionen der ausgewählten Sedimentbohrkerne (Peru Becken) aus dem südöstlichen Teil des Pazifischen Ozean (Quelle: http//www.encarta.msn.com).*

Das Beprobungsgebiet befindet sich im nordwestlichen Teil des Peru Beckens ca. 1100 km entfernt von der Südamerikanischen Küste und ca. 650 km südlich von den Galapagos Inseln. Die Sedimente liegen auf dem nördlichen Teil der sogenannten Nazca Plate. Nach heutigen Vorstellungen ist die ozeanische Kruste in diesem Gebiet durch den Galapagos Rücken entstanden. Der Anfang dieses Prozesses (Wachstum der ozeanischen Kruste) begann vor ca. 18-20 Ma und endete zwischen 9 Ma im südlichen und 6 Ma im nördlichen Teil [99].

B.2 Ergebnisse der $^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnisse der Sedimentproben

Von den vier Tiefseesedimenten wurde die $^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnisse in der Oberfläche bestimmt, die Ergebnisse sind in Tabelle B.1 zusammengefasst. Nur ein Sediment 26KL zeigt

ein mit den Mangankrusten vergleichbares $^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnis von ca. $1{,}62\times10^{-13}$. Bei den anderen drei Proben liegt es deutlich niedriger.

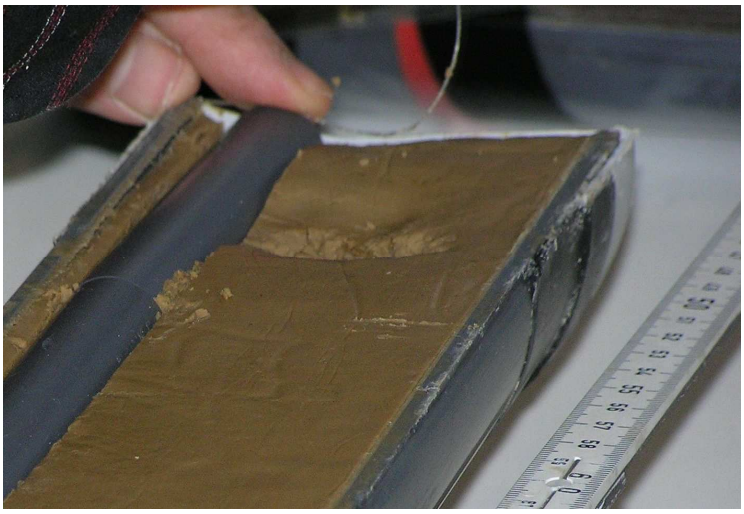


Abbildung B.2: *Eine Beprobung vom Sedimentbohrkern (26KL) aus dem Peru Becken mit Intervallen von ca. 10 cm in Hannover*.

Probe	$^{53}Mn/^{55}Mn$	Err $^{+}$	Err $^{-}$
26KL	$\mathbf{1{,}59\times10^{-13}}$	$0{,}72\times10^{-13}$	$0{,}46\times10^{-13}$
178KG	$\mathbf{2{,}7\times10^{-14}}$	$0{,}9\times10^{-14}$	$0{,}8\times10^{-14}$
179KG	$\mathbf{5{,}2\times10^{-14}}$	$2{,}4\times10^{-14}$	$1{,}9\times10^{-14}$
252KG	$\mathbf{2{,}7\times10^{-14}}$	$3{,}5\times10^{-14}$	$2{,}0\times10^{-14}$

Tabelle B.1: *Gemessene $^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnisse in den oberen Schichten (0-2,5 cm) von Tiefseensedimente aus den Peru Becken.*

Die Bildung von Tiefseesedimenten unterscheidet sich von der Bildung hydrogenetischer Mangankrusten. Tiefseesedimente bekommen ihr Material hauptsächlich durch Verwitterungsprozesse auf den Kontinenten und einen kleineren Teil aus dem Meereswasser und bilden hauptsächlich ein nicht geschlossenes System. Das bedeutet, es kann immer ein Elementaustausch zwischen Meereswasser und Sediment stattfinden. Die Wachstumsraten des Sediments sind deutlich höher. Bei unseren Proben aus dem Peru Becken wurden sie bei einigen Millimeter pro tausend Jahren abgeschätzt [95]. Ein Verdünnungsfaktor von ^{53}Mn durch stabiles ^{55}Mn und eine hohe Sedimentationsrate, wie in einer Mangankruste (35aDR-5),

spielt vermutlich bei den Tiefseesedimenten keine Rolle, da z.B. in der Probe 26KL die gleiche ^{53}Mn-Konzentration wie in vier anderen Mangankrusten nachgewiesen wurde. Ein wichtiger Punkt ist die Änderung der Oxydations- und Reduktionsbedingungen im Meereswasser, die die Mobilisation von Mangan in Sedimenten stark beeinflussen kann. Die Manganverbindungen werden bei der Entstehung der Reduktionsbedingungen (wenig Sauerstoff) in den tieferen Schichten des Sediments (durch die Komprimierung des Materials) sowie auch in den Oberflächenschichten bei der hohen Bioproduktivität in der Wassersäule gelöst. Dann wandert Mangan in der Form von Mn^{2+}-Ionen zu den oberen Sedimentschichten oder ins Meereswasser und bei günstigen Bedingungen (hoher Sauerstoffgehalt) lagert es sich wieder als Manganhydroxid ab.

In drei ausgewählten Sedimentproben 178KG, 179KG und 252KG erreicht die Konzentration von stabilem Mangan in der Tiefe von ca. 5 cm ein Maximum. Dagegen beträgt die Mn-Konzentration in einer Oberflächenschicht von 0-2,5 cm nur ca. 1,37 % bis 1,69 % [93]. Das bedeutet hauptsächlich, dass wir kein primäres Mangansignal in diesen Intervallen sehen können. Deshalb messen wir eine deutlich niedrigere Konzentration von ^{53}Mn wegen der Wanderung des Mangans aus der Sedimentoberfläche zum Meereswasser bei Reduktionsbedingungen. Die Probe 26KL zeigt die maximale ^{55}Mn-Konzentration im oberen Bereich (0-2 cm). Hier haben wir eine unveränderte ^{55}Mn-Konzentration und das gemessene ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnis liegt bei $1{,}6\times10^{-13}$ also im gleichen Bereich wie bei Mangankrusten. Dieses Ergebnis zeigt, dass Mangan und damit ^{53}Mn in Sedimenten sehr mobil im Vergleich zu hydrogenetischen Mangankrusten ist und seine Konzentration stark von den chemischen Bedingungen der Umgebung abhängt.

