

ZEITSCHRIFT
FÜR
G E O P H Y S I K

Herausgegeben im Auftrage der

Deutschen Geophysikalischen Gesellschaft

von

W. Dieminger, Lindau über Northeim

unter Mitwirkung von *B. Brockamp*, Münster i. W. — *A. Defant*, Innsbruck — *W. Hiller*, Stuttgart
K. Jung, Kiel — *O. Meyer*, Hamburg — *F. Möller*, München — *H. Reich*, Göttingen

Jahrgang 29

1963

Heft 4



P H Y S I C A - V E R L A G · W Ü R Z B U R G

Postverlagsort Würzburg

INHALTSVERZEICHNIS

SEITZ, K.: Altersbestimmung nach der RaD-Methode mit gasförmigen Bleiverbindungen	149
GROTEN, E.: Untersuchung der zeitlichen Variation des Gravimeterfaktors	169
FRIEDEMANN, H.: Von neuen Erfindungen. Ring für seismische Seemessungen	173
SCHUCH, M.: Beobachtungen von Eigenpotentialen an Torflagerstätten mit verschiedenartigen Elektroden	175
Mitteilung	196

DIE ZEITSCHRIFT FÜR GEOPHYSIK

erscheint in Jahrgängen zu je 6 Hefen. Der Bezugspreis beträgt je Jahrgang 48,— DM, Einzelhefte je nach Umfang. Abonnements verlängern sich jeweils um einen Jahrgang, falls keine ausdrückliche Abbestellung zum Ende eines Jahrgangs vorliegt.

In der Zeitschrift werden Originalarbeiten, die weder im In- noch im Ausland veröffentlicht wurden und die der Autor auch anderweitig nicht zu veröffentlichen sich verpflichtet, aus dem Gebiet der reinen und angewandten Geophysik sowie aus den Grenzgebieten aufgenommen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht an den Verlag über.

Die Autoren werden gebeten, die Manuskripte in Maschinenschrift mit handschriftlich eingetragenen Formeln druckfertig einzureichen und gesondert eine „Anweisung für den Setzer“ beizufügen, aus der zu ersehen ist, wie kursiver, gesperrter oder fetter Satz und griechische, gotische oder einander ähnliche Typen und Zeichen kenntlich gemacht sind (z. B. durch farbige Unterstreichung). Die Vorlagen für die Abbildungen sollen reproduktionsfertig (Tuschzeichnung) möglichst im Maßstab 2:1 eingesandt werden. Die Beschriftung der Abbildungen soll auf einem lose vorgeklebten, durchsichtigen Papier erfolgen. Fußnoten sind fortlaufend zu nummerieren und am Ende des Manuskriptes zusammenzustellen; bei Zitaten sind neben Autornamen, Titel und Zeitschriftentitel auch Bandnummer, Erscheinungsjahr und Seitenzahl anzugeben.

Jeder Arbeit ist eine „Zusammenfassung“ in deutscher und englischer oder französischer Sprache beizufügen.

Der Verfasser liest von der Arbeit in der Regel nur eine Korrektur; etwaige Autorenkorrekturen können nur als Fußnoten bzw. am Schluß des Artikels gebracht werden. Umfangreiche Änderungen bedürfen der Zustimmung des Herausgebers und können nur gebracht werden, wenn sich der Autor bereit erklärt, die Korrekturkosten zumindest teilweise zu tragen.

Von seiner Arbeit erhält der Verfasser 50 Sonderdrucke ohne Umschlag kostenlos. Weitere Sonderdrucke liefert der Verlag gegen Erstattung der Selbstkosten. Eine Honorierung der Beiträge erfolgt nicht.

Für die *Zeitschrift für Geophysik* bestimmte Manuskripte und redaktionelle Anfragen bitten wir an den Herausgeber zu richten:

Prof. Dr. WALTER DIEMINGER, Max-Planck-Institut für Aeronomie, 3411 Lindau über Northeim (Hann.)

