

Die Bestimmung von solaren Häufigkeiten von Phosphor
und Titan und die chemischen Zusammensetzungen von
Stein-Meteoriten

In a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Dieter Wolf

aus Aachen

Köln, 2001

Berichterstatter: Prof. Dr. Herbert Palme
Prof. Dr. Eberhard Seidel

Tag der mündlichen Prüfung: 09. Juli 2001

Inhaltverzeichnis

1. Einführung	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Ursprung und Bedeutung von Meteoriten	2
1.3. Einteilung der Meteorite	3
1.4. Motivation	6
2. Methodik	9
2.1. Experimentelle Vorgaben	9
2.1.1. Bestimmung der Grenzwellenlängen	10
2.1.2. Bestimmung der kritischen Tablettendicke	10
2.2. Allgemeine Probenvorbereitung	12
2.3. Spezielle Probenvorbereitung	14
2.4. Meßmethodik	16
3. Durchführung der Messungen	22
3.1. Vorbereitende Bemerkungen	22
3.1.1. Reproduzierbarkeiten von Einzelmessungen und Genauigkeit	25
3.1.2. Prinzipielle Fehlermöglichkeit: Drift der RFA	28
3.1.3. Homogenisierungsproblematik bei Orgueil verglichen mit Allende	28
3.2. Ergebnisse	29
3.2.1. Phosphorkonzentration in CI-Meteoriten	29
3.2.1.1. Spezielle Fehlerbetrachtungen	33
3.2.1.2. Abhängigkeit der Anwendbarkeit der für CI erhaltenen Formel zur Konzentrationsbestimmung von der Matrix einer Probe	37
3.2.1.3. Phosphorkonzentrationen einiger CI-Proben	42
3.2.1.4. Homogenitätsprobleme bei Orgueil	42
3.2.1.5. Phosphorkonzentrationen in CM-Meteoriten	44
3.2.1.6. Phosphorbestimmung in Diogeniten	45
3.2.2. Titankonzentrationen in CI-Meteoriten	49
3.2.2.1. Maximaler Fehler der Titanbestimmung für CI	53

4. Vergleiche mit Literaturangaben	54
4.1. Gegenüberstellung der in dieser Arbeit bestimmten Elementkonzentrationen für CI mit drei Kompilationen	54
4.2. Vergleich der neuermittelten Phosphorkonzentration in CI mit Literaturdaten	57
4.3. Vergleich der neuermittelten Titankonzentration in CI mit Literaturdaten	58
5. Resultate und Diskussionen der Gesamtanalysen verschiedener Meteoritengruppen	60
5.1. Übersicht über die Einteilungen der Chondrite und Achondrite	62
5.2. Einteilung der bestimmten Elemente nach Flüchtigkeit und geochemischem Charakter	63
5.3. Bildungsbedingungen und Stabilitätsbereiche der Chondritengruppen	64
5.4. Chondrite	65
5.4.1. Kohlige Chondrite (CC)	65
5.4.2. CI-Meteorite	68
5.4.3. CM-Meteorite	69
5.4.4. CR-Meteorite	70
5.4.5. C3O- und C3V-Meteorite	71
5.4.6. C4ungrouped	73
5.4.7. CK-Meteorite	74
5.4.8. Zusammenfassende Diskussion der CC-Datensätze	76
5.4.9. Die Flüchtigkeiten von Phosphor und anderen mäßig flüchtigen Elementen	80
5.4.10. Sauerstoffisotopie	82
5.4.11. RC-Meteorite	84
5.4.12. Ähnlichkeiten der RC zu den OC	85
5.4.13. Gewöhnliche Chondrite (OC)	85
5.5. Achondrite	89
5.5.1. Howardite, Eukrite, Diogenite (HED)	90
5.5.2. Ureilite	95
5.5.3. Marsmeteorite	97
5.5.4. Mondmeteorite	100
5.5.5. Angrite	102

6. Zusammenfassung und Ausblick	105
7. Literaturverzeichnis	108

1 Einführung

1.1 Einleitung

Durch gravitativen Kollaps und Fragmentierung einer dichten, interstellaren Molekülwolke entstand vor ca. 4.56 Milliarden Jahren unser Sonnensystem. Zunächst wurde ein Protostern gebildet, welcher noch nicht die entsprechende Größe aufwies, um mit einem Wasserstoff- und Helium-Brennen (Kernfusion) beginnen zu können. Dazu mußte dem Protostern weitere Materie aus der ihn umgebenden rotierenden Akkretionsscheibe zugefügt werden. Diese besaß einen Drehimpuls, so daß die Bildung des Zentralsterns nicht durch direkte Akkumulation möglich war. Deshalb mußten das Gas und der Staub der zirkumsolaren Akkretionsscheibe – auch Solarer Nebel genannt – ihren Drehimpuls nach außen abgeben, danach konnte das Material zum weiteren Wachsen des Protosterns beitragen. Wie dieser Prozeß der Abgabe des Drehimpulses genau ablief, ist bis jetzt nicht voll verstanden. Nur etwa 0.1 Atomprozent der ursprünglichen Masse blieben nach unserer Sonnenbildung in der Akkretionsscheibe, um die Planeten, Monde und Asteroide zu bilden, hiervon ist der bei weitem größte Teil im Jupiter konzentriert. Die Zeit für die Kollapsphase wird nach theoretischen Betrachtungen mit 10^5 bis höchstens 10^6 Jahren angenommen, andererseits geben andere, astronomische Beobachtungen an T-Tauri-Sternen Hinweise darauf, daß auch etwa 10 Millionen Jahre möglich sind (PODOSEK & CASSEN, 1994). In dieser Phase kühlte der Solare Nebel ab und die Sonne entwickelte sich bis zu ihrer heutigen Größe. Dabei schleuderten die bipolaren „outflows“ fortwährend bereits akkumulierte Materie senkrecht zu ihrer Akkretionsscheibe in den Raum. Die genannte prinzipielle Abfolge der Bildung des Protosterns sowie den zeitliche Verlauf derselben aus dem sich abkühlenden Solaren Nebel kann man sowohl aus astronomischen Beobachtungen (vergleichende Betrachtungen an jungen Sternen, wie sie z. B. im Orion-Nebel gesehen werden, zeigen oben Beschriebenes in unterschiedlichen Stadien) als auch aus isotopischen Messungen an Meteoriten ablesen (PODOSEK & CASSEN, 1994).

Es gibt Hinweise darauf, daß die erste feste Materie, die zur Planetenbildung notwendig war, durch Kondensationsprozesse in dem sich abkühlenden Solaren Nebel gebildet wurde. Die Erstkondensate vergrößerten sich dann wiederum durch Anlagerung bei Kollisionen und Aggregation zu zentimeter-und-metergroßen Blöcken. Kilometergroße Planetesimale entwickelten sich innerhalb der Akkretionsscheibe durch Kollisionen in den ersten 10^5 Jahren zu „Kleinkörpern“ von ungefähr 10^{23} kg, das entspricht in etwa 1/50 der Erdmasse. Diese Kleinkörper werden auch „Embryos“ (WETHERILL, 1994) genannt.

Bis zur vollständigen Bildung der vier inneren Planeten durch Akkumulation vieler dieser Embryos vergingen nochmals bis zu 10^8 Jahre. Da für diese Akkretionsphase Planetesimale aus einem Bereich im Abstand von ca. 0.5–3 Astronomischen Einheiten (A E) zur Sonne beitrugen, kann man davon ausgehen, daß differenzierte Planetesimale (mit Kern-Mantel-Krustenbildung) ebenso wie undifferenzierte oxidierte Planetesimale am Aufbau der terrestrischen Planeten beteiligt waren.

Die Temperaturen innerhalb der Zentralebene der Akkretionsscheibe lagen nach einem Modell von BOSS (1998) bis etwa 2.5 A E vom Zentrum bei über 1000 K, weiter von der Sonne entfernt folgte jedoch ein sehr rascher Temperaturabfall, woraus die weit von der Sonne entfernten nicht terrestrischen Gasriesen Jupiter und Saturn und die kleineren äußeren Planeten (Uranus, Neptun und Pluto) resultierten. Das bedeutet, daß die Meteorite, welche einen größeren Anteil an Wasser führen, in einem Bereich gebildet worden sein müssen, der mehr als 2.5 A E vom Zentralstern entfernt war.

1.2 Ursprung und Bedeutung von Meteoriten

Die meisten Meteorite sind Bruchstücke von Kleinplaneten, welche in der frühesten Bildungsphase des Sonnensystems entstanden sind. Die Begründung dafür kann man aus der Tatsache ableiten, daß diese Meteorite zum Teil Hochtemperatureinschlüsse (CAI) mit ^{26}Mg -Anomalien enthalten. Der Überschuß an dem Isotop ^{26}Mg kann auf den Zerfall von ^{26}Al zurückgeführt werden. Da ^{26}Al nur eine Halbwertszeit von etwa 740000 Jahren besitzt, kann die Zeitspanne zwischen der Nukleosynthese von ^{26}Al und dem Zerfall in Al-reichen Phasen von CAI nur einige Millionen Jahren betragen haben. Die Ca-Al-reichen Einschlüsse werden als Erst- und damit Höchsttemperaturkondensate aus dem sich langsam abkühlenden Solaren Nebel angesehen. Ihr Alter wird mit ca. 4.56 Milliarden Jahren angegeben.

Zu dieser Zeit trennte sich unser Sonnensystem vom interstellaren Medium. Diese Einschlüsse sind somit die ältesten Festkörper unseres Sonnensystems. Einige der CAI könnten auch als Residuen von Verdampfungsprozessen entstanden sein (TAYLOR 1992, S. 89–92). In jedem Fall handelt es sich bei diesen Objekten um die älteste mittels Pb-Pb-Methode datierte Materie unseres Sonnensystems (z. B. PODOSEK & CASSEN, 1994). Die chondritischen Meteorite (siehe nächstes Kapitel) sind nur geringfügig jünger. Auf den Planeten selbst ist jede dieser Grundinformationen über das Kondensationsverhalten einzelner Elemente bzw. spezieller Phasen sowie über deren kosmochemische Häufigkeiten längst verlorengegangen. Der Verlust solcher Informationen resultiert unter anderem aus folgenden Gründen. Die Planeten stellen

eine Mischung aus sehr vielen solcher Kleinplaneten dar, alle Gesteine auf einem Planeten wurden im Laufe der Zeit durch Metamorphose und Schmelzbildung oftmals überprägt, es lassen sich aufgrund der Differentiation in Kern, Mantel und Kruste auch keine sicheren Aussagen über den Gesamtchemismus der Planeten machen. Besonders interessant wäre es natürlich, solche Meteorite zu finden, die im Chemismus mit dem Chemismus der Sonne übereinstimmen. Da die Sonne ca. 99.9 % des Materials unseres Sonnensystems in sich vereinigt, ist anzunehmen, daß die Kenntnis der Elementkonzentrationen in der Sonne zugleich eine Aussage darüber gestattet, wie die restlichen 0.1 % des Sonnensystems zusammengesetzt sind. Durch Messungen der Photosphäre der Sonne erhält man einen repräsentativen Durchschnittswert für den Gesamtchemismus der Sonne (GREVESSE & SAUVAL, 1998). Tatsächlich gibt es Meteorite, kohlige Chondrite, die zur Gruppe der CI gehören (zur Einteilung der Meteorite siehe Kapitel 1.3), welche mit Ausnahme der hochflüchtigen Elemente dieselben Konzentrationsverhältnisse wie die Sonnenphotosphäre aufweisen.

1.3 Einteilung der Meteorite

In diesem Kapitel soll ein grober Überblick über die verschiedenen Klassifikationsmodelle der Meteorite gegeben werden, genauere Beschreibungen finden sich in Kapitel 5 jeweils unmittelbar vor den Meßergebnissen.

Man teilt die Meteorite in zwei stark unterschiedliche Hauptgruppen ein: zum einen die differenzierten und zum anderen die undifferenzierten Meteorite. Die differenzierten Meteorite sind aus undifferenzierten Planetesimalen durch Aufschmelzprozesse entstanden. Zu den differenzierten Meteoriten gehören die Eisenmeteorite und die Steineisenmeteorite (Pallasite), die Steinmeteorite dagegen sind zum großen Teil undifferenziert. Einige der undifferenzierten Meteorite zeigen im wesentlichen einen Gesamtchemismus, zumindest bis auf die flüchtigen (volatilen) Elemente, wie er aus spektroskopischen Untersuchungen der Photosphäre der Sonne bekannt ist. Diese Steinmeteorite werden aufgrund ihres Aufbaus aus Schmelzkügelchen (Chondren) in einer mehr oder weniger feinkörnigen Matrix Chondrite genannt. Solche Chondren treten bei den differenzierten Steinmeteoriten nicht auf, daher deren Name Achondrite. Von diesen Achondriten existieren ebenfalls verschiedene Gruppen, die jedoch alle in ihren Elementkonzentrationen weit von der Zusammensetzung der Sonnenphotosphäre abweichen.

Jede Gruppe von Meteoriten ist noch einmal in mehrere Untergruppen unterteilt. Da in dieser Arbeit nur Steinmeteorite behandelt werden, vorab der Vollständigkeit wegen ein paar kurze Bemerkungen zu den Eisen- und Steineisenmeteoriten.

Eisenmeteorite bestehen zu über 90 % aus einer Fe-Ni-Legierung. Andere Minerale wie Graphit und Troilit treten oft in rundlichen Knollen auf. Die drei wesentlichen Untergruppen sind Oktaedrite, Hexaedrite und Ataxite. Die Oktaedrite, die aus dem nickelarmen (ca. 5 % Ni) Kamazit (Alpha-Eisen) und dem nickelreichen (20 bis 50 % Ni) Tănit (Gamma-Eisen) zusammengesetzt sind, zeigen, wenn sie angeätzt worden sind, typische breite Lamellen, die Widmannstăttenschen Figuren. Der Kern der Lamellen besteht aus Kamazit und ist von dŭnnen Tănitsăumen umgeben. Die Hexaedrite sind hauptsăchlich aus Kamazit aufgebaut, anstelle der Widmannstăttenschen Figuren treten feine sogenannte Neumannsche Linien. Dann gibt es noch die sehr seltenen Ataxite, die aus feinkŭrniger, strukturloser Meteoreisenmasse bestehen.

Steineisenmeteorite teilt man in zwei Gruppen ein:

a.) die Pallasite:

Hier sind Silikate (dominierend Olivin) neben Metall anzutreffen. Ein Silikat-Metall-Verhăltnis von etwa 2:1 ist normal (MCSWEEN, 1987),

b.) die Mesosiderite:

Hier ist das anteilmăsig vorherrschende Meteoreisengerŭst mit Silikaten gefŭllt, die Verwachsung ist aber viel feiner als bei den Pallasiten.

Steinmeteorite: Diese Gruppe macht ca. 94 % aller Meteorite aus. Die Steinmeteorite werden in zwei Untergruppen unterteilt, die Chondrite und die Achondrite.

Chondrite sind die primitivsten Meteorite, d. h., sie sind nach ihrer Bildung nicht allzu stark verăndert worden und bestehen gewŭhnlich aus 0.2 mm bis ŭber 1cm groŭen Chondren. Der Vergleich besonders der Zusammensetzung von CI mit der Zusammensetzung, welche man aus der Sonne spektralanalytisch erhălt, zeigt fŭr die nicht hochflŭchtigen Elemente eine sehr gute Ŭbereinstimmung. Auŭerdem enthalten diese Meteorite einen sehr hohen Anteil an Chondren (ca. 40–90 %). Diese Chondren stellen rasch erstarrte Schmelztrŭpfchen aus ŭberwiegend Olivin und Pyroxen in einer vergleichsweise feinkŭrnigen Matrix dar.

Die Chondrite unterteilt man weiterhin in die **kohligen Chondrite (CC, carbonaceous chondrites)** und die **gewŭhnlichen Chondrite (OC, ordinary chondrites)**.

CC. Die Feinkŭrnigkeit der Matrix der Meteorite verhilft den kohligen Chondriten zu ihrem im groŭen und ganzen dunklen bis schwărzlichen Erscheinungsbild. Die hohen Kohlenstoff-

gehalte einiger Meteorite der CC lassen sie besonders dunkel erscheinen. Alle CC mit der Ausnahme der CI sind mit mehr oder weniger großen (bis cm) hellen Einsprenglingen (CAI = Ca-, Al-rich inclusions) durchsetzt.

Bei den kohligen Chondriten sind die einzelnen Gruppen allein durch den Chemismus recht deutlich voneinander abgetrennt. Hier unterscheidet man die Gruppen CI (Ivuna), CM (Mighei), C3O (Ornans), C3V (Vigarano), CR (Renazzo), CK (Karoonda), C4 ungrouped (Vertreter: Loogana 001, Coolidge und Hamadah al Hamra 073), CH (hoch im Metallgehalt, ALH 85085). Die Meteorite in den Klammern stellen typische Vertreter und Namensgeber der jeweiligen Untergruppe dar. Aufgelistet sind sie in der Reihenfolge steigenden Reduktionsgrads. Weitere undifferenzierte Chondrite sind die Acapulcoite (A), Rumurutite (R) und Winonaite (W). Von diesen wurden nur die Rumurutite in dieser Arbeit intensiver untersucht. CI bzw. CM stellen die Untergruppen der kohligen Chondrite des petrologischen Typs 1 beziehungsweise 2 dar. Diese weisen hohe Wassergehalte (CI bis ca. 20 %), größtenteils als Kristallwasser an Phyllosilikate oder beispielsweise Epsomit $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ gebunden, jedoch auch als adsorbiertes Wasser vorliegend, neben sehr viel Kohlenstoff und Schwefel auf. In CI findet man eine extrem feinkörnige Matrix und Kohlenstoffgehalte im Bereich von 3.2 bis 3.5 %. Die hellen Einsprenglinge, die bei den anderen CC zu finden sind, fehlen hier ebenso wie eine Chondrenstruktur. Dieser Meteoritentyp ist dennoch dadurch, daß er die chemisch primitivsten Meteorite darstellt, die wichtigste Informationsquelle über den Gesamtchemismus unseres Sonnensystems. Bis auf die hochflüchtigen Elemente gibt es eine ausgeprägte Übereinstimmung der Elementhäufigkeiten der Sonnenphotosphäre mit CI.

Die Chondrite allgemein zeigen eine große Variation im Oxidationsgrad. Besonders gut ist dies bei den CC zu erkennen. Die Zusammensetzung der Chondren und der Matrix differiert je nach Meteoritengruppe verschieden stark.

OC. Hier kann man nur noch geringe Wassergehalte, als Kristallwasser gebunden, finden. Auch die Gehalte an Kohlenstoff und Schwefel liegen im allgemeinen niedriger als bei CC. Die Klassen untereinander selbst unterscheiden sich hauptsächlich durch ihr Verhältnis Eisenoxid zu Eisen in metallischer Form. Prinzipiell nimmt der Gesamteisengehalt von LL über L zu H hin zu. Dabei weist die LL-Klasse die größten Eisenoxidanteile auf, im Gegensatz zu den Meteoriten der H-Klasse, bei der das H für hohe Metallgehalte steht.

Wie schon früh in der Arbeit von VAN SCHMUS & WOOD (1967) beschrieben wurde, eignet sich für eine Beschreibung und Unterteilung der Meteorite die Angabe eines Stoffbestandes nur bedingt, denn sie können chemisch praktisch identisch sein und dennoch stark in der Mineralogie und Struktur differieren. Besonders bei den gewöhnlichen Chondriten, der Name

resultiert aus der dominierenden Häufigkeit dieses Meteoritentyps, ist es der Grad der thermischen Metamorphose und der daraus resultierende petrologische Typ, welcher die einzelnen Meteorite innerhalb der jeweiligen Klasse unterscheidet. Der petrologische Typ kann prinzipiell bei Chondriten zwischen 1 und 6, selten 7 (nicht H-Chondrite) liegen. Für die gewöhnlichen Chondrite sind bis jetzt nur Vertreter des petrologischen Typs 3 mit Temperaturen bei der Metamorphose von weniger als 300°C bis Typ 7 mit Temperaturen von über 950°C bekannt. Typ 3 ist nicht equilibriert, die Minerale befinden sich also nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Erst von Typ 4 bis 7 ist eine Konstanz der Elementverteilungen innerhalb gleicher Minerale zu finden, außerdem verwischt die im Typ 3 extrem ausgeprägte Chondrenstruktur durch ein Verwachsen der Chondren mit der Matrix immer weiter. Die petrologischen Typen 1 und 2 sind den CC, den kohligen Chondriten, vorbehalten. Die Veränderungen finden hier weniger durch Temperatureinflüsse statt, sondern vielmehr durch eine Alteration mittels Wasser. Wegen dieser Unterschiede wird in der obengenannten Arbeit von VAN SCHMUS & WOOD (1967) ein zweidimensionales Klassifikationssystem, in das der Stoffbestand aber auch die Mineralogie und Textur eingehen, anstelle einer Einteilung, die sich allein auf den Gesamtchemismus stützt, vorgeschlagen. Die Mineralogie und Textur werden im wesentlichen von dem Grad der Metamorphose, die der Mutterkörper erfahren hat, geprägt.

Achondrite sind das Ergebnis einer Differentiation ihres Mutterkörpers. Sie weisen nicht nur keine Chondrenstruktur mehr auf, sondern stellen auch chemisch, wie beispielsweise irdische Basalte, vom Stoffbestand her nur einen Teil der ursprünglichen Gesamtzusammensetzung dar. Zu diesen Achondriten gehören die Ca-armen Meteorite z. B. Aubrite, Diogenite und Ureilite sowie die Ca-reichen Meteorite, Eukrite und Howardite aber auch die Meteorite vom Mond sowie die SNC-Meteorite, welche mit größter Wahrscheinlichkeit vom Mars stammen.

1.4 Motivation

Die kohligen Chondrite im allgemeinen sind sehr primitive undifferenzierte Meteorite und entsprechen in den Verhältnissen ihrer Hauptelemente, sofern diese nicht sehr flüchtig sind, den Verhältnissen, wie sie aus spektrometrischen Beobachtungen von der Sonne her bekannt sind. Dies trifft am allerbesten auf die Gruppe CI mit ihren fünf Mitgliedern Ivuna, Alais, Tonk, Revelstoke und Orgueil zu, wobei letzterer der einzige ist, bei dem größeren Mengen (ca. 13 kg) nach einem Fall (1864) gefunden wurden und zur Untersuchung verwendet werden können. Etwa gleichzeitig mit den ersten Proben vom Mond im Jahr 1969 wurde zu che-

mischen Analysen von Meteoriten hauptsächlich die INAA (Instrumentelle-Neutronen-Aktivierungs-Analyse) herangezogen. Erstens werden nur geringe Mengen an Meteoritenprobe gebraucht, und zweitens eignet sich diese Methode hervorragend zur Spurenelementanalyse. Vorher wurden die Analysen der Proben meist naßchemisch (z. B. WIJK, 1956; JAROSEWICH, 1966) oder mittels der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA bzw. XRF) und hier vor allem von der Ahrens-Gruppe (MICHAELIS et al., 1969a) durchgeführt. Der Verbrauch an Meteoritenmaterial lag zwischen ca. 5 g (MICHAELIS et al., 1969a) und 10–20 g (FULTON & RHODES, 1984). Noch mehr Meteoritenmaterial wurde bei den naßchemischen Bestimmungen von JAROSEWICH (1966) verbraucht, pro Meteorit ca. 40 g. Von vielen Meteoriten steht aber meist nur Material von wenigen Gramm zur Verfügung, zu wenig für ausführliche Untersuchungen mit den angegebenen Methoden. Auch sind viele der neuen antarktischen Meteoritenfunde zu klein für solche Analysetechniken. Im Gegensatz zu irdischen Proben oder industriellen Produkten ist natürlich auch Orgueil nur sehr begrenzt erhältlich, und so mußte eine besondere Methode entwickelt werden, um möglichst viele Informationen aus wenig Probenmasse zu erhalten. Neben einer Bestimmung des Gesamtchemismus, eingegrenzt auf die Hauptelemente, und einige Neben- und wenige Spurenelemente, war es das Hauptziel dieser Arbeit, den Phosphor- und Titangehalt, genauer als dies bis jetzt bekannt war, festzulegen.

Dabei spielte Phosphor die wichtigere Rolle, da die Konzentrationswerte für dieses Element in CI, die in der Literatur angegeben werden, mit ca. 500–1800 ppm (CHRISTIE, 1914; WIJK, 1956; siehe Kapitel 4.2), einen besonders großen Bereich überstreichen und daher als sehr ungenau angesehen werden müssen. Andererseits lassen sich aber gerade am Beispiel des Phosphors wegen seines stark unterschiedlichen Verhaltens, je nach Art des Milieus, reduzierend oder oxidierend, in dem es zu der Bildung seiner Phasen kommt, Aussagen über das entsprechende Milieu bei der Meteoritenbildung treffen. Schreibersit $(\text{Fe,Ni,Co})_3\text{P}$ wird zum Beispiel unter stark reduzierenden Bedingungen gebildet, die Phosphate Apatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ und Whitlockit $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ mit Phosphor der Oxidationsstufe +V bleiben oxidierenderen Umgebungen vorbehalten. Letztere werden vor allem in CI, aber auch in den anderen CC vorgefunden.

Mit einer genauen P-Bestimmung in den Meteoriten, von denen man annimmt, daß sie die Bausteine der Erde waren, läßt sich beispielsweise leicht auch die maximale Konzentration des Phosphors im Erdkern berechnen. Unter der extremen Annahme, daß Phosphor praktisch vollständig in den Erdkern abgeführt wurde, und unter der Annahme, daß der Phosphorgehalt im Mittel mit ca. 0.1 % in den Planetesimalen vorlag, welche die Erde bildeten, kann man, da sich die Massenverhältnisse von Erdkern zu Erdmantel (inklusive Kruste) wie 1 zu 2 ergeben,

berechnen, daß maximal 0.3 % Phosphor im Erdkern sein können. Selbst Inhomogenitäten in der Erdkruste bezüglich der tatsächlichen Phosphorkonzentrationen, wie Phosphatlagerstätten (Apatit), dürften das Gesamtbild kaum ändern, in jedem Falle nicht die Angabe einer Erdkernmaximalkonzentration für Phosphor.

Mit Hilfe dieser neuen Bestimmungen war es auch möglich, neue Konzentrationswerte vor allem für Silizium zu erhalten. Diese lassen sich nicht durch INAA ermitteln, sie sind aber besonders wichtig, da Silizium im allgemeinen neben Eisen und Magnesium das häufigste Element im Kosmos ist, abgesehen von H, He, N, und O und einigen wenigen anderen mehr.

Auch die Angaben des Titangehalts von CI-Meteoriten überstreichen in der Literatur einen beträchtlichen Bereich (siehe Kapitel 4.3), wenn die gefundenen Abweichungen untereinander auch deutlich geringer sind als beim Phosphor.

Da Phosphor mit der INAA nur über den Weg der β^- -Zählung (WECKWERTH, 1983) und nur sehr schwer einigermaßen genau gemessen werden kann (der Fehler übersteigt aufgrund der Selbstabsorption, der Reproduzierbarkeit der Meßgeometrie sowie der Erzeugung des gleichen Isotops aus Schwefel und Chlor leicht 10 %), wurden in der vorliegenden Arbeit mit einer speziellen Röntgenfluoreszenztechnik neue Messungen an Meteoriten der meisten kohligen Chondritenklassen, gewöhnlichen Chondriten sowie Achondriten (Eukriten, Howarditen, Diogeniten, Angriten sowie Mond- und Marsmeteoriten) vorgenommen. Dabei wurden gleichzeitig die Hauptelemente bestimmt. Dies ist beispielsweise bei der Isotopen-Verdünnungsmethode, welche z. B. von SHIMA (1979) für die Bestimmung von Titan in CI verwendet wurde, nicht der Fall. Hier erhält man jeweils nur die Konzentrationen weniger Elemente, diese aber mit hoher Genauigkeit. Fraglich bleibt, ob der Wert für die Titankonzentration in CI von SHIMA (1979) an einem repräsentativen Aliquot ermittelt wurde.

Die genaue Kenntnis des Verhaltens dieser bei der RFA mitbestimmten Elemente innerhalb verschiedener Typen der kohligen Chondrite, ableitbar aus genauen Analysedaten, sollte zu einem besseren Verständnis der Rahmenbedingungen bei der Bildung der Meteorite und damit des frühen Sonnensystems führen.

2 Methodik

2.1 Experimentelle Vorgaben

Alle Messungen wurden mit einem Röntgenspektrometer PW2400 der Firma Philips vorgenommen. Dieses System, gedacht für Röntgen-Fluoreszenz-Analysen, wird im sequentiellen Einkanalbetrieb benutzt. Für die Beugung der von der Probe ausgehenden Sekundärstrahlung stehen folgende Kristalle zur Verfügung: LiF 220, LiF200, Ge, PE und PX1. Mit Hilfe der Kristalle und gemäß der Bragg'schen Gleichung (Gleichung 1) wird die Sekundärstrahlung zu einem entsprechenden Detektor gelenkt:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \vartheta \Rightarrow \quad (1)$$
$$\sin \vartheta = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d}$$

n entspricht der Beugungsordnung, λ ist die Wellenlänge der Fluoreszenzstrahlung, d entspricht dem Abstand der Netzebenen, und $\sin \vartheta$ gibt den Glanzwinkel der an verschiedenen Netzebenen reflektierten Strahlen an. Bei Erfüllung der obigen Gleichung erhält man die notwendige konstruktive Interferenz.

Die Kristalle sind in der Reihenfolge zunehmender Gitterebenenabstände d angegeben. Der Bereich erstreckt sich von 0.2848 nm (LiF220) über 0.4027 nm LiF(200) und 0.6531 nm (Ge) bis 0.8742 nm (PE) und schließlich 4.960 nm (PX1). Diese Werte gelten für den Abstand $2d$. Die einzelnen Detektoren sind ein Durchflußzähler (FL) mit Argon (Methanzusatz) als Zählrohrgas, ein abgeschmolzener Xenon-Zähler (Xe), welcher direkt hinter dem Durchflußzähler angebracht ist und vor allem im Bereich von Ti–Fe eine deutliche Steigerung der Empfindlichkeit mit sich bringt, sowie ein Szintillationszähler (Sz), der für schwerere Elemente wie Nickel höhere Zählraten aufweist als die Tandemanordnung von Fl und Xe, welche Duplexzähler (Du) genannt wird. Das PW2400-Gerät erlaubt eine separate Drehung der ϑ - und der 2ϑ -Achse, wodurch eine unabhängige Positionierung der Detektoren (Fl + Xe bzw. Sz) möglich ist. Über den Computer werden Hochspannung, Stromstärke, Goniometereinstellungen und Abfolge der Messungen sowie der automatische Probenwechsler der Firma Herzog kontrolliert. Je nachdem, wie hoch die Ordnungszahl eines Elementes ist, wird eine unterschiedliche Anregungsspannung in der Röntgenröhre, deren Anodenmaterial aus Rhodium besteht, verwendet.

2.1.1 Bestimmung der Grenzwellenlängen

Da in dem benutzten Analyseprogramm immer die $K\alpha$ -Strahlung eines Elementes gemessen wird, deren Intensität die weitaus stärkste ist, muß die Anregungsspannung so gewählt werden, daß die Energie der aus der Röntgenröhre kommenden Strahlung (Bremsstrahlung) ausreicht, um diese $K\alpha$ -Strahlung auch anzuregen. Zur Berechnung der für die Anregung der $K\alpha$ -Strahlung eines Elementes notwendigen Bedingungen gibt es eine einfache Gleichung (2b) welche sich direkt aus Gleichung 2a berechnen läßt. Diese Gleichung 2a stellt die ausführliche Form des Duane-Hunt-Gesetzes dar:

$$h \cdot \nu_0 = \frac{h \cdot c}{\lambda_0} = U \cdot e \quad (2a)$$

$$\lambda_0 = 12.398 / U \quad (2b)$$

Gleichung 2b resultiert direkt aus der Gleichung 2a nach Einsetzen der Konstanten für das Plancksche Wirkungsquantum h , die Lichtgeschwindigkeit c und die der Elementarladung e . λ_0 (angegeben in Ångström) stellt die kürzeste Wellenlänge (Grenzwellenlänge) dar, die gemäß Gleichung 2b, unabhängig von der Wahl des Anodenmaterials, erreicht werden kann, während sich hinter ν_0 die maximale Frequenz der Röntgenstrahlung (Grenzfrequenz) verbirgt. U ist die an die Röntgenröhre angelegte Spannung (angegeben in kV). Ist die Wellenlänge für die Absorptionskante der K-Serie eines Elementes bekannt, läßt sich die Mindestspannung berechnen, die zu einer Anregung der entsprechenden $K\alpha$ -Linien führt. Man sollte aber die Spannung um einiges höher ansetzen, da die Intensität der Bremsstrahlung im kritischen Wellenlängenbereich der Röntgenröhre sehr gering ist.

2.1.2 Bestimmung der kritischen Tablettendicke

Für die Messungen wurden Glastabletten verwendet (siehe unten). Die kritische Dicke dieser Tabletten hängt hauptsächlich von der chemischen Zusammensetzung der Probe (Matrix) und von der Wellenlänge der $K\alpha$ -Strahlung des zu analysierenden Elementes ab. Je niedriger die mittlere Ordnungszahl der Matrix und je höher die Ordnungszahl des Analyseelementes ist, desto eher ist die Bedingung für die „unendliche“ Dicke der Tablette nicht mehr gegeben. Die

K α -Linien der in dieser Arbeit bestimmten Elemente sind jedoch nicht so energiereich, als daß die übliche Tablettendicke als kritisch betrachtet werden müßte. Um dies jedoch praktisch zu überprüfen, wurde auf die der Röntgenröhre abgewandten Oberfläche einer Tablette, die nur aus dem Flußmittel Lithiumtetraborat bestand, eine Messingfolie gelegt. Dann wurde geprüft, ob K α -Linien für Kupfer und Zink registriert werden konnten. Das war nicht der Fall. Da eine Tablette nur aus Flußmittel die leichteste mögliche Matrix aufweist, zeigt dies, daß die Bedingung einer „unendlichen“ Dicke der Tablette für die Elemente, die hier gemessen werden sollten, auch tatsächlich erfüllt war. Unter der Voraussetzung, daß man als Grenzwert für die Absorption einer Tablette die Dicke d auffaßt, bei der 99 % der Strahlung absorbiert werden, kann man d gemäß folgender Gleichung 3a ermitteln:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot d} \Rightarrow \ln \frac{I}{I_0} = -\mu \cdot \rho \cdot d \Rightarrow \text{für 99\% Absorption} \quad (3a)$$

$$d = \frac{\ln 0.01}{-\mu \cdot \rho} \Rightarrow \frac{4.6}{\mu \cdot \rho}$$

Hierbei steht I für die vorgefundene Intensität, I_0 für die Anfangsintensität, μ ist der Massenabsorptionskoeffizient, und ρ stellt die Dichte der Tablette, die man aus der Dichte von Lithiumtetraboratkristallen ($\rho = 2.437 \text{ g/cm}^3$) abschätzen kann, dar. Dabei kann man annehmen, daß die Dichte des Glases nicht unter 2.3 g/cm^3 liegt. Die kritische Weglänge der Strahlung ist abhängig vom Einfalls- bzw. Abnahmewinkel, der bei dem verwendeten Spektrometer jeweils 45° beträgt. Für die Formel 3b, die hier Verwendung findet, bedeutet dies, daß noch der Faktor $\sin 45^\circ$ zur Gleichung 3a hinzugefügt werden muß. Somit folgt Gleichung 3b:

$$d = \frac{4.6}{\mu \cdot \rho} \cdot \sin 45^\circ = \frac{3.25}{\mu \cdot \rho} \quad (3b)$$

Im vorliegenden Fall müssen nur die drei Elemente des Flußmittels (Li, B, O) für die Bestimmung des Massenabsorptionskoeffizienten der Tablette berücksichtigt werden. Sie wurden für die Rhodium-K α -Strahlung ($\lambda = 0.614 \text{ \AA}$) den International Tables for Crystallography, Volume C, entnommen. Das Ergebnis der Gleichung 3b mit den entsprechenden Werten ergibt für die Eindringtiefe der Rhodium-K α -Strahlung in die Lithiumtetraborat-tablette 1.8 cm. Das bedeutet, daß die etwa 3 mm dicke Tablette vollständig durchstrahlt wird und somit auch die Elemente in der aufgelegten Messingfolie angeregt werden. Für die Registrierung der K α -

Strahlung von Cu und Zn ist die kritische Weglänge dieser Elemente maßgeblich. Bei Zink ergibt sich so eine maximale „Beobachtungs“-Tiefe von zwei Millimetern und für Nickel, das Element mit der härtesten Strahlung innerhalb der Messungen, ist diese Tiefe schon auf 1.3 mm gefallen. Somit war selbst bei der nur aus Flußmittel bestehenden Tablette die kritische Dicke überschritten. In den sonst verwendeten Tabletten ist die Dicke aufgrund des zusätzlichen Probenpulvers höher. Außerdem weist diese Probenpulver im Vergleich zu $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ starke Absorber auf, und die kritische Dicke wird nochmals reduziert.

2.2 Allgemeine Probenvorbereitung

Die Proben wurden in Plastikbeutel gepackt. Diese dienten dazu, möglichst jede Kontamination zu vermeiden. Danach wurden die Proben, die in ihrem Beutel auf einen Metallblock gelegt worden waren, mit einem Hammer in kleine Stücke zerschlagen. Wägepapierchen auf dem Metallblock und zwischen Plastikbeutel und Hammer sorgten außerdem dafür, daß praktisch jede Kontamination durch das Metall des Hammers und des Metallblocks unterblieb. Die nach dieser Prozedur erhaltenen Teilstücke wurden dann in einem Achatmörser mit einem Achat-Pistill zerrieben. Aufgrund der hohen Sprödigkeit der meisten Meteorite war es oftmals notwendig, eine in der Mitte durchbohrte Plexiglasscheibe zur Abdeckung des Mörsers zu verwenden, durch die gerade das Pistill hineinpaßte. Damit wurde verhindert, daß besonders spröde Phasen bei dem Mahlvorgang bevorzugt das Probenmaterial verlassen konnten, und somit ein nichtrepräsentativer Gesamtchemismus erzeugt wurde. Anders als bei von MICHAELIS et al. (1969a) beschrieben, wurde hier auf eine Abtrennung der Metallphasen von den Silikatphasen verzichtet, da auch millimetergroße Metallkügelchen durch den Zusatz eines Oxidationsmittels aufgelöst wurden. Dazu wurde eine Mischung von 120 mg des Probenpulvers mit 3600 mg hochreinem Lithiumtetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) sowie als Oxidationsmittel Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) hergestellt. Das Verhältnis Probe zu Flußmittel ist 1 : 30. Bei von Michaelis et al. (1969a) dagegen war dieses nur etwas weniger als 1 : 5.3. Auch dies trägt wesentlich dazu bei, daß hier eine Abtrennung und separate Oxidation metallischer Phasen nicht notwendig war. Die Gehalte an Metall, Sulfiden, Phosphiden und Kohlenstoff bestimmen zusammen die hinzuzufügende Menge an Oxidationsmittel. Die so entstandenen Mixturen wurden dann in Pt95%Au5%-Tiegeln auf einer Brennerstraße aufgeschmolzen.

Der Aufschmelzvorgang verläuft in mehreren Schritten auf insgesamt fünf nebeneinander angeordneten Propangasbrennern. Nach einer Sinterung bei Temperaturen von ca. 200 °C folgt die Position, bei der das Ammoniumnitrat die Probe oxidiert. Die Temperatur liegt hier

bei etwa 400 °C. Die dritte Stufe heizt die Mixtur auf ca. 600 °C auf, die beiden letzten Position mit je 3000 Watt Heizleistung sorgen für das endgültige Aufschmelzen der Probe bei bis zu 1100 °C. Die Probe verweilt auf jeder einzelnen Position 5–6 Minuten. Diese Zeiten können unter Umständen stark variieren, je nachdem, ob nach dieser Zeit die Probe völlig aufgeschmolzen und blasenfrei vorliegt oder noch Bläschen, z. B. aus Kohlenstoff der Probe, welcher zu CO oder CO₂ oxidiert worden ist, vorhanden sind. Die Schmelze wird in eine aufgeheizte Form ausgegossen und dann so schnell wie möglich in einem Luftstrom abgekühlt. Dies ist notwendig, damit die Schmelze nicht auskristallisiert, sondern als Glas erstarrt. Die erwähnten Bläschen können dazu führen, daß die sich abkühlende Probe auszukristallisieren beginnt, anstatt ein homogenes Glas zu bilden, wie es für die spätere Messung erforderlich ist. Die verwendete Ausgußform mit gleicher Zusammensetzung wie die Tiegel besitzt einen Durchmesser von 30 mm, und die Glastabletten weisen in der Mitte mindestens eine Dicke von 3 mm auf.

Die Form muß eben und glatt sein, da die entsprechenden Oberflächen der Schmelztabletten während der Messung mit Röntgenstrahlen bestrahlt werden und Unebenheiten Verfälschungen der Meßergebnisse zur Folge hätten. Die nach oben zeigende Seite ist immer mehr oder weniger stark konkav gekrümmt. Der Grad der Krümmung ist eine Funktion des Metallgehalts (Fe) der Probe. Je größer der Eisengehalt der Probe ist, desto stärker wirken sich die Adhäsionskräfte zwischen der Platin-Goldlegierung und der Probe aus (stärkere Krümmung der Tablettenoberseite). Damit steigt auch die Gefahr, daß die Dicke der Tabletten zur Mitte hin zu stark abnimmt. Für die hier in Frage kommenden Wellenlängen ist eine Dickenkorrektur für die Konzentrationsbestimmungen in den Schmelztablette anders als in der Arbeit von JAGOUTZ & PALME (1978) nicht notwendig, da im Gegensatz zu diesen Autoren hier eine ca. drei mal dickere Tablette verwendet wurde und die Röntgenstrahlenergien von Nickel (von den gemessenen Elementen das mit der energiereichsten K α -Strahlung) wesentlich geringer ist als die der schwersten Elemente, die bei JAGOUTZ & PALME (1978) untersucht wurden (Rb, Sr, Y, Zr und Nb). Außerdem würde eine sehr hohe Fe-Konzentration der Probe dazu führen, daß die kritische Dicke (siehe Kapitel 2.1.2) weiter reduziert würde.

Das Verhältnis Probe zu Flußmittel von 1:30 ist sehr niedrig. Dieses niedrige Verhältnis liefert eine Reihe von Vorteilen:

- 1.) Der Verbrauch an Probenmasse ist gering. Gerade dies ist in der Meteoritenforschung oftmals von entscheidender Bedeutung, da Meteorite sehr häufig nur in kleinen Massen vorliegen.

- 2.) Die Korrekturfaktoren, in die Interelementeffekte wie Absorption und Sekundärfluoreszenz eingehen, fallen deutlich niedriger aus als bei weniger verdünnten Proben.
- 3.) Selbst hohe Anteile an Metallkügelchen und Kohlenstoff werden ohne weiteres aufoxidiert, und so bedürfen die Proben vor der Herstellung der Schmelztabletten keiner besonderen Behandlung.

Auf der anderen Seite gibt es allerdings auch Nachteile:

- a.) Die Intensitäten der Analyselinien sind bei gleichen Anregungsbedingungen niedriger. Dieses Problem läßt sich durch längere Meßzeiten lösen.
- b.) Ist die Probenmasse sehr gering, so ist die Gefahr einer nicht repräsentativen Probe leicht gegeben. Deshalb wurden die ebenfalls aufgenommenen Kalibrationsgeraden auf der Basis von 60 mg und 90 mg Gesteinsstandards nur im Ausnahmefall verwendet, obwohl sie den Vorteil hatten, daß noch weniger Probenmasse verbraucht wurde und die Korrekturfaktoren noch niedriger ausfielen. Andererseits war auch die Intensität der Fluoreszenzstrahlung nochmals niedriger. Bis auf Proben des Efremovka-Meteoriten, von denen teilweise weniger als 60 mg oder um 90 mg zur Verfügung standen, sind alle weiteren Meteoritenproben mit dem Programm mit 120 mg Probeneinwaage als Basis gemessen worden.

Die Korrekturfaktoren können, obwohl sie so klein sind, nicht vollständig vernachlässigt werden und werden deshalb durch ein α -Faktor-Korrekturprogramm von Philips mitberücksichtigt (siehe Kapitel 2.3).

2.3 Spezielle Probenvorbereitung

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war es, die Konzentrationen von Phosphor und Titan in CI-Meteoriten neu zu bestimmen (WOLF & PALME, 2001). Dazu wurde neben den Eichkurven, gewonnen aus 25 Gesteinsstandards, eine völlig andere Art der Kalibration, nämlich die Standard-Additions-Methode mit Orgueilpulver (CI) als Basismaterial benutzt.