Anhang C

Ergebnisse der Spurenelementanalyse in ausgewählten Mangankrusten

237KD aus Zentralpazifik (9°18´ N, 146°03´), Tiefe 4830 m

Element (ppm)	Intervall (mm)										
	0-1	1-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20
Fe %	14,93	13,35	17,64	17,17	15,27	14,55	15,49	15,37	14,43	13,93	13,16
Mn %	17,55	18,12	21,71	21,59	22,67	21,94	24,30	25,92	24,39	23,59	23,91
Ti			9972	10042	9396	10347	11846	11671	10274	9526	9681
V	739	795	796	778	757	698	753	792	750	740	713
Cr	23	91	19	19	19	17	17	19	14	13	26
Co	3294	3117	3671	3643	3857	4090	4409	4512	4058	3964	3996
Ni	3429	3448	3826	3877	4764	4834	5684	5936	5808	5467	5962
Cu	1406	1355	1563	1603	1725	1874	2291	2490	2432	2380	2484
Zn	895	417	533	536	545	525	580	597	549	596	557
Ga			23,1	24,3	25,1	27,0	28,8	27,4	26,1	25,1	25,3
As			227	218	208	199	209	217	197	192	185
Rb	6,6	18	5,5	5,2	4,2	4,8	5,0	5,7	4,6	4,3	4,6
Sr	1078	1234	1349	1320	1283	1234	1340	1436	1317	1285	1252
Y	158	178	194	198	191	179	198	207	192	186	176
Zr	446	539	573	595	604	651	708	725	656	653	621
Mo	318	396	636	653	729	681	694	787	790	799	795
Ba	937	1108	1265	1354	1360	1506	1585	1668	1540	1499	1512
Hf	6,5	8,3	8,2	8,5	8,6	11,5	12,1	10,3	8,7	8,7	8,9
Tl	88	105	148	166	206	205	234	249	225	209	209
Pb	813	859	904	966	1088	1177	1087	978	901	877	840
Th	53	53	56,7	47,9	38,6	31,9	33,3	30,6	31,1	25,1	22,9
U	10	12	13,5	13,8	13,1	12,3	13,9	14,9	13,1	12,7	12,5
La			299	311	316	316	348	366	341	331	310
Ce			1095	1119	1178	1299	1495	1462	1356	1304	1331
Pr			82	86	85	83	93	98	91	89	82
Nd			335	348	345	338	374	393	367	355	330
Sm			79,4	82,8	81	77,6	86,1	90,2	85,1	81,9	75,8
Eu			18,9	19,7	19	18,4	20,4	21,6	20,3	19,2	18,0
Gd			77,8	81,2	79	76,0	84,4	88,6	82,5	80,1	74,5
Tb			11,9	12,5	12	11,6	13,0	13,7	12,9	12,4	11,5
Dy			67,6	70,2	69	64,9	72,9	77,4	72,2	69,6	65,5
Ho			12,4	12,7	13	11,8	13,3	14,1	13,1	12,8	11,9
Er			34,0	35,4	35	32,5	36,8	38,5	36,2	35,0	33,0
Tm			4,66	4,85	5	4,46	5,05	5,33	4,99	4,82	4,52
Yb			30,0	30,9	30	28,2	32,1	34,1	32,0	30,6	28,9
Lu			4,31	4,40	4	4,06	4,50	4,80	4,44	4,35	4,07

4DR vom West Donizetti Ridge (Musicians Seamount Province), Tiefe 5120m

Element (ppm)	Intervall (mm)																			
	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28	28-30	30-32	32-34	34-36	36-38	38-40
Fe %	18,06	19,04	18,94	17,58	18,06	17,89	15,72	17,97	19,83	18,76	18,71	19,06	18,73	17,79	17,98	18,05	18,27	17,42	14,50	8,93
Mn %	18,46	17,00	19,10	20,55	21,16	21,30	21,35	22,03	19,94	18,09	17,63	16,77	16,12	15,92	15,92	16,20	16,87	17,59	15,78	9,92
Ti	8947	9629	9580	10468	12703	12457	12136	12606	11857	10763	10930	10518	10987	11543	11932	11047	11065	10274	8971	5256
V	734	684	737	730	771	807	775	770	745	716	695	683	673	656	659	663	689	641	541	314
Cr	15	17	15	16	13	15	17	14	15	16	18	18	20	22	21	26	26	22	22	31
Co	5689	5368	5742	6050	6262	5771	5241	5000	4989	4932	4723	4448	4239	4260	4143	4001	4230	4341	4017	2281
Ni	2172	1904	2148	2438	2703	2749	2978	3104	2545	2225	2095	2052	2037	2116	2167	2175	2433	2736	2852	2558
Cu	723	700	798	896	1054	1223	1359	1490	1522	1520	1531	1577	1602	1649	1695	1727	1870	1908	1800	1401
Zn	489	485	511	497	553	592	594	614	611	620	591	585	583	580	576	573	600	578	504	351
Ga	30,0	35,9	34,8	34,3	36,2	39,9	38,0	39,2	39,4	37,5	35,7	35,3	35,3	33,4	32,5	31,1	32,9	30,1	26,1	19,5
As	221	214	224	219	219	223	214	211	203	192	182	177	172	166	164	163	168	161	135	85
Rb	5,1	9,1	7,2	6,3	6,4	6,8	6,5	5,9	7,8	9,3	10,5	11,1	14,1	16,1	17,4	17,5	15,7	17,1	22,9	46,6
Sr	1373	1316	1411	1436	1542	1557	1547	1586	1527	1411	1361	1287	1258	1253	1248	1198	1252	1234	1091	630
Y	201	195	210	204	214	210	194	184	165	150	143	144	181	236	234	227	198	185	220	230
Zr	544	636	637	599	652	684	712	771	812	803	842	855	855	510	376	301	858	912	555	402
Mo	579	481	582	599	612	621	596	593	541	499	460	425	393	379	367	359	407	424	390	250
Ba	1393	1536	1605	1612	1798	1913	1943	2042	2019	1921	1908	1857	1836	1814	1821	1743	1841	1704	1434	832
Hf	8,2	11,8	10,0	9,7	11,3	11,8	12,2	13,9	15,0	14,6	15,5	16,4	17,6	12,1	8,5	7,4	17,6	17,3	11,0	8,5
Tl	104	80	87	100	116	120	122	125	111	95	86	81	78	76	76	76	86	92	88	52
Pb	2003	1900	1895	1644	1643	1672	1636	1622	1540	1374	1169	1023	938	874	855	817	835	809	655	307
Th	83,0	106,6	108,5	71,8	63,0	60,0	44,7	51,1	53,6	55,1	51,5	46,7	44,0	42,9	40,0	37,6	36,7	34,1	30,1	19,1
U	13,7	13,0	14,0	14,4	15,6	15,9	15,1	14,9	13,5	11,9	11,7	10,9	10,8	10,6	10,6	9,9	10,2	10,1	8,5	4,6
La	403	417	448	432	449	450	423	403	370	332	308	296	305	325	315	299	279	253	240	183
Ce	1815	2236	2106	2003	2237	2447	2416	2533	2489	2274	2227	2173	2096	2016	1904	1804	1904	1760	1446	700
Pr	106	108	117	114	120	121	114	108	99	88	81	77	82	90	88	82	73	66	65	54
Nd	431	434	474	460	480	479	451	423	384	343	316	300	323	360	354	332	293	260	264	228
Sm	99,8	99,1	108,1	105,7	110,7	110,6	103,9	97,8	89,0	78,5	72,8	68,4	75,3	84,8	83,4	78,2	67,8	60,4	62,1	54,8
Eu	23,3	23,3	25,1	24,4	25,5	25,6	23,8	22,3	20,1	18,1	16,5	15,7	17,1	19,4	19,2	17,8	15,6	13,9	14,5	13,0
Gd	96,6	97,0	103,9	100,5	103,8	102,5	95,4	89,6	81,1	73,1	67,1	64,4	70,2	80,1	78,2	74,1	64,8	58,6	60,8	54,5
Tb	14,3	14,3	15,4	15,0	15,5	15,4	14,4	13,5	12,0	10,8	9,9	9,5	10,3	11,8	11,5	10,8	9,6	8,7	9,0	8,0
Dy	78,2	77,1	82,9	81,4	84,4	83,1	77,5	72,0	64,9	57,5	54,2	51,9	56,4	64,8	63,6	59,7	53,8	48,9	50,4	45,3
Ho	13,7	13,4	14,5	14,2	14,8	14,6	13,6	12,8	11,3	10,3	9,5	9,2	10,2	11,8	11,7	11,1	10,0	9,2	9,6	8,6
Er	36,6	35,9	38,7	38,3	40,0	39,6	36,9	35,0	30,7	28,0	26,2	25,7	28,3	32,5	32,3	31,0	27,9	26,0	27,3	24,3
Tm	4,89	4,75	5,20	5,16	5,43	5,35	5,06	4,84	4,31	3,85	3,68	3,56	3,93	4,49	4,41	4,22	3,95	3,69	3,77	3,20
Yb	31,2	30,3	33,2	32,5	34,0	34,0	32,5	30,7	27,9	25,2	24,0	23,5	25,7	28,3	28,6	27,4	26,0	24,0	24,6	20,6
Lu	4,41	4,24	4,66	4,57	4,80	4,75	4,51	4,36	3,95	3,63	3,38	3,38	3,67	4,21	4,21	4,02	3,81	3,64	3,67	3,03