Anschrift der *Deutschen Geophysikalischen Gesellschaft*:

2 Hamburg 13, Von-Melle-Park 6, 14. Stockwerk, Postscheck: Hamburg Nr. 55983

Es ist ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, fotografische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrofotos u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Bekanntmachung lt. Bayer. Pressegesetz: Verlag: PHYSICA-VERLAG Rudolf Liebing K.-G., Würzburg, Münzstr. 12. Pers. haft. Ges. Rudolf Liebing, Arnulf Liebing und Hildegund Holler, sämtlich Buchhändler in Würzburg. Kommanditisten: Friedr. Göbler, Buchhändler, und Gertrud Liebing, beide Würzburg.

Druckerei: R. Oldenbourg, Graph. Betriebe GmbH, München

Printed in Germany



PHYSICA-VERLAG, Würzburg 1963

Altersbestimmung nach der RaD-Methode mit gasförmigen Bleiverbindungen

Von K. SEITZ, Vaterstetten¹⁾

Eingegangen am 22. April 1963

Zusammenfassung: Zur radioaktiven Altersbestimmung nach der RaD-Methode muß das Verhältnis der RaD-Aktivität zur vorhandenen Menge an Zerfallsblei ²⁰⁶Pb bestimmt werden. Die β -Aktivität des RaD ist wegen der geringen Zerfallsenergie schwer zu messen. Man bestimmte deshalb bisher die RaD-Aktivität durch Messung der β -Emission des Folgeprodukts RaE oder der α -Emission des RaF. Dabei mußte die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen RaD und RaE bzw. RaF abgewartet oder auf dieses extrapoliert werden.

Es wurde untersucht, ob die direkte Messung des RaD ohne den Umweg über RaE oder RaF mit Hilfe der gasförmigen Bleiverbindungen, die zur massenspektrometrischen Blei-Isotopenanalyse verwendet werden, in Gasproportionalzählrohren möglich ist. Mittels der eingefüllten Bleimenge (aus Druck, Volumen, Temperatur bekannt) und der gemessenen RaD-Zählrate könnte dann sofort das Alter bestimmt werden.

Es konnte gezeigt werden, daß ein Zählgasgemisch mit einer Bleitetraalkylverbindung gute Zähleigenschaften aufweist. Zersetzungen des Bleitetraalkylkomplexes durch den Zerfallsakt oder durch die Ionisationsvorgänge im Zählrohr treten nicht in nachweisbarem Maße auf. Wegen starker Adsorption der Bleiverbindungen an den Zählrohrwänden war es jedoch nicht möglich, die Aktivität genauer als $\pm 25\%$ zu messen. Eine Verhinderung oder Herabsetzung der Adsorption durch Absättigung der Zählrohroberfläche war wegen des Austauschens zwischen adsorbierten und freien Molekülen ohne Erfolg. Desgleichen konnte die Verwendung verschiedener Kathodenmaterialien die Adsorption nicht wesentlich beeinflussen. Parallelmessungen von zeitlicher Veränderung der Zählrate und des Drucks zeigten, daß nur bei Anwesenheit eines radioaktiven Strahlers die Zählratenabnahme proportional zur Druckabnahme erfolgt. Da aus dem RaD das RaE mit einer Halbwertszeit von fünf Tagen nachwächst, das Verhalten des RaE aber bei der Druckmessung nicht erfaßt werden kann, war eine rechnerische Korrektur der Adsorption nicht mit genügender Genauigkeit durchführbar.

Summary: For the radioactive age determination according to the RaD-method it is essential to determine the relation of the RaD-activity to the quantity of the decay lead ²⁰⁶Pb. Owing to the minor decay energy it is rather difficult to measure the β -activity of the RaD. Therefore, the determination of the RaD-activity so far consisted of measuring the β -emission of the metabolon RaE or the α -emission of the RaF. Thereby the adjustment of the radioactive equilibrium between RaD and RaE or RaF, respectively, had to be awaited or else had to be extrapolated to it.

It was tried to find out whether a direct measuring of the RaD without the detour via RaE or RaF would be possible in gas proportional counters by means of gaseous lead compounds as they are used for the mass spectrometric leadisotope analysis. From the filled-in lead quantity (known from pressure, volume, temperature) and the measured RaD counting rate, the age could directly be determined.