Bei den gewöhnlichen Eichkurven werden aus den ausgewählten Gesteinsstandardpulvern Tabletten hergestellt. Dann mißt man deren Intensitäten für jedes Element, welches mit dem Analyseprogramm bestimmt werden soll. Die ermittelte Intensität jedes Elementes wird gegen die Konzentration des Elementes, die man in den GEOSTANDARDS NEWSLETTER (1994) findet, aufgetragen. Daraus ergibt sich eine Eichkurve.

Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Art, eine Eichkurve zu erstellen, wird bei der Standard-Additions-Methode die Konzentration eines Elementes in verschiedenen Aliquoten

durch Zugabe dieses Elementes - meist liegt es in Lösung vor - schrittweise erhöht. Dies hat eine Reihe von Vorteilen gegenüber der gewöhnlichen Kalibration:

- I. Man ist unabhängig von den in der Literatur angegebenen Konzentrationsdaten, die je nach Element nur kleine Konzentrationsbereiche überdecken, und somit unbrauchbar sind.
- II. Es gibt eine optimale Abstimmung auf die Zusammensetzung eines Probenotyps, in diesem Falle einer Meteoritenklasse.
- III. Verunreinigungen in den Gesteinsstandards können in diesem Fall ausgeschlossen werden.
- IV. Man braucht keine Korrekturfaktoren zu betrachten, da alle Proben, die mit dieser Methode bestimmt werden, praktisch gleiche Grundzusammensetzung haben.

Der wesentliche Nachteil besteht darin, daß man für jedes Element und jeden stark unterschiedlichen Chemismus eine neue, angepaßte Eichkurve erstellen muß. Für die Bestimmung des Phosphor- und Titangehaltes in CI (hier Orgueil) wurden zu fünf von sieben sowie zu vier von sechs Probenaliquoten jeweils steigende Mengen des entsprechenden Elementes aus einer Standardlösung über Mikropipetten hinzugefügt.

Um besser kontrollieren zu können, ob die Menge der Lösung, die mit der Pipette aufgezogen und abgegeben worden war, auch der vorgegebenen Menge entsprach, wurde der Vorgang auf eine Mikrowaage überprüft. Dabei wurde dem Wert der Waage Vorrang eingeräumt. Gründe für Abweichungen sind unter anderem in möglichen Eichproblemen der Pipette zu sehen. Die Mischung aus Probenmaterial, Lithiumtetraborat und Ammoniumnitrat befand sich bei der Zugabe der Standardlösung bereits in dem Schmelztiegel. Da sie durch die Zugabe der Standardlösung leicht feucht wurde, mußte sie zunächst bei 50°C im Trockenschrank für ca. 2 Stunden getrocknet werden. Die Aliquots mit ihren verschiedenen Zugaben an Phosphor und Titan wurden dann zu Tabletten geschmolzen.

Nach der Messung der Zählraten der beiden Elemente in den Tabletten mit den verschiedenen hohen Zugaben von P und Ti konnte eine Eichkurve erstellt werden. Voraussetzung war die genaue Kenntnis der Additionskonzentrationen. Jeweils zwei Proben wurden ohne zugegebenen Standard vorbereitet. Sie sollten einerseits den Schnittpunkt der Kalibrationsgeraden mit der Y-Achse, kalibriert in [Kc/s] (Zählereignisse in 1000 pro s), festlegen und zeigten andererseits durch den Grad ihrer Übereinstimmung die Homogenität des verwendeten Probenmaterials an. Die X-Achse ist eingeteilt in zugegebener Menge an Phosphor beziehungsweise Titan in [ppm]. Die Extrapolation der Geraden aus den Meßpunkten bis zum Schnittpunkt mit

der X-Achse gibt die negative Konzentration der Probe am jeweiligen Element ohne Addition an.

Um die Gehalte an Phosphor bzw. Titan der Standardlösungen zu kontrollieren, wurde eine zweite, auf anderer Basis beruhende Kalibration erstellt. Zur Überprüfung der prinzipiellen Verfahrensweise wurden als Probenaliquots 120 mg Flußmittel verwendet und Phosphor in fester Form hinzugefügt. Hierfür erwies sich das nicht hygroskopische und äußerst reine organische Phosphatsalz Phosphorsäure-mono-(4-nitrophenylester) Bis-(cyclohexylammonium)-salz Hydrat = $(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OP}(\text{O})(\text{ONH}_3\text{C}_6\text{H}_{11})) \cdot \text{H}_2\text{O}$ als sehr geeignet. Auf Grund des sehr hohen Molekulargewichts von 435,47 (relativ zu nur einem Phosphoratom pro Formeleinheit) eignet sich diese Verbindung in Kombination mit der Tatsache, daß Phosphor hier bereits in oxidierter Form als Phosphat vorliegt, sehr gut zum Einwiegen selbst kleinster Phosphormengen. Phosphor liegt hier in der höchsten Oxidationsstufe vor, die Flüchtigkeit von P in dieser Oxidationsstufe ist gering, so war nicht zu befürchten, daß es bei dem Aufschmelzvorgang verloren gehen würde.

Besser wäre es sicherlich gewesen, statt des Flußmittels als Basismaterial wiederum Orgueilpulver zu nehmen, aber die davon zur Verfügung stehende Menge war verbraucht. Eine Versuchsreihe mit je 120 mg pulverisiertem SiO_2 als Basismaterial (hier wurde wieder das Phosphatsalz verwendet) sollte Aufschluß darüber geben, wie starke Absorber in konzentrierter Form die Steigung der Kalibrationskurve verändern können.

2.4 Meßmethodik

Bevor die nach dem Kapitel 2.2 beschriebenen Verfahren hergestellten Tabletten auch quantitativ gemessen werden konnten, war es notwendig, Tabletten von Gesteinstandards, deren Chemismus sehr genau bekannt ist, herzustellen und zu messen. Aus 25 ausgewählten Standardgesteinspulvern konnte so eine Eichkurve für jedes einzelne Element, welches später in den Meteoritenproben quantitativ bestimmt werden sollte, erstellt werden. Um die bereits in Kapitel 2.2 erwähnten α -Korrekturfaktoren verwenden zu können, mußte ein durchschnittlich zu erwartender Chemismus als Basis eingegeben werden. Dieser wird zwar nach der Eingabe der Chemismen der Standardgesteine schon von der Software vorgeschlagen, er muß aber den besonderen Erfordernissen anpaßt werden. Hier wurde der Chemismus des Allende zur Berechnung der α -Korrekturfaktoren vorgeschlagen. Die 25 verwendeten Gesteinspulver sind in diesem Fall nach einem ungefähren mittleren Chemismus der Meteoriten, hier speziell dem sehr genau bekannten Chemismus des Allende-Meteoriten, der dem Typ C3V angehört, aus-

gewählt worden. Daraus folgt ein insgesamt sehr basischer Charakter der ausgewählten Standardpulver. Hinzu kamen einige intermediäre und ein paar sehr eisenreiche Gesteine, um einerseits auch den Chemismus solcher Meteorite bestimmen zu können, die sehr hohe Metallkonzentrationen aufweisen und andererseits nicht zu sehr auf den basischen Bereich festgelegt zu sein.

In manchen Proben gibt es eine lineare Abhängigkeit der spektralen Intensitäten von den Konzentrationen. Die Beeinflussung der Strahlungsintensität durch Absorption (Schwächung) oder Sekundärfluoreszenz (Verstärkung) führt jedoch häufig zu nichtlinearen Verhältnissen zwischen der gemessenen Intensität und der Konzentration des betreffenden Elementes. Die Folge ist, daß aus einer Kalibrationsgeraden eine gekrümmte Kalibrationskurve wird. Nichtlineares Verhalten kann aber auch auf unterschiedlich starker Röntgenlinienüberlappungen beruhen.

Für das Element Phosphor, welches im weiteren besonders intensiv untersucht werden sollte, stellte sich im Verlaufe der Arbeit heraus, daß die so erstellte Kalibrationskurve nicht ausreichend war, um trotz größerer Unterschiede im Gesamtchemismus der einzelnen Standardgesteine mit Hilfe der Gleichung 4 korrekte Konzentrationen zu bestimmen.

$$C_i = D_i + E_i \cdot R_i \cdot [1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \cdot C_j] \quad (4)$$

Den wichtigsten Term innerhalb der Gleichung für die Berechnung der Konzentration C eines Elementes i stellt der Summenterm mit den Koeffizienten α_{ij} - auch Alpha-Faktoren genannt - dar. Diese Faktoren beschreiben den Einfluß eines Elementes „j“ auf das Element „i“. C_i bzw. C_j stehen für die Konzentrationen der jeweiligen Elemente. D_i gibt den x -Achsenabschnitt, den Schnittpunkt mit der in Gewichtsprozent geeichten Abszisse an und sollte im Idealfall Null sein, und E_i gibt die Steigung (C_i/R_i) der Kalibrationslinie wieder. R_i schließlich bezeichnet die gemessene Netto-Zählrate. Für den Fall, daß alle Korrekturfaktoren gleich Null sind, fällt der Summenterm weg.

Ganz anders verhalten sich Linienüberlappungen, welche zu einer deutlichen Steigerung der Zählraten führen können. Hier muß der entsprechende Anteil des überlappenden und überlagernden Elements von der Zählrate abgezogen werden. Linienüberlagerungen spielen jedoch bei den vorliegenden Untersuchungen keine Rolle.

In den nachfolgenden Tabellen 1a und 1b werden zum Vergleich die entsprechenden Alpha-Werte für das 120-mg-Meßprogramm mit den Alpha-Werten des standardmäßig benutzten Programms mit Tabletten, die aus je 600 mg Probenmaterial, vermengt mit der gleichen Menge von 3600 mg des Flußmittels, bestehen, für Phosphor und Titan angegeben.

Tabelle 1a: Phosphor-Alpha-Korrekturfaktoren α_{ij} im Vergleich für 1. das 120-mg- und 2. das routinemäßig verwendete 600-mg-Meßprogramm

<i>α_{ij} berechnet: 120-mg-Programm Verdünnung 1:30</i>	<i>Korrektur- Kanal</i>	<i>α_{ij} berechnet: 600-mg-Programm Verdünnung 1:6</i>
0.12385	Ni	0.55956
0.07945	Fe	0.35953
0.07301	Mn	0.33058
0.07370	Cr	0.33330
0.06310	V	0.28541
0.05062	Ti	0.22857
0.04475	Ca	0.20143
0.05016	P	0.22585
0.10714	Si	0.48265
0.09510	Al	0.42830
0.08830	Mg	0.39770

Daß Phosphor einen Alpha-Korrekturfaktor aufweist, der nicht gleich Null ist, P also auf sich selbst korrigiert werden muß, hängt mit der Eigenanregung schwächer gebundener Elektronen zusammen.

Die Berechnung der Alpha-Faktoren und deren Auswirkung auf das Analyseergebnis werden dann problematisch, wenn man Phosphorgehalte in Proben bestimmen möchte, deren Gesamtchemismus deutlich von dem Chemismus abweichen, welcher für die Erstellung der Kalibrationsgeraden gewählt worden war und woraus wurden die Alpha-Faktoren ermittelt wurden. Diese Faktoren unterscheiden sich je nach diesem gewählten Grundchemismus zum Teil deutlich. Deswegen wurden für Phosphor und Titan in dieser Arbeit zum Vergleich dieser Effekte bei mehr oder weniger stark von dem Grundchemismus abweichender Chemismen, auf solche Konzentrationsmeßwerte zurückgegriffen, welche sich, wie in Kapitel 3.2 beschrieben wird, über die oben dargestellte Standard-Additions-Methode anhand der gemessenen Zählraten sehr exakt berechnen lassen. Der große Vorteil dieser Methode ist, daß man keine Korrekturfaktoren einzusetzen braucht, um nach einer solchen Kalibration die Konzentrationen des entsprechenden Elementes in weiteren Proben eines Chemismus gleicher oder sehr ähnlicher Art schnell und unabhängig von allen Korrekturfaktoren erhalten zu können. Der Nachteil besteht darin, daß man eine ganze Reihe von solchen spezielle Regressionsgeraden aufbauen muß, je nachdem, ob sich der Chemismus bezüglich der Elemente, die hohe Alpha-Faktoren für das zu untersuchende Element aufweisen, weniger oder stark ändert. So

wurde es notwendig, für die Meteorite, welche sehr geringe Phosphorkonzentrationen aufweisen, besonders für die achondritischen Diogenite, eine gesonderte Kalibrationsgerade zu erstellen. Hier gab es dann viele Meßwerte in dem Phosphorkonzentrationsbereich, wo die vermuteten Konzentrationen dieser Meteorite lagen. Es war von besonders großer Bedeutung, eine neue, für sehr niedrige Konzentrationen geeichte Kalibrationskurve auf reiner Zählratenbasis zu erstellen (siehe Kapitel 3.2.1.6).

Tabelle 1b: Titan-Alphakorrekturefaktoren α_{ij} im Vergleich für 1. das 120-mg- und 2. das routinemäßig verwendete 600-mg-Meßprogramm

<i>α_{ij} berechnet: 120-mg-Programm Verdünnung 1:30</i>	<i>Korrektur- Kanal</i>	<i>α_{ij} berechnet: 600-mg-Programm Verdünnung 1:6</i>
0.09308	Ni	0.40528
0.05625	Fe	0.24949
0.05523	Mn	0.24428
0.07385	Cr	0.31508
0.16612	V	0.73509
0.12592	Ti	0.55986
0.40326	Ca	1.81892
0.13180	P	0.59307
0.12051	Si	0.54214
0.10816	Al	0.48645
0.09788	Mg	0.44013

Auch hier gilt, daß Titan einen Einfluß auf sich selbst hat, deswegen ist der Alphakorrekturefaktor auch hier, wie schon bei P gesehen, nicht Null. Wenn man die Werte der Alpha-Faktoren vergleicht, die sich bei 120 mg im Gegensatz zu 600 mg ergeben, so stellt man fest, daß die Korrekturfaktoren bei dem 600-mg-Meßprogramm bei jedem Element etwa einen Faktor 4 bis 5 höher als bei dem in dieser Arbeit verwendeten 120-mg-Programm und nicht, wie eigentlich zu erwarten konstant bei genau 5. Dies liegt an der Auswahl der Standardgesteinschemismen. Für den Aufbau des 120-mg-Programm wurden Standardgesteine ausgewählt, welche in etwa den Chemismus der Meteorite reflektierten, die später gemessen werden sollten. Deshalb enthielt beispielsweise kaum ein verwendetes Standardgestein deutlich über 50 % SiO₂. Für das 600-mg-Programm dagegen wurde der gesamte Konzentrationsbereich für Silizium abgedeckt, auch kamen monomineralische Proben wie z. B. reines CaCO₃

zum Einsatz. Dadurch ändern sich die Alpha-Faktoren ebenfalls, die aufgrund einer mittleren chemischen Zusammensetzung aller Proben zur Ermittlung der Eichkurven beitragen.

Die jeweiligen Meßzeiten für die einzelnen Elemente können sehr stark variieren, je nach der Konzentration des entsprechenden Elementes in der Probe. Die Zeiten sind aber auch stark abhängig von Parametern wie der Effizienz des beugenden Kristalls sowie des Detektors. Eine Zusammenstellung der Meßzeiten, Kristalle, Detektoren und Kollimatoren sowie die jeweiligen Spannungs- und Stromstärken ist für jedes Element in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Meßspezifische Parameter

<i>Element</i>	<i>Spannung</i> [kV]	<i>Strom</i> [mA]	<i>Kollimator</i> [mm]	<i>Kristall</i>	<i>Meßzeit</i> [s]	<i>Winkel (2θ)</i> [°]	<i>Detektor</i>
Al	24	100	0.70	PX1	300	18.66	Fl
Ca	30	80	0.30	LiF 200	300	113.11	Fl
Cr	50	50	0.15	LiF 200	200	69.28	Du
Fe	60	40	0.30	LiF 200	100	57.49	Du
Mg	24	100	0.70	PX1	150	22.15	Fl
Mn	50	50	0.15	LiF 220	200	92.94	Du
Ni	60	40	0.30	LiF 200	250	48.63	Sz
P	24	100	0.70	GE	300	141.06	Fl
Si	24	100	0.70	PE	200	109.15	Fl
Ti	40	60	0.30	LiF 200	400	86.12	Du
V	50	50	0.15	LiF 200	200	77.22	Du

Der Meßkanal für Nickel wurde erst später in das Meßprogramm eingefügt, deshalb konnte bei den Ergebnissen der zuerst bestimmten Meteorite auch teilweise keine Konzentrationen für dieses Element angegeben werden.

Bei der Wahl der Meßzeiten steht die Minimierung des CSE (Count Statistical Error) im Vordergrund. Dabei gelten folgende Gleichung 5a und 5b:

$$\text{CSE}(\%) = 100 \cdot \frac{\sqrt{R \cdot 1000 \cdot t}}{R \cdot 1000 \cdot t} = \frac{100}{\sqrt{R \cdot 1000 \cdot t}} \quad (5a)$$

$$t = \frac{10}{(\text{CSE})^2 \cdot R} \quad (5b)$$

R stellt hierbei die Nettozählrate des Intensitätsmaximums einer Elementfluoreszenzstrahlung (im folgenden als Peak bezeichnet), also nach Untergrundabzug, und t die Meßzeit dar. Da die Nettozählrate in Einheiten von 1000 Zählereignissen pro Sekunde im Computer angegeben wird, muß R jeweils mit 1000 multipliziert werden, um zu den Einzelzählereignissen zu gelangen. In einigen Fällen, wie z. B. bei den Elementen Titan und Phosphor, aber auch Silizium, sind für die zu erwartenden Konzentrationen aufgrund der Wichtigkeit einer sehr hohen meßstatistischen Sicherheit recht hohe Meßzeiten gewählt worden. Die Meßzeit für Titan übertrifft die der im allgemeinen deutlich niedriger konzentrierteren Elemente wie V und teilweise Ni. Die Gesamtmeßzeit für eine Tablette beträgt in etwa 3.5 Stunden, wovon ein Großteil auf die Messungen der Untergrundkanäle (pro Element sind das in dem hier aufgebauten Analyseprogramm zwei Kanäle, einer rechts und äquidistant ein Kanal auf der linken Seite des zu korrigierenden Elementes) entfällt. Die Meßzeit dieser beiden Kanäle sollte dabei gleich lang sein wie die des Elementpeaks. Zur Absicherung bezüglich der Homogenität des verwendeten Probenpulvers wurden, soweit das von der zur Verfügung stehenden Probenmasse möglich war, zwei Tabletten hergestellt, gemessen und die Daten verglichen. Um die Meßstatistik beziehungsweise ein mögliches Driften des Gerätes zu kontrollieren, wurde von jeder Tablette auch 2 mal mit kurzer zeitlicher Verzögerung von etwa 8 Stunden der Chemismus bestimmt. Obwohl die benötigte Probenmasse schon deutlich kleiner als üblich war, kam es doch vor, daß die vorhandene Probenmenge für eine solche Doppelbestimmung mit 2 Tabletten (240 mg) nicht ausreichte (siehe z. B. Probe Mainz 2, Paris 3, beides Orgueilproben, und Ivuna). Eine Möglichkeit gibt es für den Fall, wenn für eine zweite Tablette noch mindestens ca. 80 mg blieben. Der Computer rechnet in diesem Fall rein mathematisch die Konzentrationen auf 120 mg um. Der Fehler, welcher bleibt, besteht dann nur noch in den Korrekturfaktoren, die angewendet werden, als wären es 120-mg-Proben. Da sich die Alpha-Faktoren in diesem Konzentrationsbereich aber nur sehr wenig ändern, sind die Fehler sehr klein, die Elementverhältnisse sogar identisch mit denen, welche aus der entsprechenden 120-mg-Tablette berechnet werden.

3. Durchführung der Messungen

3.1 Vorbereitende Bemerkungen

Um zuverlässige Daten für die neue Kalibrationskurve mit den synthetisch hergestellten Proben zu erhalten, war es unerlässlich, daß nicht nur die Konzentrationen des zugefügten Phosphors und Titans sehr genau bekannt waren, ebenso mußten das jeweilige Basismaterial je 120 mg Orgueil bzw. SiO_2 , sowie das Flußmittel sehr genau eingewogen worden sein. In dem Fall, daß die verwendeten Probenmassen und die Masse des Flußmittels für jede Tablette identisch sind, müssen auch die gemessenen Konzentrationen der Elemente gleich groß sein. Dies gilt nur unter der Voraussetzung, daß die Probe wirklich einwandfrei homogenisiert war und die Reproduzierbarkeit der Messungen sehr gut ist. Die Fehler, die aus Einwaagenungenauigkeiten resultieren, liegen bei maximal 0.1 % und tragen zum Fehler des Endergebnisses nur unwesentlich bei (siehe Tabellen 3 und 4). Die Qualität der Reproduzierbarkeit von Mehrfachmessungen wird in Tabelle 4 demonstriert (siehe Tabelle 4). Diese Tabelle gibt auch einen Hinweis auf die maximal zu erwartenden Abweichungen der bestimmten Elementkonzentration von der tatsächlich vorliegenden. Der Fehler in Tabelle 3 setzt sich aus dem der Tabelle 4 und Präparationsfehlern etc. zusammen.

Die Bedingung der Homogenität der Probe bestimmt und begrenzt die Anwendbarkeit der ganzen Methode, die im folgenden zur Phosphor- und Titanbestimmung in CI angewendet werden sollte, ganz entscheidend. In der folgenden Tabelle 3 soll die gute Homogenität des zu Standardmessungen benutzten Allende-Meteoritenpulvers anhand von vier verschiedener Allendetabletten, hergestellt aus gleichen Aliquots einer homogenisierten Allendeprobe, aufgezeigt werden.

Man erkennt, daß die Aliquots innerhalb der beiden Gruppen Aliquot 1 und 4 einerseits sowie 2 und 3 andererseits in den Konzentrationen der jeweiligen Elemente wesentlich weniger differieren als zwischen den Gruppen. Das Problem liegt hierbei in der Probenposition während der Messung. Der benutzte Probenhalterring war, wie sich herausstellte, um Bruchteile von Millimetern zu groß. Dies bedeutete, daß die Tabletten bei dem ruckartigen Stop des Probenkarussells in der Meßposition eventuell verkippen. Die Tabletten konnten dabei aber nicht vollständig durch den Probenhalter fallen, da sich der Durchmesser der Tabletten nach oben (konkave Seite der Tablette) um ca. 1.5 mm verbreitert. Die Tabletten 2 und 3 lagen in einer leicht verkippten Position, wobei Tablette 3 weniger stark betroffen war als Nummer 2.

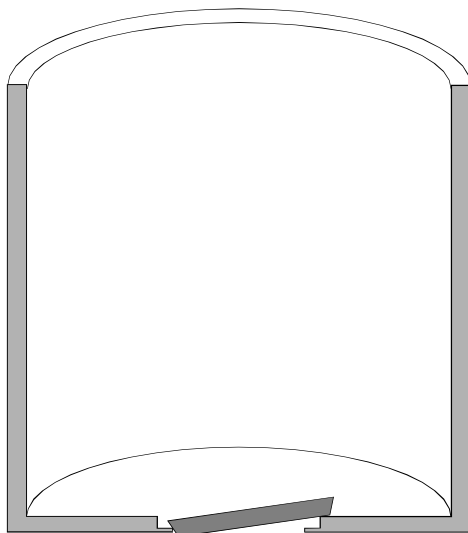
Nummer 1 und 4 dürften wohl waagrecht gelegen haben, wie ein Vergleich der Meßwerte mit den Literaturwerten von JAROSEWICH et al. (1987) zeigte.

Spätere Messungen mit einem speziell angefertigten sich konisch auf den exakten Durchmesser der Tabletten verjüngenden Probenhalter (siehe unten, Abbildung 1) ergaben die Werte der Tabelle 4, in der die Meßergebnisse der Tablette 2 aufgelistet stehen. Die Tablette 2 wurde gewählt, da diese in Tabelle 3 die größten Abweichungen zeigte. Sie ist zehnmal nacheinander gemessen worden (mithin gab es zehnmal ein Einfahren der Tablette in die Meßposition). Das Resultat ist, daß sich jetzt mit einer gesicherten horizontalen Lage der Tablette deutlich andere und zu Tablette 1 und 4 und damit zu den Literaturdaten passende Konzentrationswerte ergeben. Auch eine mit dem neue Probenhalter später vorgenommene Messung der Tablette 3 liegt wesentlich näher an dem Konzentrationsbereich von Tablette 1 und 4.

In der nachfolgenden Tabelle 3 sind die ursprünglichen Ergebnisse mit dem normalen Probenhalter angegeben. Daraus folgt, daß der relative Fehler 1σ – angegeben in Prozent – bei den eigentlichen Messungen, die alle mit dem neuen Probenhalter vorgenommen wurden, kleiner ist. Die hier angegebenen Werte stellen somit Obergrenzen für diesen Fehler dar.

Abbildung 1: Tablettenhalter: a.) ursprüngliche Form, b.) mit sich konisch verjüngender Halterung.

a.)



b.)

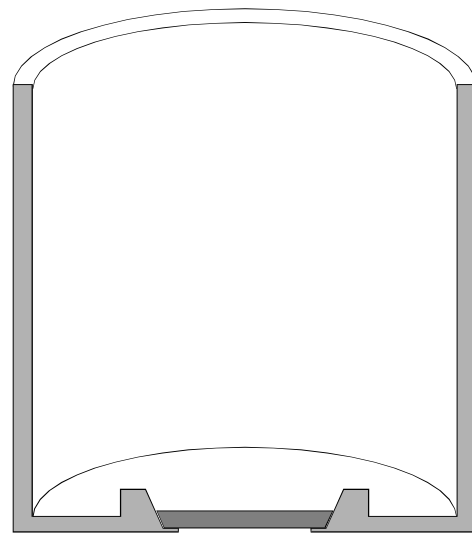


Tabelle 3: Reproduzierbarkeit der Messungen an vier verschiedenen Schmelztabletten zu je 120 mg Allendepulver

Aliquot	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>V</i>	<i>P</i>
	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm
1	16.05	23.61	14.97	1.88	1.728	0.147	899	3647	95	1060
2	15.78	23.54	14.71	1.85	1.715	0.145	887	3572	89	1045
3	15.89	23.49	14.78	1.85	1.716	0.145	895	3576	93	1045
4	16.02	23.59	14.79	1.88	1.726	0.147	895	3588	93	1058
Mittelwert	15.93	23.56	14.81	1.87	1.721	0.146	893	3598	92.5	1052
1σ in [%]	0.67	0.20	0.65	0.69	0.34	0.86	0.73	0.96	2.36	0.67

Für den 1σ -Vertrauensbereich liegt die maximale Abweichung in den vier unabhängig von einander präparierten Tabletten mit Allendepulver als Probenmaterial bei maximal einem Prozent. Die Ausnahme stellt das Spurenelement Vanadium dar. Obwohl der Literaturwert von 92 ppm für Vanadium im Mittelwert nur um 0.5 ppm verfehlt wird, ergibt sich ein relativer Fehler von 2.36 %. Nickel war zu diesem Zeitpunkt noch nicht im Meßprogramm enthalten.

In der Regel liegen die 1σ Fehlerwerte im Bereich von 0.86 % (Mangan) bis 0.20 % (Eisen). Die Literaturwerte beschränken sich bei Si, Fe, Mg, Ca, Al, Mn, Ti und P auf die Angabe von zwei Nachkommastellen, für Cr und V werden keine Nachkommastellen angegeben. Mangan hätte demnach in allen Proben den Wert von 0.15 % und damit eine rel. Standardabweichung von 0 %. Chrom zeigt mit einem Wert von knapp unter 1 % für diesen relativen Fehler den höchsten Wert bei den Elementen, deren Konzentrationen im Bereich von 10^3 ppm liegen.

Diese Daten beinhalten sowohl Fehler, die während der Präparation aufgetreten sein können (vor allem wären hier die Homogenitätsproblematik als Folge ungenügenden Mörserns aber auch Ungenauigkeiten bei der Einwaage und dem Herstellen der Schmelztabletten zu nennen) als auch Fehler während des Meßvorgangs selbst (Unstetigkeiten in der Hochspannung bzw. der Stromstärke, Justierungsschwankungen der Kristalle, Detektoren und Kollimatoren, die Lage der Tablette im Probenhalter). Nicht zuletzt spielen dabei Unterschiede des innerhalb des Strahlenweges erreichten Vakuums eine Rolle. In dem verwendeten Meßprogramm wurde deshalb vor dem Beginn der eigentlichen Messung ein Meßkanal eingerichtet, der 400 s lang lediglich dazu dient, das Vakuum, das sich durch das Einbringen der Probe im Schnitt um zwei bis maximal drei Pa verschlechterte, wieder auf einen Startwert vor der eigentlichen Messung von höchstens 2 Pa zu verbessern. Im Verlaufe des gesamten Meßprogramms zu leichten Elementen hin fällt der Druck dann auf knapp 1 Pa. Aufgrund der Tatsache, daß die-

ser Wert bei den leichteren Elementen (Kalium und leichter) mit ihre energieärmeren Fluoreszenzstrahlung praktisch immer konstant war, ist es sinnvoll, im Meßprogramm Elemente in zeitlicher Abfolge mit fallender Ordnungszahl Z zu messen. Die Fluoreszenzstrahlungsintensität der „schweren“ Elemente wird durch solche Druckschwankungen nicht meßbar erniedrigt. Messungen im Vorfeld der eigentlichen Untersuchungen bei ca. 6 Pa zeigten, daß es dagegen für leichte Elemente eine deutliche Abhängigkeit der Fluoreszenzstrahlungsintensität von der Güte des Vakuums gibt, die nicht vernachlässigt werden darf.

3.1.1 Reproduzierbarkeiten von Einzelmessungen und Genauigkeit

Nachdem nun gezeigt worden ist, daß die Problematik, repräsentative Aliquots herzustellen, zufriedenstellend gelöst werden kann, ergibt sich als nächste Fragestellung, welche nun genauer betrachtet werden muß, wie es mit der Reproduzierbarkeit von wiederholten Messungen einer einzigen Tablette mit der XRF und dem aufgebauten Analyseprogramm aussieht.

Auch läßt die Tabelle 3 keine Aussage über die Genauigkeit der gemessenen Konzentrationen zu. Lediglich die Reproduzierbarkeit bei der Tablettenherstellung und Fehler, die bei der Messung auftreten können, sind dort berücksichtigt.

Um eine Vorstellung über die Genauigkeit der erhaltenen Konzentrationswerte zu gewinnen, muß der erhaltene Wert mit möglichst genau angegebenen und durch viele Laboratorien unabhängig voneinander bestimmten Werten verglichen werden. Solche Analysedaten, die auch mittels verschiedener Meßmethoden erlangt und gemittelt in JAROSEWICH et al. (1987), angegeben wurden, werden in Tabelle 4 als Vergleichsdaten verwendet. Selbst bei der besten Reproduzierbarkeit muß man immer noch systematische Fehler, die z. B. aufgrund einer schlecht belegten Kalibrationskurve (siehe Kapitel 3.2.1.1) entstehen können, als eine mögliche Quelle für zwar gut reproduzierbare, jedoch ungenaue Werte in Betracht ziehen. Um weitere systematische Fehlerquellen, die ihren Ursprung innerhalb der Meßapparatur haben, aufzudecken, wurde die Tablette Nummer 2 aus dem Allende-Meteoriten-Tablettensatz (120 mg Tabletten) aus oben beschriebenem Grund (Schieflage) ausgewählt. Diese wurde zehnmal nacheinander durchgemessen. Daraus wurden dann der Mittelwert (MW) und die einfache Standardabweichung für die einzelnen Elemente bestimmt. Diese Standardabweichung 1σ wird als relative Standardabweichung $1\sigma'$ in % des Mittelwertes angegeben.

Hier war es dann auch sinnvoll, diesem Mittelwert den entsprechenden Literaturwert Lit (1) mit der absoluten Standardabweichung (\pm) gegenüberzustellen. Ein Vergleich dieser Werte gibt dann tatsächlich einen Anhaltspunkt über die Genauigkeit der Meßwerte. In der Spalte

Diff. [%] wird der relative Unterschied zwischen Meßwert und Literaturwert ohne Vorzeichen in Prozent (bezogen auf den Meßwert) angegeben.

Das Ergebnis zeigt, daß für alle untersuchten Elemente der $1\sigma'$ Wert kleiner als ein Prozent ist. Die Abweichung vom Literaturwert (empfohlener Wert in JAROSEWICH et al., 1987) liegt für Si, Fe, Mg, P, Mn, und Ti unter einem Prozent, beträgt bei Al und Ca 1.2 % bzw. 1.5 %, bei Chrom sogar 3.5 %. Vanadium ist auch hier wieder das Element mit der höchsten Standardabweichung $1\sigma'$, die Abweichung vom Literaturwert ist mit 2.3 % jedoch geringer als beim Chrom.

Insgesamt passen die Mittelwerte, die mit nur 120 mg Probe an einer einzigen Tablette bestimmt wurden, recht gut zu diesen Literaturwerten, die auf einer Vielzahl von Analysen, welche in verschiedenen Labors mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt wurden, sie liegen bis auf Fe alle im 1σ -Streubereich der Literaturdaten. Nimmt man für Fe allerdings statt des empfohlenen Wertes (zu stark vom Mittel abweichende Einzelwerte wurden nicht berücksichtigt) das Mittel aller in Jarosewich et al. (1987) aufgeführten Analysenergebnisse, dann liegt auch die hier bestimmte FeO Konzentration im Rahmen des $1\sigma'$ -Streubereichs.

Wie nicht anders zu erwarten, ist der $1\sigma'$ -Fehler kleiner als der 1σ Wert aus Tabelle 3, der neben der Reproduzierbarkeit der Messungen auch Präparationsfehler mit einschließt.

Tabelle 4: Reproduzierbarkeiten der Einzelmessungen und Genauigkeit im Vergleich zu den empfohlenen Literaturdaten anhand der Allende-Tablette Nr.2 (siehe Tabelle 3)

Gew. [%]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	MW	1 σ' [%]	Diff. [%]	Lit. (1)	[\pm]
SiO₂	34.44	34.38	34.46	34.33	34.32	34.31	34.36	34.35	34.36	34.37	34.37	0.0424	0.26	34.28	0.21
FeO	30.19	30.19	30.20	30.20	30.21	30.19	30.20	30.22	30.20	30.23	30.20	0.013	0.39	30.32	0.07
MgO	24.48	24.49	24.52	24.53	24.45	24.48	24.49	24.50	24.47	24.26	24.49	0.094	0.41	24.59	0.20
CaO	2.615	2.623	2.62	2.62	2.613	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62	2.62	0.033	1.52	2.58	0.07
Al₂O₃	3.26	3.24	3.27	3.24	3.24	3.24	3.23	3.25	3.25	3.23	3.24	0.118	1.23	3.28	0.08
Cr₂O₃	0.511	0.513	0.513	0.513	0.511	0.511	0.511	0.512	0.512	0.513	0.512	0.055	3.51	0.53	0.02
P₂O₅	0.240	0.240	0.241	0.240	0.244	0.242	0.241	0.243	0.242	0.241	0.241	0.168	0.41	0.240	0.01
MnO	0.189	0.191	0.190	0.190	0.190	0.191	0.190	0.189	0.190	0.189	0.190	0.116	-	0.190	0.01
TiO₂	0.152	0.150	0.151	0.149	0.149	0.150	0.150	0.149	0.149	0.149	0.150	0.206	-	0.150	0.01
V [ppm]	95	93	92	95	94	95	95	93	95	94	94	1.109	2.3	92	6

3.1.2 Prinzipielle Fehlermöglichkeit: Drift der RFA

Wegen eines möglichen und in gewissem Rahmen sogar sicheren Driftens der Röntgenfluoreszenzapparatur wurde immer eine Allende-Tablette als Standard mitgemessen. Die Werte dieses Meteoriten sind genauer bekannt als dies von den meisten Standardgesteinen der Fall ist. Außerdem unterscheiden sich die Element-Konzentrationen im Allende nur relativ wenig von denen der untersuchten kohligen Chondrite. Dies gilt im übrigen nicht nur für die kohligen Chondrite, sondern auch für die untersuchten gewöhnlichen Chondrite sowie einige andere Meteoritengruppen, die chemisch dem Allende näher verwandt sind als den verfügbaren Gesteinsstandards. Da in Tabellen für Gesteinsstandards die Konzentrationen der Haupt- und Nebenelemente meist nur mit zwei Nachkommastellen angegeben werden, eignet sich der Allende, für den bei den entsprechenden Nebenelementen auch drei Stellen zur Verfügung stehen, besonders gut als Kontrollstandard.

Zur Bestimmung der Drift wurde die Allende-Tablette innerhalb eines Zeitraumes von ungefähr fünf Monaten (der Zeitraum, in dem die P- und Ti-Messungen für die Bestimmungen der neuen CI-Werte vorgenommen wurden) fünfmal gemessen (Tab. 5).

Tabelle 5: Drift über den in der Tabelle angegebenen Zeitraum für einige Elemente bzw. Elementoxide gemessen an einer Allende-Driftbestimmungsschmelztablette

<i>Datum der Messung</i>	24.09.96	22.10.96	30.01.97	10.02.97	17.02.97
SiO ₂ [%]	34.36	34.37	34.34	34.32	34.35
FeO [%]	30.29	30.27	30.29	30.30	30.30
CaO [%]	2.58	2.58	2.59	2.59	2.59
Cr [ppm]	3468	3460	3480	3483	3486
MnO [%]	0.189	0.189	0.190	0.190	0.189
TiO ₂ [%]	0.150	0.149	0.150	0.149	0.150

Tabelle 5 zeigt, daß über den angegebenen Zeitraum keine Drift vorhanden war, die eine Neukalibrierung notwendig gemacht hätte.

3.1.3 Homogenisierungsproblematik bei Orgueil verglichen mit Allende

Der Orgueil-Meteorit war wesentlich leichter zu homogenisieren als beispielsweise Allende. Allein schon der hohe Kohlenstoffanteil und vor allem die extreme Feinkörnigkeit verhinderten eine große Sprödigkeit. Deshalb, und weil der Orgueil besonders vorsichtig behandelt

wurde, gab es keinen Grund, anzunehmen, daß man im Gegensatz zu Allende aus dem Orgueilpulver keine repräsentativen Aliquots herstellen könnte. Tatsächlich sollte dadurch, daß es bei diesem Meteoritentyp anders als beim Allende keine Metallkörnchen gibt, die Homogenität bezüglich der Metallverteilung noch besser sein. Belegen läßt sich die Homogenität der Orgueil-Proben durch einen Vergleich der Phosphor- und Titankonzentrationen (Impulsraten) in den jeweils zwei nicht dotierten Tabletten pro Eichgerade (Standard-Additions-Methode). Wie aus Tabelle 6 und 12 zu ersehen ist, besteht praktisch kein Unterschied zwischen den beiden Tabletten.

3.2 Ergebnisse

3.2.1 Phosphorkonzentration in CI-Meteoriten

Die verschiedenen Teilproben des Meteoriten Orgueil werden mit Kennziffern belegt. Die verwendete Fraktion 318/5 wird im folgenden als Mainz 1 bezeichnet. Wie bereits im Kapitel 2.3 beschrieben, standen sieben Aliquots von Orgueilpulver zur Verfügung. Zu fünf von diesen wurde eine bestimmte jeweils sehr genau bekannte Menge einer Phosphatlösung hinzugegeben. Die beiden undotierten Aliquots dienten zur Festlegung des y-Achsenschnittpunktes und zur Kontrolle der Homogenität des verwendeten Probenpulvers. Der Mittelwert für die mittleren Zählraten dieser zwei Originalorgueilproben wurde aus 0.2306 Kc/s (Kilocounts per second) für die erste und 0.2307 Kc/s für die zweite Tablette mit 0.23065 Kc/s berechnet. Wichtig für die Bestimmung der Homogenität des Probenpulvers ist, daß sich beide Tabletten praktisch nicht in ihrer Zählrate und damit in ihrer Phosphorkonzentration unterscheiden. Die Differenz der Zählraten beträgt nur 0.043 %.

Da die beiden undotierten Aliquots innerhalb der Meßungenauigkeit identisch sind, ist es sinnvoll, dies auch für die restlichen fünf Aliquots anzunehmen. Daß diese Annahme gerechtfertigt ist, ergibt sich aus Vergleichen der Konzentrationen der anderen analysierten Elemente in sämtlichen Teilproben, aber auch aus der hervorragenden Güte der in Abbildung 2 gezeigten Regressionsgeraden. Wie aus Tabelle 6 zu entnehmen ist, unterscheidet sich der y-Achsen-Schnittpunkt der Regressionsgeraden, basierend auf der Standardadditionsmethode, von dem gerade beschriebenen Mittelwert nur geringfügig. Er liegt um 0.0017 Kc/s niedriger, was in Konzentration ausgedrückt einem Unterschied von 0.7 ppm (bzw. einem relativen Fehler von 0.58 %) entspricht.

Tabelle 6: Werte für die Phosphor-Kalibrationsgerade (Standard-Additions-Methode)

Orgueil Tablette Nummer:	Zugabe von Phosphor [ppm] A	Gemessene [Kc/s] B	Berechnete Werte mit dem Regres- sionsgeraden [Kc/s]	Unterschiede zwischen ge- messenen und berechneten Zählraten Kc/s [%]
1	0	0.23070	0.2293	0.58
2	0	0.23060	0.2293	0.58
3	199.4	0.2775	0.2791	-0.60
4	298.8	0.3038	0.3040	-0.10
5	402.6	0.3291	0.3300	-0.29
6	785.1	0.4278	0.4257	0.50
7	1604.2	0.6301	0.6306	-0.09

Mit den Tabellenwerten ergibt die Regressionsrechnung eine Geradengleichung: $y = A \cdot x + B$

Mit

$$B = 0.22930 \text{ Kc/s};$$

$$\sigma_B = 0.0016 \text{ Kc/s}$$

$$A = 0.0002500 \text{ Kc/s/ppm};$$

$$\sigma_A = 1.245 \cdot 10^{-6} \text{ Kc/s/ppm}$$

$$r^2 = 0.99990$$

Die Phosphorkonzentration im CI-Orgueil-Meteoriten kann nun einfach bestimmt werden, indem man den Wert des y -Achsendurchstichs (B) durch die Steigung der Regressionsgeraden dividiert, dies ergibt 917 ppm. Man kann diesen Wert auch graphisch erhalten, wenn man die Regressionsgerade bis zum Schnittpunkt mit der x -Achse (geeicht in ppm) extrapoliert. Der so erhaltene Wert ist negativ und muß, um eine sinnvolle Konzentrationsangabe zu erhalten, mit -1 multipliziert werden. Die Abbildung 2 stellt das oben Beschriebene noch einmal dar. Es wird sofort ersichtlich, daß man zwar aus dem Diagramm den gleichen Konzentrationswert ablesen kann, was aber umständlicher und zudem ungenauer ist. Der bei der Regressionsanalyse mitgelieferte quadratische Korrelationskoeffizient r^2 ist ein Maß für die Qualität der Regressionsgeraden. Er liegt nahe am Bestwert von 1.

Andere wichtige Informationen aus der Regressionsanalyse sind die Standardabweichungen σ_B des y -Achsendurchstichpunktes B und σ_A der Steigung der Geraden A . Hieraus läßt sich ein maximaler Fehler der Regressionsgeraden und deren Extrapolation am x -Achsendurchstichpunkt bestimmen. Durch geeignete Anwendung der Standardabweichungen von A und B erhält man zwei weitere Geraden, die symmetrisch zur eigentlichen Kalibrationsgeraden (Abbildung 2) verlaufen und am x -Achsendurchstichpunkt den maximalen Fehlerbereich zeigen

(Abbildung 3). Die so ermittelte 1σ -Abweichung des ermittelten Wertes (917 ppm) ergibt einen Wert von ± 11 ppm.