29DR-45 vom Midway Atoll (Hawaiian-Emperor Seamount Chain), Tiefe 2938–1589 m

Intervall (mm)	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28	28-30	30-32	32-34	34-36	36-38	38-39
Fe %	14,40	13,45	13,59	13,48	14,27	14,49	14,90	13,95	14,01	14,02	13,62	12,73	12,84	13,83	14,59	15,58	17,50	15,23	15,35	11,25
Mn %	21,70	22,52	23,39	23,74	23,39	23,48	23,97	24,66	24,83	24,57	24,80	26,90	26,70	24,85	23,54	22,08	19,59	19,76	20,23	14,46
Ti	7311	7365	8141	7958	7763	8133	8581	9691	9659	9864	10787	12533	12503	12360	13147	14660	15070	12049	15714	15913
V	850	800	785	767	778	793	801	786	698	705	674	708	703	695	701	704	684	667	680	564
Cr	14	14	14	15	18	18	17	21	15	18	21	13	14	17	17	23	39	24	55	165
Co	8764	9657	10605	10623	9744	9187	8438	8704	9010	9346	8779	7928	8590	9220	8947	8145	7174	7329	6244	4562
Ni	3072	3629	4203	4351	4085	4078	4119	4551	4787	4779	5542	6323	6003	4657	3774	3206	2902	3157	4254	2915
Cu	228	269	317	365	402	438	474	560	598	665	759	851	921	913	884	859	882	877	1077	823
Zn	463	461	470	481	493	505	513	535	523	552	585	612	600	591	570	587	610	569	713	625
Ga	23,2	21,8	21,3	20,6	22	23,4	23,6	25,2	23,7	24,6	25,0	27,1	28,7	30,8	29,2	30,9	32,5	28,0	32,0	28,7
As	291	268	256	248	248	258	256	249	217	224	218	214	212	210	211	215	213	198	195	154
Rb	5,9	5,4	4,8	6,2	7	6,4	4,8	5,3	5,1	4,9	4,2	4,1	4,4	5,0	5,1	4,9	4,5	4,1	7,4	17,7
Sr	1518	1464	1453	1452	1485	1529	1547	1574	1444	1489	1500	1592	1589	1573	1567	1603	1527	1427	1458	1097
Y	201	191	195	187	190	193	193	189	167	165	157	161	160	162	171	171	166	154	153	117
Zr	454	451	467	478	502	528	550	551	515	534	517	551	552	576	608	676	688	632	716	609
Mo	873	919	916	891	862	867	862	854	759	755	735	763	751	688	640	580	512	558	532	361
Ba	1078	1130	1219	1288	1330	1375	1383	1469	1422	1529	1553	1727	1771	1755	1785	1835	1872	1735	1842	1329
Hf	5,3	5,7	6,4	6,8	7	7,8	8,0	8,3	8,4	9,1	8,7	9,3	9,5	10,5	11,5	12,3	12,8	11,2	11,9	11,0
Tl	130	172	192	202	203	203	201	221	216	221	234	256	250	204	173	144	124	122	144	100
Pb	2463	2389	2351	2337	2383	2375	2298	2209	1984	2013	1947	2101	2046	2027	2016	1965	1838	1554	1569	1092
Th	46,4	34,6	23,0	21,7	27	26,6	22,6	24,0	24,6	19,8	15,9	17,3	21,9	24,9	25,4	20,0	14,7	12,8	11,1	9,2
U	15,6	15,2	15,2	15,0	15	15,9	16,5	17,1	15,2	15,2	15,1	16,8	16,4	16,2	16,6	17,2	16,4	14,5	15,6	11,5
La	289	277	284	271	275	287	293	292	266	269	257	267	265	270	278	291	285	257	266	196
Ce	1425	1195	1132	1100	1260	1447	1483	1437	1495	1373	1378	1748	1953	2035	2036	2128	1968	1800	1756	1088
Pr	60	55	54	50	51	54	57	59	55	57	55	58	57	58	60	62	60	53	54	40
Nd	252	232	227	216	219	232	240	246	228	234	226	234	229	232	241	245	241	213	219	163
Sm	54,1	48,9	46,8	44,2	45,5	47,8	50,5	51,7	48,2	50,1	48,3	50,4	49,2	50,3	52,0	52,1	51,1	45,1	46,2	34,8
Eu	13,0	11,9	11,5	10,9	11,1	11,7	12,1	12,5	11,6	11,7	11,5	11,9	11,6	11,7	12,2	12,2	12,2	10,7	10,9	8,3
Gd	59,8	55,3	55,0	52,2	52,9	55,0	57,3	57,6	52,5	52,7	51,7	52,0	51,4	51,8	53,3	54,1	53,9	46,8	48,7	36,0
Tb	8,9	8,3	8,3	7,7	7,9	8,3	8,5	8,6	7,8	8,0	7,8	7,9	7,6	7,8	7,8	7,9	7,9	7,0	7,1	5,3
Dy	53,3	50,3	50,6	48,4	48,8	50,7	51,6	52,0	46,4	47,0	45,8	46,5	45,1	45,0	46,3	46,8	46,1	40,6	41,6	31,2
Ho	10,6	10,2	10,4	10,0	10,1	10,3	10,5	10,4	9,3	9,4	9,1	9,2	9,0	8,9	9,2	9,2	9,2	8,2	8,3	6,3
Er	30,8	29,9	30,6	29,3	29,8	30,5	31,0	30,9	27,5	27,2	26,6	27,1	26,6	25,9	26,7	27,3	27,1	24,2	24,6	17,9
Tm	4,28	4,15	4,28	4,10	4,2	4,25	4,37	4,36	3,88	3,84	3,76	3,83	3,80	3,69	3,79	3,86	3,89	3,41	3,44	2,60
Yb	27,3	27,1	27,4	26,9	27,1	27,8	28,1	28,1	24,9	24,9	24,9	24,9	24,6	24,2	25,0	25,3	25,1	22,4	22,5	16,7
Lu	4,15	4,05	4,19	4,07	4,1	4,14	4,25	4,17	3,73	3,71	3,70	3,68	3,69	3,56	3,76	3,80	3,77	3,42	3,42	2,57