It could be shown that good counting properties are evident in a counter gas mixture with a lead-tetraalkyl compound. Decompositions of the lead-tetraalkyl complex by the decay

¹⁾ Dr. KONRAD SEITZ, Dipl.-Physiker, 8011 Vaterstetten, Heinrich Marschner Straße 85 I.

or ionisation processes in the counter do not occur in a traceable measure. Owing to strong adsorption of lead compounds at the counter walls it was, however, not possible to measure the activity with an accuracy better than $\pm 25\%$. A prevention or a reduction of the adsorption by saturating the counter surface was without success because of the exchange of adsorbed and free molecules. Also the application of various cathode materials had no essential effect on the adsorption. Parallel measurements of variation per unit time of the counting rate and the pressure showed that only in the presence of one radioactive isotope the counting rate decreases proportionally to the pressure decrease. Since the RaE grows out of the RaD with a half-life of five days, the RaE, however, cannot be controlled in the measurement of the pressure, a mathematical correction of the adsorption was not feasible with sufficient accuracy.

1. Einleitung und Problemstellung

Die absolute Zeitskala der geologischen Geschichte fußt zu einem Großteil auf den Bleimethoden der Altersbestimmung. Diese beruhen auf dem Zerfall der beiden Uranisotope ^{238}U und ^{235}U zu ^{206}Pb und ^{207}Pb und dem Zerfall des Thorium ^{232}Th zu ^{208}Pb [1].

Aus den radioaktiven Zerfallsgleichungen kann das Alter eines Uran bzw. Thorium enthaltenden Minerals bestimmt werden, wenn man das Verhältnis von Endprodukt Blei zu Ausgangselement Uran kennt.

Die Gleichung für das ^{238}U -Alter lautet [1], wenn N_{206} die Zahl der Blei-206-Atome und N_{238} die Zahl der Uran-238-Atome ist:

$$N_{206}(t)/N_{238}(t) = \exp(\lambda_{238} t) - 1 \quad (1)$$

Auf die Bestimmung des Ausgangselementes Uran (N_{238} in Gleichung 1) kann, falls radioaktives Gleichgewicht herrscht, bei der RaD-Methode verzichtet werden [2]. Diese RaD-Methode, die von G. HOUTERMANS 1951 vorgeschlagen wurde, beruht darauf, daß die Uranzerfallsreihe kurzlebige Zwischenprodukte enthält, die gleichfalls zu $Z = 82$ gehören, also Bleiisotope sind, nämlich ^{214}Pb (RaB) und ^{210}Pb (RaD) (Tabelle I), und mit dem Uran 238 im radioaktiven Gleichgewicht stehen.

Mißt man die Zahl der Zerfälle des ^{210}Pb (RaD) $N_{210} \lambda_{210}$, so kann man mit Hilfe der Gleichgewichtsbezeichnung

$$N_{238} \lambda_{238} = N_{210} \lambda_{210} \quad (2)$$

den äquivalenten Urangehalt N_{238} errechnen.

Die Altersgleichung für die RaD-Methode liefern Gleichung 1 und 2:

$$\frac{N_{206}(t) \lambda_{238}}{N_{210} \lambda_{210}} = \exp(\lambda_{238} t) - 1 \quad (3)$$

Bezeichnet man die gemessene Aktivität $N_{210} \lambda_{210}$ mit \dot{N}_{210} , so erhält man:

$$\frac{\dot{N}_{210}}{N_{206}} = \frac{\lambda_{238}}{\exp(\lambda_{238} t) - 1} \approx \frac{1}{t} \quad (4)$$

d. h. die spezifische Aktivität ist angenähert umgekehrt proportional zum Alter.

Die Altersbestimmung nach der RaD-Methode erfordert nur die Messung der spezifischen Aktivität des abgetrennten Bleis. Auf eine Urananalyse kann überhaupt verzichtet werden. Außerdem ist es nicht nötig, alles Blei der Probe quantitativ zu erfassen, da sich ein Verlust an Blei gleichermaßen auf das radioaktive Blei wie auch auf das inaktive auswirkt.

Die Gesamtmenge des vorhandenen Bleis läßt sich durch massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse, gravimetrisch, polarographisch oder durch anodische Abscheidung bestimmen.

Nicht immer ist das vorgefundene Blei radiogenen Ursprungs, d. h. durch Zerfall von Uran oder Thorium entstanden [3]. Aus der Menge des vorhandenen ^{204}Pb läßt sich durch massenspektrometrische Isotopenanalyse der Anteil an nichtradiogenem Blei errechnen, womit dann der gesuchte radiogene Gehalt Blei-206 erhalten werden kann [1].