Abbildung 2: Standardadditionsmethode für Phosphor (Orgueil 318/5 Probenpulver)

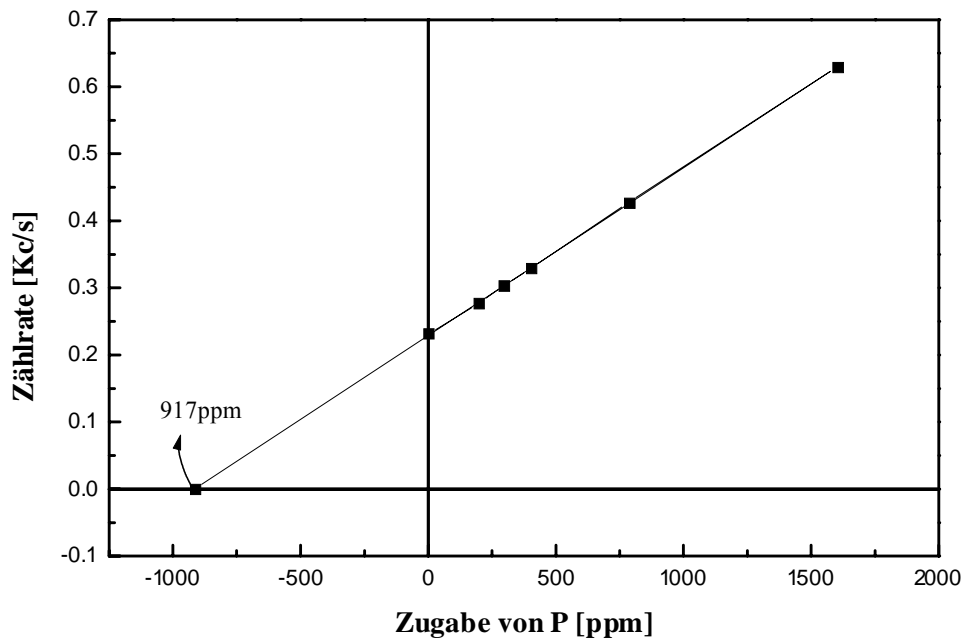
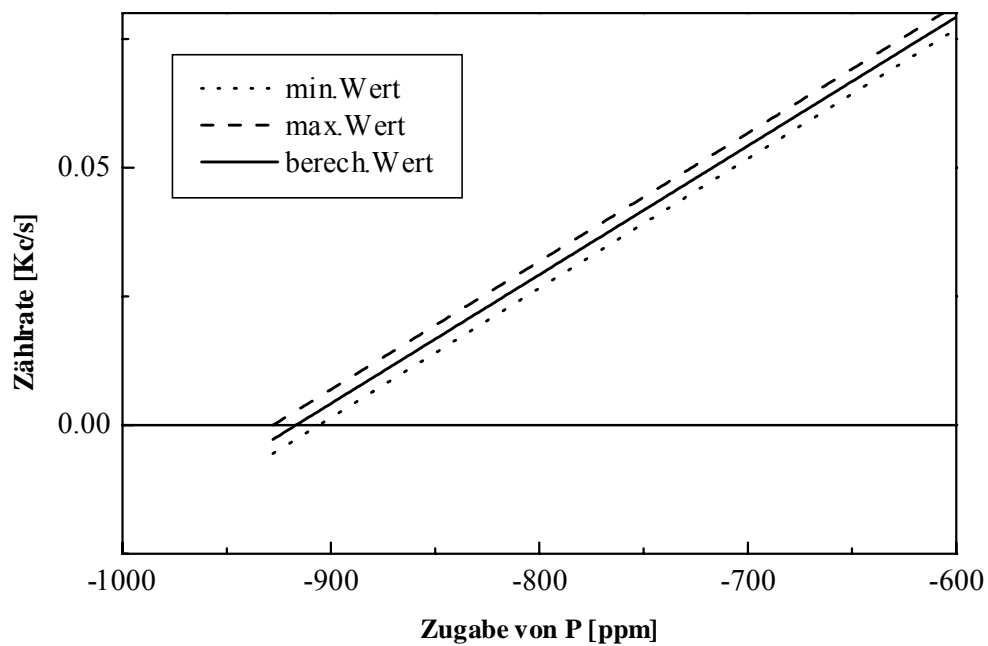


Abbildung 3: Maximaler Fehler der Regressionsgeraden aus Abbildung 2



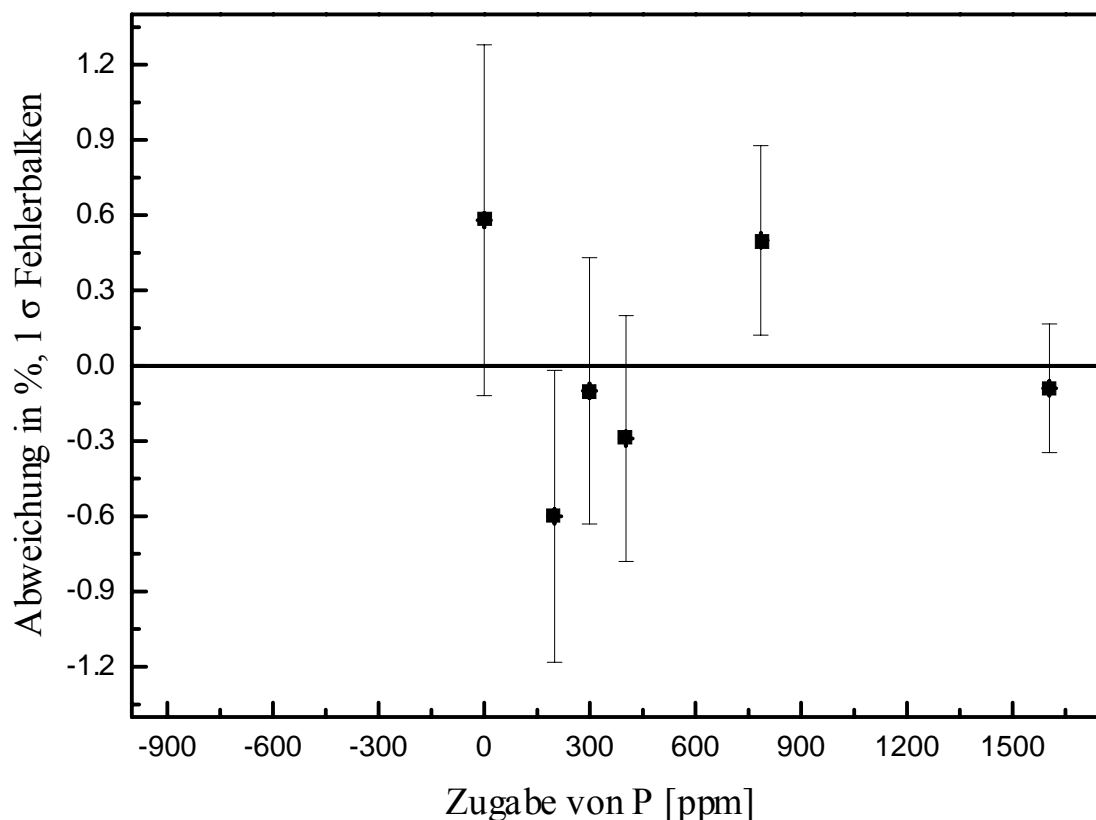
Für die Bestimmung der Phosphorkonzentration in anderen CI-Meteoriten ergibt sich folgende Gleichung 6.

$$C_{\text{Probe}} = \frac{917 \text{ ppm}}{B} \cdot (Kc/s)_{\text{Probe}} \quad (6)$$

B ist identisch mit dem B-Wert aus der Regression (siehe Tabelle 6). Mit $(Kc/s)_{\text{Probe}}$ ist die gemessene Zählrate der Probe bezeichnet.

In Abbildung 4 sind die Phosphorzugaben der Orgueil-Tabletten (Tabelle 6) mit ihren 1σ -Fehlern dargestellt, die sich aus der Regressionsrechnung ergeben. Bis auf zwei Werte überschneiden sich die Fehlerbalken mit der Linie, welche einer Nullabweichung entspricht

Abbildung 4: Abweichung der gemessenen Konzentrationen von den Werten, die sich aus der Regression ergeben in [%]



3.2.1.1 Spezielle Fehlerbetrachtungen

Die Werte für 1σ in Tabelle 3 stellen, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, Obergrenzen für alle Fehleranteile zusammengenommen dar, mit Ausnahme des Falles, daß die Konzentrationen einzelner Elemente deutlich tiefer liegen als bei Allende. In diesem Falle kann der relative Fehler, der aus der Zählstatistik resultiert, größer sein als der 1σ Fehler aus Tabelle 3.

Für die Bestimmung des zählstatistischen Fehlers wird nur die Nettoimpulszahl herangezogen. Gleichung 5a darf zur Berechnung des zählstatistischen Fehlers nur angewendet werden, wenn die Zählrate für den Untergrund unerheblich ist gegenüber der für die Peakposition. Dies ist bei Spurenelementen meist nicht der Fall. Dann ist es notwendig, daß die Untergrundmessungen in den Wurzelterm (gemäß der quadratischen Fehleraddition) einbezogen werden. Da die Untergründe je rechts U_r und links U_l vom Peak P_B (mit P_B wird die Bruttozählrate des Peaks bezeichnet) gleich weit entfernt liegen und ihre Zählraten ähnlich groß sind, resultiert die Gleichung 7 für die Berechnung des reinen meßstatistischen Fehlers $1\sigma''$ für sehr niedrigkonzentrierte Elemente. Da P_B gleich dem Nettopeak P (Nettozählrate) + der Zählrate des Untergrundes U ist, und weil die beiden Untergründe U_l und U_r sowie der Bruttopeak unabhängig gezählt werden, verwendet man folgende Gleichung 7 zur Bestimmung des meßstatistischen Fehlers bei niedrigen Zählraten.

$$CSE(\%) = 100 \cdot \frac{\sqrt{P_B \cdot 1000 \cdot t + (U_l + U_r) \cdot 1000 \cdot t}}{(P_B - (U_l + U_r)/2) \cdot 1000 \cdot t} \quad (7)$$

Durch die Addition der Untergrundzählereignisse unter den Wurzelausdruck, kann der Fehler deutlich beeinflußt werden, wie stark, hängt vom Verhältnis P zum arithmetischen Mittel der Untergründe ab. Im Nenner muß jetzt natürlich vom Bruttopeak eben dieses arithmetische Mittel der Untergründe abgezogen werden. Wie oben beschrieben, stellt der Fehler $1\sigma''$ Gleichung 7 nur einen Teil des gesamten Fehlers dar, der zweite Fehleranteil 1σ macht meist den wesentlicheren Anteil aus. Betrachtet man beide Fehleranteile, ergibt sich Gleichung 8.

$$1\sigma_{\text{ges.}} = \sqrt{(1\sigma)^2 + (1\sigma'')^2} \cong \sqrt{(1\sigma)^2} \cong 1\sigma \quad (8)$$

Dies gilt nur wenn $1\sigma \gg 1\sigma''$ ist. Der Hauptanteil des gesamten Fehlers liegt bei den hier gemessenen Zählraten für alle Elemente im allgemeinen sehr deutlich auf Seiten des 1σ Fehlers (siehe Tabelle 3). Besonders interessant ist, daß mit dem gegebenen Fehler 1σ und Gleichung

7 eine Möglichkeit existiert, gerade für Spurenelemente wie Vanadium, aber je nach Meteoritengruppe auch Nickel, festzustellen, ab welcher Konzentration der Fehler, welcher aus der Zählstatistik folgt, den Gesamtfehler dominiert, also bei welcher Konzentration dieser Fehler größer wird als 1σ aus Präparation etc. Am Beispiel des Vanadiums wird in nachfolgender Tabelle 7 die Abhängigkeit des zählstatistischen Fehlers von der Konzentration wiedergegeben.

Tabelle 7: Zählstatistischer Fehler in Abhängigkeit von der Konzentration am Beispiel des Elementes Vanadium, (Probenmasse je 120mg, Zählzeiten je 200 Sekunden für Peak und Untergründe)

Konzentration in [ppm]	108	92	85	76	62	55	42.7	26
Zählstatistischer Fehler in [%]	0.798	0.819	0.822	0.824	0.839	0.855	0.862	0.936

Die Daten stammen von zum Teil sehr unterschiedlichen Meteoritentypen. Die niedrigste Vanadiumkonzentration (26ppm) wurde in einem Marsmeteoriten DaG 476 (siehe Tabelle 35), die höchste (108ppm) im Diogenit Johnstown (Tabelle 31) gemessen. Alle Meteorite, die im Verlaufe der Arbeit untersucht wurden, liegen mit ihren Vanadiumkonzentrationen zwischen dem Marsmeteoriten und Johnstown. Der zählstatistische Fehler wächst in diesen Beispielen nur langsam mit abnehmender Konzentration an. Mit den etwa 0.80 bis 0.94 Prozent ist er aber nicht der maßgebliche Fehleranteil. Der wichtigere Fehler für Vanadium ist der 1σ Fehler (Tabelle 3) dieser beträgt 2.36 % für die Allende-Tabletten. In diesem Fehler ist natürlich schon der 1σ Fehler für die 92 ppm (V-Konzentration in Allende) enthalten. Das heißt für den DaG 476 wäre eine Korrektur mittels Gleichung 7 notwendig, diese würde den Fehler um 0.025 % gegenüber dem entsprechenden Allendewert erhöhen.

Bis jetzt ist hauptsächlich auf die Reproduzierbarkeit (precision) der Herstellung von verschiedenen Tabletten gleicher Zusammensetzung und die Reproduzierbarkeit von Einzelmessungen eingegangen worden (Tabellen 3 und 4). Nun soll die Genauigkeit bzw. Richtigkeit (accuracy) der Analysenergebnisse näher untersucht werden. Diese ist zum Teil auch in Tabelle 4 bereits angesprochen.

Für den DTS-1-Standard wurde beispielsweise eine Konzentration von 10 ppm V bestimmt, gegenüber 11 ppm bei GLADNEY et al. (1991). Dies entspricht einem Differenz von 10 %. Der Fehler sollte aber höchstens 3 % betragen (nach den bisher untersuchten Fehlerquellen). Der Grund für diese Diskrepanz liegt wohl bei der letzten im folgenden näher diskutierten Fehlerquelle, welche sich aus der Korrelationsvarianz der Kalibrierungsgeraden (entstanden aus Messungen der Standardgesteine) für die einzelnen Elemente ergibt. Sie ist maßgeblich bei

niedrigen Konzentrationen und um vieles höher einzuschätzen als der zählstatistische Fehler für solche Konzentrationsbereiche. Die Unsicherheit der Standardgesteinsmessungen bezüglich der Zählraten wurde bereits bestimmt. Wichtig ist aber, daß auch die Konzentrationsangaben für die verwendeten Gesteinsstandards fehlerbehaftet sind. Zur Bestimmung dieses Fehlers kann man die Standardabweichungen der Geraden benutzen, die sich aus der linearen Korrelation der über die Eichkurve ermittelten „Istwerte“ und den in der Literatur veröffentlichten „Sollwerten“ ergibt. Dazu werden die Konzentrationsangaben für die verwendeten Gesteinsstandards (GEOSTANDARDS NEWSLETTER, 1994) den gemessenen Werte gegenübergestellt und eine Regressionsanalyse durchgeführt. Die daraus resultierende mittlere Abweichung der Istwerte von den Sollwerten entspricht $\sigma_{\text{Kal.}(ab.)}$. Die relative Standardabweichung eines Meßwerts erhält man gemäß folgender Gleichung 9.

$$\sigma_{\text{Kal.}(rel.)} = \frac{\sigma_{\text{Kal.}(ab.)}}{\text{Konzentration}} \cdot 100 \quad (9)$$

Der relative Kalibrierungsfehler $\sigma_{\text{Kal.}(rel.)}$, angegeben in Prozent, ist also innerhalb verschiedener Messungen nur abhängig von der Konzentration des betrachteten Elementes in der jeweiligen Probe. Für Silizium und Eisen macht dieser Fehleranteil fast immer deutlich weniger als 1 % aus. Eine Ausnahme bilden eisenarmen Mondmeteorite (ca. 3 % Fe), hier steigt dieser Fehler für Fe bis auf ca. 2 % an. Bei niedrigen Konzentrationen kann der Kalibrierungsfehler jedoch zum Hauptfehler des gesamten Analyseverfahrens werden und im Extremfall auf über 100 % anwachsen. In Tabelle 8 sind die $\sigma_{\text{Kal.}(ab.)}$ -Werte für alle gemessenen Elemente angegeben. Diese stellen allerdings Obergrenzen für die Kalibrierungsfehler dar. Häufig ist es sinnvoll, die Kalibrierungsgerade in unterschiedliche Konzentrationsbereiche zu zerlegen, und dafür den Wert der Standardabweichung $\sigma_{\text{Kal.}(ab.)}$ anzugeben. Dies ist ganz besonders wichtig, wenn nur für niedrige und hohe Konzentrationen je ein relativ großer Datensatz vorliegt. Für Elemente, bei denen der gesamte Eichbereich gleichmäßig durch Standards belegt ist und dieser nicht über zu viele Größenordnungen geht, kann eine Zerlegung entfallen.

In der Abbildung 3 ist der hier diskutierte Fehler der Kalibrierungsgeraden nicht berücksichtigt, da bei der Standardadditionsmethode sehr exakte Konzentrationskenntnisse vorausgesetzt werden.

Tabelle 8: Absolute Standardabweichungen der einzelnen Elemente über die gesamte Eichkurve angegeben in den entsprechenden Einheiten. Die Werte gelten für die 120 mg Probenmassen mit den in der Tabelle angegebenen Konzentrationsbereichen der Standards, die Meßbedingungen entsprechen den Parametern aus Tabelle

Element	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P	Ti	V	Ni
Einheit	%	%	%	%	%	Ppm	%	%	%	Ppm	ppm
$\sigma_{Kal.(ab.)}$	0.06	0.05	0.006	0.01	0.009	3	0.005	0.009	0.004	2.2	5
Bereich											
von	3.3	0.46	0.002	0.057	0.006	3	0.023	0.0009	0.0029	11	11
bis	27.51	35.95	29.91	15.72	31.33	3990	1.015	0.7113	2.260	526	2380

Der $\sigma_{Kal.}$ -Wert für Phosphor (Tabelle 8) aus Gesteinsstandards beträgt 0.0090, dieser Wert bezieht sich, wie die 0.0040 für Titan, auf die gesamte Eichgerade, und diese mußte mit teilweise nicht sehr genau bekannten Phosphor- bzw. Titankonzentrationen in den Standards erstellt werden. Der entsprechende Wert für die Phosphoreichgerade, ermittelt mit Hilfe der Standardadditionsmethode (Kapitel 3.2.1, Abbildung 2), liegt bei 0.0016 und somit etwa einen Faktor 6 niedriger. Für Titan ergibt sich mit Hilfe der Standardadditionsmethode (siehe Kapitel 3.2.3, Abbildung 10) ein Kalibrierungsfehler der Eichkurve $1\sigma_{Kal.(ab.)}$ von 0.0011, auch hier ist also eine deutliche Verbesserung (Faktor 3.7) gegenüber dem Wert, welcher für die gesamte Eichkurve gilt, zu sehen.

Nachweisgrenze

Als letztes müssen noch die Nachweisgrenzen betrachtet werden. Im Gegensatz zu den oftmals verwendeten 3σ , welche immerhin 99.87 % Sicherheit bieten, wird hier mit 6σ gearbeitet, der erstere Wert zeigt nur an, ob ein Element vorhanden ist, und ist somit qualitativer Natur. Um quantitativ gesicherte Aussagen zu erhalten, ist der höhere Wert (6σ) sinnvoll. Zur Berechnung der Nachweisgrenzen wurde, dem Vorschlag von POTTS (POTTS 1992, S. 282) folgend, die Gleichung 10 verwendet.

$$LoD = 6 \cdot \sqrt{3 \cdot \frac{(U_l + U_r)}{2} \cdot \frac{Konz. [ppm]}{N_p}} \quad (10)$$

Hierbei bedeutet LoD Limit of Determination, was sich auf den quantitativen Nachweis bezieht. U_l und U_r bezeichnen die Impulszahl auf der linken- und rechten Untergrundposition. Bei Konz. handelt es sich um die Konzentration [ppm] des Elementes, für welches die Nach-

weisgrenze berechnet werden soll. N_p stellt die Nettoimpulszahl am Peak dar. Tabelle 9 gibt einen Überblick über die erhaltenen quantitativen Nachweisgrenzen.

Tabelle 9: Quantitative Nachweisgrenzen [ppm] und Empfindlichkeiten [c/s/ppm] der Elemente in dem 120mg-Routinemeßprogramm (400 Sekunden Meßzeit pro Meßposition)

Element	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P	Ti	V	Ni
[ppm]	66.9	11	63.3	39.7	60.9	11	7.3	12.4	21.2	2.5	4.7
[c/s/ppm]	0.05	1.67	0.06	0.14	0.14	0.56	0.66	0.27	0.41	2.61	8.33

Sowohl die Nachweisgrenzen als auch die mitangeführten Kalibrierempfindlichkeiten beziehen sich auf eine bestimmte Matrix und werden sich mit dieser ändern. Die Abweichungen von den aufgelisteten Werten werden aber selbst im Extremfall 50 % kaum überschreiten. Die vergleichsweise niedrigen Nachweisgrenzen für Eisen, Chrom, Mangan und Vanadium lassen sich durch relativ hohen Impulsraten (Verwendung der Tandemanordnung Durchflußzähler und Xenonzähler) erklären. Bei Nickel, welches ebenfalls eine sehr niedrige Nachweisgrenze zeigt, ist statt dessen ein Szintillationszähler verwendet worden. Die relativ hohen Nachweisgrenzen für Si und Mg sind nicht von Bedeutung, da sie weit unterhalb des Konzentrationsbereichs der untersuchten Proben liegen.

3.2.1.2 Abhängigkeit der Anwendbarkeit der für CI erhaltenen Formel zur Konzentrationsbestimmung von der Matrix einer Probe

Die α -Korrekturfaktoren (siehe Kapitel 2.4 Gleichung 4) korrigieren gemessene Intensitäten auf Inter-elementeffekte. Das im Kapitel 3.2.1 beschriebene Verfahren und die dort angegebene Gleichung 6 zur Konzentrationsberechnung dürften demnach strenggenommen nur dann richtige Ergebnisse liefern, wenn diese Inter-elementeffekte in den zur Eichung benutzten Standards und den analysierten Proben mehr oder weniger gleich groß sind. Deutliche Matrixunterschiede zwischen Orgueil als Standard und Meßproben sollten sich etwa in einer fehlerhaften Phosphorkonzentrationsbestimmung bemerkbar machen.

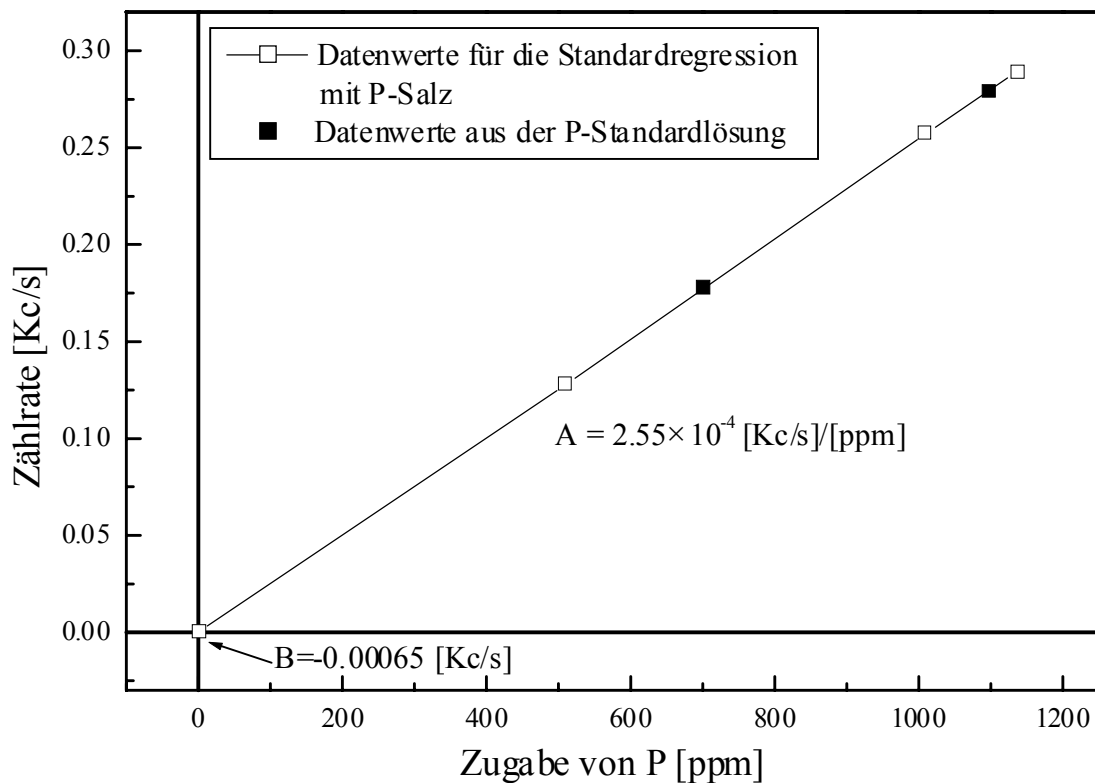
Um das zu überprüfen wurde statt Orgueil Lithiumtetraborat als Basis genommen und mit unterschiedlichen Phosphormengen dotiert. Im Gegensatz zu Orgueil ist dabei auf das nicht hygroskopische Phosphatsalz der chemischen Formel $O_2NC_6H_4OP(O)(ONH_3C_6H_{11}) \cdot H_2O$ darzustellenden Verbindung zurückgegriffen worden (siehe Kapitel 2.3).

Hier sollen nun drei Fragestellungen überprüft werden:

- Ändert sich die Steigung der Regressionsgeraden? Wenn dies der Fall ist, warum?
- Liegen Proben, zu denen die gleiche Phosphorstandardlösung hinzugefügt wurde, wie sie für die Orgueilbestimmung benutzt wurde, auf der Kalibrationslinie?
- Liegt der y-Achsen Schnittpunkt und damit die Eigenkonzentration des Flußmittels bei Null?

Die nachfolgende Abbildung 5 zusammen mit den Regressionsanalysedaten gibt Antworten auf die meisten dieser Fragen.

Abbildung 5: Lineare Regressionsgerade mit $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ als Probenmaterial und P-Salz als Phosphordotierungsmaterial, (die P-Standardlösung entspricht derjenigen, die zu Orgueil zugegeben wurde)



Es wird deutlich, daß diese Kalibrationsgerade eine sehr hohe Güte aufweist ($r^2 = 0.9999$). Nimmt man alle vier Meßpunkte für die lineare Kurvenanpassung, dann schneidet die Gerade die y Achse bei knapp unter Null. Die Impulsrate für die undotierte Probe ($x = 0$) beträgt jedoch $+ 0.0002$ Kc/s, was umgerechnet etwa 0.7 ppm P entspricht. Dieser Wert liegt deutlich unter der Nachweisgrenze für Phosphor.

Die gefüllten Quadrate in Abbildung 4 sind Meßpunkte, die mit der Standardlösung gewonnen wurden, welche auch für die Phosphorkonzentrationsbestimmung in Orgueil benutzt worden ist. Wie man sieht, liegen diese Meßpunkte sehr gut auf der Geraden. Damit kann man davon ausgehen, daß die Standardlösung wirklich fehlerfrei angesetzt war. Ein Alterungsprozeß der Standardlösung, der nicht unterschätzt werden darf, wie man am Beispiel der Zugabe der Lösung ca. drei Monate später zu einer Kalibrationsreihe mit SiO_2 als Probe (siehe unten) feststellen mußte, konnte allerdings ohnehin ausgeschlossen werden, da die Lösung frisch hergestellt worden war und weil die Addition sowohl auf Orgueil als auch auf Lithiumtetraborat nur in kurzem zeitlichen Abstand von einigen Tagen vorgenommen worden waren. Die beiden gefüllten Meßpunkte sind nicht Bestandteil der Regressionsanalyse, sondern erst später in das Diagramm eingefügt worden

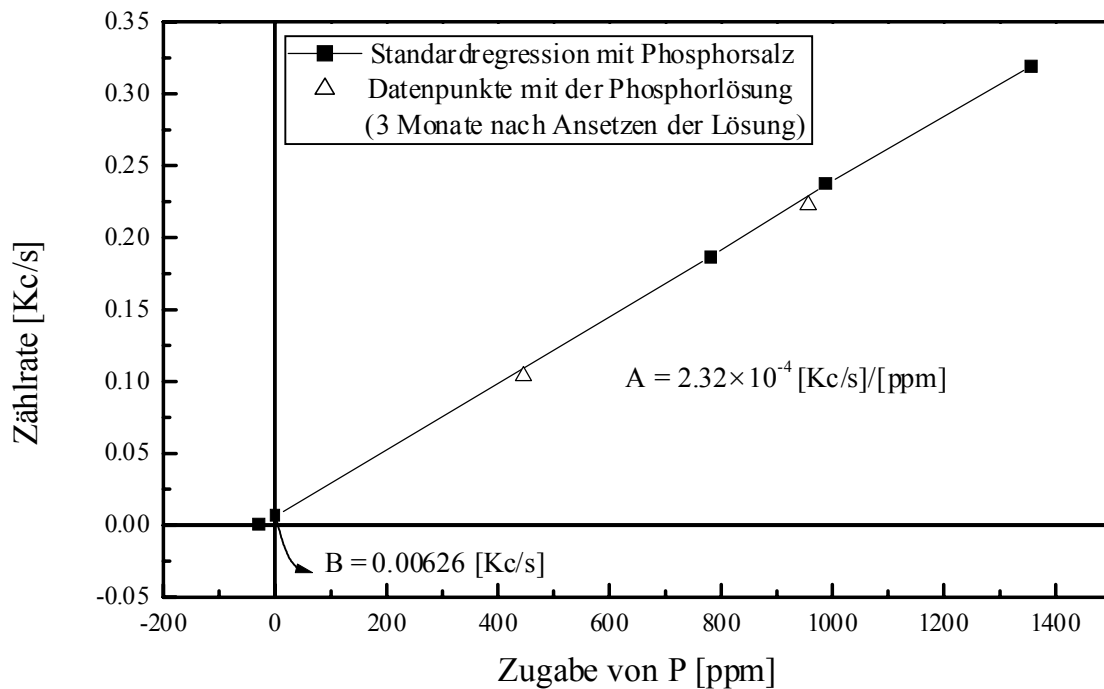
Die Ermittlung der Steigung der Geraden stellt einen Grund dafür dar, weshalb diese Messungen ursprünglich vorgenommen worden sind. Sie soll Aufschluß darüber geben, wie stark Matrixeffekte zu berücksichtigen sind. Bei obiger Kalibrationsgeraden ist:

$$A = 2.55 \cdot 10^{-4} \text{ Kc/s/ppm} \quad \text{für } \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$$

$$A = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ Kc/s/ppm} \quad \text{für Orgueil.}$$

Zum Vergleich ist die entsprechende Steigung der Eichgerade für die Orgueil-Kalibrationskurve angegeben. Je größer der Wert der Steigung A ist, desto größer ist das Verhältnis Zählrate/Konzentration. Der Anteil an Elementen, die in der Lage sind, die Phosphorstrahlung zu schwächen, ist also bei Lithiumtetraborat kleiner als beim Orgueil. Dies war zwar zu erwarten, ist aber jetzt experimentell belegt.

Das gegenteilige Ergebnis bezüglich der Steigung der Kalibrationsgeraden sollte erwartet werden, wenn man als Basis ein Material verwendet, das einen starken Absorber für Phosphorstrahlung in hoher Konzentration enthält. Für dieses Experiment wurde als Probenmaterial Siliziumdioxid verwendet, da der α -Faktor von Si für $\text{P}_{\text{K}\alpha}$ relativ groß ist (siehe Tabelle 1a).

Abbildung 6: Lineare Regressionsgerade mit SiO₂ als Probenmaterial

Das Ergebnis der Regressionsanalyse ist in obiger Abbildung 6 dargestellt. Wiederum liegt r^2 bei 0,9999. Die Regressionsrechnung ergibt für B einen Wert von 0,00623 Kc/s, dieser stimmt mit den für die undotierte Probe gemessenen 0,006 Kc/s sehr gut überein und entspricht einer Phosphorkonzentration von 25 ppm im Basismaterial. Dies ist aber nicht weiter verwunderlich, denn das verwendete SiO₂ war nicht suprapur.

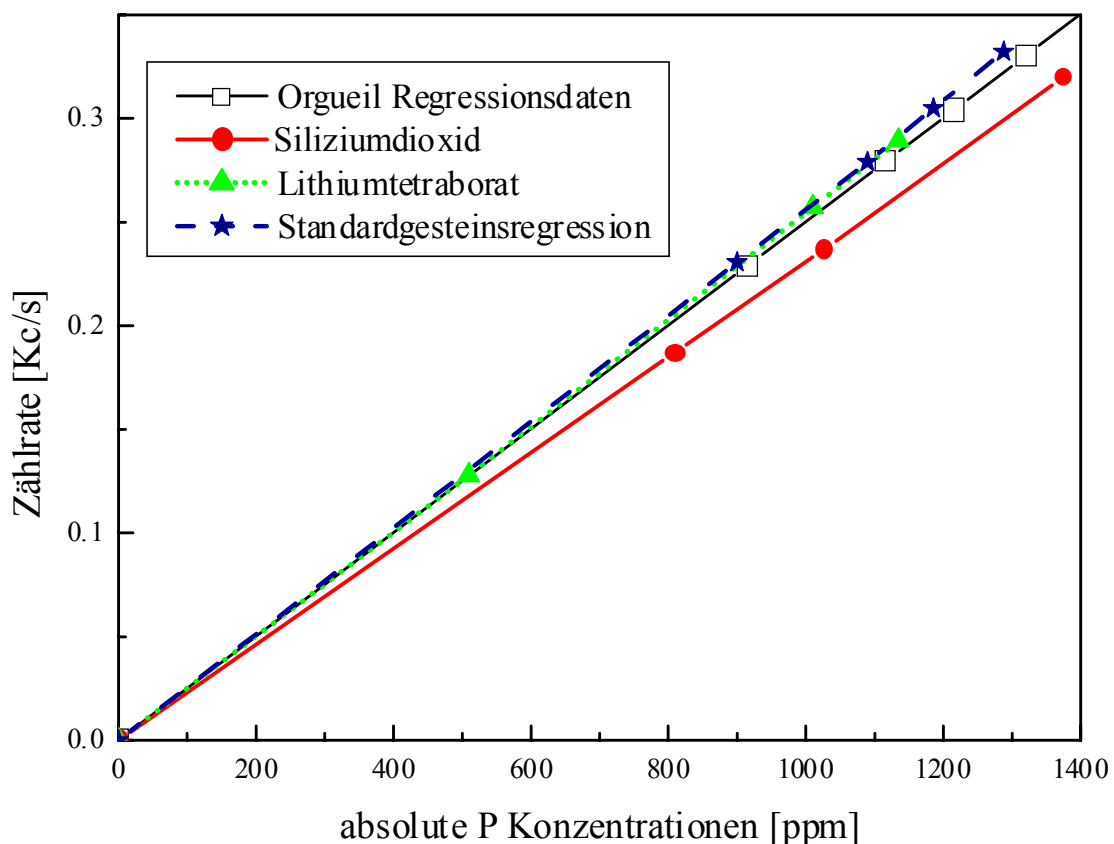
Die offenen Dreiecke sind Meßpunkte, die mit der auch für Orgueil benutzten, zum Zeitpunkt der Präparation jedoch schon drei Monate alten Standardphosphorlösung gewonnen wurden. Sie liegen etwas unterhalb der Regressionsgeraden. Dies legte die Annahme nahe, daß die Konzentration nicht mehr identisch mit der im frisch angesetzten Zustand war. Nachdem dieses festgestellt worden war, bestätigte ein genaues Betrachten der Vorratsflasche der Standardlösung, daß sich dort geringe Mengen Phosphat an den Wänden abgesetzt hatten. Dies bedeutet, daß die Standardlösung nur über einen stark begrenzt langen Zeitraum verwendet werden kann.

Ein wesentlicher Grund für die Versuche mit SiO₂ als Probenpulver war herauszufinden, ob und gegebenenfalls wie weit sich die Steigung A der Regressionsgeraden von den für Orgueil und Lithiumtetraborat bestimmten unterscheidet. Zum Vergleich wird im folgenden auch die Steigung der Geraden mit angegeben, die aus den Gesteinstandards unter Verwendung von α -Faktoren resultiert:

$A = 2.32 \cdot 10^{-4} \text{ Kc/s/ppm}$	für SiO_2 als Basismaterial
$A = 2.50 \cdot 10^{-4} \text{ Kc/s/ppm}$	für Orgueil
$A = 2.55 \cdot 10^{-4} \text{ Kc/s/ppm}$	für das Flußmittel
$A = 2.56 \cdot 10^{-4} \text{ Kc/s/ppm}$	für die Gesteinsstandardkalibration

Es ist gut zu erkennen, daß hohe Konzentrationen an Silizium die Steigung der Regressionsgeraden deutlich erniedrigen. Die Abbildung 7 (siehe unten) zeigt alle vier Geraden in einem Diagramm. Der Übersichtlichkeit wegen sind alle Geraden so verschoben, daß sie durch den Ursprung verlaufen. Nur die Orgueil-Gerade mußte stark verschoben werden, die anderen Geraden verlaufen ohnehin praktisch genau durch den Nullpunkt. Aus den unterschiedlichen Steigungen der Eichkurven kann man schließen, daß mittels einer einzigen Standardadditionsregressionsgeraden (siehe Gleichung 6) für die Bestimmung eines Elementes nur chemisch ähnlich zusammengesetzte Proben in Frage kommen.

Abbildung 7: Vergleich der verschiedenen Steigungen



3.2.1.3 Phosphorkonzentrationen einiger CI-Proben

Die Konzentrationen von Phosphor für Orgueil wurden jetzt an Teilproben, welche alle nur in sehr kleinen Stücken vorlagen, anhand der Regressionsgeraden aus Abbildung 2 und der Gleichung 6 ermittelt, außerdem stand eine Probe des Meteoriten Ivuna, ebenfalls CI, zur Verfügung. Hier sollte es kaum Unterschiede im Gesamtchemismus geben. Zum Vergleich werden in der nachfolgenden Tabelle 10 neben den jeweiligen Phosphorkonzentrationen auch Elementverhältnisse wie Ca/Al und Mg/Cr angegeben. Die P-Konzentrationen, angegeben in ppm, stehen in der Spalte a und b, wobei die Werte in Spalte a diejenigen bezeichnen, welche mit Hilfe der Gleichung 6 berechnet wurden. Unter b sind in der Tabelle dagegen die P Werte aufgeführt, die über die Gesteinsstandard-Eichkurve erhaltenen wurden.

Tabelle 10: Ein Vergleich einiger Daten von verschiedenen CI Proben (Orgueil und Ivuna)

Quelle	Proben- anzahl	P-Konzentration [ppm]		Ca/Al	Mg/Cr	Mg/Si
		a	b			
Mainz 1	7	917	900	1.156	37.02	0.899
Mainz 1a	2	1023	1003	0.928	36.55	0.897
Mainz 2	1	928	912	1.065	36.50	0.897
Paris 3	1	959	941	1.000	36.15	0.887
Ivuna	1	760	745	1.175	37.19	0.911

Mit Quelle ist meine Bezugsstelle für das Meteoritenpulver oder des Meteoritenstückes bezeichnet. Mainz 1 und Mainz 1a beispielsweise stehen für ein großes Stück Orgueil welches vom MPI (Max-Planck-Institut) Mainz zur Verfügung gestellt wurde und aufgrund makroskopisch erkennbarer Inhomogenitäten geteilt wurde (siehe nächstes Kapitel). Auch Ivuna wurde vom MPI-Mainz zur Analyse überlassen. Paris 3 bezeichnet eine Probe Orgueil, die aus dem Pariser Nationalmuseum zur Verfügung gestellt wurde. Die Masse war meist nicht ausreichend um die gewünschte Mindestzahl von zwei Tabletten herstellen zu können (z. B.: Mainz 2, Paris 3 beides Orgueilproben und Ivuna).

3.2.1.4 Homogenitätsprobleme bei Orgueil

Zu Beginn der Untersuchungen des Phosphor- und Titangehaltes in Orgueil stand ein relativ großes Meteoritenstück von ca. 2 g für die notwendigen Messungen zu Verfügung. Es konnte

nicht das gesamte Stück zusammen homogenisiert werden, weil es in einem Bereich schon makroskopisch erkennbare weiße Stellen (Epsomit) aufwies. Dieser wasserhaltige Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) macht mindestens 95 % der Gangminerale in CI aus. Das bedeutet, daß dieser Meteorit einer wäßrigen Umwandlung bei entsprechend niedrigen Temperaturen ausgesetzt gewesen sein muß. Das Teilstück, welches diese Epsomitausblühungen zeigte, wurde abgetrennt. Das Hauptstück, das für die Standardadditionsmethode gebraucht wurde, wurde als Mainz 1 bezeichnet. Aus einem homogenisierten Pulver dieser Probe wurden die sieben für die Bestimmung der Phosphorkonzentration in CI-Meteoriten benötigten Tabletten hergestellt. Das abgetrennte Teilstück mit der Bezeichnung Mainz 1a wurde gesondert homogenisiert, und von letzterem wurden zwei Tabletten hergestellt. Der Unterschied zwischen den 917 ppm für Mainz 1 und den 1023 ppm für das abgetrennte Teilstück Mainz 1a ist auffällig. Die starke Heterogenität für diese beiden Teilstücke ist aber nicht begrenzt auf Phosphor, wie leicht an ausgewählten Elementverhältnissen (Tabelle 10) gesehen werden kann. Die beiden Teilstücke zeigen beispielsweise sehr starke Unterschiede in den jeweiligen Ca/Al-Verhältnissen (bedingt durch einen deutlich niedrigeren Ca-Gehalt in Mainz 1a, während die Al-Konzentrationen exakt übereinstimmen) und ein höheres Mg/Cr-Verhältnis für Mainz 1 gegenüber Mainz 1a. Das ist ein unerwartetes Ergebnis, da Mainz 1a die MgSO_4 -Ausblühungen zeigt und daher ein höheres Verhältnis zeigen sollte. Mit 9.61 % Mg weist Mainz 1a einen höheren Wert als Mainz 1 auf, der Chromwert ist jedoch mit 0.2643 % Cr in Mainz 1 deutlich höher als die 0.2574 % Cr, gemessen in Mainz 1a. Es gibt nur wenige Elemente innerhalb dieser beiden Teilstücke, wie Al, V und K, die kaum oder keinen Unterschied zeigen, alle anderen Elemente zeigen Unterschiede, die größer sind als solche, wie man sie innerhalb verschiedener Aliquots eines gut homogenisierten Meteoriten auffindet. Der Phosphorwert für Mainz 1a aus der Tabelle 10 zeigt die Möglichkeit starker Inhomogenitäten innerhalb kleiner Massen auf, er wird dennoch dazu verwendet, um einen gewichteten Mittelwert zu berechnen.

Der nach Anzahl der Proben **gewichtete Phosphormittelwert in CI** aller zur Verfügung stehender Orgueil-Proben und der Ivuna-Probe ergibt einen Wert von **926 ± 65 ppm**.

Die Phosphorwerte, die mittels der Anwendung der Kalibrationsgeraden aus der Standardadditionsmethode gewonnen wurden, sind höher als die entsprechenden Werte, welche aus den Standardgesteinskalibrierungen resultieren. Der Unterschied zwischen den Konzentrationen für beide Methoden liegt bei weniger als 1.8 %. Dies ist eine niedrige Abweichung innerhalb zweier Methoden. Dies spricht für die Qualität des im allgemeinen verwendeten α -Korrekturprogramms. Der entsprechende Unterschied ist für Meteorite der CM-Gruppe bereits auf etwa 1.3 % gefallen; daß er geringer werden würde, war zu erwarten. Die Gesamtzusammen-

setzung von CM liegt doch um einiges näher an der, welche in den C3V-Meteoriten aufzufinden ist, und auf deren Chemismus (als mittlerer Standardwert) die allgemeine Alpha-Korrekturberechnung beruht.

3.2.1.5 Phosphorkonzentrationen in CM-Meteoriten

Für CM kann die Regressionsgerade von CI nicht mehr verwendet werden, da alle Hauptelemente (Mg, Si etc.) in höheren Konzentrationen vorliegen als in CI. Es wurde deshalb für die CM-Gruppe mittels der Standardadditionsmethode eine eigene Kalibrierungskurve erstellt, wofür der Meteorit Murchison als ein typischer Vertreter dieser Meteoritengruppe ausgewählt wurde.

Die Phosphorkonzentrationsbestimmung in CM wurde entsprechend dem bei CI angewandten Verfahren durchgeführt. Das Basismaterial stellte der Meteorit Murchison dar. Für CM wurde mit Hilfe der Regressionsanalysedaten ein Phosphorgehalt von 1058 ppm ermittelt. Der maximale Fehler, der über die Standardabweichung von B bestimmt wurde, lag bei nur 3 ppm. Dieser kleine Fehler resultiert aus einem sehr guten r^2 -Wert von 0.999994 für die Regressionsgerade mit der Steigung $A = 0.000240 \text{ Kc/s/ppm}$ und dem y -Achsenabschnitt $B = 0.24 \text{ Kc/s}$. Das bedeutet einen Unterschied von 4.0 % gegenüber der Steigung der CI-Regressionsgeraden. Entsprechend würde der Phosphorwert in CM, ermittelt mit der Gleichung 6, zu niedrig sein. Setzt man die mittlere Zählrate, die für die Murchison-tabletten ohne Phosphor-Zugabe bestimmt wurde, in die Gleichung ein, welche zur Berechnung der Phosphorkonzentration in CI-Meteoriten verwendet wurde, so folgt eine Konzentration von 999 ppm und damit eine Abweichung vom „wahren“ Wert von etwa 6 %. Der über die Gesteinsstandards und entsprechende α -Korrekturfaktoren bestimmte Konzentrationswert beträgt 1044 ppm, die Abweichung zum „wahren“ Wert ist mit 1.3 % deutlich geringer. Für den Meteoriten Murray, einen weiteren Vertreter der CM-Gruppe, ergab die Konzentrationsbestimmung ebenfalls 1058 ppm. Da für den Meteoriten Murray der Gesamtchemismus mit dem des Murchison übereinstimmt, kann man die Zählraten, die bei Murray gemessen wurden, auch direkt in dessen Gleichung zur Phosphorkonzentrationsbestimmung einsetzen.