29DR-32 vom Midway Atoll (Hawaiian-Emperor Seamount Chain), Tiefe 2938–1589 m

Element (ppm)	Intervall (mm)																					
	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28	28-30	30-32	32-34	34-36	36-38	38-40	40-42	42-43
Fe %	14,50	15,37	15,91	15,52	13,82	14,48	15,09	15,75	14,19	13,34	14,28	13,85	13,76	14,01	15,45	16,78	17,08	18,20	18,52	18,59	18,52	13,14
Mn %	25,94	25,00	25,93	26,14	27,17	25,51	26,46	27,76	28,81	27,19	27,03	26,93	28,18	27,76	25,45	24,07	22,09	22,14	21,82	19,11	13,75	5,76
Ti	7422	7815	7674	7960	8036	7822	8011	8931	9864	9603	10031	10599	13013	12444	13019	13748	15481	14111	15048	17095	19802	17484
V	855	866	903	892	839	838	896	873	831	791	838	799	824	823	823	839	859	865	886	850	755	476
Cr	14	15	14	14	14	17	16	13	15	13	15	17	13	14	14	18	24	34	22	39	50	294
Co	10248	10170	9881	9797	10982	9448	8483	8514	9562	9101	8500	7668	6746	7427	8369	7854	7147	7231	6597	5225	3547	1352
Ni	4082	3682	3729	3937	4749	4013	4312	5385	6305	5249	5102	5258	5971	5543	3810	3137	2907	3026	2841	2421	1668	729
Cu	246	257	274	300	344	348	384	436	497	469	518	551	621	644	586	582	595	617	625	579	484	294
Zn	508	490	487	503	528	510	539	563	603	618	606	604	662	658	639	669	711	756	743	754	733	506
Ga	22,8	24,5	24,3	21,3	21,6	23,3	24,2	23,8	24,5	23,7	24,8	24,6	27,2	30,5	32,1	32,2	33,9	35,6	33,9	35,1	32,6	22,9
As	276	291	304	291	268	272	282	263	249	243	258	235	237	238	244	250	250	254	249	234	190	99
Rb	7,0	7,4	6,0	4,6	6,4	5,9	4,3	3,9	4,8	4,7	4,4	4,6	3,8	4,9	4,5	4,1	4,1	4,2	4,4	4,5	7,3	33,0
Sr	1497	1543	1614	1624	1577	1580	1644	1634	1625	1561	1671	1624	1693	1734	1743	1752	1777	1729	1758	1664	1363	641
Y	192	200	210	211	197	199	205	192	180	173	185	175	170	168	174	174	176	171	173	167	142	92
Zr	397	441	466	485	476	508	527	515	509	523	595	574	596	594	648	686	738	726	751	765	728	443
Mo	940	938	999	999	986	932	1033	1063	1015	904	921	843	883	846	759	697	662	683	661	559	355	147
Ba	1040	1125	1233	1305	1384	1369	1408	1439	1512	1474	1633	1629	1771	1808	1859	1936	2058	2011	2138	2128	1883	860
Hf	4,8	5,6	5,6	6,1	6,5	6,9	6,8	6,7	6,9	8,1	9,7	9,2	9,9	9,5	11,8	13,0	13,7	13,6	14,7	14,3	13,3	9,2
Tl	136	164	173	191	215	201	213	235	255	225	241	260	278	263	211	192	183	186	178	146	103	40
Pb	2391	2479	2550	2495	2430	2408	2387	2216	2105	2066	2147	1983	2119	2052	2160	2175	2059	1890	1851	1741	1485	548
Th	52,1	50,4	40,2	22,5	23,5	28,6	19,8	19,9	22,7	21,7	17,6	13,8	13,9	16,0	19,5	20,2	14,7	12,6	12,9	10,8	8,3	4,1
U	14,8	15,2	16,2	16,3	15,2	15,4	16,4	16,8	15,9	15,5	16,7	16,6	17,7	17,8	17,5	17,7	17,8	18,2	17,6	16,7	14,0	5,7
La	279	291	303	301	284	292	303	288	279	281	307	287	291	290	315	322	330	319	319	306	248	113
Ce	1328	1433	1398	1137	1186	1253	1379	1373	1459	1463	1468	1441	1633	1951	2132	2151	2254	1951	2203	2307	1824	504
Pr	60	61	60	57	52	54	58	57	57	59	65	62	64	64	69	71	72	69	69	65	53	26
Nd	250	255	255	242	224	231	245	240	237	244	269	254	259	258	276	284	292	282	277	264	214	112
Sm	54,4	54,9	53,9	49,9	46,3	47,6	51,1	50,2	50,8	51,6	57,1	54,4	55,7	55,4	59,3	60,2	61,3	59,3	58,6	55,1	45,2	25,0
Eu	13,0	13,1	13,2	12,4	11,3	11,6	12,5	12,3	12,1	12,3	13,7	13,0	13,1	13,1	14,0	14,2	14,5	13,9	13,9	13,1	10,8	6,3
Gd	59,0	60,6	61,2	59,6	54,6	56,2	58,6	57,1	56,1	56,1	61,7	58,0	58,9	58,3	61,6	62,8	63,4	61,1	61,2	58,5	47,6	26,2
Tb	8,8	8,9	9,2	8,8	8,1	8,3	8,7	8,5	8,4	8,3	9,2	8,7	8,8	8,6	9,1	9,2	9,2	9,0	8,9	8,4	6,9	3,9
Dy	52,1	53,4	55,0	54,1	50,5	50,9	53,7	51,9	50,3	49,4	54,5	52,3	51,5	51,2	52,8	53,1	53,7	52,1	51,7	48,7	40,3	22,4
Ho	10,3	10,7	11,3	11,3	10,5	10,5	11,0	10,6	10,2	10,0	10,9	10,3	10,2	10,0	10,3	10,3	10,4	10,0	10,1	9,5	7,9	4,3
Er	29,6	30,9	32,8	33,3	31,0	31,2	32,7	31,4	29,9	28,7	31,4	30,5	29,6	29,0	29,5	29,6	29,8	29,4	29,2	27,3	22,7	12,1
Tm	4,14	4,31	4,52	4,64	4,34	4,36	4,57	4,45	4,25	4,06	4,45	4,26	4,16	4,20	4,21	4,15	4,23	4,10	4,11	3,86	3,17	1,66
Yb	26,7	28,1	29,3	30,3	28,2	28,5	29,5	28,6	27,4	26,1	28,9	27,7	26,9	26,8	27,1	26,8	27,2	26,6	26,6	24,8	20,3	10,4
Lu	3,94	4,20	4,44	4,47	4,24	4,29	4,44	4,24	4,08	3,83	4,25	4,05	4,00	3,96	4,00	3,97	4,00	3,90	3,96	3,74	3,06	1,50