Für die C3O- und C3V-Meteorite aber auch die Meteorite vom Typ CK und C4ungrouped (C4un) sowie die gewöhnlichen Chondrite war eine gesonderte Regressionsgerade auf der Basis einer Standardadditionsmethode nicht nötig. Diese Meteoritentypen weisen einen

Hauptelementchemismus auf, der demjenigen, der zur Berechnung der Alpha-Faktoren vorgeschlagen wurde, in etwa entspricht.

3.2.1.6 Phosphorbestimmung in Diogeniten

Ein ganz anderes Bild kann sich ergeben, wenn man den Chemismus von Meteoriten bestimmen möchte, deren Hauptelementzusammensetzung sich stark von dem der Chondriten unterscheidet. Solche Meteorite stellen zum Beispiel die achondritischen Steinmeteorite, wie beispielsweise die Diogenite, dar. Es erschien sinnvoll, für diese Achondrite eine eigene Kalibrationsgerade zu erstellen, um feststellen zu können, ob die gewöhnlich verwendete Kalibrationsgerade, basierend auf Gesteinsstandards, zu ausreichend guten Ergebnissen führt. Diese Kalibrationsgerade sollte dann eventuell auch für andere Achondrite wie Mond- und SNC-Meteorite, aber auch Ureilite oder Angrite geeignet sein.

Für eine solche Eichgerade ist relativ viel Meteoritenpulver notwendig. Man kann sich behelfen, indem man, statt eines Meteoritenpulvers, einen „synthetischen“ Meteoriten mit den wesentlichen Elementkonzentrationen herstellt. Diese müssen aus früheren Messungen bekannt sein. Den Phosphoranteil läßt man dabei außer acht. Sehr wichtig ist, daß die verwendeten Chemikalien keine nennenswerten Verunreinigungen an Phosphor aufweisen.

Für den Chemismus eines typischen Diogenit-Mantelgesteins wurde die Zusammensetzung des Johnstown-Meteoriten, einer kalziumarmen, monomikten Brekzie ausgewählt und bezüglich der wichtigsten Elemente zusammengemischt. Dabei fällt auf, daß er einen sehr hohen Siliziumgehalt, dafür nur wenig Magnesium und Eisen im Vergleich zu den Chondriten aufweist. Die Konzentration an Nickel ist vernachlässigbar niedrig, außerdem schwanken die Angaben verschiedener Literaturdaten zwischen 0.0025 % (YANAI et al., 1995) und 0.01 % bis 0.046 % (letztere Werte aus MITTFELDLT, 1994). Die Phosphorkonzentrationen in der Literatur, ermittelt für Johnstown, liegen in einem Bereich von 50 ppm (MICHAELIS et al., 1969b) über 60 ppm (MCCARTHY et al., 1972) bis 310 ppm (YANAI et. al., 1995). Tabelle 11 enthält die wichtigsten Meßdaten im Vergleich zu den Daten, welche sich aus der besten linearen Regression für die erhaltenen Werte ergeben. Die Phosphoraddition erfolgte über das bereits mehrfach erwähnte organische Phosphatsalz $O_2NC_6H_4OP(O)(ONH_3C_6H_{11})*H_2O$.

Auch hier ist $r^2 = 0.9999$ (Tabelle 11). Trotz der geringen Standardabweichungen sind die Abweichungen der gemessenen Zählraten gegenüber den Zählraten aus der Regression für die Werte ohne und für 34ppm Phosphor-Zugabe zwischen zwei und drei Prozent groß. Dennoch liegen die Regressionsgerade und die Geraden, welche durch direktes Verbinden der Meß-

punkte entsteht, nur bei starker Ausschnittsvergrößerung nicht deckungsgleich aufeinander (siehe Abbildung 8).

Tabelle 11: Werte für die Standardadditionsmethode auf synthetisch zusammengestellter Basis des Meteoriten Johnstown

Synthetischer Diogenit. Tablette Nr:	Addition von- Phosphor [ppm]	Gemessene Zählraten [Kc/s]	Berechnete Werte mit dem Regressionfit [Kc/s]	Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Zählraten in [%]
	A	B		
1	0.0	0.0037	0.00380	-2.632
2	0.0	0.0037	0.00380	-2.632
3	34.0	0.0102	0.01043	-2.205
4	55.1	0.0148	0.01454	1.788
5	97.7	0.0233	0.02284	2.145
6	203.2	0.0431	0.04340	-0.691
7	387	0.0788	0.07922	-0.530
8	736.7	0.1476	0.14737	0.156

Mit den Tabellenwerten ergibt die Regressionsrechnung die Geradengleichung: $y = A \cdot x + B$
Mit den Parametern:

$$B = 0.003804 \text{ Kc/s};$$

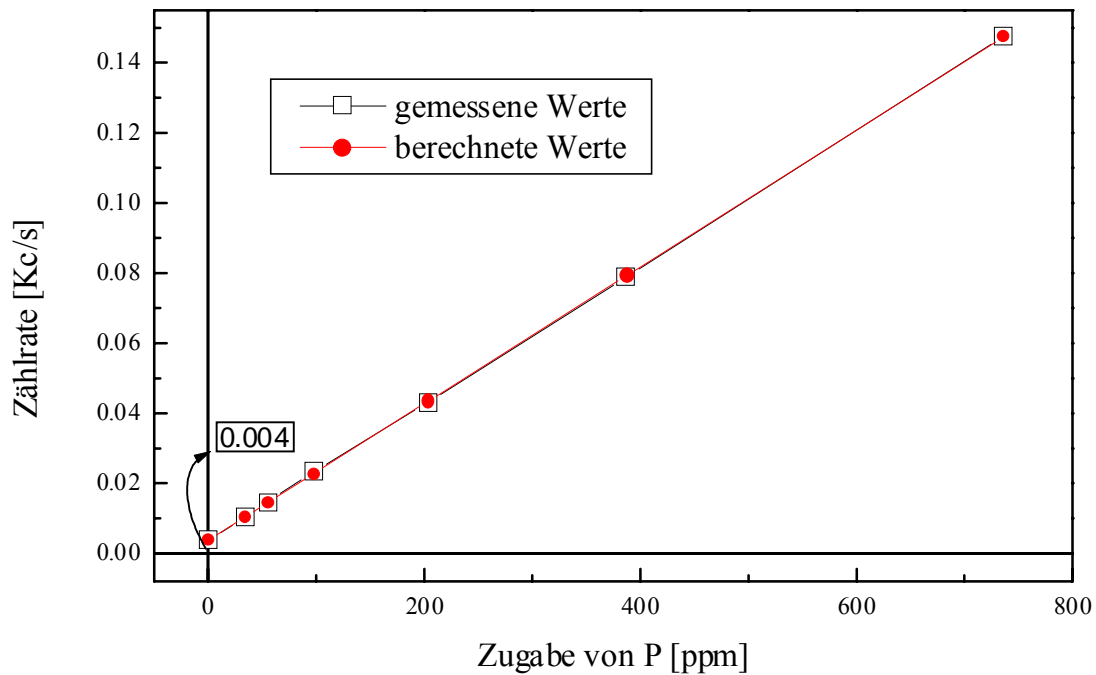
$$\sigma_B = 0.000403 \text{ Kc/s}$$

$$A = 0.000195 \text{ Kc/s/ppm};$$

$$\sigma_A = 6.7 \cdot 10^{-7} \text{ Kc/s/ppm}$$

$$r^2 = 0.9999$$

Abbildung 8: Additionsmethode auf eine synthetische Mischung (etwa die Zusammensetzung des Meteoriten Johnstown)



Es war kaum zu erwarten, daß bei $x = 0$ der Phosphorzugabe auch $y = 0$ sein würde. Dies setzte voraus, daß alle Elemente oder deren Oxide, aus denen der synthetische Johnstown zusammengesetzt wurde, nicht mit Phosphor kontaminiert wären. Von diesen Annahmen darf man nur bedingt ausgehen, wie die gemessenen 4 Impulse pro Sekunde andeuten. Umgerechnet in Konzentration entsprechen diese 4 Impulse 19 ppm Phosphor. Diese müßten bei der Anwendung dieser Kalibrationsgeraden nur dann berücksichtigt werden, wenn diese Verunreinigung durch das Flußmittel hervorgerufen würde. Die Phosphoraddition auf das Flußmittel zeigte jedoch nur 0.2 Zählereignisse pro Sekunde. Damit sind nur 5 % dieser 19 ppm als Fehler zu betrachten, der immer mitberücksichtigt werden muß. So bleibt von den 19 ppm nur 1 ppm übrig, der Rest stammt aus Kontaminationen der Elemente oder der Elementoxide und muß vernachlässigt werden.

Nur unter der Bedingung, daß der Chemismus, besonders in Hinsicht auf die stärksten Absorber der $P_{K\alpha}$ -Strahlung, dem des Johnstown ähnelt, kann die Gleichung 11 zur Phosphorbestimmung aus den Zählraten verwendet werden. Es wird deutlich, daß weder die P-Konzentrationen der Howardite noch weniger aber die der Eukrite bedenkenlos mit der Gleichung 11 berechnet werden können. Der Steigungswert A ist mit $0.000195 \text{ Kc/s/ppm}$ im Vergleich zu der CI-Steigung deutlich niedriger, dies hängt unter anderem mit den deutlich höheren Ma-

gnesiumgehalten, vor allem aber mit den sehr hohen, im Vergleich zu CI-Meteoriten, Siliziumkonzentrationen zusammen.

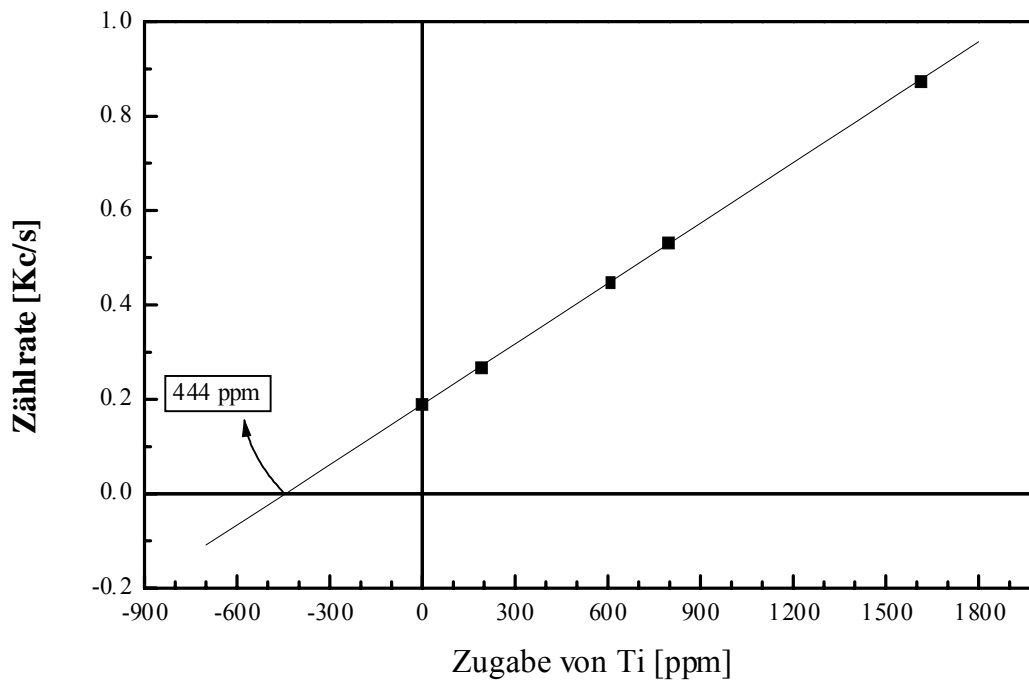
$$C_{\text{Probe}} = \frac{1\text{ppm}}{B} \cdot (Kc/s)_{\text{Probe}} \quad (11)$$

Die Eukrite weisen nur unwesentlich weniger Silizium als die Diogenite auf, aber die Unterschiede in den Konzentrationen der Elemente Al und Mg sind sehr groß. Ein Vergleich zwischen automatisch berechneter Konzentration und derjenigen, welche auf Zählratenbasis aus der Gleichung 11 resultiert, mußte zeigen, ob eine gesonderte Regression für die Eukrite nötig werden würde (siehe Kapitel 5.5.1).

3.2.2 Titankonzentrationen in CI-Meteoriten (Orgueil 318/5 Probenpulver)

Die Bestimmung der Titan-Konzentration in CI wurde in derselben Weise wie die Phosphorbestimmung vorgenommen. Der Hauptunterschied im Ergebnis liegt darin, daß nur eine geringe Abweichung zu den Literaturwerten aufgefunden wurde. Deshalb war es nicht notwendig, den über die Standardadditionsmethode bestimmten Konzentrationswert für Titan weiter zu bestätigen. Zu vier von sechs Aliquoten wurden, ebenso wie bei Phosphor, genau bekannte Mengen einer Titanstandardlösung hinzugefügt (Abbildung 9).

Abbildung 9: Standardadditionsmethode für Titan auf Orgueil 318/5 Probenpulver



Die Kalibrierungsgerade resultiert aus den Werten der Regressionsgleichung, die anhand der Meßwerte der Kalibration (Tabelle 12) berechnet wurden (siehe unten).

Tabelle 12: Werte für die synthetische Titankalibrationsgerade

Orgueil Tablette Nummer:	Zugabe von Titan [ppm] A	Gemessene Zählraten [Kc/s] B	Berechnete Werte mit dem Regres- sionfit [Kc/s]	Unterschiede zwischen ge- messenen und berechneten Zählraten in [%]
1	0	0.1903	0.18936	0.48
2	0	0.1903	0.18936	0.48
3	192	0.2672	0.27127	-1.49
4	608	0.4491	0.44889	0.04
5	792	0.5323	0.52726	0.95
6	1611	0.8747	0.87669	-0.23

Mit den Tabellenwerten ergibt die Regressionsrechnung die Geradengleichung: $y = A \cdot x + B$

Mit den Parametern:

$$B = 0.1894 \text{ Kc/s}; \quad \sigma_B = 0.00394 \text{ Kc/s}$$

$$A = 4.266 \cdot 10^{-4} \text{ Kc/s/ppm}; \quad \sigma_A = 1.245 \cdot 10^{-6} \text{ Kc/s/ppm}$$

$$r^2 = 0.9998$$

Die Tabletten eins und zwei, zu welchen kein Titan hinzugefügt wurde und die zur Definierung des y-Achsenschnittpunktes verwendet wurden, konnten, wie am Beispiel des Phosphors gesehen, auch eine Aussage darüber geben, wie gut die Homogenisierung für das Element Titan aussieht. Tablette 1 wurde zwei mal mit 0.1903 Kc/s gemessen, Tablette 2 ist dagegen einmal mit der gleichen Zählrate von 0.1903 Kc/s und einmal mit 0.1902 Kc/s bestimmt worden. Der Mittelwert beträgt demnach 0.190275 Kc/s.

Die Abweichung ist so gering, daß sie im Rahmen der Zählstatistik liegt. Daraus resultiert, wie auch schon bei den Untersuchungen der Homogenität des Probenpulvers bezüglich der Phosphorkonzentrationverteilung gesehen werden konnte, daß im allgemeinen die Elemente im Probenpulver sehr gleichmäßig verteilt waren, und keine Unterschiede in den Konzentrationen verschiedener Elemente, untersucht in unabhängig voneinander hergestellten Tabletten, festgestellt werden konnten.

Der Vergleich der gemessenen Zählrate mit der berechneten Zählrate ergibt die fünfte Spalte der Tabelle 12. Der dort bestimmte Wert für deren Differenz wird in der Abbildung 10 noch einmal graphisch mit Fehlerbalken (wie für die entsprechende Abbildung 4 – P-Bestimmung in CI – erläutert) von 1σ dargestellt. Der r^2 Wert liegt für die obige Regressionsgerade bei 0.9998 und damit geringfügig schlechter als für die bisher gesehenen Regressionsgeraden.

Bei vier von sechs Proben überlappen die Werte innerhalb ihrer Fehlerbalken mit der Nullabweichungsgeraden. Die dritte Tablette weist eine unerwartet große Abweichung von 1.5 % auf.

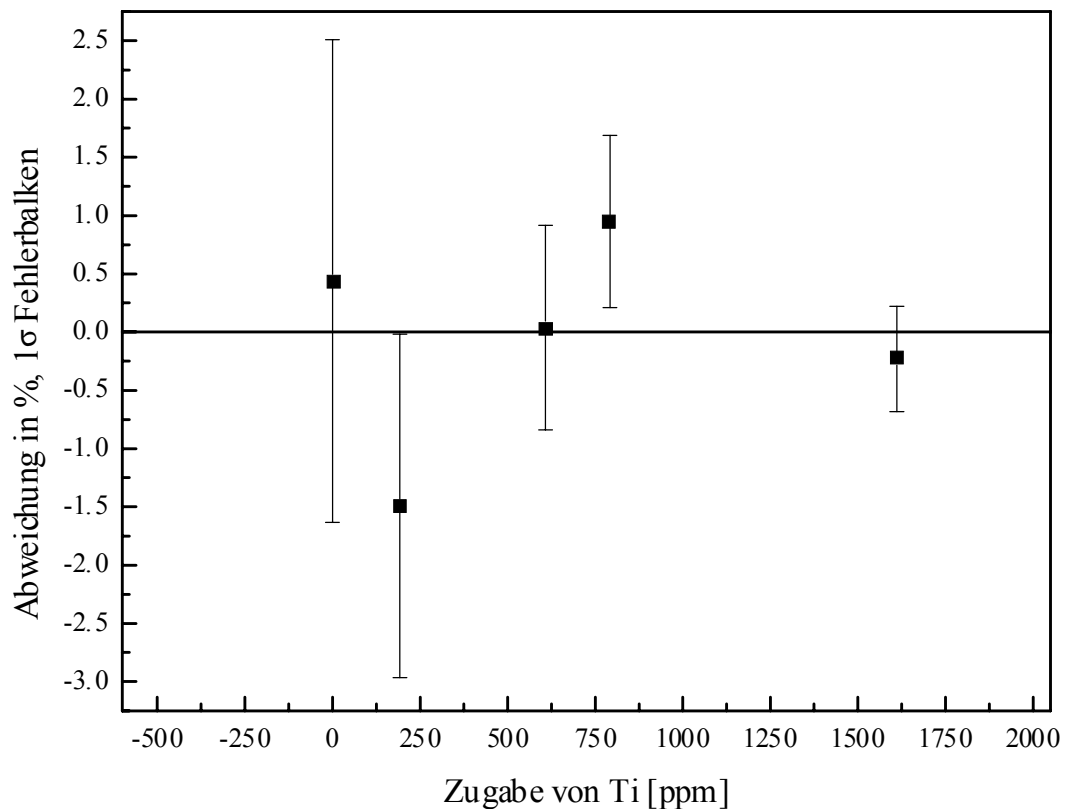
Die Bestimmung weiterer Titankonzentrationen in CI kann mit Hilfe der Gleichung 12 berechnet werden.

$$C_{\text{Probe}} = \frac{444\text{ppm}}{B} \cdot (Kc/s)_{\text{Probe}} \quad (12)$$

Der **neue CI Wert für Titan**, der aus dem **gewichteten Mittelwert** aller gemessenen CI-Tabletten (siehe Phosphor in CI) resultiert, liegt bei **458 ± 18 ppm**.

Dieser Wert liegt ziemlich nahe bei denen, die vor allem in der jüngeren Literatur gemessen werden, wie aus dem Vergleich des Wertes mit Meßergebnissen, wie sie in der Tabelle 15, siehe Kapitel 4.3, zu sehen sind, deutlich wird. Deshalb erschien es nicht erforderlich, weitere Untersuchungen bezüglich der prinzipiellen Anwendbarkeit der Methode für das Element Titan, im Rahmen etwa, wie dies für Phosphor geschehen ist, anzustellen. Die stärksten Absorber der Fluoreszenzstrahlung, die bei Phosphor in hohen Konzentrationen vorliegen (vor allem Si, Mg), müssen bei Titan wegen der vergleichsweise vernachlässigbar niedrigen Konzentrationen der Hauptabsorber (Scandium und Kalium liegen deutlich unter 0.1 %) nicht in Betracht gezogen werden. Selbst Kalzium ist mit einer Konzentration von weniger als einem Prozent in CI-Meteoriten nur von untergeordneter Bedeutung.

Abbildung 10: Abweichung der gemessenen von den berechneten Konzentrationen in %

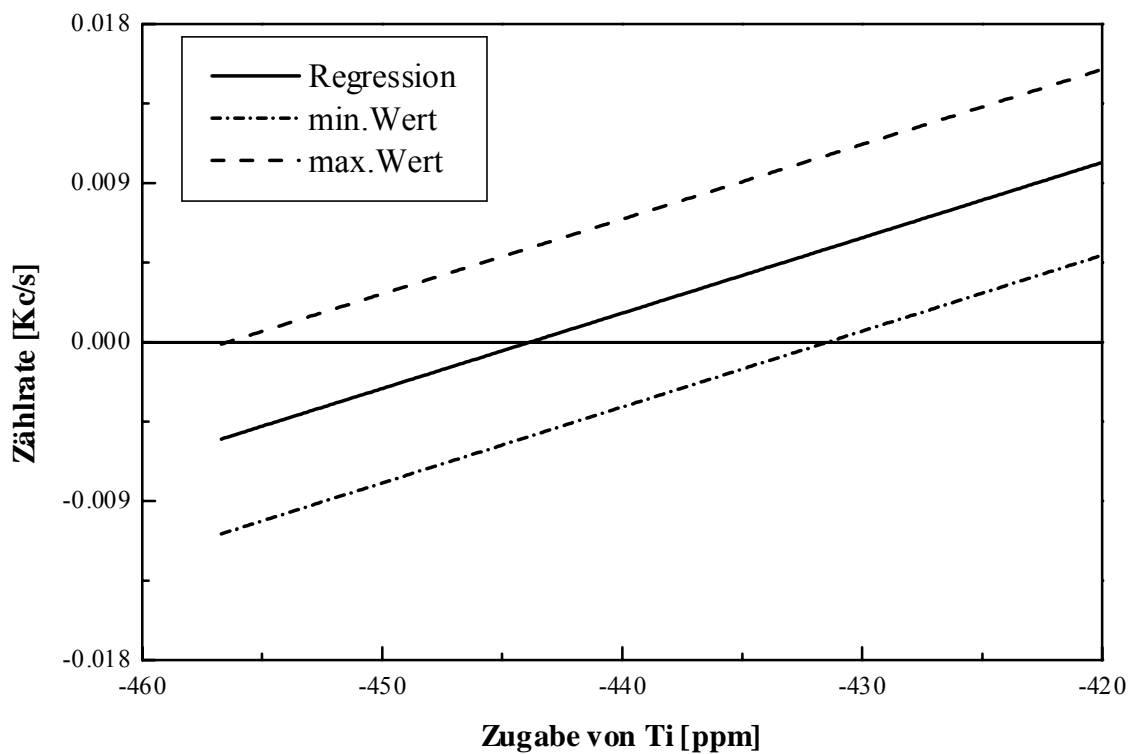


Wie für Phosphor beschrieben, läßt sich auch hier mit den Standardabweichungen σ_B des y-Achsen Schnittpunktes B und σ_A der Steigung der Geraden A ein maximaler Fehler der Regressionsgeraden und deren Extrapolation am x-Achsendurchstichpunkt bestimmen. Durch geeignete Benutzung der Standardabweichungen von A und B erhält man zwei weitere Geraden die symmetrisch zur eigentlichen Kalibrationsgeraden (Abb. 9) verlaufen und am x-Achsendurchstichpunkt den maximalen Fehlerbereich aufweisen (Abbildung 11). Die so ermittelte 1σ -Abweichung des ermittelten Wertes (444 ppm) ergibt einen Wert von ± 12 ppm. Die neubestimmte Titankonzentration dieser speziellen Orgueil-CI-Probe beträgt $444 \text{ ppm} \pm 12 \text{ ppm}$.

3.2.2.1 Maximaler Fehler der Titanbestimmung für CI

Im Vergleich zu Abbildung 3 ist in der Abbildung 11 ein vergrößerter Ausschnitt gewählt worden. Es scheint so, als verliefen die Fehlergeraden parallel zu der Regressionsgeraden, beziehungsweise deren Extrapolation. Über einen größeren Bereich würde man jedoch feststellen, daß sich die drei Geraden bei etwa 1270 ppm überschneiden, aber weiterhin symmetrisch um die Regressionsgerade verlaufen. Der etwas größere maximale Fehler gegenüber Phosphor resultiert direkt aus der größeren Streuung der Meßpunkte. Dies wurde schon aus dem geringfügig schlechteren Wert für r^2 ersichtlich.

Abbildung 11: Maximaler Fehler der Regressionsgerade aus Abbildung 9



4. Vergleiche mit Literaturangaben

4.1 Gegenüberstellung der in dieser Arbeit bestimmten Elementkonzentrationen für CI mit drei Kompilationen

Ein sehr wichtiger Vorteil der XRF-Methode ist, daß man nicht nur sehr präzise Meßwerte für ein einzelnes Element, welches von speziellem Interesse ist, in diesem Fall Phosphor bzw. Titan, erhält, sondern gleichzeitig auch genaue Konzentrationsangaben für eine Reihe weiterer im Meßprogramm ausgewählter Elemente. Damit kann man die Qualität der Messungen anhand verschiedener Elementverhältnisse, die oftmals besser bekannt sind als die eigentlichen Konzentrationen, überprüfen. Da auch die Konzentrationen weiterer Elemente gemessen wurden, war es sinnvoll, die hier ermittelten Datensätze mit solchen aus der Literatur zu vergleichen. Dabei kam es außer einem Vergleich von Phosphor und Titan darauf an, ob auch die anderen Elementkonzentrationen oder Elementverhältnisse in Übereinstimmung mit Literaturwerten waren. So ist es möglich, sich eine Vorstellung darüber zu machen, ob und wie gut die Orgueilproben, die für die Bestimmung der Titan- und Phosphorkonzentrationen herangezogen wurden, repräsentative Proben für CI darstellen. In Tabelle 13 sind die Meßergebnisse aller CI-Proben eingegangen (siehe Tabelle 10). Deshalb ist die Phosphorkonzentration gegenüber dem Wert aus der Additionsmethode um 9 ppm (Differenz kleiner 1 %) höher, und die Titankonzentration steigt um 14 ppm (3 % Differenz).

In Tabelle 13 werden die direkt über das Meßprogramm erhaltenen Konzentrationen der angegebenen Elemente mit den entsprechenden Konzentrationen dreier Kompilationen verglichen. Nur die Phosphor- und Titankonzentrationen sind über ihre Zählraten und die Gleichungen 6 bzw. 12 bestimmt worden. Ein großer Teil der in PALME & BEER (1993) angegebenen Konzentrationen wurde mit der INAA im Max-Planck-Institut (MPI) Mainz vorgenommen. Die Proben bestanden größtenteils aus verschiedenen Orgueilfraktionen. Die ermittelten Datensätze stimmen sehr gut überein mit auf gleichem methodischem Weg in der Universität von Kalifornien Los Angeles (UCLA) ermittelten Konzentrationswerten für CI (hauptsächlich Orgueilproben). Die in Tabelle 13 angegebenen Daten sind der Arbeit PALME & BEER (1993) entnommen. Unter der Spalte PALME & BEER (1993) sind die Werte angegeben, die in Tabelle 2 dieser Arbeit angegeben werden. Diese Tabelle gibt den Mittelwert der Meßergebnisse aus dem MPI Mainz und UCLA wieder. Insgesamt sind zehn Orgueilproben, drei Alaisproben und eine Probe von Ivuna in die Mittelwerte eingegangen. Da einige Elemente mit der verwendeten INAA-Methode nur relativ ungenau bestimmt werden können, wurden statt dessen

für die Zusammenstellung in der Arbeit PALME & BEER (1993) weitere Literaturquellen herangezogen. Der Siliziumwert wurde aus dem Verhältnis Mg/Si für CI von 0.90 berechnet. Daß die Annahme dieses Verhältnisses wohl als relativ richtig angesehen werden kann, läßt sich daraus ersehen, daß diese 0.90 sehr gut mit dem hier enthaltenen Verhältniswert für Mg/Si von 0.898 übereinstimmt. Die Unterschied der Verhältnisse liegt bei ca. 0.2 %.

Für die Phosphorkonzentration wurde ein Durchschnittswert der Bestimmungen von JAROSEWICH (1990) und MASON (1963) ermittelt und als Vergleichswert verwendet. Der Titanwert ist einer Arbeit von SHIMA (1979) entnommen. Der Wert für Nickel dieser Arbeit unterscheidet sich von dem Wert der Arbeit von PALME UND BEER (1993) nur um 0.3 %. Die entsprechende Abweichung zu der Kompilation von ANDERS & GREVESSE (1989) ist < 1 %.

Um eine bessere Möglichkeit zu erhalten, zu sehen, wie die Werte dieser Arbeit, verglichen mit denen der Literatur, liegen, sind in Tabelle 13 neben der Kompilation von PALME & BEER (1993) die Kompilationen von WASSON & KALLEMEYN (1988) und ANDERS & GREVESSE (1989) angegeben. Die hier verwendeten Werte von WASSON & KALLEMEYN (1988) sind mit der Ausnahme von der Konzentration für Vanadium die gleichen, wie sie in WASSON (1985) publiziert wurden. Die Daten von ANDERS & GREVESSE (1989) basieren – abgesehen von kleinen Änderungen – auf den Werten von ANDERS & EBIHARA (1982). Bei ANDERS & GREVESSE (1989) wird oft auch auf naßchemische Bestimmungen aus der Literatur zurückgegriffen, vor allem auf solche von WIJK (1969) und MASON (1963). Insgesamt ist die Kompilation von ANDERS & GREVESSE (1989) die variabelste, was die Anzahl der verschiedenen analytischen Methoden betrifft, die zur Gewinnung der Daten beigetragen haben.

Tabelle 13: Ein Vergleich zwischen den Daten dieser Arbeit und drei der neuesten Kompilationen von WASSON & KALLEMEYN (1988), ANDERS & GREVESSE (1989) und PALME & BEER (1993)

ELEMENT	Diese Arbeit	WASSON & KALLEMEYN	ANDERS & GREVESSE	PALME & BEER
Si	10.69 %	10.5 %	10.67 %	10.68 %
Fe	18.69 %	18.2 %	18.51 %	18.23 %
Mg	9.60 %	9.7 %	9.53 %	9.61 %
Ca	0.91 %	0.92 %	0.90 %	0.95 %
Al	0.83 %	0.86 %	0.87 %	0.86 %
Cr	2600 ppm	2650 ppm	2660 ppm	2650 ppm
Mn	1900 ppm	1900 ppm	1980 ppm	1930 ppm
P	<u>926 ppm</u>	1020 ppm	1180 ppm	1105 ppm
Ti	<u>458 ppm</u>	420 ppm	436 ppm	441 ppm
V	59 ppm	55 ppm	56 ppm	54 ppm
Ni	1.08 %	1.07 %	1.10 %	1.077 %

Man erkennt eine gute Übereinstimmung der zum Teil unabhängigen Datensätze, ermittelt anhand unterschiedlicher Meßmethoden und Proben. Der relativ hohe Eisengehalt, der in dieser Arbeit bestimmt wurde, wird z. B. mit 18.85 Gew. % gemessen für Orgueil in der Arbeit von FREDRIKSSON & KERRIDGE (1988) sogar noch übertroffen. Die Analysen wurden bereits 1971 von JAROSEWICH naßchemisch durchgeführt. Andere Werte wie die 19.2 Gew. % von NAKAMURA (1974), über verschiedene Methoden bestimmt, oder die 19.47 Gew. % von WIJK (1969) (naßchemische Bestimmung) liegen sogar deutlich über dem Wert dieser Arbeit. Die Arbeit von FREDRIKSSON & KERRIDGE (1988) zeigt nicht nur für Eisen eine gute Übereinstimmung zu dem CI-Wert dieser Arbeit, ähnliches wird in Tabelle 14 für den Phosphorgehalt zu erkennen sein. Interessant ist auch der mit 19.04 Gew. % Fe hohe durchschnittliche CI-Wert für die Eisenkonzentration bei ANDERS & GREVESSE (1989), während diese speziell für den CI-Meteoriten Orgueil bei ihnen ca. 0.5 Gew. % niedriger ausfällt.

Für Titan liegt die aufgefundenene Abweichung innerhalb oder beinahe im Fehler, welcher dem Konzentrationswert gemäß der neuerstellten Regression gegeben wird (Ausnahme der Wert für Ti bei WASSON & KALLEMEYN).

Der Wert für Si in der Arbeit von PALME & BEER (1993) ist dagegen wie bereits erwähnt auf rein rechnerischem Wege ermittelt worden, unter der Annahme, daß das Mg/Si-Verhältnis in den CC gleich 0.90 (AHRENS, 1965) ist. Auch die Arbeit von KALLEMEYN & WASSON (1988) ist auf solche Umrechnungen angewiesen, und obwohl auch hier mit Mg/Si-Verhältnissen von

AHRENS et al. (1969) sowie MCCARTHY & AHRENS (1972) und AHRENS et al. (1973) gearbeitet wird, ist der von KALLEMEYN & WASSON (1988) verwendete Wert für das Mg/Si-Verhältnis 0.924. Der Wert für dieses Verhältnis liegt deutlich höher als der entsprechende Wert dieser Arbeit von 0.898 (siehe oben), sowie der Wert von 0.90 (verwendet in PALME & BEER, 1993), bestimmt von AHRENS (1965). Für das Mg/Si-Verhältnis bei ANDERS & GREVESSE (1989) ergibt sich ein Wert von 0.893.

Die Ausnahme bezüglich der Übereinstimmungen der Konzentrationen in Tabelle 13 stellt Phosphor dar, der Konzentrationswert, bestimmt in dieser Arbeit, weicht stark von den Literaturmittelwerten ab. Prinzipiell kann man der Gegenüberstellung in Tabelle 13 für zehn Elemente (ohne Phosphor) entnehmen, daß die CI-Proben (hauptsächlich Orgueil), die zur hier Verfügung standen, tatsächlich repräsentative Proben darstellen.

Für Phosphor und Titan in CI-Meteoriten (bevorzugt waren Messungen an Orgueil, da größere Massen zur Homogenisierung verwendet werden konnten) werden in den nachfolgenden Tabellen 14 und 15 Literaturkonzentrationen, gemessen über einen großen Zeitraum mit unterschiedlichen Analyseverfahren, mit der Konzentration, ermittelt in dieser Arbeit, gegenübergestellt.

4.2 Vergleich der neuermittelten Phosphorkonzentration in CI mit Literaturdaten

Tabelle 14: Vergleich der neuermittelten Phosphorkonzentration in CI-Meteoriten mit weiteren Literaturdaten

P [ppm]	Meteorite	Literatur	Methode
926±65	Orgueil	diese Arbeit	XRF
500	Tonk	CHRISTIE (1914)	WCH
1780	Ivuna	WIJK (1956)	WCH
1222	Orgueil	WIJK (1956)	WCH
1042	Orgueil	GREENLAND & LOVERING (1965)	SPM
800	Orgueil	VON MICHAELIS et al. (1969b)	XRF
960	Orgueil	FREDRIKSSON & KERRIDGE (1988)	WCH

Dabei bedeuten die Abkürzungen in der Spalte der Methode: WCH = wet chemistry (naß-chemisches Verfahren); SPM bedeutet spektrophotometrische Analysetechnik. Auffallend ist die große Variation der ermittelten CI-Häufigkeiten, der Bereich überstreicht fast 1300 ppm.

Die hier für Ivuna ermittelte Phosphorkonzentration (760 ppm Phosphor, siehe Tabelle 10) beträgt ca. 42 % derjenigen, die WIJK (1956), siehe obige Tabelle, für Ivuna gemessen hat. Wie in zu erkennen ist, stimmt die Phosphorkonzentration für CI dieser Arbeit innerhalb des Fehlers nur mit der Arbeit von FREDRIKSSON & KERRIDGE (1988) überein. Berechnet man mit diesen 926 ppm P in CI-Meteoriten die Übereinstimmung mit den Daten, die man aus der Sonnenphotosphäre kennt, so ist die Differenz der Datensätze kleiner als 1.2 Prozent. In Abbildung 3 der Arbeit PALME & BEER (1993) liegt das Verhältnis Phosphor, beobachtet in der Sonnenphotosphäre, zu Phosphor in CI-Meteoriten dagegen bei ca. 15 % Abweichung (zu niedrig). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß der neuermittelte Phosphorwert besser ist als bisher verwendete. Der hier ermittelte Wert sollte aus in Kapitel 3 genannten Gründen genauer sein als die bisher ermittelten Werte.

Tabelle 15 zeigt eine ähnliche Aufstellung für das Titan.

4.3 Vergleich der neuermittelten Titankonzentration in CI mit Literaturdaten

Tabelle 15: Vergleich der neuermittelten Titankonzentration mit weiteren Literaturdaten in CI-Meteoriten

Ti [ppm]	Meteorite	Literatur	Methode
458 ± 18	Orgueil	diese Arbeit	XRF
539	Tonk	CHRISTIE (1914)	WCH
420	Ivuna	WIJK (1956)	WCH
420	Orgueil	WIJK (1956)	WCH
450	Orgueil	WIJK (SIEHE MASON,1963)	WCH
448	Orgueil	GREENLAND & LOVERING (1965)	SPM
430	Orgueil	VON MICHAELIS (1969b)	XRF
441 ± 5	Orgueil	SHIMA (1979)	IDM
420	Orgueil	FREDRIKSSON & KERRIDGE (1988)	WCH

Die Abkürzung IDM hat die Bedeutung von Isotopen-Verdünnungsmethode (isotopic-dilution-method). Diese Analysetechnik weist einen großen Nachteil gegenüber anderen Methoden auf, es können nicht alle Elemente nachgewiesen werden, da monoisotopische Elemente wie P ungeeignet für diese Methode sind. Die Werte, die man über diese Methode erhält, sind sehr genau, exakte und zeitintensive Vorarbeiten vorausgesetzt. Es ist kaum möglich, vergleichende Elementverhältnisse zu bilden. Diese sind oftmals notwendig, um die

Möglichkeit zu haben, sich eine Vorstellung über die spezielle Prozesse, welche in den Meteoritenmutterkörpern abgelaufen sind, machen zu können.

Man erkennt, im Gegensatz zu Phosphor, daß selbst die Meßwerte, welche die größte Abweichung zu dem hier ermittelten aufweisen, innerhalb von weniger als 5 % mit diesem übereinstimmen. Dabei wird der Meteorit Tonk nicht mit betrachtet (Gründe: zu geringe Masse, vergleichsweise alte Meßwerte). Auch für Titan liegt in der gleichen Abbildung 3 (PALME & BEER (1993) der Wert des Verhältnisses Sonnenphotosphäre zu CI-Meteoriten bei etwa 15 % Abweichung, diesmal liegt der Wert zu hoch. Mit dem Neubestimmten Titanwert resultiert eine Abweichung von 8 Prozent. Zuviel Gewicht darf man diesen Werten wegen möglicher Unsicherheiten in den photosphärischen Datensätzen, welche immer wieder, mal stärker, mal weniger stark verändert, publiziert werden, nicht geben. Dennoch liegt auch hier ein Hinweis dafür vor, daß der neue höhere Titanwert besser paßt als der von SHIMA (1979), welcher mit 441 ppm immerhin den dritthöchsten Literaturwert darstellt (Tabelle 15).

5. Resultate der und Diskussionen über die Gesamtanalysen verschiedener Meteoritengruppen

Es ist in Tabelle 4 für den Allende-Meteoriten und in Tabelle 13, welche die in dieser Arbeit bestimmten Elementkonzentrationen für CI-Meteorite mit Literaturangaben vergleicht, nachgewiesen worden, daß die in dieser Arbeit verwendete geringere Probenmasse von 120 mg und das hierfür erstellte Meßprogramm geeignet sind, sehr gute Konzentrationsangaben für die angegebenen Elemente machen zu können. Auf die Problematik, die mit verschiedenen Matrizes verbundenen ist, wurde u. a. in Kapitel 3.2.1.1 genauer in Kapitel 3.2.1.2, 3.2.1.5, und 3.2.1.6 näher eingegangen. Abgesehen von den Gruppen CI und CM kann man für die restlichen Chondritengruppen die ursprünglichen Standardgesteinskalibrationsgeraden zur Phosphor- und Titanbestimmung verwenden. Die offensichtlich funktionstüchtige Meßmethodik sollte, neben dem ursprünglichen Ziel einer genauen Phosphor- und Titankonzentrationsbestimmung für CI, auch zur Konzentrationsbestimmung der wesentlichen Haupt- und Nebenelemente weiterer Meteorite angewendet werden (WOLF & PALME, 2001). Im folgenden werden die Meteoritengruppen und deren Unterteilungen näher vorgestellt und einige Besonderheiten erläutert. Darauf werden, nach einer speziellen Einführung der zu besprechenden Meteoritengruppe, die erzielten Meßergebnisse tabellarisch wiedergegeben. Die Mittelwerte der Elementkonzentrationen wurden aus je zwei Tabletten von 120 mg Probemasse, welche je zweimal gemessen wurden, gebildet und in der entsprechenden Tabelle angegeben.

Allgemein ist anzumerken, daß die analysierten Meteorite zum Teil stark unterschiedliche chemische Gesamtzusammensetzungen aufweisen. Der Grund dafür ist, daß innerhalb der Meteoriten zwei, prinzipiell von ihrer Entwicklungsgeschichte her völlig verschiedene, Meteoritentypen existieren. Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, gibt es auf der einen Seite die undifferenzierten Meteorite, die Chondrite. Diesen stehen die differenzierten Meteorite, die Achondrite, gegenüber. Letztere sind als Produkte einer Differentiation des Meteoritenmutterkörpers aufzufassen. Eine solche Differentiation kann je nach Größe des Mutterkörpers eine Metallkern-, Mantel- und Krustenbildung umfassen, dazu muß der Körper aber relativ groß gewesen sein. Dies ist eine Voraussetzung für eine Metallkernbildung und für die Entstehung von Eisenmeteoriten. Ist diese Voraussetzung nicht gegeben, kann es immer noch differenzierte Mutterkörper geben, die dann hauptsächlich im Mantelgestein an Metall angereichert sind. Die Meteorite von solchen Mutterkörpern gehören zu den Steineisenmeteoriten

(Pallasiten, Mesosiderite). Die bei weitem häufigste Meteoritengruppe stellen jedoch die Chondrite dar (siehe Tabelle 16).

Tabelle 16: Häufigkeiten der verschiedenen Meteoritentypen in %, nach BISCHOFF & GEIGER (1995)

	<i>Weltweite Fälle</i> <i>n= 835</i>	<i>Antarktische</i> <i>Funde n=1100</i>	<i>Funde in der Sa-</i> <i>hara n=316</i>
Chondritische Meteorite (Angaben in %)			
gewöhnliche Chondrite (OC)	80.0	87.9	94.3
kohlige Chondrite (CC)	4.60	2.7	2.5
Enstatite Chondrite (EC)	1.6	0.7	1.0
Rumurutiite	0.001	0.003	0.003
Acapulcoite	0.001	0.006	0
Winonaite	0	0.004	0
Achondritische Meteorite			
Achondrite	7.9	5.8	0.3
Steineisen- und Eisenmeteorite			
Mesosiderite	1.1	0.7	1.0
Eisenmeteorite	4.8	2.2	0.6

Tabelle 16 zeigt, daß die Chondrite die weitaus größte Gruppe darstellen, sowohl bezüglich der beobachteten Fälle (ca. 86 %) als auch der Funde. Es gibt hier einen Unterschied zwischen den Fundorten, 91,3 % der Funde der Antarktis gehören zu den Chondriten, während bei Wüstenfunden der Sahara 97.8 % zu dieser Meteoritengruppe gehören.

Mittlerweile gehören etwa 15000 Meteorite zu den undifferenzierten (chondritischen) Meteoriten. Weitere rund 600 Meteorite werden zu den Achondriten gezählt. Außerdem existieren ca. 6000 weitere noch nicht genau klassifizierte Steinmeteorite. Meteorite aus Kernbereichen differenzierter Meteorite, also Eisen- und Steineisenmeteorite, sind mit weniger als 1000 Meteoriten relativ selten. Die Gesamtanzahl aller gefundenen Meteorite beläuft sich auf etwas mehr als 22000 (METBASE, 2000). Die Gesamtzahl der Meteoritenfälle ist dagegen nicht deutlich über 900 angewachsen.