35aDR-5 vom Cocos Ridge, Tiefe 1778-1550m

Element (ppm)	Intervall (mm)																
	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28	28-30	30-32	32-34
Fe %	13,98	18,01	16,07	17,80	18,20	19,05	18,72	18,64	18,83	19,42	22,40	24,41	18,43	6,10	5,75	9,89	13,10
Mn %	17,55	20,08	19,69	17,68	17,29	16,60	16,39	15,93	16,88	17,28	16,98	15,66	19,47	35,24	36,38	28,53	18,57
Ti	7152	7906	11994	13870	14555	13650	12706	10737	11171	9518	10185	9366	5947	2610	1642	1559	1665
V	533	697	663	647	673	687	665	674	742	846	1014	1079	751	384	329	322	291
Cr	23	36	27	26	25	19	23	35	25	30	25	29	45	28	25	20	25
Co	1943	3505	3357	3002	2880	2740	2318	1857	1638	1345	1446	1214	721	235	163	120	113
Ni	5627	6036	6273	4234	3586	3084	3235	3055	2515	2275	1884	1685	7369	16043	12440	8355	4484
Cu	374	689	737	583	545	498	521	540	477	485	497	486	872	2245	2369	1981	1223
Zn	675	774	807	760	799	788	764	752	806	819	954	989	1078	2356	2360	1946	1315
Ga	16,6	21,8	25,3	22,0	19,7	17,6	17,2	17,5	13,9	12,8	12,0	11,6	23,0	29,4	27,1	25,8	26,5
As	152	153	147	148	156	165	155	152	169	189	225	238	169	54	44	52	55
Rb	5,0	5,4	4,6	4,7	4,8	4,2	7,1	11,0	4,5	4,3	3,3	3,2	13,1	12,7	20,4	38,5	57,3
Sr	1184	1275	1333	1439	1533	1573	1549	1495	1661	1678	1746	1624	1135	650	496	533	920
Y	71	72	73	75	80	78	75	75	87	89	96	91	61	28	22	35	66
Zr	666	1043	1118	1234	1142	1105	975	831	808	621	565	525	344	92	64	86	101
Mo	238	329	370	341	353	369	376	380	419	492	557	575	457	288	242	165	105
Ba	2516	3577	3336	3126	3126	2922	2967	2760	2952	2935	3040	2887	2444	3698	3254	4299	10028
Hf	17,5	22,6	23,8	24,5	21,0	18,2	15,4	12,1	12,8	8,1	6,0	5,7	4,2	1,2	0,8	1,2	1,2
Tl	23	34	39	34	34	30	34	37	35	34	34	34	64	139	115	91	51
Pb	434	582	753	804	912	1022	975	811	788	660	655	567	376	76	27	23	21
Th	5,8	3,7	4,5	4,1	4,1	3,8	3,6	3,1	3,0	2,6	2,3	2,2	1,6	0,7	0,7	0,8	0,9
U	7,3	7,1	8,5	10,3	11,5	11,7	11,8	11,5	13,6	14,5	15,6	14,3	8,7	2,5	1,5	1,5	1,6
La	66	74	74	72	71	68	62	56	60	61	67	65	44	17	11	12	16
Ce	487	397	474	461	467	466	392	324	325	280	300	289	168	35	16	17	17
Pr	10	11	10	10	10	9	9	8	9	9	11	11	7	3	2	2	3
Nd	46	46	45	44	44	42	39	36	40	41	47	46	31	12	9	10	15
Sm	9,2	8,9	8,7	8,7	8,7	8,4	8,0	7,4	8,5	9,1	10,3	10,1	6,7	3,0	2,0	2,3	3,3
Eu	2,6	2,5	2,5	2,5	2,6	2,5	2,4	2,3	2,5	2,7	3,0	2,9	2,0	0,9	0,7	0,8	1,2
Gd	12,2	12,0	11,7	11,8	12,1	11,9	10,9	10,3	11,9	12,1	13,4	12,8	8,7	3,5	2,6	3,1	4,7
Tb	1,8	1,7	1,7	1,6	1,7	1,7	1,6	1,6	1,8	1,9	2,1	2,0	1,3	0,6	0,4	0,5	0,8
Dy	11,5	11,0	11,0	11,3	11,9	11,6	11,2	10,9	12,6	13,4	14,5	13,9	9,2	4,0	2,9	3,4	5,4
Ho	2,7	2,6	2,6	2,7	2,9	2,8	2,7	2,7	3,1	3,3	3,6	3,4	2,2	1,0	0,7	0,9	1,4
Er	8,7	8,2	8,2	8,6	9,2	9,1	8,8	9,1	10,5	11,2	12,0	11,4	7,5	3,3	2,3	3,0	4,7
Tm	1,27	1,18	1,16	1,23	1,33	1,34	1,29	1,31	1,55	1,68	1,84	1,74	1,15	0,50	0,35	0,43	0,66
Yb	8,6	8,1	8,0	8,6	9,2	9,0	8,8	9,0	10,7	11,5	12,6	12,0	8,0	3,5	2,4	2,9	4,3
Lu	1,45	1,36	1,37	1,39	1,56	1,55	1,53	1,55	1,82	2,01	2,16	2,10	1,36	0,59	0,38	0,48	0,74

Abbildungsverzeichnis

1.1 Skizze zu den Teilchenquellen und den Transportsmechanismen des Materials in den Ozean
1.2 Schwarzer Raucher auf dem Ozeanboden
1.3 Asteroidengürtel und zwei Asteroiden: Gaspra und Ida
1.4 Schematische Darstellung unseres Sonnensystems
1.5 Bild eines Staubteilchens extraterrestrischen Ursprungs

2.1 Zeitgemittelter Fluss solarer und galaktischer kosmischer Strahlung
2.2 Experimentelle Wirkungsquerschnitte für die Produktion von ^{53}Mn
2.3 Produktionsrate des ^{53}Mn durch die kosmische Strahlung in einem Meteoroid
2.4 ^{53}Mn-Aktivität in Mondgesteinen
2.5 Teilchenkaskaden durch die Wechselwirkung kosmischer Strahlung in der Atmosphäre

3.1 Mangankruste auf dem ozeanischen Boden
3.2 Bildungsmodell von hydrogenetischen Mangankrusten auf Tiefseebergen

4.1 Ortposition der ausgewählten Mangankrusten
4.2 Eine Kettensack-Dredge
4.3 Mangankruste 29DR-45
4.4 Mangankruste 4DR
4.5 Mangankruste 35aDR-5
4.6 Mangankruste 237KD
4.7 Fe/Mn-Verhältnisse in den ausgewählten Mangankrusten
4.8 REE-Verteilung in den ausgewählten Mangankrusten
4.9 XRD-Röntgenspektrum

5.1 Nuklidkartenausschnitt
5.2 Aufbau der BMS-Messung
5.3 Skizze der Hochstromionenquelle

5.4 Trennung von Isobaren in einem gasgefüllten Magnetfeld
5.5 Sayerparametrisierung für ^{53}Mn und ^{53}Cr
5.6 Ionenbahnen von ^{53}Mn und ^{53}Cr in einem gasgefüllten Magnetfeld
5.7 Bild der Gasionisationskammer
5.8 Ablauf der chemischen Extraktion des Mn
5.9 ^{53}Mn-Spektren der Standardprobe
5.10 ^{53}Mn-Spektren der chromangereicherten Probe
5.11 Nuklidkartenausschnitt

6.1 ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnisse in der Mangankruste 4DR
6.2 ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnisse in den Mangankrusten 29DR-45 und 29DR-32
6.3 ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnisse in der Mangankruste 237KD
6.4 Vergleich der Wachstumsrate der Mangankruste 237KD bestimmt mit ^{10}Be und ^{53}Mn
6.5 ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnisse in der Mangankruste 35aDR-5
6.6 ^{10}Be-Konzentration in der Mangankruste 35aDR-5

7.1 Zerfallskorrigierte ^{53}Mn/^{55}Mn-Verhältnisse in der Mangankruste 237KD
7.2 Zerfallskorrigierte ^{10}Be/^{53}Mn-Verhältnis in der Mangankruste 237KD

B.1 Position der Sedimentproben
B.2 Beprobung des Sedimentbohrkerns 26KL

Tabellenverzeichnis

1.1 Häufigkeit der Elemente in der Erdkruste

1.2 Gesamter Materialeintrag und Eintrag des stabilen Mangans in den Weltozean

2.1 Eigenschaften kosmischer Strahlung

3.1 Eigenschaften der Mangankrusten je nach ihrem genetischen Typ

6.1 $^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnisse in Tiefprofilen der Mangankrusten 4DR, 29DR-32, 29DR-45

6.2 $^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnisse in Tiefprofilen der Mangankruste 237KD

B.1 $^{53}Mn/^{55}Mn$-Verhältnisse in den Sedimentproben

C.1 Elementzusammensetzung von fünf ausgewählten Mangankrusten

Literaturverzeichnis

[1] D. Achermand. Cruise Report Sonne 141 „Hula 1". *Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel*, 8, 1999.

[2] E.S. Basilevskaya und U.M. Pusharovskij. Okeanskoe margancenakoplenie v svete istoricheskoy tektoniki. *Ross. Jurnal Nauk o Zemle*, 3, 205-219, 1999 (auf russisch).

[3] G.N. Baturin. Geochemistry of ferromanganese nodules from ocean. *Nauka, Moskau,* 1986 (auf russisch).

[4] R. Bibron, R. Chesselet, G. Crozaz, G. Leger, J.P. Mennessier and E. Picciotto. Extra-terrestrial ^{53}Mn in Antarctic ice. *Earth Planet. Sci. Lett.,* 21, 109-116, 1974.

[5] H.H. Binder. Lexikon der chemischen Elemente: das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten. *Verlag Stuttgart/Leipzig*, 1999.

[6] F. von Blankenburg, N.S. Belshaw, R.K. O'Nions. Separation of ^{9}Be from environmental materials and SIMS isotope dilution analysis. *Chem. Geol.,* 129, 93-99, 1996.

[7] E. Bonatti, T. Kraemer, and H.S. Rydell. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. In: Horn DR (Ed.), *Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor*. Washington, DC: National Science Foundation, 149-166, 1972.

[8] D.E. Brownlee. Cosmic dust: Collection and research. *Ann., Rev., Earth Planet. Sci.,* 13, 147-173, 1985.