Die bei weitem größte Zahl an Meteoriten stellen Meteoritenfunde, besonders aus der Antarktis aber auch aus Geröllwüsten, dar. Funde in größerer Anzahl können nur aus Gebieten stammen, wo sich ein Meteorit

- 1.) optisch von seiner Umgebung abhebt. Dies ist auf den Eisflächen Grönlands genauso der Fall wie beispielsweise in der Antarktis. Durch die meist schwarze Fusionskruste sind Meteorite aber auch in einigen Wüstengegenden besonders gut zu erkennen.

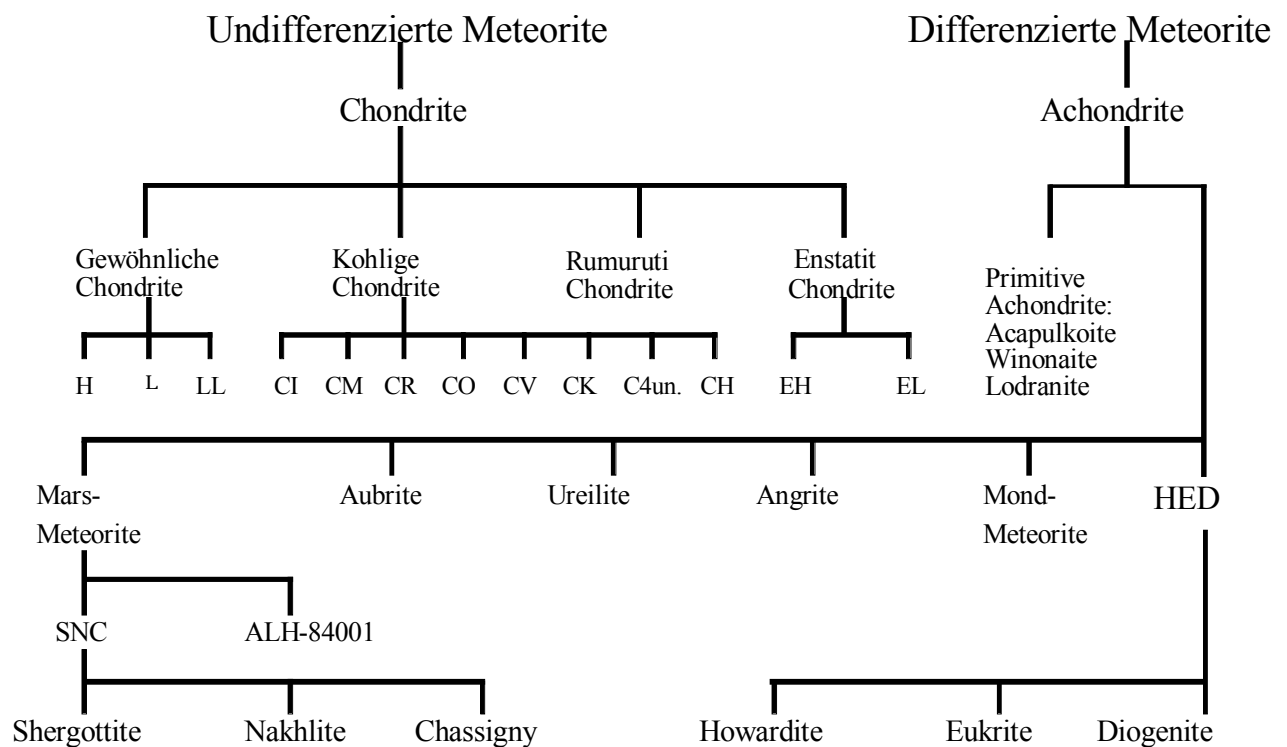
2.) Die Gegend sollte ein Klima aufweisen, welches den Meteoriten nicht zu schnell verwittern läßt. Hauptursache dafür ist feuchtes Klima.

Eisenmeteorite sind meist relativ groß und fallen auch in unseren Breiten vor allem aufgrund ihrer hohen Dichten leicht auf.

In dieser Arbeit wurden weder Eisenmeteorite noch Pallasite analysiert. Mit Ausnahme der Angrite, Ureilite, Howardite, Eukrite, Diogenite, Mond- und Marsmeteorite wurden nur undifferenzierte Chondrite gemessen. Besonders die kohligen Chondrite sind in viele Gruppen z. T. mit Untergruppen unterteilt (siehe Kapitel 5.1), die Analyseergebnisse werden in Kap. 5.4 (Tabelle 21) wiedergegeben.

5.1 Übersicht über die Einteilungen der Chondrite und Achondrite

Tabelle 17: Einteilung der Meteorite



5.2 Einteilung der bestimmten Elemente nach Flüchtigkeit und ihrem geochemischen Charakter

Prinzipiell können die Elemente aufgrund unterschiedlichen Verhaltens bei bestimmten Temperaturen unterteilt werden. Refraktäre Elemente sind solche, die schon bei Temperaturen von über 1400 K aus einer Gasphase kondensieren, der Gesamtdruck der Gasphase ist hier auf 10^{-4} bar festgelegt. Für die hier gemessenen Elemente trifft dies auf Al, Ca und Ti zu, V liegt an der unteren Grenze des refraktären Temperaturbereichs, die genannten Elemente sind als lithophile (gesteinsbildende) Elemente einzustufen. Die Hauptelemente Si, Mg sind ebenfalls lithophil, während Eisen siderophil (eisenliebend) ist. Nickel ist noch stärker siderophil als Eisen. Beide Elemente haben aber auch einen chalkophilen (schwefelphasenliebenden) Charakter. Phosphor (lithophil) wird wie Gold (siderophil) als mäßig flüchtig eingestuft. Der Temperaturbereich der Kondensation von mäßig flüchtigen Elementen liegt zwischen 1230 und 640 K. Hochflüchtige Elemente mit Kondensationstemperaturen unterhalb 640 K sind hier nicht gemessen worden. Die folgende Tabelle 18 veranschaulicht und erweitert das Beschriebene auch auf hier nicht bestimmte Elemente.

Tabelle 18: Kosmochemische Klassifizierung der Elemente

<i>Elemente:</i>	<i>Lithophil</i> (Silikate)	<i>Siderophil + chalkophil</i> (Metall + Sulfide)
refraktär:	Tc = 1850–1400 K Al, Ca, Ti , Be, Ba, Sc, V , Sr, Y, Zr, Nb, Ba, REE, Hf, Ta, Th, U, Pu	Mo, Ru, W, Re, Os, Ir, Pt
Hauptkomponente:	Tc = 1350–1250 K Mg, Si, Cr ,	Fe, Ni , Co, Pd
Mäßigflüchtig:	Tc = 1230–640 K Mn, P , Li, Na, Rb, K, F, Zn	Au, Cu, Ag, Ga, Sb, Ge, Sn, Se, Te, S
Hochflüchtig:	Tc < 640 K B, Cl, Br, J, Cs, Tl, H, C, O, Ne, Ar, Kr, Xe	In, Bi, Pb, Hg

Die Temperaturen aus Tabelle 18 sind als die Temperaturen zu verstehen, bei denen 50 % des Elementes kondensiert sind. Tabelle 19 gibt die genauen 50 % Kondensationstemperaturen der meisten Elemente in einer angegebenen Hauptwirtsphase an. Wie noch zu sehen sein wird, hängt die genannte Kondensationstemperatur von Spurenelementen stark von der Wirtsphase und einem daraus resultierenden Aktivitätskoeffizienten γ für diese Phase ab (WAI & WASSON, 1977).

Tabelle 19: 50 % Kondensationstemperaturen für einige Elemente und deren Wirtsphasen für einen Gesamtgasdruck von 10^{-4} bar

	<i>Kondensationstemperatur in (K)</i>	<i>Hauptwirtsphase</i>
Refraktäre Elemente		
Re, Os, W	1800	Legierung
ZrO	1750	ZrO ₂
Al	1680	Korund
Ti	1590	Perovskit
Lu, Th	1590	Perovskit
Ca	1520	Melilit
Ir, Ru, Mo	1600	Metallegierung (refraktär)
Yb	1420	Perovskit
Hauptelemente		
Mg	1340	Forsterit
Si	1311	Forsterit, Enstatit
Ni	1354	FeNi-Metall
Fe	1336	FeNi-Metall
Pd	1334	FeNi-Metall
Cr	1277	FeNi-Metall
Mäßig flüchtige Elemente		
Au	1284	FeNi-Metall
P	1267	Fe ₃ P
Li	1225	Enstatit
Mn	1190	Forsterit
Ga	997	FeNi-Metall
Na	982	Anorthit
Se	684	FeS
S	648	FeS
Hochflüchtige Elemente		
Pb	496*	FeS
Bi	451*	FeS
Tl	428*	FeS

* Gesamtgasdruck 10^{-5} bar. Werte aus WASSON (1985)

5.3 Bildungsbedingungen und Stabilitätsbereiche der Chondritengruppen

Die Übersichtstabelle 20 zeigt optimale Bedingungen für Chondrite als Zeugen der Sonnennebelentwicklung. Wichtig sind einerseits möglichst niedrige Temperaturen seit der Entstehung, damit verbunden ist, daß es keine oder sehr wenig Metamorphose auf dem Chondritenmutterkörper (primärer Prozeß) gegeben hat, auf der anderen Seite sollte der Chemismus möglichst wenig durch Wasserzirkulation (sekundäre Prozesse) verändert worden sein. In Richtung CI nimmt die Alteration durch Wasser zwar zu, dafür haben Meteorite dieser Typen keine thermische Metamorphose erfahren.

Tabelle 20: Übersicht über Bildungsbereiche der Chondrite sowie der Grad der Alteration beziehungsweise der Metamorphose

Meteoriten- typ		1	2	3	4	5	6	7
	Chondren- struktur	Keine Chondren	Chondren vorhanden	Häufig u. gut aus- Geprägt	Häufig u. gut aus- geprägt	Weniger gut aus- geprägt	Undeut- lich aus- gebildet	Keine Chondren
Kohlige Chondrite	CI							
	CM							
	CR							
	C30							
	C3V							
	CK							
	C4un.							
Gewöhnli- che Chondrite	LL							
	L							
	H							
R Chondrite	RC							
Enstatit- Chondrite	EH							
	EL				*			

<150 <200 400 600 700 750 950 >950 [°C]

*kein Vertreter bekannt

Zunehmende wäßrige Alteration
und Oxidation

Zunehmende Metamorphose
abnehmender Oxidationsgrad



Hin zu Vertretern einer kleinen Gruppe 7, die bereits einer so starken Metamorphose unterlegen waren, daß sie Teilaufschmelzungen gesehen haben, setzt sich der Trend von Gruppe 5 und 6 fort, die Chondrenstruktur verschwindet zusehends.

5.4 Chondrite

5.4.1 Kohlige Chondrite (CC)

In der folgenden Tabelle 21 sind die Na-, S- und K-Konzentrationen aus folgenden Gründen nicht mit aufgeführt. Die Werte für Na und S sind wegen ihres hohen Flüchtigkeitverhaltens während des Aufschmelzvorganges nicht angegeben. Dies gilt auch für Kalium. Probleme entstehen dadurch, daß die jeweiligen Proben, je nachdem wieviel Kohlenstoff oxidiert werden muß, unterschiedlich lange aufgeschmolzen werden müssen. Der Verlust an Na, S und K ist stark von der Dauer des Schmelzprozesses abhängig.

In den nachfolgenden Tabellen wird DaG als Abkürzung für Dar al Gani verwendet, und HaH steht für Hammadah al Hamra, sie stellen Funde aus unterschiedlichen Regionen in der Sahara innerhalb Libyens dar. Die hier aufgelisteten Konzentrationen für die einzelnen Elemente sind mit der Ausnahme von Mainz 2 (Orgueil c), Ivuna, Paris 3 (Orgueil d), Karoonda sowie

Coolidge und Vigarano aus Doppelbestimmungen von je zwei Schmelztabletten aus dem Mittelwert dieser vier Einzelmessungen hervorgegangen. Erstgenannte Proben sind mit einem Plus-Symbol gekennzeichnet, da das Probenpulver nur für eine Tablette ausreichte. Bei dem Efremovka-Meteoriten hat oft nicht genügend Masse zur Verfügung gestanden, um teilweise auch nur eine Tablette mit den in dieser Arbeit üblicherweise benötigten 120 mg Probe aufschmelzen zu können. Der hier aufgelistete Wert setzt sich aus acht Einzelproben zusammen, welche ihrer Masse entsprechend mit einem 60 mg, 90 mg oder dem 120 mg Programm gemessen wurden, so kann man dennoch ein gutes Gesamtergebnis erwarten. Dieser Meteorit gehörte mit zu den ersten hier analysierten Meteoriten überhaupt, und die Programme verfügten noch nicht über alle Elemente, darum ist weder für P noch für Vanadium und Nickel ein Wert vorhanden.

Tabelle 21: Meßergebnisse aller bestimmten CC

Element [Gew.%]	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P	Ti**	V**	Ni
Meteorit											
CI											
Orgueil a	10.62	18.90	9.55	0.960	0.830	0.258	0.194	0.0917	444	60	1.098
Orgueil b	10.80	18.10	9.69	0.770	0.830	0.264	0.173	0.1023	470	58	0.987
Orgueil c ⁺	10.58	17.90	9.49	0.884	0.830	0.260	0.187	0.0928	470	57	1.110
Orgueil d ⁺	11.00	18.90	9.76	0.840	0.840	0.270	0.187	0.0959	500	58	1.080
Ivuna ⁺	10.73	18.64	9.78	0.970	0.825	0.263	0.194	0.0760	460	58	1.080
CM											
Murchison	13.4	21.40	12.14	1.28	1.16	0.307	0.172	0.106	650	81	1.260
Nogoya	12.60	19.82	11.16	1.25	1.17	0.281	0.170	0.104	630	75	1.190
Cold Bokkeveld	12.6	20.07	11.22	1.19	1.10	0.349	0.171	0.097	620	78	1.190
Murray	13.4	21.00	12.10	1.26	1.15	0.305	0.170	0.106	640	80	1.250
C3V											
Allende	15.9	23.60	14.94	1.87	1.72	0.349	0.146	0.106	900	93	1.170
DaG 055	16.0	23.80	15.04	1.63	1.48	0.355	0.133	0.103	840	88	1.320
Vigarano ⁺	14.99	21.81	14.20	1.86	1.75	0.333	0.135	0.105	910	66	1.440
Axtell	15.94	24.41	14.65	<u>1.11</u>	1.524	0.349	0.147	0.108	820	62	<u>0.494</u>
Bali	15.51	22.54	14.29	1.80	1.60	0.343	0.149	0.110	860	89	1.280
Efremovka***	16.58	21.00	15.14	1.66	1.67	0.356	0.141		970		
C3O											
Ornans	15.8	24.11	14.24	1.51	1.43	0.343	0.168	0.114	760	71	1.360
DaG 006	15.1	23.50	12.91	1.50	1.32	0.339	0.149	0.105	740	84	1.240
Isna	15.85	24.53	14.30	1.56	1.43	0.340	0.160	0.112	770	62	1.440
Kainsaz	15.38	23.99	13.89	1.55	1.42	0.336	0.159	0.110	761	64	1.380
DaG 023	15.2	23.90	13.78	<u>1.65</u>	1.36	0.338	0.156	0.104	840	89	1.320
DaG 025	15.1	23.50	13.39	1.48	1.31	0.335	0.153	0.102	740	89	1.320
Y-791717	15.5	24.30	13.90	1.49	1.34	0.332	0.162	0.110	740	92	1.480
HaH 043	15.1	23.50	13.57	<u>2.09</u>	1.33	0.335	0.155	0.103	740	85	1.340

Fortsetzung von Tabelle 21

Element [Gew.%]	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P	Ti**	V**	Ni
C4ungrouped											
Coolidge ⁺	15.7	21.00	14.82	1.47	1.50	0.314	0.114	0.078	850	91	1.130
HaH 073	15.5	22.90	13.48	1.82	1.49	0.350	0.123	0.102	800	88	1.400
CK											
Karoonda ⁺ CK4	15.9	23.24	14.75	1.74	1.58	0.35	0.150	0.108	850	84	1.380
DaG 431 CK3	15.6	20.40	12.39	<u>4.37</u>	<u>2.77</u>	0.287	0.121	0.090	1310	104	<u>0.326</u>

- ⁺ Nur eine Probe, da Probenmaterial nicht ausreichte. ** Werte in [ppm] *** 8 sehr kleine Einzelproben
- Unterstrichene kursive Zahlen: Wahrscheinlich resultieren diese Werte auf terrestrischer Verwitterung.
- a=Mainz 1, b=Mainz 1a, c=Mainz 2, d=Orgueilprobe aus Paris (identisch mit Paris 3 aus Tabelle 10)

Während man früher rigide versuchte, alle aufgefundenen kohligen Chondrite in die petrologischen Typen 1–3 einzuteilen, ist mittlerweile bekannt, daß es bei den Meteoriten der CC auch höhere Typen bis 6 gibt (siehe Tabelle 20), dabei ist der petrologische Typ 4 wohl der häufigste innerhalb dieser Erweiterung. Der petrologische Typ 4 muß nochmals in C4 ungrouped und CK 4 unterteilt werden.

Der Chemismus zwischen den einzelnen Gruppen ändert sich zwischen petrologischem Typ 1 und 3 wesentlich. Mit der Ausnahme von C4 ungrouped (siehe Kapitel 5.4.6) bleibt der Chemismus dann mit fortschreitendem petrologischem Typ annähernd gleich dem der C3V-Gruppe. Eine Ausnahme bilden die hochflüchtigen Bestandteile, die zu höherem petrologischem Typ weiter abnehmen. Konstant innerhalb der Fehler bleiben aber Verhältnisse wie Mg/Si mit einem Wert von 0.90 oder das Ca/Al-Verhältnis, welches mit der Ausnahme von C3V den Wert von etwa 1.1 annimmt. Für C3V wurde ein niedrigstes Ca/Al-Verhältnis in der reduzierten Untergruppe von C3V bei dem Meteoriten Efremovka mit 0.99 gefunden. Auch der zur selben Untergruppe gehörende Meteorit Vigarano hat mit 1.06 ein niedrigeres Verhältnis für Ca/Al als 1.10. Der Axtell kann nicht berücksichtigt werden, da es hier eine starke terrestrische Verwitterung gab. Im Vergleich von kohligen zu gewöhnlichen Chondriten (Kapitel 5.4.13) zeigt sich wie z. T. schon in Tabelle 20 zu sehen ist:

- 1.) Ein hoher Oxidationsgrad und daher kaum metallisches Eisen in den CC im Gegensatz zu den metallreichen OC (besonders H-Gruppe).
- 2.) Na, K, Rb und Mn sind in den CC immer verarmt, nicht aber bei den OC.
- 3.) Nur einige der CK-Meteorite weisen bei den CC Metamorphoseeffekte auf, die OC sind dagegen zum großen Teil mehr oder weniger stark metamorph überprägt.

- 4.) Es gibt eine nennenswerte ($\geq 1\%$) Häufigkeit, Ausnahmen CI und CK4, an refraktären Einschlüssen in CC. Diese sind dagegen von stark untergeordneter Bedeutung bei OC.
- 5.) die O-Isotopenzusammensetzung liegt einigermaßen auf oder unter der irdischen Fraktionierungslinie (Kapitel 5.4.10).
- 6.) Die wäßrige Alteration, die bei den CC eine Rolle spielt, ist bei den OC vernachlässigbar.

5.4.2 CI-Meteorite

Die CI-Meteorite, die reich an flüchtigen Elementen sind, bestehen aus feinkörnigen wasserhaltigen Silikaten und Magnetit. Ein Teil des Wassers ist adsorptiv gebunden. Es gibt in CI-Meteoriten keine Chondren. Daß sie dennoch zu den Chondriten gezählt werden, liegt daran, daß sie die primitivsten Meteorite darstellen. Dies gilt nur in Bezug auf ihre Zusammensetzung, nicht bezüglich ihrer Struktur. Sie haben nach ihrer Bildung keine wesentliche Änderung mehr erfahren, außer einer wäßrigen Alteration. Wenn es eine solche Umwandlung gegeben hat, liegt die Annahme nahe, daß der Meteorit nicht völlig primitiv und undifferenziert ist. Erst nachdem RICHARDSON (1978) in einem Vergleich von Matrix- und Gesamtchemismus zeigte, daß das die Gänge füllende Material anscheinend aus der Matrix der direkten Umgebung stammt, weiß man, daß der chemische Austausch lokal stark begrenzt gewesen ist. Das Wichtigste ist aber, daß die Gesamtkonzentrationen der nicht hochflüchtigen Elemente mit denen, wie sie aus der Photosphäre der Sonne spektroskopisch bestimmt wurden, sehr gut übereinstimmen. Wie man in Tabelle 20 sehen kann, nimmt der Oxidationsgrad bei den Meteoriten des Typs CI ein Maximum an. Auch die Gehalte flüchtiger Elemente wie Schwefel oder Kohlenstoff und des Wassers erreichen bei CI die höchsten Werte aller Meteorite. Wie in Kapitel 3.2.1.4 und besonders anschaulich bereits in Tabelle 10 ersichtlich wurde, sind die CI-Meteorite nur bedingt homogen aufgebaut. Deswegen ist es vor allem für Teilstücke kleinerer Meteoriten relativ schwierig, repräsentative Proben zu erhalten. Die fünf Meteorite (Ivuna ca. 700 g, Alais 6 kg, Tonk 7.7 g, Revelstoke 1 g, Orgueil 14 kg) dieser primitivsten Gruppe liegen nur in geringen Massen vor, mit der Ausnahme des Orgueil, von dem mehr als 14 kg aufgesammelt wurden. Ursprünglich gab es auch von Alais 6 kg, das größte übriggebliebene Stück hat nur die Masse von 41 g. Hier sind mit der Ausnahme von Ivuna nur Orgueilteilproben gemessen worden, die Ivuna-Elementkonzentrationen stimmen i. a. gut mit denen des Orgueils überein. Nur der Phosphorwert ist mit 760 ppm viel niedriger als in Orgueil. Ein Problem kann darin bestanden haben, daß die Probenmenge zur Homogenisierung zu niedrig war und damit die Repräsentativität des Ivuna-Aliquots zweifelhaft ist. Da die hier ermittelte

Titankonzentration dagegen innerhalb des Fehlers mit der von GREENLAND & LOVERING (1965), SHIMA (1979) und WIIK (1956) (Tabelle 15) übereinstimmt, legt die Vermutung nahe, daß für Phosphor einfach größere Meßfehler existieren, oder Phosphor mobil ist und sich so durch wäßrige Alteration heterogen verteilen konnte.

Da Chondren und sonstige Aggregate sowie CAI, wie man sie sonst in CC findet, in CI fehlen, besteht ein CI nur aus Matrix, die bei tiefen Temperaturen entstanden sein muß. Die Matrix ist hauptsächlich aus extrem feinen 100 bis 1000 Å großen Silikaten und etwas Magnetit zusammengesetzt. Die wenigen Hochtemperaturminerale, Olivine sowie Ortho- und Kalziumpyroxene, zeigen keine Verwachsungen mit den Matrixmineralen.

5.4.3 CM-Meteorite

Wie die CI-Meteorite weisen die CM-Meteorite relativ hohe Gehalte (bis ca. 12 %) an Wasser auf. Dieses ist vornehmlich an Schichtsilikate gebunden. Im Vergleich zu CI sind die CM-Meteorite bereits an flüchtigen Elementen (unter anderem auch Kohlenstoff) verarmt. Das Element Kohlenstoff ist noch mit über 2 Gew. % vertreten, während die nächste Gruppe (C3O) nur noch etwa ein halbes Prozent C aufweist. Ebenso sieht die Tendenz für Schwefel aus. Während die Gruppe der CI-Meteorite keine Chondren enthält, zeigen die Mitglieder der CM-Gruppe neben vielen Aggregaten, locker gepackten Kristallen, einzelnen Kristallen und Kristallfragmenten auch Chondren. Diese bestehen aus mikrokristallinem Olivin und/oder Pyroxen mit **eingebetteten Ca-Al-Silikatgläsern**. Wie bei den OC, obwohl mineralogisch und von der Struktur her stark verschieden, sind die Chondren Produkte rasch abgekühlter Schmelztropfen. Sowohl die Aggregate als auch die Chondren sind meist klein, gewöhnlich kleiner als 0.5 mm.

Es gibt deutlich mehr Meteorite, die zu CM gehören als zu CI. Der Meteorit Murchison, der schon in Kapitel 3.2.1.5 erwähnt wurde, stellt einen Fall aus dem Jahre 1969 dar, von dem etwa 100 kg aufgesammelt wurden. Er ist dabei ein besonders interessanter Vertreter, da er eine polymikte Brekzie darstellt, die viele Bruchstücke enthält, die zu der Gruppe der C3O- oder C3V-Meteorite zu gehören scheinen, andererseits passen weder Struktur noch Chemismus so richtig zu einer der beiden Gruppen, ein weiteres Fragment paßt zu überhaupt keiner bislang bekannten Chondritengruppe (FUCHS et al., 1973). Die extrem feinkörnige Matrix ist in vielerlei Hinsicht der Matrix, wie sie aus CI bekannt ist, ähnlich. Insgesamt macht das wasserfreie höher temperierte Material in CM etwa 50 Gew. % aus.

Für CM wurde hier Murchison ausgewählt, um Vergleiche mit Literaturkonzentrationen vorzunehmen. Murchison eignet sich hierzu sehr gut, da er oft untersucht wurde.

Tabelle 22: Murchison Literaturkonzentrationen im Vergleich zu Werten dieser Arbeit

Element [Gew %]	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Al</i>	<i>Cr</i> *	<i>Mn</i> *	<i>P</i> *	<i>Ti</i> *	<i>V</i> *	<i>Ni</i>	<i>Ca/Al</i>
JAROSEWICH (1971)	13.59	22.13	12.02	1.35	1.14	3280	1550	1000	780			1.18
Diese Arbeit	13.48	21.4	12.14	1.28	1.16	3070	1720	1060	650	81	1.26	1.10
FUCHS et. al. (1973)	12.72	20.44	11.4	1.25	1.14	2740	2740	1000	590		1.36	1.10
EHRMANN et al. (1970)	14.8	21.7	12.6	1.35	1.2	3000	1660	1500	2500			1.13
KALLEMEYN ^{###}		20.9	12.6	1.45	1.28	3090	1760			80	1.2	1.13

*Angaben in [ppm]; ^{###} KALLEMEYN & WASSON (1981)

Die in der Literatur angegebenen Konzentrationen variieren deutlich, die Meßwerte dieser Arbeit liegen immer innerhalb des von der Literatur aufgespannten Bereiches. Der Vanadiumwert von KALLEMEYN & WASSON (1981) war der einzige, der zur Verfügung stand. Ein Unterschied von einem ppm zwischen den beiden Arbeiten zeigt, daß die Fehler in der Vanadiumbestimmung ebenfalls nicht über die 2–3 % (siehe Kapitel 3.1 und 3.2.1.1) hinausgehen, die für die anderen höher konzentrierten Elemente als Obergrenze ermittelt wurden. Die Variationen in den Konzentrationen der Hauptelemente sind relativ gering, sie enthalten analytische Fehler und chemische Inhomogenitäten der Meteorite.

5.4.4 CR-Meteorite

Diese Meteoritengruppe wird hier nur kurz erwähnt, da in der Arbeit keine Messungen an Proben der CR-Meteorite vorgenommen wurden. Al Rais und Renazzo wurden früher als CV2 klassifiziert (VAN SCHMUS & HAYES, 1974). Der Grund dafür waren hauptsächlich strukturelle Ähnlichkeiten mit C3V. Erst von MCSWEEN (1979) wurden diese und ähnliche Meteorite in eine eigene Gruppe (CR) eingestuft. Die Einordnung basiert auf petrographischen Ähnlichkeiten und Ähnlichkeiten in der Chemie innerhalb der Mitglieder der Gruppe und entsprechende Unterschiede zu anderen Gruppen. Die Meteoriten der Gruppe CR, benannt nach dem bereits 1824 beobachteten Fall des Meteoriten Renazzo, weisen Häufigkeiten der refraktären lithophilen Elemente von etwa $1 \times \text{CI}$ auf, die flüchtigen Elemente sind dagegen deutlich verarmt. Es gibt sehr hohe Metallkonzentrationen (Fe, Ni) von 10 bis 16 Gew. %, das heißt, die CR-Meteorite sind viel reduzierter als CI. Die Matrix besteht hauptsächlich aus einer feinkörnigen Mischung von Phyllosilikaten, mafischen Mineralfragmenten und Magnetit. Im Vergleich zu CI gibt es hier relativ große Chondren, welche in CI fehlen. Bis 1993 waren sieben Meteorite zu dieser Gruppe zugeordnet (KALLEMEYN et al., 1994).

5.4.5 C3O- und C3V-Meteorite

Diese Gruppe mußte aufgrund deutlicher Unterschiede der Vertreter sowohl in struktureller Hinsicht als auch hinsichtlich der deutlichen Unterschiede bezüglich des Grades der Oxidation in die Untergruppe C3O, benannt nach Ornans, und C3V, Namensgeber war hier der Meteorit Vigarano, unterteilt werden. Die bekanntesten Vertreter der C3O-Gruppe stellen Felix, Kainsaz, Lance, Ornans und Warrenton (alles Fälle) dar. C3V muß in eine reduziertere Untergruppe mit Vertretern wie Efremovka, Leoville, Arch und Vigarano und die oxidiertere Untergruppe, deren bekannteste Vertreter Allende und Bali darstellen, unterteilt werden. Sie alle weisen einen Metamorphosegrad von 3 auf (siehe Tabelle 20). Im Unterschied zu C3V zeigt C3O mehr Matrix und weniger Chondren, im Vergleich zu den oxidierteren CC haben sowohl der Kohlenstoff- als auch der Wassergehalt drastisch abgenommen. Während bei den CM-Meteoriten etwa 42 % der Hochtemperaturphasen als Chondren vorliegen, beträgt der entsprechende Anteil bei C3O etwa 60 % (MCSWEEN, 1977b). Die Matrix ist deutlich gröber als bei CI und CM und chemisch vor allem durch eine starke Anreicherung an Fe und Mn gegenüber den Chondren und Aggregaten gekennzeichnet. Der Metamorphosegrad übersteigt den Temperaturbereich von 400–450 °C nicht (DODD, 1981).

Die Meteorite, die zu der Untergruppe C3V gehören, besitzen im Vergleich zu den bisher beschriebenen Gruppen größere Chondren und Aggregate von bis zu mehreren mm Durchmesser. In den CAI, die bis cm groß sind, sind Kalzium, Aluminium auch Ti sowie andere refraktäre Elemente angereichert. Zusätzlich differieren die Anzahl und Größe dieser CAI innerhalb der einzelnen Meteorite stark. Besonders zahlreich und groß sind die CAI im Allende-Meteoriten zu finden.

Analysen können an dieser Meteoritengruppe (C3V) deshalb so intensiv durchgeführt werden, da ca. zwei Tonnen Material allein vom Allende-Meteorit aufgesammelt wurden. Neben Allende und dem DaG 055 wurden auch acht Fragmente des C3V-Meteoriten Efremovka untersucht (WOLF et al., 1996), dabei stellte sich heraus, daß die einzelnen Teilproben vergleichsweise große Variationen im Eisengehalt aufwiesen. In der Tabelle 21 ist unter Efremovka der Mittelwert der Konzentrationen angegeben. Wegen der unterschiedlichen Größe der einzelnen Bruchstücke wurden in diesen Fall alle drei Analyseprogramme angewendet. Für eine Probengröße von 55 mg eignete sich das 60 mg Programm besser als ein Programm, welches auf 90 mg oder 120 mg basiert. Besonders für den Meteoriten Efremovka gilt, daß das Ca/Al-Verhältnis in dieser reduzierten Untergruppe C3V nicht 1.10 ist, sondern einen Wert aufweist,

der 10 % niedriger ist. Ob dieser Wert von 0.99 auf einen Verlust von Ca oder einen Gewinn an Al zurückzuführen ist, läßt sich nicht sicher entscheiden (WOLF et al., 1996).

Tabelle 23: Vergleich einiger Elementkonzentrationen zweier C3O Meteorite und des C3V-Meteoriten Efremovka mit Literaturdaten aus AHRENS et al. (1973)*

[Gew. %]	<i>diese Arbeit</i>	Literatur*	<i>diese Arbeit</i>	Literatur*	<i>Diese Arbeit</i>	Literatur*
Element	Ornans		Kainsaz		Efremovka	
Si	15.80	15.46	15.38	16.29	16.58	16.17
Fe	24.11	23.97	23.99	25.43	21.00	21.05
Mg	14.24	13.95	13.89	15.10	15.14	14.77
Ca	1.51	1.53	1.55	1.57	1.66	1.57
Al	1.43	1.41	1.42	1.43	1.67	1.65
Mn	0.168	0.152	0.159	0.175	0.141	0.149
P	0.114	0.079	0.110	0.107		0.112
Ti	0.076	0.076	0.0761	0.075	0.097	0.079

Man erkennt, daß - im Gegensatz zu den Ergebnissen der Literatur - bei den Daten aus dieser Arbeit der Ornans-Meteorit ein relativ niedriges Ca/Al-Verhältnis von 1.06 niedrig besitzt, auch für den Meteoriten Kainsaz stehen den 1.10 aus der Literatur ca. 1.09 für das entsprechende Verhältnis dieser Arbeit gegenüber. Für den Efremovka-Meteoriten liegt die Ca-Konzentration ebenso wie die des Al über derjenigen aus der Literatur. Das Ca/Al-Verhältnis ist mit 0.99 deutlich höher als der entsprechende Ca/Al-Wert von 0.95, der sich aus den Daten von AHRENS et al. (1973) berechnet. Das Si/Mg-Verhältnis aus dieser Arbeit ist mit 1.11 für Ornans identisch dem Literaturwert. Das Gleiche trifft für Efremovka mit einem Wert von 1.09 zu. Der Meteorit Kainsaz zeigt in der Literatur einen Wert von 1.12, dagegen steht ein Si/Mg-Verhältnis von 1.11 in dieser Arbeit. Obwohl die Absolutwerte leicht verschieden sein können, ist das Verhältnis der Werte fast identisch.

Eine Reihe von Meteoriten, die früher zu den C3V-Meteoriten gezählt wurden, werden heute einer eigenen Gruppe zugeordnet, siehe z. B. die schon erwähnten CR-Meteorite Al Rais und Renazzo.

Der Meteorit Karoonda ist einer von etwa 70 Meteoriten, die ursprünglich zur Gruppe der CV gezählt wurden. Wegen des Metamorphosegrades von 4 und einiger reliktscher Chondren, die sich von C3O und C3V unterscheiden, mußte Karoonda abgetrennt werden und ist jetzt Namensgeber einer eigenen Gruppe CK (KALLEMEYN et al., 1991, siehe auch Kapitel 5.4.7).

Auch Coolidge C4V, der früher unter dieser Bezeichnung in der Literatur zu finden war, hat mittlerweile durch weitere Meteorite dieser Art eine eigene Art Gruppe C4ungrouped gebildet (KALLEMEYN & RUBIN; 1995, siehe unten).

5.4.6 C4ungrouped

Zu dieser „Gruppe“ gehörten bislang nur Coolidge und Loongana 001 (KALLEMEYN & RUBIN, 1995), ein neues Mitglied stellt Hammadah al Hamra 073 (WECKWERTH et al., 1997) dar. Da nur drei Vertreter nicht ausreichend sind, um eine eigenständige Gruppe zu bilden, sie andererseits aber deutlich verschieden von der ihr am nächsten stehenden Gruppe C3V sind, werden sie vorläufig nach ihrem petrologischen Grad 4 eingeordnet. Schon VAN SCHMUS (1969) erkannte die Ähnlichkeiten zu C3V und klassifizierte sie wegen ihres höheren Metamorphosegrades als C4V.

Die zunehmende Fraktionierung der mittelflüchtigen Elemente beginnend bei CM über C3O sowie C3V setzt sich zu diesen C4-Meteoriten hin fort. Dagegen unterscheiden sich die C3-Meteorite von den anderen C4-Meteoriten, den sogenannten Karoonditen CK (Kapitel 5.4.7) nur in den Konzentrationen der hochflüchtigen Elemente.

Der Meteorit HaH 073 ist teilweise equilibriert. Der Metamorphosegrad ist aber nicht hoch. Dieser Meteorit kommt dem Coolidge-Typ recht nahe, er weist nur ca. 18 % Fayalitgehalt im Olivin auf, und die Ferrosilitgehalte der Pyroxene liegen ähnlich niedrig wie bei Coolidge und Loongana 001. Dennoch zeigen sie auch einen leichten Trend zu den Ferrosilitgehalten der Pyroxene vom Karoonda Typ (CK) auf. Vom Loongana 001 stand kein Probenmaterial zur Verfügung. Insgesamt stellt der HaH 073 einen Mischtyp zwischen C3 und C4 dar. Aus den Details im Spurenelementchemismus jedoch wird ersichtlich, daß er eher zu den Meteoriten Coolidge und Loongana 001 zuzurechnen ist. Außer den in Tabelle 21 angegebenen Meßwerten für den HAH 073 liegen keine weiteren Werte in der Literatur vor. Deshalb wird der Coolidge-Meteorit in der folgenden Tabelle mit Meßwerten aus der Literatur verglichen.

Tabelle 24: Meßergebnisse für den Coolidge Meteoriten

Element [Gew.%]	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P*	Ti*	V*	Ni
Coolidge											
MCCARTHY & AHRENS ⁺	15.64	24.00	14.92	1.66	1.67	-	0.1250	1030	870	-	-
KALLEMEYN & WASSON ⁺⁺	-	19.3	15.0	1.97	1.98	0.434	0.117	-	-	106	1.24
JAROSEWICH (1966)	16.09	23.68	15.07	1.90	1.75	0.356	0.185	1660	1020	-	1.35
Diese Arbeit	15.7	21.00	14.82	1.47	1.50	0.314	0.114	780	850	91	1.13

* Werte in [ppm],⁺ McCarthy & Ahrens (1972);⁺⁺ Kallemeyn & Wasson (1982)

Die Datensätze stimmen nicht besonders gut überein. Am besten passen die hier ermittelten Werte zu denen, die von MCCARTHY & AHRENS (1972) ermittelt wurden. Man kann nicht unbedingt davon ausgehen, daß die Bestimmungen der Elementkonzentrationen des Coolidge an einem repräsentativen Aliquot vorgenommen wurden, es stand nur so viel Material zur Verfü-

gung, um eine Tablette herstellen zu können. Die Ca- und Al-Konzentrationen sind in der hier gemessenen Probe nicht repräsentativ für Coolidge. Das Gleiche gilt vor allem auch für die Phosphorkonzentration. Der Meteorit HaH 073 dagegen zeigt in etwa die Ca und Al-Konzentrationen, die man in C4 erwarten würde, auch die Phosphorkonzentration von 1020 ppm in diesem Meteoriten liegt in einem zu erwartenden Bereich.

5.4.7 CK-Meteorite

Die Meteorite dieses Typs sind nach einem ihrer bekanntesten Vertreter Karoonda benannt (KALLEMEYN et al., 1991; KALLEMEYN & RUBIN, 1995). Dieser Meteorit ist im Gegensatz zu den anderen Vertretern seiner Gruppe der einzige Fall (Australien), auch Ningqiang stellt einen Fall dar, dieser Meteorit ist zumindest genetisch verwandt mit der CK-Gruppe. Die anderen Mitglieder wurden an fünf Lokalitäten in der Antarktis gefunden (KALLEMEYN et al., 1991). Lange Zeit war man sich uneins über die Klassifizierung der Meteorite dieses Typs. MCSWEEN (1977) ordnete diese Meteorite dem CO-Typ zu, später revidierte er seine Meinung aufgrund von Haupt- und Spurenelementkonzentrationen und ordnete sie zu CV ein (MCSWEEN, 1979). Erst WILKENING (1978) erkannte, daß man für diese Meteorite eine eigenständige Gruppe CK benötigt. Im Gegensatz zu allen anderen Gruppen der kohligen Chondrite, die an eine Metamorphosestufe gebunden sind, findet man die CK in einem Bereich der Metamorphosegrade 3 bis 6 (siehe Tabelle 20). Die meisten CK-Meteorite des Metamorphosetyps 3 werden als anomal bezeichnet.

Insgesamt wurden bislang etwa 86 Karoondite gefunden. Die meisten CK-Meteorite wurden auf einer sehr begrenzten Fläche - vor allem in Elephant Moraine und auch in den Yamato Mountains (beides Gebiete der Antarktis) - gefunden. Wie ein durchschnittlicher Karoondit im Gesamtchemismus aussieht, kann man in Tabelle 21 bei den Konzentrationsangaben für Karoonda ablesen. Auffällig sind vor allem die niedrigen Gehalte an refraktären-lithophilen Elementen. Dies gilt nicht für den ebenfalls bestimmten Karoonditen DaG 431, dieser Meteorit ist nicht metamorphisiert (ZIPFEL et al., 2000). Er wird aber wegen chemischer und petrologischer Ähnlichkeiten zu den als CK3-an (anomale CK3) klassifizierten Meteoriten Watson 002 und Camel Donga 003 auch zu den Karoonditen gezählt. Insgesamt stellt dieser Meteorit DaG 431 also weder einen typischen C3V noch einen gewöhnlichen Karoonditen dar. Der extrem hohe Ca-Gehalt ist vermutlich eine Folge terrestrischer Verwitterung.

Prinzipiell sind die Karoondite mit C3O und stärker noch mit C3V verwandt, so findet man eine gute Übereinstimmung in der Struktur, im Chemismus und der Sauerstoffisotopie (Kapitel 5.4.10). Andererseits sind die meisten Mitglieder der Meteorite des Typs CK durch Meta-

morphose überprägt und weisen einen petrologischen Grad 4, 5 oder 6 auf. Mit steigendem Metamorphosegrad gibt es eine starke Vergrößerung der Matrix von 0.1–10 µm in CK3 bis 75–300 µm in CK6. Die Chondrengrößen in CM (Durchmesser etwa 270 µm) und C3O (Durchmesser ca. 150 µm, KALLEMEYN et al., 1991) sind im Vergleich zu CK4 nur etwa halb so groß. Dagegen weist der Typ C3V Chondren von doppelter Größe (durchschnittlich 1000 µm), als in CK4 beobachtet, auf. Häufig werden Schockadern beobachtet, welche kleinste Partikel von Sulfiden und Magnetit enthalten (KALLEMEYN et al., 1991). Da metallisches Eisen fehlt, ist es einfach, die CK-Meteorite von OC zu unterscheiden. Die volatilen Elemente sind gegenüber C3V um 10–20 % verarmt. Die Bildungsbedingungen für CK und C3V scheinen aber ähnlich gewesen zu sein. Die Ergebnisse der Analysen für CK Meteorite, die hier gemessen wurden, sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Tabelle 25: Vergleich der hier bestimmten Karoondakonzentrationen mit Literaturwerten von Fitzgerald M. J. (1979)

Element [Gew %]	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P	Ti	V*	Ni
Diese Arbeit	15.90	23.24	14.75	1.74	1.58	0.35	0.15	0.108	0.085	84	1.38
Lit. Werte [#]	15.89	23.86	14.51	1.71	1.57	0.30	0.15	0.104	0.103		1.5

* Angabe in [ppm], [#] FITZGERALD M. J. (1979)

Die Konzentrationswerte für Karoonda, bestimmt von FITZGERALD M. J. (1979), stimmen mit den Werten dieser Arbeit i. a. gut überein. Das Ca/Al-Verhältnis ist wie für die meisten CC gleich 1.10.

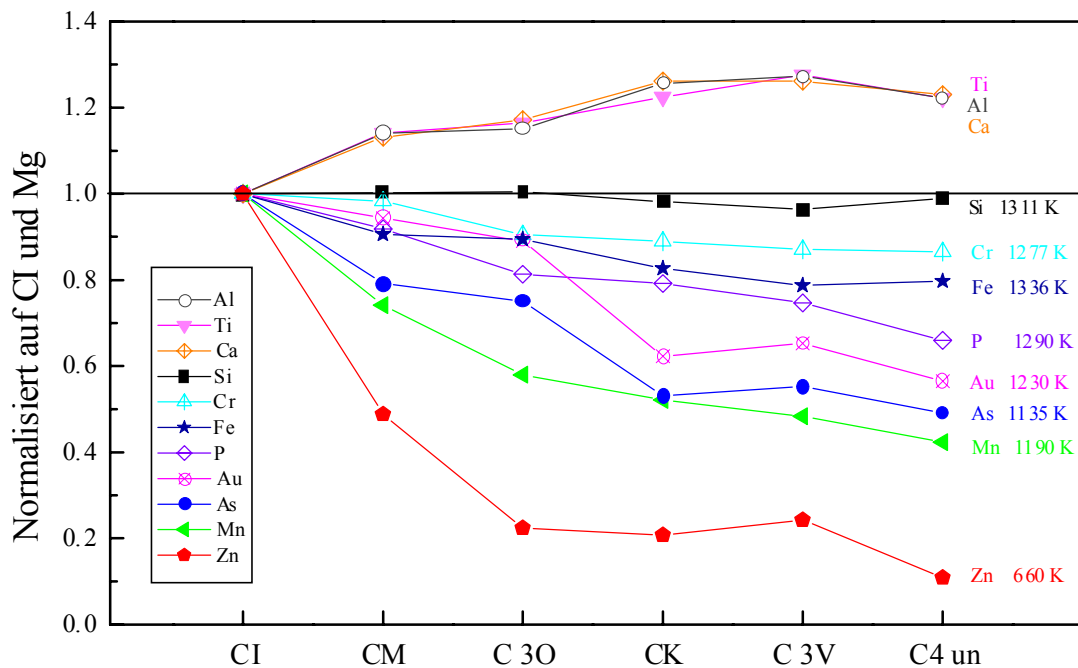
Wie aus Tabelle 21 ersichtlich, gibt es zwischen den beiden Karoonditen kaum eine Übereinstimmung. Auffällig ist, daß es bei Karoonda ein Verhältnis von Ca/Al von 1.10 gibt, das Ca/Al-Verhältnis nimmt bei DaG 431 einen Wert von 1.58 an. Aufgrund terrestrischer Verwitterung gibt es hier Karbonatgänge und somit eine Anhebung der Konzentration an Ca. Da auch andere Elemente betroffen sind (Mg und vor allem Nickel sind zu niedrig, Al ist zu hoch etc.), kann der DaG 431 nicht als repräsentativer Vertreter der CK-Meteorite gelten.