[9] T.E. Cerling, H. Craig. Geomorphology and in-situ cosmogenic isotopes. *Ann., Rev., Earth Planet. Sci.,* 22, 273-317, 1994.

[10] R. Chester. Marine Geochemistry. *Unwin Hyman,* London, 1990.

[11] M. Christl, A. Mangini, S. Holzkämpera, C. Spötl. Evidence for a link between the flux of galactic rays and Earth's climate during the past 200,000 years. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* 66, 313-322, 2004.

[12] C.S. Hurlbut and C. Klein. Manual of mineralogy after J.D. Dana. *Nedra, Moskau,* 1982.

[13] M. Delbo. The nature of near-earth asteroids from the study of their thermal infrared emission. *Dissertation Freie Universität Berlin,* 2004.

[14] N.M. Evensen, P.J. Hamilton and R.K. O'Nions. Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Cosmochim. Geochim. Acta,* 42, 1191-1212, 1978.

[15] T. Faestermann, M. Gloris, U. Herpers, K. Knie, G. Korschinek, S. Merchel, R. Michel, G. Rugel and C. Wallner. Measurement of the excitation function for the production of the cosmogenic radionuclide ^{53}Mn on iron. *Jahresber. des Beschleunigerlab. der Uni und der TU München,* 1998.

[16] T. Faestermann, U. Herpers, I. Leya, K. Knie, G. Korschinek, S. Merchel, R. Michel, G. Rugel and C. Wallner. Thin and thick target cross section for the production of ^{53}Mn and ^{60}Fe in meteorites. *Jahresber. des Beschleunigerlab. der Uni und der TU München*, 1999.

[17] K.A. Farley and D.B. Patterson A 100-kyr periodicity in the flux of extraterrestrial ^{3}He to the sea floor. *Nature,* 378, 600-603, 1995.

[18] K.A. Farley, D. Vokrouhlicky, W.F. Bottke and D. Nesvorny. A late Miocene dust shower from the break-up of an asteroid in the main belt. *Nature,* 439, 295-297, 2006.

[19] G.J. Feldman and R.D. Cousins. Unified approach to the classical statistical analysis of small signals. *Phys. Rev.,* D57, 3873–3889, 1998.

[20] E.R. Flueh. Cruise report So 142 “Hyla”: Interdisciplinary investigation on the timing of the Hawaii-Emperor bend and the origin of lithospheric anomalies along the Musician seamount. *Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel*, 1999.

[21] M. Frank, R.K. O’Nions, J.R. Hein, and V.K. Banakar. 60 Myr records of major elements and Pb-Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: Reconstruction of seawater paleochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 63, 1689-1708, 1999.

[22] B.A.S. Gustafson. Physics of zodiacal dust. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci*., 22, 553-595, 1994.

[23] A.I. Gorshkov, V.A. Dric, V.V. Beresovskaya, A.V. Sivcov. Mineral’yj sostav i genesis korok i konkrecij podvodnykh gor okeana. *Dok. RAN, Ser. Geol., 7, 67-74,* 1991 (auf russisch).

[24] P. Halbach, R. Giovanoli and D. von Borstel. Geochemical processes controlling the relationship between Co, Mn, and Fe in early diagenetic deep-see nodules. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 60, 226-236, 1982.

[25] P. Halbach, M. Segl, D. Puteanus and A. Mangini. Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from central Pacific seamount areas. *Nature,* 304, 716-719, 1983.

[26] P. Halbach. Processes controlling the heavy metal distribution in Pacific ferromanganese nodules and crusts. *Geol. Rundschau,* 75, 235-247, 1986.

[27] F. Heide. Kleine Meteoritenkunde. *Springer-Verlag, Heidelberg,* 1988.

[28] J.R. Hein, W.A. Bohrson, M.S. Schulz, M. Noble, D.A. Clague. Variations in the fine-scale composition of a central Pacific ferromanganese crust: Paleoceanographic implications. *Paleoceanography,* 7, 63-77, 1992.

[29] J.R. Hein, H.W. Yeh, S.H. Gunn, W.V. Sliter, L.M. Benninger and C.H. Wang. Two major episodes of phosphogenesis recorded in equatorial Pacific seamount deposits. *Paleoceanography*, 8, 293-311, 1993.

[30] J.R. Hein. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific. In: *Handbook of Mineral Deposits*, D.S. Cronan (ed.), CRC Press, Boca Raton, Florida, 239-279, 2000.

[31] J.R. Hein. Cobalt-rich ferromanganese crusts: Global distribution, composition, origin and research activities. In: *Minerals Other than Polymetallic Nodules of the International Seabed Area*; Proceedings of a Workshop held on 26-30 June 2000, International Seabed Authority, Kingston, Jamaica, 1, 188-256, 2004.

[32] B.P. Heisinger. Myonen-induzierte Produktion von Radionukliden. *Dissertation Technische Universität München*, 1998.

[33] B.P. Heisinger, M. Niedermayer, F.J. Hartmann, G. Korschinek, E. Nolte, G. Morteani, S. Neumaier, C. Petitjean, P. Kubik, A. Synal and S. Ivy-Ochs. In-situ production of radionuclides at great depths. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* B123, 341-346, 1997.

[34] G.M. Henderson and K.W. Burton. Using ($^{234}U/^{238}U$) to assess diffusion rates of isotope tracers in ferromanganese crusts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 170, 169-179, 1999.

[35] H.J. Hofmann, J. Beer, G. Bonani, H.R. von Gunten, S Raman, M Suter, R.L. Walker, W. Wölfli, D Zimmermann. ^{10}Be: half-life and AMS-standards. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* B29, 32-36, 1987.

[36] M. Honda and M. Imamura. Half-life of ^{53}Mn. *Phys. Rev.* C4, 1182-1188, 1971.

[37] P.D. Howe, H.M. Malcolm, and S. Dobson. Manganese and its compounds: Environmental aspects. *Centre for Ecology & Hydrology, Monks Wood, United Kingdom, Geneva*, 2004.

[38] M. Imamura, K. Nishiizumi, M. Honda, R.C. Finkel, J.R. Arnold and C.P. Kohl. Depth profiles of ^{53}Mn in lunar rocks and soils. *Proc. 5th Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl.,* 5, 2093-2103, 1974.

[39] M. Imamura, T. Inoue, K. Nishiizumi and S. Tanaka. ^{53}Mn in deep-sea sediment cores: An indicator of past solar activity. *Proc. 6th International Cosmic Ray Conf.,* 1979.

[40] V. Ittekkot and B. Haake. The terrestrial link in the removal of organic carbon in the sea In: V. Ittekkot, S. Kempe, W. Michaelis & A. Spitzy, (Eds.) *Facets of Modern Biogeochemistry. Springer*, 318-325, 1990.

[41] K.S. Johnson, K.H. Coale, W.M. Berelson, R.M. Gordon. On the formation of the manganese maximum in the oxygen minimum. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 1291-1299, 1996.

[42] H.P. Johnson, M.J. Pruis. Fluxes of fluid and heat from the oceanic crustal reservoir. *Earth Planet. Sci. Lett.,* 216, 565-574, 2003.

[43] Karlsruher Nuklidkarte, 6. Auflage 1995.

[44] D.B. Karner, J. Levine R.A. Muller, F. Asaro, M. Ram, M.R. Stolz. Extraterrestrial accretion from the GISP2 ice core. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 751-763, 2003.

[45] D. Kettrup. Mikrometeorite in terrestrischen Sedimenten: Eine systematische Analyse potentieller Wirtsgesteine unter besonderer Berücksichtigung des mesoproterozoischen Satakunta-Sandsteins (SW-Finnland). *Dissertation Westfälische Wilhelms-Universität Münster,* 2002.

[46] K. Knie, T. Faestermann, G. Korschinek. AMS at the Munich gas-filled analyzing magnet system GAMS. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* B123, 128, 1996.