5.4.8 Zusammenfassende Diskussion der CC-Datensätze

In Tabelle 21 sind die mittleren chemischen Zusammensetzungen von sechs Gruppen kohligter Chondrite aufgelistet (inklusive der C4ungrouped „Gruppe“, KALLEMEYN & RUBIN, 1995; WECKWERTH et al., 1997). Die Mittelwerte der Elemente der Gruppen sind, normiert auf Magnesium und CI, in Abbildung 12 aufgetragen. Zusätzlich sind für die Elemente, welche eine niedrigere 50 % Kondensationstemperatur als das Normierungselement Magnesium aufwei-

sen, die (siehe Kapitel 5.4.9) berechneten Kondensationstemperaturen angegeben. Als Vergleichselemente, die hier nicht analysiert wurden, sind in Abbildung 12 Gold, Arsen und Zink angegeben. Die Konzentrationen wurden für CI-, CM-, C3O- und C3V-Meteorite aus WASSON & KALLEMEYN (1988) entnommen, für CK stammen die Werte aus KALLEMEYN et al. (1991), entsprechende Elementkonzentrationen für C4ungrouped stammen aus KALLEMEYN & RUBIN (1995).

Abbildung 12: Auf Mg und CI normierte Elementhäufigkeiten in CC



Die Durchschnittskonzentrationen der einzelnen Elemente für die jeweiligen Gruppen, jeweils verglichen mit denen, welche JAROSEWICH (1990) sowie WASSON & KALLEMEYN (1988) ermittelt hatten, werden in Tabelle 26 wiedergegeben. Tabelle 26 beschränkt sich auf die Gruppen, von denen mehr als zwei Vertreter analysiert wurden. Tabelle 26 listet die Magnesiumnormierten Verhältnisse auf, die in Abbildung 12 zu sehen sind. In Tabelle 26 sind es die direkten Verhältnisse, welche nicht noch einmal auf CI normiert wurden. Außerdem sind die Verhältnisse von Ca/Al, Al/Ti und Ca/Ti angegeben.

Aus Abbildung 12 sowie Tabelle 26 lassen sich zahlreiche Schlüsse ziehen:

- 1.) Wie man anhand Abbildung 12 sieht, gibt es in den sechs Meteoritentypen keine relevanten Fraktionierungen im Mg/Si-Verhältnis. Die größte Variation ist bei der C3V-Gruppe zu erkennen, hier gibt es eine Abweichung für dieses Verhältnis von ca. 3.5 %. Den genauen Wert kann man aus Tabelle 26 entnehmen. Bei der Mittelung des Mg/Si-

Verhältnisses aller 24 verschiedenen in dieser Arbeit bestimmten Meteorite erhält man 0.90 ± 0.03 ; umgerechnet in das Atomverhältnis erhält man einen Wert von 1.04 ± 0.03 . Dieses Verhältnis stimmt gut überein mit dem Atomverhältnis von 1.07 ± 0.14 (PALME & BEER, 1993; WOLF & PALME, 2001), welches in der Sonnenphotosphäre beobachtet werden kann.

- 2.) Man erkennt eine systematische Reduzierung des Gesamteisengehaltes relativ zu CI (siehe Abbildung 12). Während CM und C3O ein Fe/Mg-Verhältnis aufweisen, welches 10 bis 11 % niedriger ist als das CI-Verhältnis, liegen CK bereits 17 % und C3V etwa 22 % niedriger. Nur bei C4ungrouped ist der gegenteilige Trend mit einem leichten Anstieg des Gesamteisengehaltes zu beobachten, diese Gruppe hat ein Verhältnis, das ca. 20 % tiefer liegt als CI. Chrom zeigt den gleichen Verlauf wie Fe, die Fe/Cr-Verhältnisse in den verschiedenen Gruppen sind konstant, wie man in Abbildung 12 sieht. Dies gilt nicht für CI, hier ist dieses Verhältnis geringfügig höher, wie schon früher PALME (1988) beschrieben wurde.
- 3.) Das Mg/Si-Verhältnis für diese C4ungrouped ist praktisch unfraktioniert und liegt nur 1.08 % niedriger als das entsprechende CI-Verhältnis.
- 4.) Die systematische Reduzierung (relativ zu CI) ist auch bei allen anderen Elementen zu erkennen, nur die lithophilen refraktären Elementverhältnisse für Ca, Ti und Al nehmen ausgehend in Richtung C3V zu. C4ungrouped weist im Vergleich zu C3V etwas niedrigere Werte in Abbildung 12 für diese refraktären Elemente auf. Die Anreicherung der lithophilen refraktären Elementverhältnisse - siehe Abbildung - 12 liegt für CM bei 1.14, für C3O bei 1.16, für CK bei 1.24, für C3V bei 1.27 und bei C4ungrouped bei 1.22. Die entsprechenden Werte liegen bei KALLEMEYN & WASSON (1981) für CM und C3O bei 1.11, C3V weist mit einem Wert von 1.33 einen größeren Unterschied zu dem hier ermittelten Wert auf. Der Wert für die CK-Gruppe ist mit 1.24 (KALLEMEYN et al., 1991) identisch mit dem in dieser Arbeit bestimmten. Für die C4ungrouped-Meteorite erhält man in der Literatur einen Bereich von etwa 1.17 (MCCARTHY & AHRENS, 1972) bis ca. 1.38 (KALLEMEYN & WASSON, 1982), der hier bestimmte Wert von 1.22 liegt im unteren Teil des Bereiches.
- 5.) Das Ca/Al-Verhältnis, gemittelt über alle Proben einer Gruppe, ist nahe 1.10 (Tabelle 26), die maximale Abweichung beträgt 0.01. Dennoch kann es Ausreißer innerhalb der Gruppen geben. Das Ca/Al-Verhältnis z. B. in Efremovka (C3V) von 0.99 bezeugt dies (WOLF et al., 1996). Der Gesamtmittelwert einer Gruppe liegt wieder bei ca. 1.10. Der Grund für zu niedriges Kalzium liegt in der hohen Mobilität dieses Elementes in wässriger Umge-

bung. Meteorite, die in ariden Gebieten gefunden wurden, zeigen oftmals hohe Ca/Al-Konzentrationen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich terrestrische Karbonate in den Meteoriten bildeten. Der gegenteilige Effekt, daß Ca aus dem Meteoriten herausgelöst wird, ist ebenfalls bei manchen Meteoriten z. B. Axtell zu beobachten. Besonders stark ausgeprägt ist die Karbonatbildung bei dem Meteoriten DaG 431 CK3 (siehe Tabelle 21). Auch der Nickelgehalt liegt viel zu tief. Der Meteorit Axtell (C3V) (Tabelle 21) zeigt nicht nur einen zu niedrigen Ca-Wert, sondern auch einen starken Verlust an Nickel, beides ist auf Verwitterung zurückzuführen.

- 6.) Das Al/Ti-Verhältnis ist konstant und liegt bei 18.12 ± 0.85 . Der DaG 431 ist in diesen Mittelwert aufgrund seiner extrem hohen Kalzium- und Aluminiumkonzentrationen (terrestrische Verwitterung) nicht mit einbezogen worden, sein Wert liegt hier bei 21.2. Das Verhältnis in der CK-Gruppe ist in Tabelle 26 nicht aufgeführt, es liegt mit 18.1 genau auf dem Mittelwert.
- 7.) Innerhalb der kohligen Chondrite (Typ 1 - 4) fallen die Häufigkeiten von Cr, Fe, P, Au, As, Mn und Zn mehr oder weniger parallel. Die Verarmungsmuster von As und Au verlaufen nahezu parallel, dies wird besonders daran deutlich, daß beide Elemente in der C3O Gruppe nicht so verarmt sind, wie aus dem allgemeinen Kurvenverlauf (Abb. 12) zu erwarten wäre. Prinzipiell gibt es eine Verarmung, die unabhängig davon ist, ob Elemente lithophilen Charakter wie z. B. Mn oder siderophilen (und chalkophilen) Charakter wie As besitzen. Phosphor als teils siderophiles und teils lithophiles Element zeigt einen ähnlichen Trend. Geochemische Fraktionierungen – wie Aufschmelzungen oder Kristallisationen – könnten einen solchen Trend nicht erzeugen. Da As und Au bei Aufheizprozessen leichter verloren gehen als Mn (WULF et al., 1995), ist eine unvollständige Kondensation des Solaren Nebels eher als Sublimationsprozesse für die Genese der kohligen Chondrite anzunehmen, dies wurde auch schon in der Arbeit von PALME et al. (1988) herausgestellt.

Tabelle 26: Durchschnittliche Zusammensetzung einiger Gruppen der CC sowie Mg-normierte Elementverhältnisse, angeordnet nach steigender Flüchtigkeit, und die Verhältnisse Ca/Al, Al/Ti und Ca/Ti

Elemente		CI	CM	C30	C3V	Verhält- nisse	CI	CM	C30	C3V
Si	(a)	10.69	13.01	15.41	15.80	Ca/Mg	0.097	0.107	0.110	0.120
	(b)	10.61	13.41	15.42	15.94		0.101	0.112	0.102	0.127
	(c)	10.5	12.9	15.9	15.6		0.095	0.109	0.109	0.131
Fe	(a)	18.69	20.57	23.98	22.55	Al/Mg (×10)	0.865	0.986	0.995	1.10
	(b)	18.85	21.24	24.38	23.23		0.940	1.00	1.04	1.17
	(c)	18.2	21	24.8	23.5		0.887	1.01	0.986	1.21
Mg	(a)	9.60	11.66	13.77	14.72	Ti/Mg (×1000)	4.78	5.45	5.56	6.09
	(b)	9.57	11.77	13.57	14.85		4.39	6.20	5.67	6.46
	(c)	9.7	11.7	14.5	14.5		4.33	4.96	5.38	6.76
Ca	(a)	0.91	1.25	1.53	1.76	Si/Mg	1.11	1.11	1.11	1.07
	(b)	0.97	1.32	1.38	1.88		1.11	1.14	1.14	1.07
	(c)	0.92	1.27	1.58	1.9		1.08	1.10	1.10	1.08
Al	(a)	0.83	1.15	1.37	1.62	Cr/Mg (×100)	2.71	2.66	2.45	2.36
	(b)	0.89	1.18	1.41	1.73		2.29	2.51	2.44	2.36
	(c)	0.86	1.18	1.43	1.75		2.73	2.61	2.45	2.48
^s Cr	(a)	2600	3105	3375	3472	Fe/Mg	1.95	1.76	1.74	1.53
	(b)	2190	2950	3310	3510		1.97	1.81	1.80	1.56
	(c)	2650	3050	3550	3600		1.88	1.80	1.71	1.62
^s Mn	(a)	1900	1708	1580	1408	P/Mg (×100)	0.965	0.886	0.784	0.720
	(b)	1630	1790	1630	1450		1.00	0.841	0.752	0.781
	(c)	1900	1700	1450	1450		1.05	0.769	0.717	0.683
^s P	(a)	926	1033	1080	1060	Mn/Mg (×100)	2.00	1.46	1.15	0.960
	(b)	960	990	1020	1160		1.70	1.52	1.33	0.976
	(c)	1020	900	1040	990		1.96	1.45	1.14	1.00
^s Ti	(a)	458	635	765	896	Ca/Al	1.10	1.09	1.11	1.09
	(b)	420	730	770	960		1.09	1.12	0.979	1.09
	(c)	420	580	780	980		1.07	1.08	1.11	1.09
^s V	(a)	59	78	88	90	Al/Ti	18.1	18.1	17.9	18.1
	(b)						21.2	16.2	18.3	18.0
	(c)	55	75	92	96		20.5	20.4	18.3	17.9
Ni	(a)	1.08	1.22	1.36	1.30	Ca/Ti	19.9	19.7	20.0	19.6
	(b)	–	1.16	1.52	0.65		23.1	18.1	17.9	19.6
	(c)	1.07	1.2	1.4	1.34		21.9	21.9	20.3	19.4

^sWert in [ppm], die anderen Ergebnisse in (Gew) %.

(a) Diese Arbeit; unterstrichene und kursive Werte aus Tabelle 21 sind nicht berücksichtigt;

(b) Durchschnittswert berechnet aus Daten von JAROSEWICH (1990);

(c) WASSON AND KALLEMEYN (1988).

5.4.9 Die Flüchtigkeiten von Phosphor und anderen mäßig flüchtigen Elementen

Wenn die Abfolge der Verarmungen der Elemente aus Abbildung 12 eher durch eine unvollständige Kondensation als durch Sublimationsprozesse entstanden ist (siehe Ende Kapitel 5.4.8), dann sollten die Häufigkeiten in der Reihenfolge Cr, Fe, P, Au, As, Mn und Zn abfallen. Die nachfolgende Tabelle 27 zeigt die berechneten 50 % Kondensationstemperaturen dieser Elemente in Abhängigkeit von einer wahrscheinlichen Gastphase und einem gewählten Aktivitätskoeffizienten γ bei 10^{-4} bar Gesamtdruck. Diese Werte sind aus WAI & WASSON (1977) sowie WASSON (1985) entnommen worden. Die linke Hälfte dieser Tabelle gibt unter T_{cond} die entsprechenden Temperaturen für $\gamma = 1$ (idealen Löslichkeit) wieder, die rechte Hälfte zeigt die Temperaturen unter Annahme eines anderen Aktivitätskoeffizienten oder einer anderen Gastphase (siehe Phosphor). Phosphor gelöst in einer Fe-Ni-Legierung mit einem Aktivitätskoeffizienten von 10^{-5} besitzt demnach eine um 23 K höhere Kondensationstemperatur als bei idealer Löslichkeit mit einer Gastphase Fe_3P . Bei Gold fällt für $\gamma = 5$ die Kondensationstemperatur um 54 K und liegt nun unterhalb der von Phosphor. Die nichtideale Löslichkeit von P in Fe-Ni erzeugt Kondensationstemperaturen für Phosphor, die mit der Beobachtung aus Abbildung 12, wenigstens für die Gruppen CK, C3V und C4_{un} (C4ungrouped), übereinstimmt. In der Gruppe C3O liegt die Kondensationstemperatur für P unter der für Au bestimmten.

Die berechneten Kondensationstemperaturen für P sind unsicher, dies kann man aus der großen Streuung der Literaturwerte entnehmen, beispielsweise berechnete SEARS (1978) eine 50 % Kondensationstemperatur von 1385 K (10^{-4} bar), falls Phosphor als Phosphid kondensiert, und 1332 K, wenn die Gastphase Fe-Ni ist. FEGLEY & LEWIS (1980) dagegen berechneten die Temperatur bei gleichem Druck und Fe-Ni als Gastphase mit 1169 K deutlich niedriger. In etwa den gleichen Wert gibt WASSON (1985) mit 1151 K an. Zusätzlich wird die Kondensationstemperatur von einer Phase Fe_3P niedriger ausfallen, da die CI-P-Konzentration nach den Ergebnissen dieser Arbeit niedriger ausfällt als bisher angenommen.

Mit der Annahme einer nichtidealen Verteilung der Elemente ($\gamma \neq 1$) kann die Abfolge der Elemente von P bis Zn leicht erklärt werden (Abbildung 12).

Die Ausnahme bildet Arsen. Wie man aus der Tabelle 27 entnehmen kann, bewirkte die Änderung von γ auf 0.1 eine starke Erhöhung der Kondensationstemperatur, dennoch müßte der Koeffizient noch etwas niedriger sein, um die beobachtete Sequenz zu erklären.

Für Chrom, welches in Metall- und Silikatphasen kondensiert, ist die berechnete Kondensationstemperatur wohl zu niedrig, ein Grund dafür mag sein, daß Silikatminerale nicht in die

Kalkulationen der 50 % Kondensationstemperatur einbezogen wurden. Auch die Temperaturen für Si und Fe passen nicht recht in die Verarmungssequenz. Die Flüchtigkeiten von Fe-Ni und Fosterit hängen vom Gesamtdruck ab. Unterhalb von 10^{-4} bar kondensiert Fosterit vor Metall, bei höheren Drücken ist es umgekehrt (GROSSMAN & LARIMER, 1974). Abbildung 12 nun zeigt den Trend, daß Fe flüchtiger ist als Si und Mg. Dies ist ein Hinweis, daß die kohli- gen Chondrite bei einem Druck gebildet wurden, welcher unterhalb der zu den Berechnungen der Kondensationstemperaturen herangezogenen 10^{-4} bar lag. Der hohe Anteil an flüchtigen Elementen in den CC läßt ohnehin vermuten, daß die Meteorite weit entfernt von der Sonne gebildet wurden. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, lagen die Temperaturen in der Ak- kretionsscheibe bis etwa 2.5 AE bei über 1000 K, noch weiter von der Sonne entfernt folgte jedoch ein sehr rascher Temperaturabfall (BOSS, 1998). Nach einem Modell von WASSON (1985) gilt der Druck von 10^{-4} bar nur bis etwa 0.5 AE, bei etwa vier astronomischen Ein- heiten ist der Druck auf 10^{-6} oder 10^{-7} bar gefallen. Ein niedrigerer Druck bedeutet auch eine niedrigere Kondensationstemperatur (BOSS, 1998), dies würde eindeutig in die aus der in die- ser Arbeit erhaltenen Kondensationssequenz erwartete Richtung hindeuten.

Tabelle 27: 50 % Kondensationstemperaturen in [K] in Abhängigkeit von dem gewählten Ak- tivitätskoeffizienten γ . Daten aus Wai & Wasson (1977) sowie Wasson (1985)

Element	Gast- phase	Aktivitäts- koeffizient	T _{cond}	Element	Gast- phase	Aktivitäts- koeffizient	T _{cond}
Fe	Fe-Ni	1	1336	Fe	Fe-Ni	1	1336
Cr	Fe-Ni	1	1277	Cr	Fe-Ni	1	1277
Au	Fe-Ni	1	1284	Au	Fe-Ni	5	1230
P	Fe₃P	1	1267	P	Fe-Ni	10⁻⁵	1290
As	Fe-Ni	1	1050	As	Fe-Ni	10 ⁻¹	1135
Mn	Mg ₂ SiO ₄	1	1190	Mn	Mg ₂ SiO ₄	1	1190
Zn	FeS	1	684	Zn	FeS	10 ³	660

In Tabelle 27 sind die Elemente Au und P fett hervorgehoben. Deutlich ist zu erkennen, daß sich die Kondensationssequenz für diese beiden Elemente umkehrt, wenn man

- 1.) von einem idealen Aktivitätskoeffizienten (linke Hälfte der Tabelle 27) in einer speziellen Gastphase zu einem modellhaft angenommenen Koeffizienten übergeht (rechte Tabellen- hälfte) und
- 2.) zumindest im Fall des Phosphors auch noch eine andere Gastphase in Betracht zieht.

Die so erhaltene Kondensationsreihenfolge ist für CK, C3V und C4_{un}. in Abbildung 12 zu erkennen. CM und C3O zeigen dagegen die umgekehrte Reihenfolge, allerdings ist die Tem- peraturdifferenz klein.

5.4.10 Sauerstoffisotopie

Zusätzlich zum Gesamtchemismus und dem strukturellen Aufbau lassen sich die Meteorite auch über Unterschiede in der Sauerstoffisotopie einteilen. Nicht alle Meteorite liegen auf einer Massenfraktionierungsgeraden der Steigung $\frac{1}{2}$ (0.52). Dieser Wert wird für Gesteine von der Erde und vom Mond gefunden, er sollte immer dann gefunden werden, wenn es sich um eine reine Massenfraktionierungsgerade handelt. Warum diese Steigung nicht für alle Meteorite gleich ist, ist noch nicht voll verstanden. Nach CLAYTON & MAJEDA (1996) ist dies die Konsequenz einer heterogenen Mischung einer mehr oder weniger ^{16}O -reichen- mit einer ^{16}O -armen-Komponente im frühen Solaren Nebel.

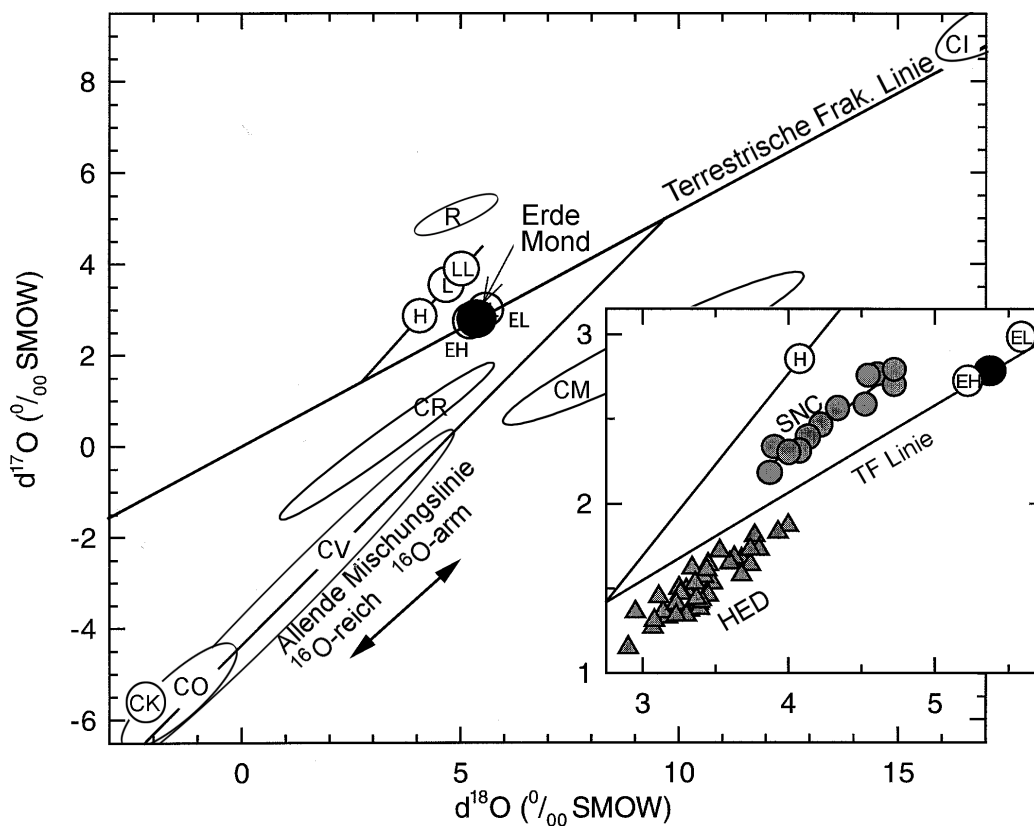
Interessant ist ein Vergleich der Sauerstoffisotopie der Achondrite zu derjenigen, welche bei kohligem Chondriten beobachtet wird. Die CC liegen auf einer Geraden der Steigung eins, wenn man $\delta^{17}\text{O}$ (SMOW) auf der Abszisse gegen $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) auf der Ordinate aufträgt. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu der Steigung $\frac{1}{2}$ (terrestrische Fraktionierungsgerade). Die in Kapitel 5.5.2 diskutierten Ureilite fallen in etwa in den Bereich der CC, sie liegen im Feld der CM-Meteorite (MCSWEEN, 1987). Etwas steiler als die terrestrische Steigung und zu etwas höheren $\delta^{17}\text{O}$ (SMOW)-Werten verschoben liegen die H-Chondrite, bei noch höheren $\delta^{17}\text{O}$ (SMOW)-Werten liegen die L- und LL-Chondrite (siehe Abbildung 13). Die Achondrite liegen in etwa parallel zu der irdischen Geraden, meist allerdings, mit Ausnahme der SNC-Meteorite (Kapitel 5.5.3), unterhalb der irdischen Gerade (CLAYTON & MAYEDA, 1978, 1996; CLAYTON et al., 1976a, 1976b, 1979). Vor allem die RC-Meteorite (nächstes Kapitel) zeigen bezüglich ihrer Sauerstoffisotopie ein charakteristisches Verhalten. Der Ausdruck $\Delta^{17}\text{O}$ wird nach Gleichung 13 berechnet und ist ein Maß für die Unterschiede in $\delta^{17}\text{O}$.

$$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52\delta^{18}\text{O} \quad (13)$$

$\Delta^{17}\text{O}$ -Werte liegen bei etwa 2.9 (‰ SMOW) für einen nicht terrestrisch verwitterten RC, der Meteorit Rumuruti ist der einzige Fall, er weist diese 2.9 (‰ SMOW) auf. Auch zwei nur wenig verwitterte RC erreichen den gleichen Wert. Alle anderen bislang untersuchten Gesteine von Erde und Mond $\Delta^{17}\text{O} = 0$ (‰ SMOW), Mars $\Delta^{17}\text{O} \approx 0.75$ (‰ SMOW) etc. liegen deutlich tiefer. Die Meteorite, die zum HED-Mutterkörper (Kapitel 5.5.1) gehören, haben ein $\Delta^{17}\text{O}$, welches im negativen Bereich bei ≈ -0.7 (‰ SMOW) liegt. Die kohligem Chondrite

liegen mit Ausnahme von CI alle im negativen Bereich und erreichen Werte bis -5 bei den C3V-, C3O- und CK-Meteoriten, dies gilt nur für den Gesamtchemismus, hier gibt es auch die einzigen negativen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (CLAYTON & MAYEDA, 1996). Einzelne Komponenten vor allem die CAI liegen in ihrer Sauerstoffisotopie viel tiefer. Der Grund dafür könnte eine heterogene Verteilung von ^{16}O im frühen Sonnennebel sein, die CAI haben viel ^{16}O eingebaut, daraus resultieren die niedrigen Werte in $\delta^{17}\text{O}$ und $\delta^{18}\text{O}$ (CLAYTON et al., 1976b). Die Meteorite, die tatsächlich den RC bezüglich der Sauerstoffisotopie am nächsten kommen, sind die LL-Meteorite (OC), hier beobachtet man einen $\Delta^{17}\text{O}$ Wert von etwa 1.25. Der beobachtete große Bereich, den die RC im $\delta^{18}\text{O}$ überstreichen, sowie Variationen im $\delta^{17}\text{O}$ lassen sich wahrscheinlich auf terrestrische Kontamination zurückführen (KALLEMEYN et al., 1996). Aufgrund der Sauerstoffisotopie der Meteorite erhält man Erkenntnisse, in welche Gruppe ein Meteorit einzuordnen ist, oder aber ob er nicht in bereits bestehende Gruppierungen paßt.

Abbildung: 13: Bereiche der Sauerstoffisotopie verschiedener Meteoritengruppen und die terrestrischen Fraktionierungsgerade (nach LODDERS, 2000)



5.4.11 RC-Meteorite

Diese Meteoritengruppe ist nach dem einzigen bislang bekannten Fall, Kenia 1934, eines Meteoriten dieser Art, dem Rumuruti, benannt. Diese Gruppe muß von den CC und den OC (siehe unten) abgetrennt werden, sie stellt eine eigenständige Gruppe dar. Diese Gruppe ist näher mit den OC verwandt.

Tabelle 28: Meßergebnisse der analysierten R-Chondrite

Element [Gew.%]	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P*	Ti*	V*	Ni
R Meteorite											
Rumuruti	16.69	24.71	13.78	1.23	1.05	0.348	0.2270	1260	570	53	1.55
Acfer 217	17.30	25.16	13.13	1.22	1.08	0.369	0.2195	1217	590	91	0.414
DaG 013	16.92	24.30	12.49	1.25	1.07	0.365	0.2080	1320	580	67	0.287

* Werte in [ppm]

Im Unterschied zu CR-Meteoriten, die zu den kohligen Chondriten gehören, werden diese Chondrite mit RC abgekürzt. Insgesamt gibt es mittlerweile ca. 25 Meteorite (METBASE, 2000). Einige RC könnten noch unerkannt in Sammlungen liegen. Die Rumuruti-Chondrite sind stark oxidierte meteoritische Brekzien des petrologischen Typs 3–6 (siehe Tabelle 20), grundsätzlich weisen sie den petrologischen Grad von etwa 4 auf, aber alle Meteorite, die zu den RC-Meteoriten gehören, weisen auch equilibrierte Bereiche des Typs 5 bis 6 auf. Im Vergleich zu den OC fällt auf, daß die RC weniger stark verarmt an flüchtigen Elementen sind. Die Verarmungen dieser Elemente liegen etwa in der Größenordnung, wie sie auch bei C3O, C3V und CK zu sehen sind. Zink beispielsweise ist ein Element, welches bei reduzierenden Bedingungen sehr flüchtig wird, in den RC sind die Zinkgehalte etwa dreimal höher als in den OC, dies bezeugt ein oxidierenderes Bildungsmilieu für die RC (PALME et al., 1996). Versuche hierzu wurden auch von WULF et al., 1995 durchgeführt. Das oxidierende Milieu erkennt man auch an den sehr eisenreichen Olivinen (Fayalitanteil ca. 37–40 Mol. %), welche um die 70 % des gesamten Meteoriten ausmachen, ein fast vollständiges Fehlen von Eisen oder Nickel in metallischer Phase ist so leicht zu erklären. Refraktäre lithophile Elemente sind gegenüber CI um den Faktor 0.95 verarmt und liegen somit zwischen den OC- (Kapitel 5.4.13) und CI-Chondriten (KALLEMEYN et al., 1996). Der Gesamtchemismus ist ähnlich dem Chemismus gewöhnlicher Chondrite. Der sicherste Beweis dafür, daß sich die RC nicht aus anderen Chondriten ableiten läßt, sind seine hohen $\Delta^{17}\text{O}$ -Werte, die viel höher liegen als die der OC und aller anderen Meteorite (siehe Kapitel 5.4.10). Diese hohen $\Delta^{17}\text{O}$ Werte, zusammen mit dem hohen Oxidationsgrad und den wenigen tröpfchenförmigen Chondren, lassen vermuten,

daß die RC weiter von der Sonne entfernt als die OC gebildet wurden. Es ist nicht geklärt, wie sich diese Gruppe in das konventionelle Klassifikationschema für Chondrite einfügen läßt. Abgesehen von den hier bestimmten Konzentrationen für den Meteorit Rumuruti gibt es in der Literatur keine Analysen, welche Konzentrationswerte für Silizium, Phosphor und Titan angeben, und wenige Analysen geben Eisenkonzentrationen an. Die für Rumuruti bestimmten 24.4 Gew % Fe (KALLEMEYN et al., 1996) stimmen mit den 24.7 Gew. % Fe aus dieser Arbeit recht gut überein. Die beiden weiteren Rumurutiite sind noch weniger intensiv untersucht.

5.4.12 Ähnlichkeiten der RC zu den OC

Im Vergleich zu gewöhnlichen Chondriten fällt auf, daß das Verhältnis von refraktären Elementen zu Silizium für die RC etwas höher ist als für die OC. Die bei den CC beobachteten Verarmungen an Natrium und Mangan sind bei RC-Meteoriten und OC praktisch nicht vorhanden. Die Fe-, Ni- etc. Gehalte liegen zwischen L- und H-Chondriten.. Es gibt auch Gemeinsamkeiten mit den CC, dazu gehören der hohe Oxidationsgrad, aber auch die hohen Konzentrationen an mäßig flüchtigen Elementen. Die RC müssen wohl zwischen den CC und den OC eingeordnet werden. Das Fehlen von Ca-Al-reichen Einschlüssen, wie sie aus den CC her bekannt sind, rückt die RC wieder mehr in Richtung OC. Die Tabelle 28 enthält die in dieser Arbeit gemessenen Konzentrationen in den drei R-Chondriten Acfer 217, Rumuruti und Dar al Gani 13 (PALME et al., 1996). Die Einförmigkeit der Meßergebnisse in Tabelle 28 zeigt an, daß es sich um eine eigene Gruppe handelt, die nicht aus bereits existierenden Gruppen abgeleitet werden kann (siehe z. B. die Sauerstoffisotopie).

5.4.13 Gewöhnliche Chondrite (OC)

Die gewöhnlichen Chondrite erhielten ihre Bezeichnung, da sie mit über 80 % aller Meteorite die am häufigsten vertretene Meteoritengruppe darstellen. Sie sind im Gegensatz zu den CC immer mindestens vom petrologischem Typ 3 (siehe Tabelle 20). Eine wäßrige Alteration, wie sie oft bei den CC anzutreffen ist, gibt es bei den OC nur bei Meteoriten des petrologischen Typs 3. CAI, die in der C3V-Gruppe besonders häufig vorkommen, sind bei den OC nur von sehr untergeordneter Bedeutung. Vom petrologischen Typ 3 gibt es viel weniger Vertreter als von den höher equilibrierten bis hin zum Typ 6, welcher die meisten Vertreter aufweist. Allgemein gilt, daß mit zunehmendem Metamorphosegrad die Zahl der OC ansteigt (McSWEEN, 1987). Der petrologische Typ 7 ist jedoch selten und nicht bei jeder Untergruppe

der OC anzutreffen (siehe Tabelle 20). Die Temperaturen, denen diese einzelnen petrologischen Typen entsprachen, lassen sich ebenfalls aus Tabelle 20 ablesen. Sie betragen zwischen weniger als 450°C (unequilibrierte OC vom petrologischen Typ 3) und solchen, die 950°C überstiegen (DODD, 1981). Allgemein werden die OC-Meteorite unterschieden in LL-, L- und H-Chondrite. Die LL-Chondrite weisen niedrige Metall- und Gesamteisengehalte auf. Die Gruppe der L-Chondrite zeigt einen niedrigeren Gesamteisenanteil als die H-Chondrite, und sie ist höher oxidiert als die H-Chondrite. Die H-Chondrite besitzen i. a. eine hohe, von den beiden anderen Gruppen abgesetzte Gesamteisenkonzentration und vor allem viel metallisches Eisen (die Fe_{total} -Konzentration liegt bei 24 bis 30 %). Abgesehen von dem Unterschied im Fe_{total} -Gehalt weisen L- und H-Chondrite nur eine geringe chemische Variation auf (FULTON & RHODES, 1984). Dies zeigt, wie homogen der Ursprung dieser verschiedenen Meteorite war. Die drei chemischen Gruppen unterscheiden sich innerhalb ihrer Gruppe in Abhängigkeit ihres petrologischen Typs kaum. Ein Gesamtchemismus eines H 3 ist demnach kaum zu unterscheiden von einem Meteoriten des petrologischen Typs H 6 (abgesehen von den Gehalten hochflüchtiger Elemente). Als Vorstellung über die Entstehung dieser Meteoriten dient unter anderem das Zwiebelschalenmodell (MCSWEEN, 1987). Nach diesem Modell wurden die Meteorite des Typs 6 im Inneren des Meteoritenmutterkörpers und die Typen 5 bis 3 weiter außen gebildet. Die Zeit zur Änderung des petrologischen Typs nimmt wie die Temperatur, die zur Verfügung steht, vom Zentrum nach außen hin ab.

Die notwendige Wärme zum Aufheizen des Mutterkörpers im frühen Sonnensystem könnte unter anderem durch den Zerfall von ^{26}Al zur Verfügung gestellt worden sein. Man erkennt vor allem in den CAI - besonders des Allende-Meteoriten - ^{26}Mg im Überschuß. Dieses Magnesiumisotop entsteht durch radioaktiven Zerfall von ^{26}Al (CLAYTON & MAJEDA, 1977; WASSERBURG et al., 1977). Mit der kurzen Halbwertszeit von etwa 740000 Jahren ist der Beitrag von Al nach ca. 10 Millionen Jahren auf deutlich unter 0.1 Promille des Anfangswertes gefallen. Das heißt, daß diese Wärmequelle nur in den ersten Millionen Jahren einen großen Beitrag zur Aufheizung des Mutterkörpers erbringen konnte.

Tabelle 29: Meßergebnisse der bestimmten OC

Element [Gew.%]	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P	Ti*	V*	Ni
Meteorit											
HaH180 LL3	18.61	18.17	13.89	1.90	1.16	0.374	0.273	0.096	680	81	0.882
Bjurböle L/LL4	19.02	20.39	15.34	1.34	1.18	0.384	0.272	0.104	680	77	1.192
Leedey L6	18.50	21.51	15.06	1.31	1.16	0.407	0.267	0.113	670	68	1.119
Zavid L6	19.24	20.42	15.35	1.40	1.19	0.355	0.273	0.110	670	65	1.309
Alfianello L6	18.66	22.34	15.00	1.31	1.15	0.343	0.261	0.106	630	80	1.172
Bruderheim L6	19.02	21.40	15.92	1.33	1.24	0.417	0.201	0.119	680	80	0.878
Bremervörde H3	18.88	19.31	15.06	1.34	1.21	0.375	0.269	0.119	680	77	0.878
Richardton H5	17.32	25.14	13.99	1.23	1.11	0.366	0.240	0.128	620	64	1.145
Monroe H5	16.78	28.24	13.67	1.19	1.05	0.349	0.234	0.114	590	68	0.990
Nulles H6	17.09	26.87	13.75	1.20	1.07	0.346	0.235	0.114	610	74	1.096

* Werte in [ppm]

In dieser Arbeit wurden insgesamt zehn gewöhnliche Chondrite analysiert (Tabelle 29). Der HaH 180 ist ein Fund, der sehr wenig equilibriert ist, er wurde als LL3-Chondrit klassifiziert (BISCHOFF et al., 1997), die Meteoriten Bruderheim, Leedey, Zavid und Alfianello (alle vier sind Fälle) stellen stark equilibrierte Chondriten vom Typ L6 dar. Der Meteorit Bjurböle (Fall) läßt sich nicht genau zuordnen (L/LL4). Auch alle hier analysierten H-Chondrite stellen Fälle dar.

In den nachfolgenden Tabellen (30a-c) wird neben einem Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten Konzentrationen der Elemente mit Literaturdaten auch noch in der letzten Spalte exemplarisch ein typisches Verhältnis für Chondrite angegeben. Das Ca/Al-Verhältnis sollte wie bei den CC bereits besprochen in etwa bei 1.10 liegen, tatsächlich beobachtet man durchgehend einen leicht höheren Wert, z.T. liegt die Abweichung, wie in Tabelle 30c am Beispiel der H-Chondriten Bremervörde zu sehen ist, aber erst in der dritten Dezimalstelle.

Tabelle 30a: Bjurböle (L/LL-Chondrit)

Element [Gew. %]	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Al</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>Ti*</i>	<i>V*</i>	<i>Ni</i>	<i>Ca/Al</i>
MICHAELIS et al. (1969b)	19.3	20.71	15.40	1.35	1.20		0.263	0.92	650			1.126
Diese Arbeit	19.02	20.39	15.34	1.34	1.18	0.384	0.272	0.104	680	77	1.19	1.136

* Werte in [ppm]

Die hier verglichenen Datensätze stimmen gut überein, in beiden Fällen treten erhöhte Ca/Al-Verhältnisse auf. Leider fehlen bei MICHAELIS et al. (1969b) Konzentrationsangaben für Chrom, Vanadium und Nickel. Weitere Literaturvergleiche zeigten Konzentrationswerte für

Nickel von 0.95 % (GENGE & GRADY, 1999) über 1.17 % (MÜLLER et al., 1971) bis zu 1.42 % Nickel bei KALLEMEYN et al. (1989). Letztere Arbeit gibt auch je einen Wert für Vanadium (83 ppm) und Chrom (0.417 %) an. Der Wert der Arbeit von MÜLLER et al. (1971) für Ni paßt sehr gut zu dem Wert, der hier gemessen wurde.

Tabelle 30b: Leedey (L-Chondrit)

Element [Gew. %]	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P	Ti*	V*	Ni	Ca/Al
JAROSEWICH (1967)	18.85	22.1	15.4	1.3	1.16	0.356	0.263	0.079	720		1.21	1.12
Diese Arbeit	18.5	21.51	15.06	1.31	1.16	0.407	0.267	0.113	670	68	1.12	1.13
FULTON & RHODES, 1984	17.6	21.4	14.2	1.23	1.1	0.388	0.255	0.096	610	66	1.26	1.12
MCCOY et al. (1997)	18.45	22.38	14.84	1.29	1.2	0.37	0.25	0.12	720			1.08

* Werte in [ppm]

Die Ergebnisse der Arbeiten von JAROSEWICH (1967) und MCCOY et al. (1997) wurden auf naßchemischem Wege gewonnen, FULTON & RHODES (1984) verwendeten die XRF-Technik. Die Konzentrationenwerte der Arbeit von JAROSEWICH (1967) stimmen für die meisten angegebenen Werte recht gut mit denen dieser Arbeit überein, besser als die der wesentlich jüngeren Arbeit von FULTON & RHODES (1984), in welcher, wie in dieser Arbeit, die Konzentrationen mit der XRF-Technik bestimmt wurden. Die Arbeit von MCCOY et al. (1997) liefert Ergebnisse, die zum Teil sehr nahe an den Werten dieser Arbeit liegen, dies wird vor allem bei Phosphor, Si und Mg deutlich. Das Ca/Al-Verhältnis der Arbeit von MCCOY et al. (1997) liegt unter 1.10, bei allen anderen Arbeiten liegt es bei 1.12 oder höher.

Tabelle 30c: Bremervörde (H-Chondrit)

Element [Gew. %]	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P	Ti*	V*	Ni	Ca/Al
GENGE & GRADY (1999)	18.45	19.7	14.41	1.42	1.31	0.36	0.26	0.12	600		1.51	1.084
Diese Arbeit	18.88	19.31	15.06	1.34	1.21	0.375	0.269	0.119	680	77	0.878	1.107

* Werte in [ppm]

GENGE & GRADY (1999) erhielten ihre Analysedaten über die Mikrosondentechnik mit aufgeweiteten Strahl. Insgesamt stimmen die Analysedaten gut überein. Auffallend sind die niedrigeren Fe- und höheren Si-Konzentrationen. Der Nickelwert dieser Arbeit für den Bremervörde ist zu niedrig, diese Problematik ist prinzipiell auch bei anderen Meteoriten zu befürchten, da Nickel die Tendenz zeigt, mit dem Platin des Tiegels eine Legierung zu bilden. Der große Unterschied zwischen dem Nickelmeßwerten in Tabelle 30c läßt sich so aber nicht erklären. Diese Differenz wird ihre Ursache wohl eher in grundsätzlichen Unterschieden der Proben haben. Das Ca/Al-Verhältnis der Probe von GENGE & GRADY (1999) liegt leicht unter 1.1, die Differenz zu dem Ca/Al-Verhältnis in der hier gemessenen Probe beträgt 0.023%.

5.5 Achondrite

Die Meteorite der Gruppe der Achondrite enthalten, wie schon aus dem Namen erkenntlich, keine Chondren. Das allein reicht aber nicht aus, sie gegen die Chondrite abzugrenzen, da auch die Mitglieder der CI-Meteorite keine Chondren enthalten. Auch Chondrite vom petrologischen Typ 7 zeigen keine Chondrenstruktur. Der Unterschied ist tiefgehender. Sowohl die CC als auch die OC sind undifferenziert, sie sind nur mehr oder weniger stark equilibriert. Die Achondrite dagegen sind differenzierte Meteorite. Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, gehören zu der Gruppe der differenzierten Meteorite die Achondrite, Steineisenmeteorite und Eisenmeteorite. Da in dieser Arbeit keine Meteorite der letzten zwei Gruppen untersucht wurden, wird auf deren Bildung nicht näher als notwendig eingegangen. In Tabelle 17 sind diese Gruppen auch nicht aufgeführt.

Die differenzierten Meteorite stellen nicht wie die Chondrite die ältesten Gesteine unseres Sonnensystems dar (Ausnahme: Angrite, Kapitel 5.5.5), und sie können kaum Informationen über die Zusammensetzung des frühen Sonnensystems und des Solaren Nebels geben. Sie liefern jedoch Informationen über die Struktur und die chemische Differentiation ihrer Mutterkörper (DODD, 1981).