[47] K. Knie. Beschleunigermassenspektrometrie mit Isobarenseparation in einem dedizierten gasgefüllten Magnet. *Dissertation Technische Universität München*, 1997.

[48] K. Knie. Persönliche Mitteilung, 2005.

[49] G. Korschinek, J. Sellmair, A. Urban. A study of different ion sources for the use in the ^{205}Pb experiment. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* A271, 328, 1988.

[50] S.J. Kortenkamp and S.F. Dermott. Accretion of interplanetary dust particles by the Earth. *Icarus,* 135, 469-495, 1998.

[51] A. Koschinsky and P. Halbach. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 59, 5113-5132, 1995.

[52] D. Lal. In situ-produced cosmogenic isotopes in terrestrial rocks. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.,* 16, 355-388, 1988.

[53] I. Leya, H.J. Lange, M. Lüpke, U. Neupert, R. Daunke, O. Fanenbruck, R. Michel, R. Rösel, B. Meltzow, T. Schiekel, F. Sudbrock, U. Herpers, D. Filges, G. Bonani, B. Ditrich-Nannen, M. Suter, P.W. Kubik and H.A. Synal. Simulation of the interaction of galactic cosmic-ray protons with meteoroids: On the production of radionuclides in thick gabbro and iron targets irradiated isotropically with 1.6 GeV protons. *Meteoritics and Planet. Sci.,* 35, 287-318, 2000.

[54] J.C. Liou, H.A. Zook, and S.F. Dermott. Kuiper Belt dust grains as a source of interplanetary dust particles. *Icarus*, 124, 429-440, 1996.

[55] J. Llorca. Organic matter in comets and cometary dust. *Intl. Microbiol.,* 8, 5-12, 2005.

[56] R. Lutter, O. Schaile, K. Schöffel, K. Steinberger, P. Thirolf, and C. Broude. MARaBOU- A MBS and ROOT Based Online/Offline Utility. *Proceedings of the 11th IEEE Real Time Conference.* 14-18, 1999.

[57] S.G. Love and D.E. Brownlee. An interplanetary dust particle linked directly to type CM meteorites and an asteroid origin. *Science,* 251, 549-552, 1991.

[58] S.M. McLennan. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin, B.R., McKay, G.A. (Eds), Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. *Min. Soc. Am. Rev. Mineral*, 21, 169-200, 1989.

[59] H. Marbler. Geochemische und mineralogische Charakterisierung von Mangan-Präzipitaten und Nontroniten aus dem Bereich des vulkanischen Inselbogens der Kleinen Antillen unter besonderer Berücksichtigung der hydrothermalen Prozesse. *Doktorarbeit FU Berlin*, 2004.

[60] J.H. Martin and G.A. Knauer. VERTEX: Manganese transport with $CaCO_3$. *Deep-Sea Res*., 30, 411-425, 1983.

[61] J. Masarik, R.C. Reedy. Terrestrial cosmogenic-nuclide production systematics calculated from numerical simulations. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 136, 381-395, 1995.

[62] J. Masarik, M. Frank, J.M. Schäfer and R. Wieler. Correction of in situ cosmogenic nuclide production rates for geomagnetic field intensity variations during the past 800,000 years. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 2995-3003, 2001.

[63] S.M. McLennan. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence ofprovenance and sedimentary processes. In: Lipin, B.R., McKay, G.A. (Eds), Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. *Min. Soc. Am. Rev. Mineral*, 21, 169-200, 1989.

[64] S.M. McLennan. Sediments and Soils: Chemistry and Abundances. *In* T.J. Ahrens, ed., A Handbook of Physical Constants: Rock Physics and Phase Relations: American Geophysical Union, *Reference Shelf Series*, 3, 8-19, 1995.

[65] A. Meier. Messung von in situ produziertem ^{53}Mn mit Beschleunigermassenspektrometrie. *Diplomarbeit Technische Universität München*, 2006.

[66] S. Merchel. Über die Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit extraterrestrischer Materie: Radiochemische Bestimmung der Produktionsrate von

kosmogenen langlebigen Radionukliden in Meteoriten. *Dissertation Universität Köln,* 1998.

[67] S. Merchel, T. Faestermann, U. Herpers, K. Knie, G. Korschinek, I. Leya, R. Michel, G. Rugel, C. Wallner. Thin- and thick-target cross section for the production of ^{53}Mn and ^{60}Fe. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* B172, 806-811, 2000.

[68] M. Meschede, U. Barckhausen and H.U. Worm. Extinct spreading on the Cocos Ridge. *Terra Nova,* 10, 211-216, 1998.

[69] R. Michel, P. Dragovitsch, P. Cloth, G. Dagge, and D. Filges. On the production of cosmogenic nuclides in meteoroids by galactic protons. *Meteoritics,* 26, 221-242, 1991.

[70] R. Michel, I. Leya, L. Borges. Production of cosmogenic nuclides in meteoroids: accelerator experiments and model calculations to decipher the cosmic ray record in extraterrestrial matter. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* B113 434-444, 1996.

[71] R. Michel, R. Bodemann, H. Busemann, R. Daunke, M. Gloris, H.J. Lange, B. Klug, A. Krins, I. Leya, M. Lüpke, S. Neumann, H. Reinhardt, M. Schnaty-Büttgen, U. Herpers, Th. Schiekel, F. Sudbrock, B. Holmqvist, H. Conde, P. Malmborg, M. Suter, B. Dittrich-Hannen, P.W. Kubik, H.A. Synal, D. Filges. Cross sections for the production of residual nuclides by low- and medium-energy protons from the target elements C, N, O, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sr, Y, Zr, Nb, Ba and Au. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* B129, 153-193, 1997.

[72] R. Middleton. A versatile high intensity negative ion source. *Nucl. Instr. and Methods,* 214, 139, 1983.

[73] A. Moro-Martin and R. Malhotra. Dynamical models of Kuiper Belt dust in the inner and other Solar System. *Astron. J.,* 125, 2255-2265, 2003.

[74] P. Muzikar, D. Elmore, D.E. Granger. Accelerator mass spectrometry in geologic research. *GSA Bulletin,* 115, 643-654, 2003.

[75] K. Nishiizumi, M. Imamura, M. Honda, G.P. Russ III, C.P. Kohl and J.R. Arnold. ^{53}Mn in the Apollo 15 and 16 drill stems: Evidence for surface mixing. *Proc. Lunar Sci. Conf. 7th, Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl.,* 7, 41-54, 1976.

[76] K. Nishiizumi. Cosmic-ray-produced ^{53}Mn in thirty-one meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.,* 41, 91-100, 1978.

[77] K. Nishiizumi, S. Regnier and K. Marti. Cosmic ray exposure ages of chondrites, pre-irradiation and constancy of cosmic ray flux in the past. *Earth Planet. Sci. Lett.,* 50, 156-170, 1980.

[78] B. Peucker-Ehrenbrink. Accretion of extraterrestrial matter during the last 80 million years and its effect on the marine osmium isotope records. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 60, 3187-3196, 1996.

[79] S.W. Poulton and R. Raiswell. The low-temperarure geochemical cycle of iron: from continental fluxes to marine sediment deposition. *American Journal of Science,* 302, 774-805, 2002.

[80] D. Pimentel, C. Harvey, P. Resosudarmo, K. Sinclair, D. Kurz, M. McNair, L. Christ, L. Shpritz, L. Fitton, R. Saffouri, and R. Blair. Environmental and economic costs of soil erosion and conservation benefits. *Science,* 267, 1117-1123, 1995.

[81] J.M. Prospero. The atmospheric transport of particles to the ocean. In V. Ittekkot, P. Schäfer, S. Honjo and P.J. Depetris (Eds.): Particle flux in the ocean. *Wiley, U.K.*, 372, 1996.

[82] D. Puteanus and P. Halbach. Correlation of Co concentration and growth rate - A method for age determination of ferromanganese crusts. *Chem. Geol.* 69, 73-85, 1988.

[83] R.C. Reedy, J.R. Arnold, D. Lal. Cosmic-ray record in solar system matter. *Ann. Rev. Nucl. Part. Sci.,* 33, 505-537, 1983.

[84] A.A. Roth. Some question about geochronology. *Origins* 13(2), 64-85, 1986.

[85] R.O. Sayer. Semi-empirical fomulas for heavy-ion stripping data. *Revue de Physique Appliquee*, 1543, 1977.

[86] J.M. Schaefer, T. Faestermann, G.F. Herzog, K. Knie, G. Korschinek, J. Masarik, A. Meier, M. Poutivtsev, G. Rugel, C. Schlüchter, F. Serifiddin and G. Winckler. Terrestrial manganese-53: A new monitor of Earth surface processes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 251, 334-345, 2006.

[87] J. Scholten, S.D. Scott, D. Garbe-Schönberg, J. Fietzke, T. Blanz and C.B. Kennedy. Hydrothermal iron and manganese crusts from the Pitcairn hot spot region: *In*, R. Hekinian, P. Stoffers and J-L Cheminée, eds., Oceanic Hotspots. *Springer-Verlag*, Berlin-Heidelberg, 375-405, 2004.

[88] M. Segl, A. Mangini, G. Bonani, H.J. Hofmann, M. Nessi, M. Suter, W. Wölfli, G. Friedrich, W.L. Plüger, A. Wiechowski and J. Beer. ^{10}Be-dating of a manganese crust from Central North Pacific and implications for ocean palaeocirculation, *Nature*, 309, 540-543, 1984.

[89] O.G. Sorochtin, S.A. Ushakov. Evolution of the Earth. *MGU Edition, Moskau*, 2002 (auf russisch).

[90] S.A. Stern. The evolution of comets in the Oort cloud and Kuiper belt. *Nature*, 224, 639-642, 2003.

[91] H.G. Stosch. Einführung in die Isotopengeochemie. *Vorlesungsskript Universität Köln*, 1999.

[92] H.G. Stosch. Geochemie der Seltenen Erden. *Vorlesungsskript Universität Köln*, 2000.

[93] A. Suckow, U. Treppke, M.H. Wiedicke, M.E. Weber. Bioturbation coefficients of deep-see sediments from the Peru Basin determined by gamma spectrometry of $^{210}Pb_{exc}$. *Deep-Sea Res. II*, 48, 3569-3592, 2001.

[94] K.S.K. Swamy. Dust in the Universe: Similarities and difference. *World Scientific Series in Astronomy and Astrophysics*, 7, 2005.

[95] M.E. Weber, M. Wiedicke and V. Riech. Carbonate preservation history in the Peru Basin: Paleoceanographic implications. *Paleoceanography*, 10, 775-800, 1995.

[96] P.R. Weisman. The Oort cloud. *ASP Conference Series*, 107, 265-288, 1996.

[97] S. Werner and A. Harris. Erdnahe Asteroiden. *Sterne und Weltraum*, 6, 436-444, 2000.

[98] R. Werner. Cruise report Sonne 144-3 “Paganini 3”. *Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel*, 2000.

[99] M. Wiedicke and M.E. Weber. Small-scale variability of seafloor features in the northern Peru Basin: Results from acoustic survey methods. *Marine Geophys. Res*., 18, 507-526, 1996.

[100] C. Zeri, F. Voutsinou-Taliadouri, A.S. Romanov, E.I. Ovsjany, A. Moriki. A comparative approach of dissolved trace element exchange in two interconnected basins: Black Sea and Aegean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 40(8), 666-673, 2004.

[101] G. Herzog. Persönliche Mitteilung, 2005.

[102] Table of Isotopes, 1998.

Danksagung

An diese Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. In besonderer Wese möchte ich mich bedanken bei:

Herrn Prof. Dr. F. v. Feilitzsch, für die Möglichkeit, meine Arbeit in einem interessanten und interdisziplinären Gebiet machen zu können.

Herrn Dr. G. Korschinek, für die ausgezeichnete Betreuung, die interessante Aufgabenstellung und die Unterstützung auf dem für mich neuen wissenschaftlichen Gebiet der Physik sowie auch für die ständige und geduldige Hilfsbereitschaft bei der Diskussion der Ergebnisse.

Herrn Dr. T. Faestermann, für seine unermüdliche Hilfsbereitschaft bei der Lösung von physikalischen Problemen und die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen.

Bei allen durch ehemalige Mitarbeitern der GAMS-Gruppe: Dr. A. Arazi, N. Gärtner, U. Heim, Dr. K. Knie, A. Meier, Dr. G. Rugel, Dr. A. Wallner, für die ständige Unterstützung während der Strahlzeitperioden, die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie für die zahlreichen Erklärungen von physikalischen und technischen Aspekten.

Herrn Dr. J. Scholten, der die Mangankrusten zur Verfügung gestellt hat. Ebenso für seine Hilfe bei der Durchführung der geochemischen und mineralogischen Untersuchungen am Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel.

Bei allen Mitarbeiten des Geochemisch-Analytischen Labors am Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel für die Hilfe bei der ICP-MS-Analyse und für die kooperative Einbeziehung in den laufenden Laborbetrieb.

Herrn Dr. A. Lückge und Herrn Dr. M. Wiedicke, die Sedimentbohrkerne aus dem Pazifik zur Verfügung gestellt haben.

Herrn W. Carli, allen Operateuren und der Beschleunigerwerkstatt, die viel zum Gelingen der Strahlzeiten beitrugen.

Den größten Dank erhalten meine Familie, Frau Aleksandra und Sohn Födor für ihre Geduld, große Unterstützung und für ihr Verständnis meiner nächtlichen Strahlzeiten. Außerdem bedanke ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern für ihre Hilfsbereitschaft und moralische Unterstützung.

Zum Schluss möchte ich mich für die sprachliche Korrektur meiner Arbeit bei Herrn Dr. G. Korschinek, Herrn Dr. T. Faestermann, Herrn Dr. G. Rugel und Frau U. Heim herzlich bedanken.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Mikhail Putivtsev Poutivtsev (in Reisepass gültig biss 07.2003)
Geboren:	05.11.1978 in Moskau, Russland
Staatsangehörigkeit:	Russisch
Familienstand:	verheiratet, ein Sohn
Anschrift:	Albrechtstr. 24, 80636 München

Ausbildung:

Seit 11.2001	Arbeit an der Promotion, Technische Universität München, Lehrstuhl für Experimentalphysik-Astroteilchenphysik (E15).
09.1999-04.2001	Studium der Mineralogie an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg im Rahmen eines Doppeldiplom-Studentenaustauschprogramms. Lehrstuhl: Mineralogie Thema der Diplomarbeit: „Bestimmung der Spurenelementgehalte in Konglomeratquarzen aus vererzten und unvererzten Reefs der Au-U-Lagerstätte Witwatersrand (Südafrikanische Republik) im Vergleich mit Konglomeratquarzen aus Vorkommen in Karelien (Russland)“ Diplomprüfung: 24.04.2001 Gesamt Note: 2,3 (gut)
09.1996-08.1999	Studium an der Moskauer Staatlichen Akademie für Geologische Erkundung (MGGA). Fachrichtung: Angewandte Geochemie, Petrologie, Mineralogie;
09.1986-06.1996	Grund-, Mittel- und Oberschule Nr. 1020, Moskau, Russland.

Praktische Tätigkeit:

Seit 01.2006	Doktorand an der TU-München, Experimentalphysik-Astroteilchenphysik (E15). Thema der Doktorarbeit: „Extraterrestrisches ^{53}Mn in hydrogenetischen Mangankrusten“
Seit 11.2001	Wissenschaftlicher Angestellter an der TU-München, Experimentalphysik-Astroteilchenphysik (E15).
10.2000-10.2001	studentische Hilfskraft an der TU Bergakademie Freiberg am Institut für Mineralogie. Aufgabenbereich: Mineralseparation