Prinzipiell gibt es zwei grundlegende Prozesse, die zur Bildung der Achondrite auf dem Mutterkörper geführt haben:

- 1.) Nach einer Bildung des Mutterkörpers kommt es zu einer Metallabsonderung während einer teilweisen oder vollständigen Aufschmelzung (KELLY & LARIMER, 1977; DODD, 1981).
- 2.) Durch ein partielles Schmelzereignis gefolgt von einer mehr oder weniger fraktionierten Kristallisation können dann neben den differenzierten Steinmeteoriten auch Steineisenmeteorite gebildet werden (DODD, 1981).

Bei diesen Teilaufschmelzungen ist das zurückgebliebene Material chemisch verändert worden. Da inkompatible Elemente sowie bei niedrigen Temperaturen schmelzende Minerale bevorzugt abgeführt werden, reichert sich das Restmaterial mit kompatiblen Elementen und Hochtemperaturphasen an. Es ist zu erwarten, daß die Ergebnisse magmatischer Natur sind. Die Achondrite, die in einem Mantelbereich gebildet wurden, bestehen hauptsächlich aus den Mineralen Olivin und Orthopyroxen beziehungsweise entsprechenden Hochdruckphasen. Sie wurden aus der Schmelze ausgeschieden, allerdings sind sie manchmal in ihrer Entwicklungsgeschichte zerbrochen und danach zu Brekzien aus den vielen Bruchstücken und feinkörniger Matrix zusammengefügt worden.

Die Gruppe der Achondrite besteht nicht nur aus den besonders zahlreich vertretenen HED-Meteoriten (siehe nächstes Kapitel), auch die im Anschluß an diese beschriebenen Ureilite, Mond- und Marsmeteorite sind Vertreter der differenzierten Steinmeteorite ebenso wie z. B. die Angrite.

5.5.1 Howardite, Eukrite, Diogenite (HED)

Die HED stellen die häufigsten Meteorite innerhalb der Gruppe der Achondrite dar. Bei partiellen Schmelzprozessen im Inneren der Planetesimale werden die inkompatiblen Elemente, dazu gehören neben Ca und Al auch Phosphor und Titan, in der Schmelze angereichert und sollten entsprechend im Mantelmaterial fehlen. Eine besonders große Gruppe der Achondrite stellen die **Howardite** (Mischung aus Mantel und Krustengestein), **Eukrite** (Krustengestein) und **Diogenite** (Mantelgestein) (**HED**) dar (siehe Tabelle 31). Aufgrund der Konzentrationen von Ca und Al in den einzelnen Proben kann man einen HED-Meteoriten zu einer der drei Gruppen zuordnen. Bei einer Kristallisation oder einer Bildung einer partiellen Schmelze wurden beide Elemente in der Schmelze angereichert, da sie weder in die Olivinstruktur noch in die Struktur des Orthopyroxens passen. Deshalb werden die HED chemisch vor allem auch nach der Konzentration an Ca eingeteilt. Kalzium liegt hauptsächlich im Plagioklas vor, der Anorthitgehalt $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ in dem Plagioklas liegt bei 80 bis 96 % (DODD, 1981). Dieser Plagioklas ist kennzeichnend für die Krustengesteine. Für das Residuum, den verarmten Mantel, aus dem die Diogenite stammen, ist dagegen zu erwarten, daß die Kalziumkonzentrationen niedrig sind. Bei den Howarditen hängt die Kalziumkonzentration direkt von den Anteilen an Diogenit und Eukrit ab, und sie ist deshalb sehr variabel. Die Probe des Howarditen Hughes 004 zeigt hohe Gehalte an Ca, daraus läßt sich folgern, daß große Anteile dieser polymikten Brekzie eukritischen Ursprungs sind. Die große Gruppe der HED-Meteorite stellt eine gute Gelegenheit dafür dar, zu überprüfen, ob und inwieweit sich die inkompatiblen Elemente bei der Differentiation tatsächlich in der Schmelze angereichert haben. Die HED sind in ihrem Chemismus den irdischen Basalten sehr ähnlich, daraus resultiert, daß diese Meteorite primär nur schwer zu identifizieren sind, vor allem, da sie auch nur 0.1–1 % Metall enthalten. Die beste Gelegenheit, einen solchen Meteoriten zu erkennen, stellt ein Fall dar, aber auch durch Funde z. B. in der Antarktis kann man HED-Meteorite erhalten. Der größte Teil des Metalls wurde vermutlich auf dem Mutterkörper in den Kern abgetrennt. Die Diogenite bestehen fast nur aus Orthopyroxen und stellen ein magmatisches Residuum dar. Die Howardite sind polymikte Brekzien aus Fragmenten der oft monomikten Diogenite und Eukrite,

gebildet wurden sie wahrscheinlich bei Impaktereignissen auf der Oberfläche ihres Mutterkörpers. Als Mutterkörper wird der viertgrößte Asteroid Vesta, mit einem Durchmesser von 530 km, angesehen. Die Kruste muß bei den Impakten teilweise durchschlagen worden sein, um eine Durchmischung mit dem diogenitischen Mantelgestein zu erreichen. Der wichtigste Grund, weshalb die Vesta als der Mutterkörper der HED betrachtet wird, ist die sehr gute Übereinstimmung der Reflexionsspektren der Eukritenmeteorite mit von der Vesta beobachteten (z. B.: CHAPMAN, 1999).

Bei der Analyse der HED-Meteorite ist zumindest für die an Phosphor verarmten Mantelgesteine zu erwarten, daß es analytische Probleme geben kann. Die Phosphorkonzentrationen, die in Erdmantelgesteinen bestimmt worden sind, liegen bei etwa 60 ppm, ähnlich hohe Konzentrationen sollten auch in den Diogeniten vorliegen. Diese deutlich niedrigere Phosphorkonzentration als die der Chondrite zusammen mit den großen Unterschieden in den Chemismen von Chondriten im Vergleich zu den HED-Meteoriten deuteten an, daß es sinnvoll war, für diese Achondrite eine eigene Kalibrationsgerade zu erstellen (vgl. 3.2.1.4). Damit sollte es möglich sein, feststellen zu können, ob die gewöhnlich verwendete Kalibrationsgerade, basierend auf Gesteinsstandards, zu ausreichend guten Ergebnissen führt.

Die in Kapitel 3.2.1.4 ermittelte Gleichung 11, die eine Phosphorbestimmung für Diogenite anhand der für Phosphor ermittelten Zählraten ermöglicht, liefert für Eukrite immer Konzentrationen, die ca. 2 % unter denen liegen, wie sie sich direkt mit Hilfe der Gesteinsstandardkalibration und der Verwendung der α -Korrekturfaktoren ergeben. Bei den Howarditen beträgt der Unterschied bereits 3 %. Die Howardite sind chemisch den Eukriten deutlich näher verwandt – siehe Ca, Al, Si-Konzentrationen in Tabelle 31 – als die Diogenite. Die Bestimmung der Phosphorkonzentration der Diogenite ist auf sowohl Zählratenbasis als auch über die Gesteinsstandardkalibration bestimmt worden. In Tabelle 31 sind für die Diogenite Johnstow und Tatahouine diejenigen Werte angegeben, welche sich aus der Berechnung mit Gleichung 11 anhand der reinen Zählraten ergeben. Die Phosphorkonzentration des Johnstow, die direkt über die Gesteinsstandardsregressionsgerade gemessen wurde, liegt bei 70 ppm, berechnet mit der speziell für diesen Meteoritentyp erstellten Regressionsgeraden erhält man nur 42 ± 1.2 ppm. Dieser Wert stimmt mit den 60 ppm von McCarthy et al. (1972) weniger gut überein als die 70 ppm, die direkt über die Gesteinsstandardsregressionsgerade bestimmt wurden. Andererseits bestätigen die 50 ppm von Michaelis et al. (1969b) jedoch den berechneten Wert. Die 310 ppm von Yanai et al. (1995) fallen um den Faktor 5–6 zu hoch aus, eventuell ist dies das Resultat einer heterogenen Elementverteilung. Für Tatahouine gibt es nur einen Vergleichswert in der Literatur. McCarthy et al. (1992) bestimmten die Phos-

phorkonzentration mit 30 ppm, d. h. 16 ppm höher als in dieser Arbeit. Da keine weiteren Konzentrationen in der Literatur vorliegen, läßt sich nicht sagen, welcher Wert genauer ist. Der Mittelwert für Phosphor in Diogeniten ist in der Arbeit von Dodd (1982) mit 30 ppm angegeben, in dieser Arbeit ergibt sich ein Wert von 28 ppm.

Aufgrund der starken Unterschiede im Chemismus wurde die Gleichung 11 nicht angewandt, um die Konzentrationen von Phosphor in Eukriten und Howarditen in Tabelle 31 wiederzugeben, hier werden die Werte der Gesteinsstandardkalibration angegeben.

Tabelle 31: Meßergebnisse für die bestimmten HED-Meteorite

Element [Gew.%]	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P*	Ti*	V*
HED-Meteorite										
Eukrite										
Sioux County	23.74	14.09	4.28	7.36	6.52	0.201	0.436	250	3870	80
Millbillillie	22.47	13.97	3.97	7.12	6.85	0.172	0.447	190	4190	72
Y 74450	22.93	15.01	4.69	7.14	6.16	0.257	0.425	400	5550	36
Ibitira	22.33	14.18	4.43	7.69	6.63	0.233	0.361	320	4960	58
Chervony Kut	22.90	15.04	4.22	7.23	6.36	0.199	0.444	350	4620	87
Macibini	22.90	14.55	4.78	7.10	6.39	0.255	0.418	310	4390	61
Stannern	22.85	15.48	3.94	7.55	6.55	0.212	0.431	450	5800	23
Bouvante	22.48	15.38	3.77	7.28	6.16	0.203	0.425	410	6610	80
Howardite										
Hughes 004	22.17	15.59	8.24	4.96	4.87	0.622	0.398	185	1870	74
Y-791492	23.04	13.66	10.26	4.21	3.93	0.524	0.394	180	2100	93
Kapoeta	23.09	13.58	9.28	4.62	4.31	0.486	0.401	210	2310	95
Diogenite										
Tatahouine	25.62	12.11	16.67	0.58	0.26	0.424	0.379	14	438	113
Johnstown	24.41	12.45	15.50	0.93	0.56	0.530	0.370	42	700	108

* Werte in [ppm]

Insgesamt wurden acht Meteorite, die zu der Gruppe der Eukrite gerechnet werden, analysiert. Sioux County stellt ebenso wie Millbillillie eine monomikte, kalziumreiche Brekzie dar. Ibitira und Chervony Kut sind ebenfalls reich an Kalzium, aber nicht brekziiert. Die Meteorite Bouvante und Yamato 74450 stellen im Gegensatz zu den vier erstgenannten Meteoriten Funde dar, sind aber ansonsten im Struktur zu vergleichen mit Sioux County und Millbillillie. Als Beispiel für die Gruppe der Howardite wurden die ebenfalls kalziumreichen Meteorite Kapoeta, Hughes 004 und Y-791492 bestimmt. Als Beispiel für Diogenite wurden die Meteorite Johnstown und Tatahouine ausgewählt. Die obenstehende Tabelle 31 listet die Elementkonzentrationen der drei verschiedenen Meteoritentypen innerhalb der HED für die angesprochenen Meteorite auf.

Die Nickelkonzentrationen in den Eukriten aber auch den Howarditen waren unter der Nachweisgrenze im Routinemeßprogramm von etwa 5 ppm Ni. Bei dem Diogeniten Johnstown wurden 100 ppm Ni gemessen, dieser Wert ist wohl relativ genau. Ihm stehen allerdings 25–460 ppm in der Literatur gegenüber. Es gibt aber eine deutliche Häufung bei circa 100 ppm. Ein Vergleich auch anderer Elementkonzentrationen für je einen Meteoriten aus den drei Gruppen Eukrite, Howardite und Diogenite folgt in den Tabellen 32 a - c.

Tabellen 32 (a, b, c): Vergleich der Konzentrationsbestimmungen dieser Arbeit mit drei Datensätzen aus der Literatur

Tabelle 32a: Stannern (Eukrit)

Element [Gew. %]	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P*	Ti*	V*	Ca/Al
MCCARTHY et al. (1973)	23.20	13.82	4.20	7.63	6.53	0.230	0.406	450	8570		1.17
Diese Arbeit	22.85	15.48	3.94	7.55	6.55	0.212	0.431	450	5800	23	1.15
WARREN et al. (1990)	22.82	14.75	4.43	7.50	6.50	0.222	0.403	540	5700		1.15
YANAI et al. (1995)	22.61	14.02	4.24	8.19	6.84	0.123	0.402	650	6290		1.20

* Werte in [ppm]

Die Arbeit von MCCARTHY et al. (1973) zeigt für Elemente wie Si, Ca, Al aber vor allem für P eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den Daten dieser Arbeit, mit einem sehr großen Unterschied behaftet sind dagegen die gemessenen Titankonzentrationen. Weitere Meßergebnisse aus der Literatur (WARREN et al., 1990 und YANAI et al., 1995) bestätigen den hier bestimmten Titanwert. Wie bei den anderen Mitgliedern der HED-Gruppe noch zu sehen sein wird, fällt der Phosphorwert bei YANAI et al. (1995) immer deutlich höher aus, als dies bei anderen Literaturdaten und den Werten dieser Arbeit der Fall ist.

Tabelle 32b: Johnstown (Diogenit)

Element [Gew. %]	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P*	Ti*	V*	Ca/Al
MICHAELIS et al. (1969b)	25.25	12.22	16.20	0.93	0.60		0.363	50	670		1.55
Diese Arbeit	24.41	12.45	15.50	0.93	0.56	0.530	0.370	42	700	108	1.66
MCCARTHY et al. (1972)	25.07	12.64	15.62	1.04	0.65	0.590	0.387	60	720		1.60
YANAI et al. (1995)	24.28	12.73	16.53	1.06	1.00	0.267	0.301	310	720		1.06

* Werte in [ppm]

Insgesamt stimmen die Werte aus verschiedenen Literaturquellen recht gut mit den hier bestimmten überein, insbesondere trifft dies auf von MICHAELIS et al. (1969b) zu. Dieser Arbeit und der von MCCARTHY et al. (1972), welche beide ihre Daten mit XRF-Methoden gewonnen haben, steht die Arbeit von YANAI et al. (1995) gegenüber. Die Daten sind auf naßchemischem Wege erlangt worden und zeigen, obwohl sie die bei weitem jüngsten zum Vergleich herangezogenen Meßwerte darstellen, die geringste Übereinstimmung, vor allem in Bezug auf

die Phosphorkonzentration, aber auch bezüglich Al und Cr, mit allen anderen Datensätzen. Der einzige Vanadiumwert, der für Johnstown in der Literatur gefunden wurde, stammt aus einer Arbeit von FOWLER et al. (1995). In FOWLER et al. (1995) wurden 102 ppm Vanadium gemessen, dies stellt eine Konzentration dar, welche mit der dieser Arbeit (108 ppm) einigermaßen übereinstimmt.

Der Diogenit Johnstown (Tabelle 32b) zeigt, daß das Ca/Al-Verhältnis nicht mit dem Verhältnis, welches für die CC aber auch die OC bei etwa 1.10 liegt, übereinstimmt. Dies ist durch die Differentiation dieser Meteorite nicht anders zu erwarten. Die hohen Ca/Al-Verhältnisse bedeuten aber nicht gleichzeitig hohe Ca-Konzentrationen, das Gegenteil ist zu beobachten. Die Ca- und Al-Konzentrationen liegen sehr niedrig.

Der Meteorit Tatahouine (Fall) zeigt in der Literatur Ca/Al-Verhältnisse, die sich von 1.53 (BARRAT et al., 1999) bis zu 3.20 (FOWLER et al., 1995) erstrecken. Der entsprechende Wert aus den Daten dieser Arbeit liegt mit 2.23 zwar doppelt so hoch wie in den Chondriten, andererseits liegt er etwa in der Mitte der Extremwerte der Literatur.

Tabelle 32c: Y 791492 (Howardit)

Element [Gew. %]	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Al</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i> *	<i>Ti</i> *	<i>V</i> *	<i>Ca/Al</i>
YANAI et al. (1995)	23.17	13.47	10.58	4.1	3.45	0.547	0.410	310	2040		1.19
Diese Arbeit	23.04	13.66	10.26	4.21	3.93	0.524	0.394	180	2100	93	1.07

* Werte in [ppm]

Besonders für die Hauptelemente ist die Übereinstimmung der Daten von YANAI et al. (1995) und der Daten dieser Arbeit bemerkenswert gut, auch für Titan ist die Differenz deutlich unter drei Prozent. Bei Phosphor beträgt die Differenz etwa 42 %. Es stehen keine weiteren Literaturdaten zur Verfügung, welche Aufschluß darüber geben könnten, welcher Wert der bessere ist, andererseits liegen die 310 ppm P in einem so hohen Konzentrationsbereich, daß selbst von den acht hier bestimmten Eukriten drei niedrigere oder gleich hohe Konzentrationen aufweisen. Deshalb, und weil die weiteren Howardite, die hier analysiert wurden, eine Maximalkonzentration von 210 ppm P haben, stellen die niedrigeren 180 ppm P dieser Arbeit einen besseren Wert dar. Insgesamt sind die Konzentrationen bei YANAI et al. (1995) deutlich höher als vergleichbare Literaturwerte.

In der Gruppe der Howardite sind die Ca/Al-Verhältnisse, die in dieser Arbeit gemessen wurden, niedrig (kleiner 1.10). Dies paßt nicht zu dem einfachen Mischungsmodell, das die Howardite als rein mechanische Mischung zwischen Diogenit und Eukrit beschreibt. Auch die hohen Chromkonzentrationen widersprechen einem solchen einfachen Mischungsmodell. Die entsprechenden Ca/Al-Verhältnisse in Eukriten liegen um bis leicht oberhalb 1.10, daraus

ergibt sich, daß eine Entstehung der Howardite aus einer Mischung eukritischen und diogenitischen Materials nur dann möglich sein sollte, wenn bei den Impaktereignissen weitere Komponenten eine Rolle spielen. Die Phosphor- und Titankonzentrationen in Howarditen sprechen durchaus für ein Mischungsmodell aus eukritischen und diogenitischen Ausgangsmaterialien, welche je nach Anteil im resultierenden Howarditen recht große Variationen dieser Elemente im Howardit bewirken können.

5.5.2 Ureilite

Die Gruppe der Achondrite umfaßt neben den HED unter anderem auch die Ureilite. Die Ureilite stellen mehr oder weniger stark geschockte, achondritische Brekzien dar, die hauptsächlich aus Olivin- und Pigeonitaggregaten bestehen. Diese Aggregate sind von einer kohligen Matrix umgeben. Die Mineralogie und Struktur der Aggregate bezeugen eine Bildung bei hohen Temperaturen. Die Olivine sind vergleichsweise reich an Kalzium, im Mittel bei 0.35 Gew. % CaO, maximal 0.42 Gew. % CaO. Das bedeutet niedrige Drücke und hohe Temperaturen bei der Bildung der oftmals orientierten Kumulatgesteine. Sie stellen ultramafische Gesteine dar, deren Petrographie, Mineralzusammensetzungen und Gesamtchemismus an lithophilen Elementen zeigen, daß es sich bei den Ureiliten um stark fraktionierte magmatische Gesteine handelt, welche die Produkte von gewöhnlichen planetarischen Differentationsprozessen sind (GOODRICH, 1992). Auffallend sind die orientierten Hohlräume, die bei den meisten Ureiliten aufgefunden werden. Sie sind die Folge einer Bildung unter niedrigen statischen Drücken, wie es ähnliche bei Howarditen gesehen werden kann (GOODRICH, 1992).

Die Ureilite unterscheiden sich von allen anderen Achondriten vor allem dadurch, daß sie einen hohen Kohlenstoff-Gehalt von ca. 2 % aufweisen. Der Kohlenstoff liegt teilweise durch Schockereignisse kristallisiert in kleinsten Diamanten vor (DODD, 1981). Die extraterrestrisch gebildeten Diamanten sind das Hauptunterscheidungsmerkmal dieser Meteorite von anderen Achondriten. Der Kohlenstoff in der Modifikation des Graphits und der kleinen Diamanten sowie amorpher Kohlenstoff füllen schwarze Adern von einer Breite kleiner als 1 mm im Gemisch mit Nickeleisen und Troilit aus. Die Adern durchziehen die Aggregate aus Olivinkristallen und Pyroxen. Die Struktur ist die eines grobkörnigen Kumulates von Silikatkörnern, mit erst später hinzugekommenen Graphitadern.

Die kohlige Matrix reagierte mit den Silikaten, vor allem mit Olivin, und reduzierte diese, woraus metallisches Eisen (2 - 5 Gew.%) resultiert.

Die Bildung der Ureilite ist in mehreren Schritten erfolgt:

1. Bildung einer peridotitähnlichen Umgebung durch fraktionierte Kristallisation oder als Residuum einer partiellen Schmelze,
2. Durchmischung mit Material, das viel Kohlenstoff enthält, und
3. gleichzeitiger oder nachfolgender Schock durch Impakt.

Die Ureilite liegen etwa auf der CC-Mischungslinie bezüglich ihrer Sauerstoffisotopenzusammensetzungen (siehe Kapitel 5.4.10, MCSWEEN, 1987). Dies sollte nicht sein, da, wie in Kapitel 5.4.10 gesehen wurde, differenzierte Mutterkörper eine Sauerstoffisotopie mit einer Steigung – zwischen verschiedenen Mitgliedern der Gruppe – von 0.52 aufweisen sollten. Dieser Widerspruch ist ein großes Problem, wenn man die Petrogenese von Ureiliten verstehen möchte.

Obwohl die Ureilite aufgrund der Sauerstoffisotopie und einiger chemischer Daten die Vermutung nahelegen, daß sie mit den Hochtemperaturkomponenten der CC (auch der hohe Kohlenstoffanteil spricht dafür) verwandt sind, bleibt die Natur dieses eventuell gleichen Ursprungs beider Gruppen rätselhaft. Auch eine Altersbestimmung ist schwierig, da die Rb/Sr-Isotopensysteme nach der eigentlichen Bildung gestört wurden. Für die Sm/Nd-Isotopensysteme gibt es drei Gruppen mit Altern von ca. 3.74, 4.23 bis 4.55 Milliarden Jahren für verschiedene Ureilite (GOODRICH, 1992).

Tabelle 33: Meßergebnisse der bestimmten Elementkonzentrationen einiger Ureilite

Element [Gew.%]	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P*	Ti*	V*	Ni*	Ca/Al
Ureilite												
Haverö	18.69	15.45	23.11	0.44	0.08	0.502	0.301	190	130	96	890	5.5
Kenna	17.69	14.94	21.05	0.84	0.10	0.502	0.299	370	170	98	1430	8.4
Goalpara	18.66	15.54	22.16	0.43	0.09	0.502	0.300	200	180	91	830	4.8
Novo Urei	17.91	14.43	22.16	0.72	0.12	0.475	0.302	290	180	93	980	6.0
DaG 084	17.99	13.55	20.00	1.15	0.20	0.441	0.282	260	350	96	1230	5.8
HaH 064	19.08	13.99	19.24	1.38	0.32	0.464	0.288	390	410	102	1330	4.3
HaH 126	18.05	13.46	21.33	0.77	0.06	0.525	0.300	370	330	97	790	12.8

* Werte in [ppm]

Bei dem Meteoriten Dar al Gani 084 (DAG 084) fällt vor allem die vergleichsweise sehr hohe Kalziumkonzentration auf, die nur noch von dem Hammadah al Hamra 064 (HaH 064) übertroffen wird. Auch die Konzentrationen an Aluminium sind in diesen beiden Meteoriten außergewöhnlich hoch. Beide stellen Wüstenmeteorite aus Libyen und Funde dar. Die hohen Werte lassen sich durch terrestrische Einflüsse aufgrund einer Reaktion mit dem umgebenden Wüstenboden erklären.

Aus Tabelle 33 ist stellvertretend der Ureilit Goalpara ausgewählt worden, um die in dieser Arbeit gemessenen Konzentrationen mit entsprechenden Literaturdaten zu vergleichen.

Tabelle 34: Vergleich der Konzentrationsbestimmung dieser Arbeit mit solchen aus der Literatur am Beispiel des Ureiliten Goalpara

Element [Gew. %]	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Al</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i> *	<i>Ti</i> *	<i>V</i> *	<i>Ni</i> *	<i>Ca/Al</i>
WIJK (1969)	19.06	16.40	22.02	0.31	0.47	0.64	0.310	300	700		900	0.66
Diese Arbeit	18.66	15.54	22.16	0.43	0.09	0.502	0.300	200	180	91	830	4.78
MCCARTHY et al. (1974)	18.76	16.94	22.38	0.43	0.05	0.800	0.313	190	60			8.60
BOYNTON et al. (1976)		17.40	21.8	0.41	0.11	0.57	0.287		600	92	850	3.73

* Werte in [ppm].

Die über die Naßchemie erhaltenen Daten von WIJK (1969) weisen zum Teil große Unterschiede zu denen auf, die hier bestimmt wurden. Besonders auffällig wird dies an dem Ca/Al-Verhältnis, welches in dieser Arbeit etwa um den Faktor sieben höher ausfällt. Auch die beiden weiteren Literaturdaten streuen bezüglich dieses Verhältnisses um den hier erhaltenen, der Faktor ist jedoch immer kleiner als zwei. Charakteristisch für die Ureilite sind die sehr niedrigen Al-Werte (siehe auch Tabelle 33). Es hat eine starke Fraktionierung zwischen Ca und Al gegeben, die Frage, ob kleine Mengen an Klinopyroxen, der eventuell nicht vollständig aufgeschmolzen und abgeführt worden ist, zu dieser Fraktionierung führten, ist allerdings nicht geklärt. Die meisten Ureilite besitzen sehr hohe Ca/Al-Verhältnisse, dies ist in Tabelle 33 angegeben (siehe auch GOODRICH, 1992). Groß sind auch die Unterschiede in den Titangehalten der vier Arbeiten, welche in Tabelle 34 verglichen werden. Welcher Wert derjenige ist, der für Goalpara am ehesten zutrifft, läßt sich aus dieser Tabelle nicht entnehmen. Für Goalpara gibt es nur einen Wert in der Literatur für Vanadium 92 ppm (BOYNTON et al., 1976), diese 92 ppm stimmen mit den in dieser Arbeit gemessenen 91 ppm sehr gut überein.

5.5.3 Marsmeteorite

Die achondritischen Meteorite Shergotty, Nakhla und Chassigny stellen typische Vertreter einer jeweils eigenen Untergruppe von Meteoriten dar, die nach allgemeiner Auffassung vom Mars stammen. Dabei gibt es starke Unterschiede im Chemismus und Gefüge (DODD, 1981). Shergotty, Zagami und weitere antarktische Funde (MCSWEEN et. al., 1979) sind pyroxenreiche Gesteine, die entweder oberflächennah oder sogar durch Kristallisation aus Lava entstanden sind. Diese Meteorite werden basaltische Shergottite genannt. Außerdem gehören die Iherzolitischen Marsmeteorite zu der Gruppe der Shergottite, sie haben ein Kumulatgefüge und sind in plutonischer Umgebung entstanden. Abgesehen von ihrem Gefüge unterscheiden

die höheren Olivinanteile und niedrigere Feldspatglasanteile die lherzolitischen Shergottite von den basaltischen. Eine weitere Gruppe sind die Nakhlite, dazu gehören die Meteorite Nakhla sowie Lafayette und Governador Valadares, sie stellen Kumulate aus Klinopyroxen dar, während Chassigny ein Olivinkumulat ist. Das Orthopyroxenkumulat, ALH84001, wurde auch als Marsmeteorit identifiziert. Die Identifikation geschieht auch hier unter anderem mittels der Sauerstoffisotopie (Kapitel 5.4.10).

Man nimmt an, daß die bisher 18 Meteorite umfassende Gruppe vom Mars stammt. Diese Annahme beruht im wesentlichen auf zwei Tatsachen:

- 1.) Die Edelgas- und Stickstoffkonzentrationen und deren Isotopenverhältnisse, welche in den Impakt-Schmelzeinschlüssen zweier Marsmeteorite bestimmt werden konnten, stimmten in Bezug auf die Konzentrationen und die isotopischen Eigenschaften mit der recht gut bekannten Zusammensetzung der Gase in der Atmosphäre des Mars (bekannt durch Viking-Missionen 1976) sehr gut überein.
- 2.) Forscher folgerten aufgrund der jungen Bildungsalter der Meteorite, daß diese Meteorite von einem Planeten stammen müßten, der noch bis vor relativ kurzer Zeit vulkanisch aktiv war. Die einzige plausible Quelle dafür ist aufgrund seiner Größe der Planet Mars. Es ist mittlerweile allgemein akzeptiert, daß diese Meteorite vom Mars stammen, obwohl die Entweichgeschwindigkeit, die ein Körper braucht, um das Gravitationsfeld des Mutterkörpers zu verlassen, im Falle des Mars 5 km/s beträgt. Deshalb sind auch viele Marsmeteorite geschockt.

Letzteres gilt nicht für die Nakhlite oder den Orthopyroxenit ALH 84001.

ALH 84001 zeigt ein auffallend hohes Alter. Das Alter, welches über ^{39}Ar - ^{40}Ar von GARRISON & BOGARD (1997) bestimmt wurde, liegt bei nur 4.19–4.29 Milliarden Jahren, dagegen stehen 4.5 Milliarden Jahre, bestimmt über das $^{147}\text{Sm} / ^{143}\text{Nd}$ -Isotopenverhältnis (JAGOUTZ et al., 1994) und die $^{147}\text{Sm} / ^{143}\text{Nd}$ - und $^{87}\text{Rb} / ^{87}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse von NYQUIST et al. (1995) mit dem gleichen Alter.

Für alle Marsmeteorite gilt, daß sie kein metallisches Eisen enthalten, es gibt sogar Magnetit, etwas Kristallwasser ist in Hornblende gebunden. Die Marsmeteorite sind die einzigen Achondrite, welche Kristallwasser aufweisen. Man schließt daraus auf wesentlich oxidierendere Bildungsbedingungen, als dies bei den Eukriten der Fall gewesen ist. Die Sauerstoff fugazität war höher als die, die für die Angrite (Kapitel 5.5.5) angenommen wird und wesentlich höher als die der Eukrite (STOLPER & MCSWEEN, 1979). Ein wesentlicher Unterschied ist im Bildungsalter zu sehen, während die Chondrite und Eukritgruppe ein Alter von rund 4.5 Milliarden Jahren aufweisen, ist eine Festlegung des Alters für Ureilite nur auf einen Bereich von

ca. 3.7 bis 4.55 Milliarden Jahren möglich (siehe Kapitel 5.5.2; GOODRICH, 1992). Während die Angrite mit einem Alter von ca. 4.56 Milliarden Jahren die ältesten differenzierten Festkörper unseres Sonnensystems darstellen (siehe Kapitel 5.5.5; Bischoff et al., 2000; DALRYMPLE, 1991), erreichen die Marsmeteorite Alter zwischen 150 Millionen bis maximal ca. 1.3 Milliarden Jahre (CARR, 1999; MCSWEEN, 1987). Die ($^{147}\text{Sm} / ^{143}\text{Nd}$)-Isotopenverhältnisse sind im Gegensatz zu einem Rubidium-Strontium-System durch Schockereignisse nicht beeinflusst worden, da sich Sm und Nd chemisch sehr ähnlich verhalten (beides Seltene-Erd-Elemente). Ermittelt man das Alter der stark geschockten Shergottite mit dieser weitestgehend ungestörten Uhr, resultiert für alle Shergottite ein Kristallisationsalter von ungefähr 1.3 Milliarden Jahren, dasselbe Alter wurde auch für die ungeschockten Nakhlite mit verschiedenen Isotopensystemen bestimmt. Das Rubidium-Strontium-System, welches durch Schock zurückgesetzt wurde, zeigt für die Shergottite ein Alter von nur etwa 180000 Jahren, diese Zeitmarke könnte einen wichtigen Impact auf dem Marsmutterkörper reflektieren (MCSWEEN, 1987).

Mit den 18 bislang entdeckten Marsmeteoriten läßt sich ein detaillierteres Bild über die geochemische und geologische Entwicklung des Mars erstellen. In dieser Arbeit sind neben Zagami die beiden Marsmeteorite DaG 476 (ZIPFEL et al., 2000) und Sayh al Uhaymir 005 (SaU 005; DREIBUS et al., 2000) analysiert worden. Die Analysedaten dieses Meteoriten werden in Tabelle 35 aufgelistet.

Tabelle 35: Meßergebnisse der analysierten Marsmeteorite

Element [Gew.%]	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P*	Ti*	Ni
Marsmeteorite										
Zagami	23.52	14.70	6.67	7.64	2.88	0.195	0.409	2990	4690	0.005
SaU 005	22.06	14.26	12.36	4.10	2.40	0.534	0.358	1370	2500	0.025
DaG 476	21.39	12.48	11.72	5.47	2.31	0.530	0.351	1390	2330	0.065

* Werte in [ppm]

Die Meteorite SaU 005 und DaG 476 wurden im Oman beziehungsweise in der Sahara gefunden und passen am besten zu den basaltischen Shergottiten mit starker Affinität zu den lherzolitischen Shergottiten. Vergleicht man Dar al Gani 476 mit Sayh al Uhaymir 005, findet man sehr gute Übereinstimmungen zwischen diesen Meteoriten, letzterer zeigt im Unterschied zu DaG 476 wesentlich kleinere Verwitterungseinflüsse (DREIBUS et al., 2000). Dagegen zeigt ein direkter Vergleich zu Zagami große Unterschiede, dies wird besonders deutlich für Mg, Ca, Cr, P und Titan. Die beiden lherzolitischen Shergottite aus Tabelle 35 wurden vor kurzem zum ersten Mal auf ihren Gesamtchemismus hin untersucht: DaG 476 (ZIPFEL et al., 2000)

und SaU 005 (DREIBUS et al., 2000). Da in diesen Untersuchungen entweder die Meßdaten dieser Arbeit verwendet wurden (SaU 005), oder aber Meßwerte für P und Si nicht zur Verfügung standen (DaG 476), ist Zagami herangezogen worden, um einen Vergleich mit Literaturwerten vornehmen zu können (Tabelle 36).

Tabelle 36: Vergleich mit Literaturwerten

Element [Gew. %]	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Al</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>P*</i>	<i>Ti*</i>	<i>Ni</i>	<i>Ca/Al</i>
EASTON** (1977)	23.79	13.80	6.87	7.50	3.17	0.260	0.386	2090	4370	0.0140	2.37
Diese Arbeit	23.52	14.70	6.67	7.64	2.88	0.195	0.409	2990	4690	0.0050	2.65
LODDERS (1998)	23.60	14.10	6.80	7.50	3.20	0.226	0.388	2200	4720	0.0048	2.34
MC COY et al. (1992)	23.94	14.13	6.25	7.62	3.28		0.425	2530	4970		2.32

*Werte in [ppm];** EASTON & ELLIOTT (1977)

Man erkennt, daß mit den Ausnahmen von Phosphor und Aluminium die Werte dieser Arbeit für Zagami gut mit Literaturdaten übereinstimmen. Der Aluminiumwert liegt geringfügig tiefer als bei den Literaturdaten, entsprechend hoch ist das Ca/Al-Verhältnis. Die in dieser Arbeit gemessene P-Konzentration ist höher als bei den Vergleichswerten. Auffallend sind die relativ hohen P-Gehalte ($2-3 \cdot CI$). Titan zeigt mit durchschnittlich $10 \cdot CI$ eine extreme Anreicherung in Zagami an. Anders dagegen die beiden Marsmeteorite aus der Sahara. Hier ist Phosphor nur etwa 1.5-fach zu CI und Titan ca. $5 \cdot CI$ angereichert. Dies spiegelt den Unterschied zwischen dem basaltischen Zagami und den neuen Iherzolitischen Marsmeteoriten wider.

5.5.4 Mondmeteorite

Die Zahl der Mondmeteorite ist in der letzten Zeit stark angestiegen. Mittlerweile gibt es ca. 18 Mondmeteorite, davon stammen zwei aus der nördlichen Hemisphäre, genauer aus dem libyschen Teil der Sahara. Zum einen handelt es sich um DaG 262 (WOLF et al., 1997; BISCHOFF et al., 1998), er ist mit 513 g der zweitschwerste Mondmeteorit, zum anderen um DaG 400, mit 1.425 kg der größte Mondmeteorit (ZIPFEL et al., 1998).

Man sollte erwarten, daß mehr Mond- als Marsmeteorite auf der Erde gefunden werden. Der Mond liegt viel näher an der Erde, und herausgeschlagene Meteorite können vom Gravitationsfeld der Erde leichter angezogen werden, aber auch weil die Entweichgeschwindigkeit von der Mondoberfläche mit nur 2.4 km/s weniger als halb so groß ist wie die von der Marsoberfläche. Es ist deshalb verwunderlich, daß von beiden Meteoritengruppen praktisch gleich viele Meteorite gefunden wurden.

Trotz der Probennahmen auf dem Mond bleiben die Mondmeteorite von großer wissenschaftlicher Bedeutung, da sie einen repräsentativeren Querschnitt über die mittlere Zusammensetzung der Mondoberfläche erlauben. Alle von den Apollo-Landstellen mitgebrachten Gesteine kommen von der der Erde zugewandten Seite des Mondes und enthalten mehr oder weniger einer spurenelementreichen KREEP-Komponente (Kalium, Rare Earth Elements, Phosphor). Als residuale Restschmelze der Magmenozeane und bei der Riß- und Spaltenbildung (Volumenverringern, verbundenen mit der Abkühlung des Magmas) des vor ca. 3.85 Milliarden Jahren endenden krustenbildenden Magmatismus ist diese Komponente weit nach oben teilweise bis zur Oberfläche gefördert worden. Der größte Teil hat sich aber wohl zwischen Mantel und der anorthositischen Kruste in einer Zwischenschicht abgelagert. Später, bis vor $3.85 \cdot 10^9$ Jahren, wurde diese Zwischenschicht bei großen Einschlägen, welche für die Bildung der großen Mondmeere verantwortlich sind, durchschlagen und auf der Mondvorderseite verteilt. Die großen Mondmeere wie das Mare Imbrium, Mare Tranquilitatis oder Mare Crisium liegen auf der uns zugewandten Seite des Mondes. Die Kruste auf dieser Seite des Mondes ist bis 60 km dick, auf der abgewandten Seite hingegen ist sie zum Teil deutlich über 100 km dick. Die dicke Kruste auf der uns abgewandten Seite verhinderte, daß Meteoriteneinschläge hier bis zu der KREEP-Schicht durchschlugen. Es konnten sich so auch keine großen Mondmeere bilden.

In vielen Mondmeteoriten sind die Gehalte an K, REE und P sehr niedrig. Das bedeutet, daß sie aus anorthositischen Hochlandgebieten stammen. Dies legt die Annahme nahe, daß zumindest einige der Mondmeteorite von der Rückseite des Mondes kommen. Hier herrschen die Mondanorthosite vor, Basalte aus Mondmeeren sind auf der Mondrückseite viel seltener. Noch bis kurz nach der Beendigung des krustenbildenden Magmatismus gab es eine besonders hohe Anzahl von Meteoriteneinschlägen auf der jungen Mondoberfläche und damit verbunden eine Fragmentierung und Mischung der größten Teile der primordialen Kruste.

Tabelle 37: Meßergebnisse für die Mondmeteorite

Element [Gew.%]	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P*	Ti*	V*	Ni
Mondmeteorite											
DaG 400	20.98	2.94	3.11	12.42	15.27	0.055	0.044	480	1120	92	93
DaG 400 ⁺⁺	21.01	3.21	3.25	11.55	14.94	0.059	0.046	190	1200	106	221
DaG 262	20.68	3.56	3.14	12.08	14.42	0.0648	0.300	250	1310	26	440

* Werte in [ppm]

DaG 400 und DaG 262 sind anorthositische Brekzien. Die Probe DaG 400⁺⁺ ergab sich aus DaG 400 durch Herauslösen von Karbonaten und anderen Verbindungen, die aufgrund von

terrestrischer Verwitterung sekundär die Originalprobe veränderten. Auffallend ist, daß auch Phosphor bei dem Herauslösen der Karbonate ausgewaschen wurde. Man muß davon ausgehen, daß Phosphor durch terrestrische Verwitterung in die Probe gelangt ist. Der Wert für die Phosphorkonzentration von DaG 400⁺⁺ liegt jedenfalls deutlich näher an dem P-Gehalt von DaG 262, er liegt sogar 60 ppm niedriger als dieser. Die 480 ppm aus der ursprünglichen Probe DaG 400 sind in jedem Fall aufgrund terrestrischer Verwitterung deutlich überhöht. Außer den hier (Tabelle 37) für DaG 262 gemessenen Werten, die in BISCHOFF et al. (1998) veröffentlicht wurden, existieren nur wenige Datensätze für diesen Meteoriten. Diese wurden meist mit INAA ermittelt. Für DaG 400 sind nur die oben angegebenen Werte in der Literatur zu finden (veröffentlicht in ZIPFEL et al., 1998). Es muß hier auf einen Vergleich mit Literaturwerten verzichtet werden, da es für den Mondmeteoriten DaG 262 kaum Konzentrationsangaben z. B. für Si, P, Ti und V gibt, außer denen, die hier bestimmt wurden.

5.5.5 Angrite

Die Anzahl der Meteorite, die zu den Angriten gezählt werden, beträgt mittlerweile mit dem Sahara 99555 (Sah 99555) (MIKOUCHI et al., 2000; BISCHOFF et al., 2000) fünf, so daß man sie als eigenständige Gruppe führen kann. Bisher sind neben Angra dos Reis die weiteren Meteorite LEW 86010, LEW 87051, Asuka 881371 und Sah 99555 als Angrite bekannt. Das erste Mitglied und der Namensgeber der Gruppe ist der Meteorit Angra dos Reis. Es ist ein Fall aus dem Jahre 1869 aus Brasilien. Wie beispielsweise die Nakhilite, die Iherzolitischen Shergottite, Chassigny und andere Achondrite weist dieser Meteorit eine magmatische Kumulatstruktur auf. Anders als Shergotty (Alter ca. 1.3–0.36 Milliarden Jahre) wurden die Angrite im frühen Sonnensystem gebildet (Alter etwa 4.56 Milliarden Jahre), wie die besonders niedrigen Initialverhältnisse von $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ von 0.69884 (PAPANASTASSIOU, 1970) oder von 0.698970 (LUGMAIR & GALER, 1992) für ADOR (Angra dos Reis) anzeigen. Letzteres Initialverhältnis ist ununterscheidbar sowohl für LEW 86010, Angra dos Reis als auch den Eukriten Moore County. Die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Initialverhältnisse sind für alle drei Meteorite $0.698970 \pm 1,5 \cdot 10^{-6} (2\sigma)$.

Die Pb-Pb-Modellalter für den Angriten LEW 86010 von 4.55784 Milliarden Jahren beziehungsweise von 4.55780 Milliarden Jahren für den Meteoriten Angra dos Reis und isotopische Ähnlichkeiten geben einen Hinweis darauf, daß beide Meteorite den gleichen Mutterkörper hatten.

Vom Bildungsalter und der Sauerstoffisotopie (BISCHOFF et al., 2000) gesehen, ähneln die Angrite den Eukriten, Howarditen und Diogeniten. Die Angrite sind noch geringfügig älter. Sie werden als die ältesten Achondrite angesehen. Selbst die Chondrite sind praktisch nicht unterscheidbar älter (DALRYMPLE, 1991). Angrite bestehen zu ca. 90 % aus Ca-Al-reichen Pyroxenen, Ca-reichen Olivinen und An-reichen Plagioklasen. Dies erfordert ein Ca-Al-reiches Ausgangsmaterial. Angrite sind dann durch Schmelzprozesse aus diesem Startmaterial entstanden. Die Olivine sind nur untergeordnet vorhanden, sie zeigen hohe Fayalitgehalte und enthalten ca. 1.3 % CaO. Diese Minerale, die eisenreichen Spinelle und die akzessorisch enthaltene Vielzahl an weiteren Mineralen zeigen eine lineare und planare Einregelung, die eine Ablagerung der Kristalle und eine Fließbewegung der Kristalle bezeugen (DODD, 1981). Die Klinopyroxene im Angra dos Reis haben die Zusammensetzung $Wo_{54.6}En_{33.5}Fs_{11.9}$, enthalten aber auch 10 % Al_2O_3 und ca. 2.2 % TiO_2 (PRINZ et al., 1977). Die Angrite wurden unter hochgradig reduzierenden Bedingungen gebildet. Damit war es möglich, auch dreiwertiges Titan und zweiwertiges Chrom zu bilden. Tabelle 38 gibt den Gesamtchemismus der gemessenen Angrite wieder.

Tabelle 38: Meßergebnisse für die Angrite

Element [Gew.%]	Si	Fe	Mg	Ca	Al	Cr	Mn	P*	Ti*	V*	Ni**
Angrite											
Sah 99555	18.03	19.87	4.10	10.99	6.80	266	0.209	768	5290	95	-
LEW 86010	18.62	16.31	4.75	12.94	6.63	913	0.175	619	8340	60	-

*Werte in [ppm], ** Die Nickelgehalte konnten aufgrund einer Kontamination mit Nickel aus Tiegeln nicht bestimmt werden.

Die Analyse von Sah 99555 zeigt ungewöhnlich hohe Ca-, Al- aber niedrige Si-Konzentrationen (BISCHOFF et al., 2000), auch die Titangehalte sind ungewöhnlich hoch. Die ermittelte Chromkonzentration liegt wiederum sehr niedrig. Außer den Angriten zeigen nur die Eukrite Ti-Konzentrationen, die bei etwa 0.5 Gew. % liegen. Im Falle des Angriten LEW 86010 werden sogar über 0.8 Gew. % erreicht. Tabelle 39 vergleicht den hier bestimmten LEW 86010 mit Literaturdaten, für Sah 99555 gibt es kaum Vergleichswerte. Die Werte in BISCHOFF et al. (2000) für die in Tabelle 38 angegebenen Elemente sind veröffentlichte Werte aus dieser Arbeit.

Tabelle 39: Vergleich der Meßwerte des LEW 86010-Meteoriten mit Datensätzen aus der Literatur

Element [Gew. %]	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Ca</i>	<i>Al</i>	<i>Cr*</i>	<i>Mn</i>	<i>P*</i>	<i>Ti*</i>	<i>V*</i>	<i>Ca/Al</i>
MITTLEFEHLDT [†] (1990)	18.50	14.40	4.20	12.50	7.50	810	0.150	600	6890		1.67
Diese Arbeit	18.62	16.31	4.75	12.94	6.63	913	0.175	619	8340	60	1.95
WARREN [#] (1990)	18.50	15.80	4.40	12.50	7.40	900	0.168		9400	194	1.69
LEW 86010 [†]		16.09	4.61	12.90	6.57	896	0.175		7500	183	1.96

* Werte in [ppm];[†] MITTLEFEHLDT & LINDSTROM (1990);[#] WARREN & KALLEMEYN (1990).

[†] unveröffentlichte Daten einer Fraktion dieses Angriten mit Korndurchmesser $75 < d < 125 \mu\text{m}$ von G. LUGMAIR (1989) pers. Mitteilungen.

Man erkennt an Tabelle 39 größere Variationen im Chemismus der Angrite. Vor allem die Titankonzentrationen variieren deutlich. Der Vanadiumwert aus dieser Arbeit ist offensichtlich zu niedrig bestimmt, ähnliches wird für Sah 99555 (Tabelle 38) gelten. Die Werte dieser Arbeit sollten am ehesten mit dem unveröffentlichten Datensatz von G. LUGMAIR (1989) übereinstimmen, da das identische Probenmaterial verwendet wurde. Vergleicht man diese beiden Datensätze, erkennt man sehr gute Übereinstimmungen, sieht man einmal von der Titan- und Vanadiumkonzentrationen ab. Das Ca/Al-Verhältnis ist bis auf 0.5 % Abweichung zwischen den beiden Datensätzen identisch. Alle aufgeführten Analysen zeigen ein überchondritisches Verhältnis, welches deutlich über dem Wert von 1.10 (chondritisches Ca/Al-Verhältnis) liegt. Für einen Vergleich der Phosphorkonzentration steht nur ein Literaturwert zur Verfügung, die Übereinstimmung der Werte ist gut.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, erlosch mit den ersten Gesteinsproben, die ab 1969 von der Oberfläche des Mondes bei den Apollo-Missionen zur Erde zurückgebracht wurden, das Interesse an Bestimmungen der chemischen Gesamtzusammensetzungen von Meteoriten mit Hilfe der Röntgenfluoreszenztechnik (RFA) beinahe vollständig. Die chemischen Analysen von Meteoriten und Mondproben wurden von nun an zu einem beträchtlichen Teil mittels der Instrumentellen Neutronen-Aktivierungs-Analyse (INAA) durchgeführt. Diese Technik weist zwar eine Reihe von Vorteilen gegenüber der RFA auf, hat aber auch entscheidende Nachteile. Zu den Vorteilen zählen: (1) Es wird zerstörungsfrei gearbeitet, die Probe steht nach einer gewissen Abklingzeit der radioaktiven Elemente für weitere Untersuchungen zu Verfügung. (2) Die erforderliche Masse aus gut homogenisiertem Material ist im allgemeinen sehr gering, etwa 100 mg sind meist ausreichend. Dies ist bei der Meteoritenforschung oft von entscheidender Bedeutung, kleine Meteorite könnten mit den naßchemischen Methoden von Jarosch (Bedarf für eine Analyse 20–40 g) nicht analysiert werden. (3) Es ist außerdem möglich, viele Spurenelemente mit Konzentrationen im ppb-Bereich mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Andererseits ist die Neutronen-Aktivierungs-Analyse für Hauptelemente, abgesehen von Fe, nicht besonders gut oder gar nicht geeignet. Dies trifft vor allem auf Si zu. Dieses Element kann nicht mit der INAA bestimmt werden. Auch lassen sich die Konzentrationen einiger Nebenelemente, wie beispielsweise Phosphor und Titan, nicht gut mit Neutronen-Aktivierungs-Analyse bestimmen.

Ziel dieser Arbeit nun war es, auf die RFA-Technik zurückzugreifen, um die Hauptelemente sowie die Phosphor- und Titankonzentrationen vor allem in Chondriten, genauer als bislang bekannt, zu bestimmen. Die Entwicklung der RFA-Geräte ist weiter fortgeschritten (sehr gute zeitliche Konstanz von Strom und Spannung etc.). So war es möglich, Meßprogramme aufzubauen, die auf nur 60, 90 oder 120 mg Probenmaterial basierten. Damit ist man im Bereich der Probenmasse, die man bei einer INA-Analyse benötigt. Mit dieser Technik ist es auch kein prinzipielles Problem, die Hauptelemente wie Al, Mg und Si mit einem Gesamtfehler von maximal 2–3 % zu bestimmen. Für das Nebenelement Phosphor liegt der Fehler ebenfalls unter 3 % und Ti wies maximal 5 % Fehler auf. Mit Hilfe der Additionsmethode wurden ganz spezielle Eichkurven für P und Ti erstellt. Die Kalibrationsfehler konnten für P um den Faktor 6, für Titan um einen Faktor von fast 4 gegenüber den Kalibrationsfehlern, die bei den Eichkurven, ermittelt über Gesteinsstandards, auftraten, verringert werden.

Abgesehen von den vielen neuen Daten vor allem für Silizium, Titan und Phosphor für Meteorite aus fast allen Gruppen (abgesehen von Eisen- und Steineisenmeteoriten) war von Beginn an die neue genauere Festlegung der P- und Ti-Konzentrationen in CI-Meteoriten das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit. Bislang standen zu wenige und widersprüchliche Angaben hierfür zur Verfügung. Insbesondere sind die CI-Literaturdaten für P sehr variabel. Der neue Phosphorwert für CI, ermittelt in dieser Arbeit, liegt bei 926 ± 65 ppm und ist damit deutlich niedriger als fast alle anderen Angaben der Literatur, der neue Titanwert unterscheidet sich mit 458 ± 18 ppm nicht wesentlich von aus der Literatur bekannten Werten, er ist etwa 4 % höher als bisher bestimmte CI-Ti-Konzentrationen.

Neben den kohligen Chondriten des petrologischen Typs 1 wurden vor allem Meteoriten aus anderen Gruppen kohligter Chondrite analysiert. Aus diesen Analysen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: (1) Die Mg/Si-Verhältnisse sind in allen Gruppen kohligter Chondrite mit 0.90 ± 0.03 konstant. (2) Die Gehalte an refraktären Elementen, d.h. die Ca/Mg-, Al/Mg- und Ca/Ti-Verhältnisse, nehmen von CI (1) über CM (1.14), C3O (1.16), CK (1.24) zu C3V (1.27) zu, C4ungrouped (1.22) dagegen zeigt eine leichte Abnahme der Verhältnisse. Die Verhältnisse vom refraktären Elementen untereinander sind im wesentlichen konstant, abgesehen von niedrigen Ca/Al-Verhältnissen in der reduzierten Untergruppe der C3V-Meteorite. (3) Die Fe/Mg-Verhältnisse nehmen von CI zu C3V ab. Die Fe/Cr-Verhältnisse sind im wesentlichen in kohligen Chondriten konstant, nicht aber die Mg/Cr-Verhältnisse. (4) Alle hier analysierten mäßig volatilen Elemente wie P, Mn aber auch Fe und Cr zeigen eine systematische Abnahme von CI- zu C3V-Meteoriten. Dieses Verhalten ist auch typisch für Elemente wie Li, Au, As, Zn und S. Der Grad der Verarmung (Element/Mg-Verhältnis in der Probe zu Element/Mg-Verhältnis in CI) ist um so größer, je niedriger die Kondensationstemperatur des Elements ist. Gewisse Inkonsistenzen in dieser Korrelation sind auf mangelnde thermodynamische Daten zur Berechnung von Kondensationstemperaturen zurückzuführen.

Neben kohligen Chondriten wurden eine Reihe von gewöhnlichen Chondriten und Achondriten analysiert, insbesondere auch Meteorite von Mars und Mond.

Besonders hilfreich erwiesen sich die aufgebauten Analyseprogramme zum Beispiel zur Bestimmung von Inhomogenitäten in gezüchteten, speziell dotierten Kristallen. Diese zur Verfügung stehenden Kristalle sind gerade im Vorversuchsstadium oftmals besonders klein. Fragestellungen nach einem Gradienten für das Dotierungselement und damit verbunden einer allgemeinen Konzentrationsänderung der sich bei einer Dotierung ersetzenden Elemente können nur beantwortet werden, wenn sich jeweils sehr kleine Probenmengen aus festgelegten Area-

len eines Kristalls für genaue Konzentrationsangaben als ausreichend erweisen. Auf diese Möglichkeit wurde auch entsprechend oft zurückgegriffen.

Die geringen benötigten Massen machten es auch möglich, Messungen im Rahmen einer Ringanalyse von Referenzgläsern (JOCHUM et al., 2000) vorzunehmen.

Mit der angewandten Methode ist es durchaus möglich, zukünftig auch Steineisen- und Eisenmeteorite zu analysieren.

Wegen des großen Verhältnisses von Flußmittel zu Probe werden Metallkörner leicht oxidiert. Einige Vorversuche zeigten, daß es hilfreich ist, einige kleinere Änderungen bezüglich der Zusammensetzung des Flußmittels und des Oxidationsmittels vorzunehmen.

7 Literaturverzeichnis

- AHRENS L. H. (1965): Observations on the Fe-Si-Mg relationships in chondrites. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 801–806.
- AHRENS L. H., MICHAELIS H. VON & FESQ H. W. (1969): Composition of stony meteorites. Some analytical data on Orgueil, Nogoya, Ornans and Ngawi. – *Earth Planet. Sci. Lett.* **6**, 285–288.
- AHRENS L. H., WILLIS J.P. & ERLANK A. J. (1973): The chemical composition of Kainsaz and Efremovka. – *Meteoritics* **8**, 133–139.
- ANDERS E., & EBIHARA M. (1982): Solar – system abundances of the elements. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2663–2380.
- ANDERS E. & GREVESSE N. (1989): Abundances of the elements: Meteoritic and solar. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197–214.
- BARRAT J. A., GILLET PH., LESOURD M., Blichert-TOFT J. & POUPEAU G. R. (1999): The Tatahouine diogenite: Mineralogy and chemical effects of sixty-three years of terrestrial residence. – *Meteorit. Planet. Sci.* **34**, 91-97.
- BISCHOFF A., & GEIGER T. (1995): Meteorites from the Sahara: find locations, shock classification, degree of weathering and pairing. *Meteoritics* **30**, 113–122.
- BISCHOFF A., WEBER D., SPETTEL B., CLAYTON R. N., MAYEDA T. K., WOLF D. & PALME H. (1997): Hammadah al Hammadah 180: A unique unequilibrated chondrite with affinity to LL-group ordinary chondrites (abs.). – *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, Suppl., A 14.
- BISCHOFF A., WEBER D., CLAYTON R. N., FAESTERMANN T., FRANCHI I. A., HERPERS U., KNIE K., KORTSCHINEK G., KUBIK P. W., MAYEDA T. K., MERCHEL S., NEUMANN S., PALME H., PILLINGER C. T., SCHULTZ L., SEXTON A. S., SPETTEL B., VERCHOVSKY A. B., WEBER H. W., WECKWERTH G. & WOLF D. (1998): Petrology, chemistry, and isotopic compositions of the lunar highland regolith breccia Dar al Gani 262. – *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 1243–1257.
- BISCHOFF A., CLAYTON R. N., MARKL G., MAYEDA T. K., PALME H., SCHULTZ L., SRINIVASAN G., WEBER H. W., WECKWERTH G. & WOLF D. (2000): Mineralogy, chemistry, noble gases, and oxygen- and magnesium-isotopic compositions of the Angrite Sahara 99555 (abs.). – *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, Suppl., A 27.
- BOYNTON W. V., STARZYK P. M. & SCHMITT R. A. (1976): Chemical evidence for the genesis of the ureilites, the achondrite Chassigny and the nakhlites. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1439–1447.
- BOSS A. P. (1998): Temperatures in protoplanetary disks. – *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **26**: 53–80.
- CARR M. H. (1999): Mars – in Beatty J. K., Petersen C. C., Chaikin A. (eds): The new solar system. pp 337–350, Sky Publishing Corporation, Cambridge.
- CHAPMAN C. R. (1999): Asteroids – in Beatty J. K., Petersen C. C., Chaikin A. (eds): The new solar system. pp 337–350, Sky Publishing Corporation, Cambridge.
- CHRISTIE W. A. K. (1914): A carbonaceous aerolite from Rajputana. – *Rec. Geol. Surv. India* **44**, 41–51.

- CLAYTON R. N. & MAYEDA T. K. (1978): Correlated oxygen and magnesium isotope anomalies in Allende inclusions: I. oxygen. – *Geophys. Res. Lett.* **4**, 295–298.
- CLAYTON R. N. & MAYEDA T. K. (1978): Genetic relations between iron and stony meteorites. – *Earth Planet. Sci. Lett.* **40**, 168–174.
- CLAYTON R. N. & MAYEDA T. K. (1996): Oxygen isotope studies of achondrites. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1999–2017.
- CLAYTON R. N., MAYEDA T. K., & DAVIS A. M. (1976a): Parent bodies of stony-iron meteorites. In *Lunar Science, Vol. VII*. Houston: Lunar Science Institute, pp. 1267–1278.
- CLAYTON R. N., MAYEDA T. K., & ONUMA N. (1979): Oxygen isotopic compositions of some Antarctic meteorites. In *Lunar Science, Vol. X*. Houston: Lunar Science Institute, pp. 221–223.
- CLAYTON R. N., ONUMA N. & MAYEDA T. K. (1976b): A classification of meteorites based on oxygen isotops. – *Earth Planet. Sci. Lett.* **30**, 10–18.
- DALRYMPLE G. B. (1991): The age of the Earth. – *Stanford University Press*, Stanford, California. pp 474.
- DODD R. T. (1981): Meteorites. – Cambridge University Press. pp 368.
- DREIBUS G., SPETTEL B., HAUBOLD R., JOCHUM K. P., PALME H., WOLF D. & ZIPFEL J. (2000): Chemistry of a new Shergottite: Sayh al Uhaymir 005 (abs.). – *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, Suppl., A 49.
- EASTON A. J. & ELLIOTT C. J. (1977): Analyses of some meteorites from the British Museum (Natural History) Collection. – *Meteoritics* **12**, 409–416.
- EHMANN W. D., GILLUM D. E., MORGAN J. W., NADKARNI R. A., RABAGAY T. V., SANTOLIVUDO P. M. & SHOWALTER D. L. (1970): Chemical analyses of Murchison and Lost City meteorites. – *Meteoritics* **5**, 131–136.
- FEGLEY B. JR. & LEWIS J. S. (1980): Volatile element chemistry in the solar nebular: Na, K, F, Cl, Br and P. – *Icarus* **41**, 439–455.
- FITZGERALD M. J. (1979): The Chemistry and Mineralogy of the Meteorites of South Australia and Adjacent Regions. – Ph. D. Thesis, Univ. of Adelaide, 323 pp.
- FOWLER G. W., SHEARER C. K., PAPIKE J. J. & LAYNE G. D. (1995): Diogenites as asteroidal cumulates: Insights from orthopyroxene trace element chemistry. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3071–3084.
- FREDRIKSSON K. & KERRIDGE J. F. (1988): Carbonates and sulfates in CI chondrites: Formation by aqueous activity on parent body. – *Meteoritics* **23**, 35–44.
- FUCHS L. H., OLSEN E. & K. J. JENSEN (1973): Mineralogy, mineral-chemistry, and composition of the Murchison (C2) meteorite. – *Smithson. Contrib. Earth Sci.* **10**, 1–39.
- FULTON R. C. & RHODES J. M. (1984): The chemistry and origin of the ordinary chondrites: Implications from refractory-lithophile and siderophile elements. – *J. Geophys. Res.* **89**, Suppl., B543–B558.
- GARRISON D. H. & BOGARD D. D. (1997): Argon-39/Argon-40 dating of martian meteorites (abs.). – *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, Suppl. A45.

- GENGE M. J. & GRADY M. M. (1999): The fusion crusts of stony meteorites: Implications for the atmospheric reprocessing of extraterrestrial materials. – *Meteorit. Planet. Sci.* **34**, 341–356.
- GEOSTANDARDS NEWSLETTER (1994): Special issue of geostandards newsletter. K. Govindaraju (ed.). – **Vol XVIII**, p.1–158.
- GLADNEY E. S., JONES E. A., NICKEL E. J. & ROELANDTS I. (1991): 1988 compilation of elemental concentration data for USGS DTS-1, G-1, PCC-1 and W-1. – *Geostandards Newsletter*, **15**: 199–396.
- GOODRICH C. A. (1992): Ureilites: A critical review. – *Meteoritics* **27**, 327–352.
- GREENLAND L. & LOVERING J. F. (1965): Minor and trace element abundances in chondritic meteorites. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 821–858.
- GREVESSE N. & SAUVAL A. J. (1998): Standard solar composition. – *Space Sci. Rev.* **85**, 161–174.
- GROSSMAN L. (1972): Condensation in the primitive solar nebula. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 597–619.
- GROSSMAN L. & LARIMER J. W. (1974): Early chemical history of the solar system. – *Rev. Geophys. Space Phys.* **12**, 71–101.
- GROSSMAN L. & OLSEN E. (1974): Origin of the high temperature fraction of C2 chondrites. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 173.
- JAGOUTZ E. & PALME C. (1978): Determination of trace elements on small geological samples fused in Lithium Tetraborate with X-Ray Fluorescence Spectrometry. – *Anal. Chem.* **50**, 1555–1558.
- JAGOUTZ E., SOROWKA A., VOGEL J. D. & WÄNKE H. (1994): Alien or progenitor of the SNC family? (abs.) – *Meteoritics* **29**, 478–479.
- JAROSEWICH E. (1966) Chemical analyses of ten stony meteorites. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1261–1266.
- JAROSEWICH E. (1967): Chemical analyses of seven stony meteorites and one iron with silicate inclusions. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 1103–1106.
- JAROSEWICH E. (1971): Chemical analysis of the Murchison meteorite. – *Meteoritics* **6**, 49–52.
- JAROSEWICH E. in FULTON R. C. & RHODES J. M. (1984): The chemistry and origin of the ordinary chondrites: Implications from refractory-lithophile and siderophile elements. – *J. Geophys. Res.* **89**, Suppl., B543–B558.
- JAROSEWICH E., CLARKE R. S. JR. & BARROWS J. N. (1987): The Allende meteorite reference sample. – *Smiths. Contrib. Earth Sci.* No. 27.
- JAROSEWICH E. (1990): Chemical analyses of meteorites: A compilation of stony and iron meteorite analyses. – *Meteoritics* **25**, 323–337.
- JOCHUM K. P. et al. (2000): The preparation and preliminary characterisation of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis. – *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis* **24**, p.87–133
- KALLEMEYN G. W. & WASSON J. T. (1981): The compositional classification of chondrites: I. The carbonaceous chondrite groups. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1217–1230.

- KALLEMEYN G. W. & WASSON J. T. (1982): The compositional classification of chondrites: III. Ungrouped carbonaceous chondrites. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2217–2228.
- KALLEMEYN G. W., RUBIN A. E., WANG D. & WASSON J. T. (1989): Ordinary chondrites: Bulk compositions, classification, lithophile-element fractionations, and composition-petrographic type relationships. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 2747–2767.
- KALLEMEYN G. W., RUBIN A. E. & WASSON J. T. (1991): The compositional classification of chondrites: V. The Karoonda (CK) group of carbonaceous chondrites. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 881–892.
- KALLEMEYN G. W., RUBIN A. E. & WASSON J. T. (1995): The compositional classification of chondrites: VI. The CR carbonaceous chondrite group. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2873–2888.
- KALLEMEYN G. W. & RUBIN A. E. (1995): Coolidge and Loongana 001: A new carbonaceous chondrite grouplet. – *Meteoritics* **30**, 20–27.
- KALLEMEYN G. W., RUBIN A. E. & WASSON J. T. (1996): The compositional classification of chondrites: VII. The R chondrite group. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2243–2256.
- KELLY W. R. & LARIMER J. W. (1977): Chemical fractionations in meteorites. VIII. Iron meteorites and their cosmochemical history of the metal phase. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 93–111.
- LODDERS K. (1998): A survey of shergottite, nakhlite and chassigny meteorites whole-rock compositions. – *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, A183–A190.
- LODDERS K. (2000): The oxygen isotope mixing (OIM) model. – in W. Benz, R. Kallenbach and G. W. Lugmair (eds.): From dust to terrestrial planets, pp 341–354. Kluwer Academic Publishers, London.
- LUGMAIR G.W. & GALER S. J. G. (1992): Age and isotopic relationships among the angrites Lewis Cliff 86010 and Angra dos Reis. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1673–1694.
- MASON B. (1963): The carbonaceous chondrites. – *Space Sci. Rev.* **1**, 621–646.
- MCCARTHY T. & AHRENS L. (1972): Chemical sub-groups amongst HL chondrites. – *Earth Planet. Sci. Lett.* **14**, 97–102.
- MCCARTHY T. S., AHRENS L. H. & ERLANK A. J. (1972): Further evidence in support of the mixing model for howardite origin. – *Earth Planet. Sci. Lett.* **15**, 86–93.
- MCCARTHY T. S., ERLANK A. J. & WILLIS J. P. (1973): On the origin of eucrites and diogenites. – *Earth Planet. Sci. Lett.* **18**, 433–442.
- MCCARTHY T. S., ERLANK A. J., WILLIS J. P. & AHRENS L. H. (1974): New chemical analyses of six achondrites and one chondrite. – *Meteoritics* **9**, 215–221.
- MCCOY T. J., EHLMANN A. J. & MOORE C. B. (1997): The Leedey, Oklahoma, chondrite: Fall, petrology, chemistry and an unusual Fe, Ni-FeS inclusion. – *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, 19–24.
- MCCOY T. J., TAYLOR G. J. & KEIL K. (1992): ZAGAMI: Product of a two-stage magmatic history. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3571–3582.
- MCSWEEN H. Y. JR. (1977): Carbonaceous chondrites of the Ornans type: a metamorphic sequence. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 477–491.

- MC SWEEN H. Y. JR. (1977b): Chemical and petrographic constraints on the origin of chondrules and inclusions in carbonaceous chondrites. *Meteorit. – Meteorit. Planet. Sci.* **41**, 1843–1860.
- MC SWEEN H. Y. JR. (1979): Are carbonaceous chondrites primitive or processed. – *Rev. Geophys. Space Phys.* **17**, 1059–1078
- MC SWEEN H. Y. JR., TAYLOR L. A., & STOLPER E. M. (1979): Allan Hills 77005: a new meteorite type found in Antarctica. – *Science* **204**, 1201–1203.
- MC SWEEN H. Y. JR. (1987): *Meteorites and their Parent Planets*. – Cambridge University Press. pp 237.
- MENGE M. J. & GRADY M.M. (1999): The fusion crust of stony meteorites: Implications for the atmospheric reprocessing of extraterrestrial materials. – *Meteorit. Planet. Sci.* **34**, 341–356.
- METBASE von Jörn Koblitz (2000): Meteoritical data retrieval software, version 5.
- MICHAELIS H. VON, WILLIS J. P., ERLANK A. J. & AHRENS L. H. (1969a): The composition of stony meteorites. I. Analytical techniques. – *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, 383–386.
- MICHAELIS H. VON, AHRENS L. H. & WILLIS J. P. (1969b): The composition of stony meteorites. II. The analytical data and an assessment of their quality. – *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, 387–393.
- MIKOUCHI T., MCKAY G, LE L. & MITTFEHLDT D. W. (2000): Preliminary examination of Sahara 99555: Mineralogy and experimental studies of a new Angrite (abs.). – *Lunar and Planet. Sci* **XXXI**.
- MITTFEHLDT D. W. & LINDSTROM M. M. (1990): Geochemistry and genesis of the angrites. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 3209–3218.
- MITTFEHLDT D. W. (1994): The genesis of diogenites and HED parent body petrogenesis. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1537–1552.
- MÜLLER O., BAEDECKER P. A. & WASSON J. T. (1971): Relationship between siderophilic-element content and oxidation state of ordinary chondrites. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 1121–1137.
- NAKAMURA N. (1974): Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. – *Geochim. Cosmochim Acta* **38**, 757-775.
- NYQUIST L. E., BANSAL B. M., WIESMANN H. & SHIH C.-H. (1995): „Martians“ young and old: Zagami and ALH 84001 – *Lunar and Planetary Science* **XXVI**, pp. 1065–1066
- PALME H., LARIMER J. W. & LIPSCHUTZ M. E (1988): Moderately volatile elements. – in KERRIDGE J. F. & MATTHEWS M. S. (eds.): *Meteorites and the Early Solar System*, 436-461, Univ. of Arizona Press, Tucson.
- PALME H. (1988): Chemical abundances in Meteorites. – in Klare G.(ed.): *Reviews in Modern Astronomy*, **Vol. 1**, Springer Verlag Berlin.
- PALME H. & BEER H. (1993): Abundances of the elements in the solar system. – in VOIGT H. H. (ed.): *Astronomy and Astrophysics, Landolt Börnstein Group VI*, **Vol. 3**, 196-221, Springer-Verlag, Berlin.
- PALME H., WECKWERTH G. & WOLF D. (1996): The composition of a new R-chondrite and the classification of chondritic meteorites. – *Lunar Planet. Sci.* **XXVII**, 991–992.

- PAPANASTASSIOU D. A. (1970): The determination of small time differences in the formation of planetary objects. – Ph. D. thesis, California Institute of Technology.
- PAPANASTASSIOU D. A. & WASSERBURG G. J. (1969): Initial strontium isotopic abundances and the resolution of small time differences in the formation of planetary objects. – *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, 361–376.
- PODOSEK F. A. & CASSEN P. (1994): Theoretical, observational, and isotopic estimates of the lifetime of the solar nebula. – *Meteoritics* **29**, 6–25.
- POTTS P. J. (1992): *A handbook of silicate rock analysis*. Blackie, Glasgow & London, 622 pp.
- PRINZ M., KEIL K., HLAVA P. F., BERKLEY J. L., GOMEZ C. B. & CURVELLO W. S. (1977): Studies of Brazilian meteorites, III. Origin and history of the Angra dos Reis achondrite. – *Earth Planet. Sci. Lett.* **35**, 317–330.
- RICHARDSON S. M. (1978): Vein Formation in the C I carbonaceous chondrites. – *Meteoritics* **13**, 141–159.
- SEARS D. W. (1978): Condensation and the composition of iron meteorites. – *Earth Planet. Sci. Lett.* **41**, 128–138.
- SHIMA M. (1979): The abundances of titanium, zirconium and hafnium in stony meteorites. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 353–362.
- STOLPER E. & MCSWEEN H. Y. JR. (1979): Petrology and origin of the shergottite meteorites. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1475–1498.
- TAYLOR S. T. (1992): *Solar system evolution: a new perspective*. – Cambridge University Press, pp 304.
- VAN SCHMUS W. R. & WOOD (1967): A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 747–765.
- VAN SCHMUS W. R. (1969): Mineralogy, petrology, and classification of types 3 and 4 carbonaceous chondrites. In *Meteorite Research* (ed. P. M. Millman), Reidel, Dordrecht, 480–491.
- VAN SCHMUS W. R. & HAYES J. M. (1974): Chemical and petrographic correlations among carbonaceous chondrites. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 47–64.
- WAI C. M. & WASSON J. T. (1977): Nebular condensation of moderately volatile elements and their abundances in ordinary chondrites. – *Earth Planet. Sci. Lett.* **36**, 1–13.
- WARREN P. H., JERDE E. A., MIGDISOVA L. F. & YAROSHEVSKY A. A. (1990): Pomozdino: An anomalous, high-MgO/FeO, yet REE-rich eucrite. – *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* **20**, 281–297.
- WARREN P. H. & KALLEMEYN G. W. (1990): Geochemistry of the LEW87051 angrite, and other basaltic achondrites. – *Lunar Planet. Sci. Conf.* **21**, 1295–1296 (abs.).
- WASSERBURG G. J., LEE T. & PAPANASTASSIOU D. A. (1977): Correlated O and Mg isotopic anomalies in Allende inclusions: II. Magnesium. – *Geophys. Res. Lett.* **4**, 299–302.
- WASSON J. T. (1985): Nebular 50-percent condensation temperatures. – in: *Meteorites: Their record of early solar system history*, W. H. Freeman and Company, New York. pp 288.
- WASSON J. T. & KALLEMEYN G. W. (1988): Compositions of chondrites. – *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **325**, 535–544.

- WECKWERTH G. (1983) Anwendung der instrumentellen β -Spektrometrie im Bereich der Kosmochemie, insbesondere zur Messung von Phosphorgehalten, Diploma Thesis, University of Mainz. 99 pp.
- WECKWERTH G., WOLF D. & WEBER D. (1997): Hammadah al Hamra 073, ein dritter C4 Chondrit des Coolidge-Typs mit Ähnlichkeiten im Elementchemismus zum Akkretionsmaterial der Erde (abs.). – *Eur. J. Mineral.* **9**, Beih., 379.
- WETHERILL G. W. (1994): Provenance of the terrestrial planets. – *Geochim. Cosmochim Acta* **58**, 4713–4520.
- WIIK H. B. (1956): The chemical analysis of some stony meteorites. – *Geochim. Cosmochim Acta* **9**, 279–289.
- WIIK H. B. (1969): On the regular discontinuities in the composition of meteorites. – *Commentationes Physico-Mathematicae* **34**, 135–145.
- WILKENIG L. L. (1978): Carbonaceous chondritic material in the solar system. – *Naturwissenschaften* **65**, 73–79
- WOLF D. & PALME H. (1997): A revision of the solar system phosphorus abundance (abs.). – *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, Suppl., A 141.
- WOLF D. & PALME H. (2001): The solar system abundances of phosphorus and titanium and the nebular volatility of phosphorus. – *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, in press.
- WOLF D., SPETTEL B., NAZAROV M., EL GORESY A. & PALME H (1996): Incomplete sampling of metal in the C V chondrite Efremovka (abs.). – *Meteoritics* **6**, Suppl. A153–A154.
- WOLF D., WECKWERTH G., SPETTEL B., PALME H., WEBER D. & BISCHOFF A. (1997): Ein neuer Mondmeteorit aus der Sahara (abs.). – *Eur. J. Mineral.* **9**, Beih., 395.
- WULF A. V., PALME H. & JOCHUM K. P. (1995): Fractionation of volatile elements in the early solar system: Evidence from heating experiments on primitive meteorites. – *Planet. Space Sci.* **43**, 451–486.
- YANAI K., KOJIMA H. & HARAMURA H. (1995): Catalog of the Antarctic Meteorites collected from December 1969 to December 1994, with special reference to those represented in the collections of the National Institute of Polar research, Tokyo, pp 44–76, 212–213.
- YONEDA S. & GROSSMAN L. (1995) Condensation of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquids from cosmic gases. – *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3413–3444.
- ZIPFEL J., PALME H., CLAYTON R. N., MAYEDA T. K., SPETTEL B. & WOLF D. (2000): Dar al Gani 431: Another anomalous CK3 chondrite ? (abs.). – *Lunar Planet. Sci.* **XXXI**, CD ROM, # 1668.
- ZIPFEL J., SPETTEL B., PALME H., WOLF D., FRANCHI I., PILLINGER A. S. & BISCHOFF A. (1998): Dar al Gani 400: Chemistry and petrology of the largest lunar Meteorite (abs.). – *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, A 171.
- ZIPFEL J, SCHERER P, SPETTEL B, DREIBUS G & SCHULTZ L (2000): Petrology and chemistry of the new shergottite Dar al Gani 476. – *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 95–106.

Erklärung

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. H. Palme betreut worden.

Teilpublikationen

- BISCHOFF A., WEBER D., SPETTEL B., CLAYTON R. N., MAYEDA T. K., WOLF D. & PALME H. (1997): Hammadah al Hammadah 180: A unique unequilibrated chondrite with affinity to LL-group ordinary chondrites (abs). – *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, Suppl., A 14.
- BISCHOFF A., WEBER D., CLAYTON R. N., FAESTERMANN T., FRANCHI I. A., HERPERS U., KNIE K., KORTSCHINEK G., KUBIK P. W., MAYEDA T. K., MERCHEL S., NEUMANN S., PALME H., PILLINGER C. T., SCHULTZ L., SEXTON A. S., SPETTEL B., VERCHOVSKY A. B., WEBER H. W., WECKWERTH G. & WOLF D. (1998): Petrology, chemistry, and isotopic compositions of the lunar highland regolith breccia Dar al Gani 262. – *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 1243–1257.
- BISCHOFF A., CLAYTON R. N., MARKL G., MAYEDA T. K., PALME H., SCHULTZ L., SRINIVASAN G., WEBER H. W., WECKWERTH G. & WOLF D. (2000): Mineralogy, chemistry, noble gases, and oxygen- and magnesium-isotopic compositions of the Angrite Sahara 99555 (abs.). – *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, Suppl., A 27.
- DREIBUS G., SPETTEL B., HAUBOLD R., JOCHUM K. P., PALME H., WOLF D. & ZIPFEL J. (2000): Chemistry of a new Shergottite: Sayh al Uhaymir 005 (abs.). – *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, Suppl., A 49.
- JOCHUM K. P., ..., WOLF D., AND ZIMMER M. (2000): The preparation and preliminary characterisation of eight geological MPI-DING reference glasses for in-situ microanalysis. – *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis* **24**, p.87–133.
- PALME H., WECKWERTH G. & WOLF D. (1996): The composition of a new R-chondrite and the classification of chondritic meteorites. – *Lunar Planet. Sci.* **XXVII**, 991–992.
- WECKWERTH G., WOLF D. & WEBER D. (1997): Hammadah al Hamra 073, ein dritter C4 Chondrit des Coolidge-Typs mit Ähnlichkeiten im Elementchemismus zum Akkretionsmaterial der Erde (abs.). – *Eur. J. Mineral.* **9**, Beih., 379.

- WOLF D. & PALME H. (1997): A revision of the solar system phosphorus abundance (abs.). – *Meteorit. Planet. Sci.* **32**, Suppl., A 141.
- WOLF D. & PALME H. (2001): The solar system abundances of phosphorus and titanium and the nebular volatility of phosphorus. – *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, in press.
- WOLF D., SPETTEL B., NAZAROV M., EL GORESY A. & PALME H. (1996): Incomplete sampling of metal in the CV chondrite Efremovka (abs.). – *Meteoritics* **6**, Suppl. A153–A154.
- WOLF D., WECKWERTH G., SPETTEL B., PALME H., WEBER D. & BISCHOFF A. (1997): Ein neuer Mondmeteorit aus der Sahara (abs.). – *Eur. J. Mineral.* **9**, Beih., 395.
- ZIPFEL J., PALME H., CLAYTON R. N., MAYEDA T. K., SPETTEL B. & WOLF D. (2000): Dar al Gani 431: Another anomalous CK3 chondrite ? (abs.). – *Lunar Planet. Sci.* **XXXI**, CD ROM, # 1668.
- ZIPFEL J., SPETTEL B., PALME H., WOLF D., FRANCHI I., PILLINGER A. S. & BISCHOFF A. (1998): Dar al Gani 400: Chemistry and petrology of the largest lunar Meteorite (abs.). – *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, A 171.

Köln, den 24.04.2001

Danksagung

An dieser Stelle sei allen gedankt, die mich während der vergangenen Jahren unterstützt haben, sei es im Umgang mit speziellen Computerprogrammen, labortechnisch, allgemein im Institut aber auch privat, sowohl wissenschaftlich als auch moralisch.

Besonderen Dank jedoch schulde ich meinem Betreuer Prof. Dr. Herbert Palme für das am Fortgang meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und der in jeder Beziehung ständigen Unterstützung. Ebenso möchte ich hier bei Prof. Dr. E. Seidel, der jederzeit in Problemfällen ansprechbereit und unterstützend am Fortschritt dieser Arbeit beteiligt war, meinen Dank aussprechen. Auch möchte ich an dieser Stelle nicht vergessen, mich bei Dr. Gerd Weckwerth für seine Geduld und die konstruktiven Diskussionen zu bedanken. Wichtige Beiträge für das Gelingen dieser Arbeit lieferten nicht zuletzt auch Dr. Markus Klein, Dr. Petra Becker, Dr. Christof Petry und Dr. Kamal Pruseth.

Kurzzusammenfassung

Die chemischen Zusammensetzungen des Meteoriten Orgueil sowie weiterer 25 kohligter Chondrite wurden in dieser Arbeit anhand der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) untersucht. Dabei betrug die benötigte Probenmasse in den meisten Fällen 120 mg. Ziel der Arbeit war es, die Häufigkeiten von Phosphor und Titan in Meteoriten des CI-Typs, wie Orgueil und Ivuna, präzise zu bestimmen. Dazu wurde die Standardadditionsmethode angewendet. Die neue P-CI-Häufigkeit ist 926 ± 65 ppm. Ohne die sehr niedrigen Phosphorkonzentrationswerte für Ivuna und die hohen Konzentrationen für eine Orgueilprobe mit ungewöhnlicher Chemie, erhält man einen CI-P-Gehalt von 930 ± 23 ppm. Die 926 ppm P entsprechen einem P/Si-Gewichtsverhältnis von $8.66 \cdot 10^{-3}$ (Atomverhältnis $7.85 \cdot 10^{-3}$). Für Ti wurde ein CI-Gehalt von 458 ± 18 ppm und ein Ti/Si-Gewichtsverhältnis von $4.28 \cdot 10^{-3}$ (Atomverhältnis $2.51 \cdot 10^{-3}$) ermittelt. Eine Si-Konzentration von 10.69 % wurde als CI-Durchschnittswert erhalten. Die neue P-CI-Häufigkeit liegt 20 bis 30 % unter früheren Bestimmungen, die Ti-CI-Häufigkeit stimmt mehr oder weniger mit früheren Meßwerten überein. Die neuen Konzentrationen von P und Ti verringern die Unterschiede der Elementhäufigkeiten in CI-Meteoriten zu den entsprechenden Häufigkeiten in der solaren Photosphäre auf weniger als 1.2 % für Phosphor und etwa 8 % für Titan.

Außer P und Ti, wurden gleichzeitig die Konzentrationen der meisten Hauptelemente sowie die von Cr, Mn, Ni, and V bestimmt. Aus den Ergebnissen dieser Gesamtchemieanalysen der bestimmten kohligten Chondrite konnten folgende Schlüsse gezogen werden:

(1) Die Verhältnisse von den refraktären Elementen zu Magnesium steigen, ausgehend von CI, über CM, C3O und CK bis C3V an, danach ist ein leichter Abfall dieses Verhältnisses in der C4ungrouped Untergruppe zu beobachten. Die Verhältnisse der refraktären Elemente Al, Ca und Ti untereinander sind konstant, mit der Ausnahme für niedrigere Ca/Al-Verhältnisse in der reduzierten Untergruppe von C3V. Der Mittelwert von den Ca/Al-Verhältnissen innerhalb jeder kohligten Chondritgruppe ist mit einem Wert sehr nahe an 1.10 bestimmt worden.

(2). Die Verhältnisse von Mg/Si sind ebenfalls in allen kohligten Chondritgruppen, mit einem Mittelwert von 0.90 ± 0.03 sehr konstant. Diese Konstanz ermöglicht eine Berechnung der Si-Konzentration bei bekannter Mg-Konzentration. Der Fehler der aus einer solchen Si-Bestimmung erfolgt ist sehr klein. Bedeutung hat dies vor allem, wenn man mit der Instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) arbeitet. Si kann mit INAA nicht gemessen werden.

(3) Es gibt eine flüchtigkeitsbezogene Verarmung von Cr und Fe, die Fe/Cr-Verhältnisse sind jedoch konstant. Ein möglicher Grund, warum Fe in kohligten Chondriten eine höhere Flüchtigkeit als Si zeigt, ist, daß es einen Gesamtdruck des solaren Nebels von $< 10^{-4}$ bar in dem Bildungsbereich dieser Meteorite gab. Bei niedrigen Drucken kondensiert Fe bei niedrigeren Temperaturen als Si. Dies kann man als einen Hinweis auf den Gesamtdruck und die Entfernung von der Sonne sehen, wo diese Meteorite gebildet wurden.

(4) Die flüchtigkeitsbezogene Sequenz der Verarmungen mäßig flüchtiger Elemente wie P, Au, As, Mn und Zn folgt den Kondensationstemperaturen (ausgenommen As), wenn in Kondensationsberechnungen die Mischbarkeit der Komponenten mit der Gastphase als nicht ideal angenommen wird. Diese Verarmungssequenz, besonders die höheren Kondensationstemperaturen von Au und As verglichen mit Mn, weist eher auf eine unvollständige Kondensation als auf Sublimationsprozesse hin.

Durch Verwendung des oben genannten Analyseprogramms für XRF-Bestimmungen, wurden auch die Elementkonzentrationen von anderen Mitgliedern der the Steinmeteoritengruppe bestimmt, unter anderem die von Mond- und Marsmeteoriten.

Abstract

The chemical compositions of the Orgueil meteorite and of 25 other carbonaceous chondrites were determined by X-ray fluorescence analysis (XRF). The sample size of the analyzed meteorites was in most cases 120 mg. The abundances of P and Ti in Orgueil and Ivuna were precisely determined by the standard addition method. The new P CI abundance is 926 ± 65 ppm. Excluding the low P of Ivuna and one Orgueil sample with unusual chemistry gives a CI P content of 930 ± 23 ppm. A CI abundance of 926 ppm corresponds to a P/Si wt ratio of $8.66 \cdot 10^{-3}$ (atomic ratio $7.85 \cdot 10^{-3}$). For Ti a CI content of 458 ± 18 ppm and a Ti/Si wt ratio of $4.28 \cdot 10^{-3}$ (atomic ratio $2.51 \cdot 10^{-3}$) were found. A Si content of 10.69 % was obtained for average CI. The new P CI abundance is 20 to 30 % below earlier estimates, while the Ti CI abundance is more or less in agreement with earlier determinations. Moreover, the new data reduce the differences of the meteorite abundances of P and Ti in CI with the corresponding abundances in the solar photosphere to less than 1.2 % for P and to 8 % for Ti, respectively.

In addition to P and Ti, the concentrations of most of the major elements and that of Cr, Mn, Ni, and V were determined. From the results of the analyses of bulk carbonaceous chondrites the following conclusions were drawn:

(1) Refractory element/Mg ratios increase from CI through CM, C3O and CK to C3V, but there is a small decrease observed in a subgroup of carbonaceous chondrites, the so called C4ungrouped. However, ratios among Al, Ca and Ti are constant, except for lower Ca/Al ratios in the reduced subgroup of C3V. The mean of the Ca/Al ratios within each group of the carbonaceous chondrites was determined to be a value very close to 1.10.

(2). The Mg/Si ratios are constant in all groups of carbonaceous chondrites, with a mean value of 0.90 ± 0.03 . This constant value allows to calculate the Si concentration from a known Mg concentration within a small error. This is especially important for data determined with instrumental neutron activation analysis (INAA) because Si cannot be measured with this method.

(3) There is a volatility related depletion of Cr and Fe, but Fe/Cr ratios are constant. One possible reason why Fe shows a higher volatility in carbonaceous chondrites than Si is that the total pressure of the solar nebula where these meteorites formed was below 10^{-4} bar. At these low pressures Fe condenses at lower temperatures than Si. This may be taken as an indicator for the total pressure and also for the distance from the Sun where these meteorites formed.

(4) The sequence of volatility related depletions of the moderately volatile elements P, Au, As, Mn and Zn follows condensation temperatures (except for As), if in condensation calculations non-ideal solid solution in the host phase is considered. This depletion sequence, especially the higher condensation temperatures of Au and As compared to Mn, indicates incomplete condensation rather than evaporation of CI carbonaceous chondrite material.

Using the aforementioned program for XRF analyses, element concentrations of other members of the stony meteorite groups were determined, including lunar and martian meteorites.