Die Messung der von ^{210}Pb (RaD) emittierten primären β -Teilchen ist wegen deren geringer Maximalenergie (0,017 MeV; 0,063 MeV) [4] außerordentlich schwierig. Man bestimmte bisher deshalb den RaD-Gehalt einer Pb-Lösung durch Messung der β -Teilchen des unmittelbaren Folgeproduktes ^{210}Bi (RaE) [2] ($E_{\text{max}} = 1,16$ MeV) [4] oder der α -Teilchen des nächsten Folgeproduktes ^{210}Po (RaF) ($E = 5,30$ MeV) [4]. Dabei mußte die Einstellung des Gleichgewichts an RaE bzw. RaF abgewartet oder auf dieses extrapoliert werden.

In dieser Arbeit wurde untersucht, ob die direkte Messung des RaD, also ohne den Umweg über Tochter- oder Enkelelement, mit Hilfe einer gasförmigen Bleiverbindung im Gaszählrohr möglich ist. Von der massenspektrometrischen Bestimmung der Bleiisotopenverteilung sind die organischen Bleiverbindungen Bleitetramethyl und -äthyl bekannt. Da eine massenspektrometrische Bestimmung der Isotopenverteilung des aus dem Mineral extrahierten Bleis zur Korrektur auf gewöhnliches Blei in jedem Fall notwendig ist, lag es nahe, auch diese Bleitetraalkylverbindungen für die Aktivitätsmessungen heranzuziehen. Dieses Verfahren, im folgenden als RaD-Tetraalkylmethode bezeichnet, hätte gegenüber den anderen, oben beschriebenen RaD-Methoden folgende Vorteile:

Die Ansprechwahrscheinlichkeit für die Aktivitätsmessung würde, da sich die Probe mit im Zählgas befindet, annähernd 100% gegenüber 2,5% im Flüssigkeitszählrohr betragen. Das bedeutet gleiche Genauigkeit mit weniger Probensubstanz (1/40). Fernerhin erübrigt sich eine quantitative Bleianalyse, die ebenfalls in aufwendiger Weise z. B. durch Isotopenverdünnungsanalyse durchgeführt werden müßte, da die Zähleinrichtung direkt in spezifischer Aktivität geeicht werden kann. Es ist lediglich darauf zu achten, daß das Einfüllen der Probe unter gleichen Versuchsbedingungen erfolgt, so daß für die Messung immer eine bekannte Bleimenge in das Zählrohr gelangt, was durch Messung des Drucks bei vorgegebener Fülltemperatur kontrolliert werden kann.

KULP, BROECKER und ECKELMANN haben die Möglichkeit, nach diesem Verfahren Altersbestimmungen durchzuführen, in ihrer Arbeit über das ^{210}Po -(RaF)-Verfahren

der RaD-Methode angedeutet [5]. Es wurde aber von ihnen nicht praktisch erprobt [6].

Es wurde geprüft, ob sich durch Mischung von Bleitetraalkyl mit anderen Gasen ein geeignetes Zählgas finden läßt, ob eine RaD-Tetraalkylverbindung stabil bleibt, sich also nicht unter den Bedingungen im Zählrohr oder durch den Zerfallsakt zersetzt. Fernerhin war zu untersuchen, ob die Bleitetraalkyl-Zählgas Mischung zeitlich konstant bleibt, d.h. ob das Alkyl nicht durch Adsorption an den Zählrohrwänden niedergeschlagen wird. Ziel dieser Untersuchungen war zu entscheiden, ob die RaD-Tetraalkylmethode eine Erhöhung der Meßgenauigkeit gegenüber den anderen Methoden ermöglicht bzw. ob bei gleicher Meßgenauigkeit eine Verringerung des Aufwandes für die Messung einer Einzelprobe erzielt werden kann, womit dieses Verfahren im Vergleich zu den anderen wirtschaftlicher würde.

2. Apparatives

2.1 Konstruktion der Zählrohre

Für die Messung von gasförmigen Verbindungen können sowohl Geiger-Müller-Zählrohre als auch Proportionalzählrohre verwendet werden [7, 8, 9]. Wegen der unter Umständen zu erwartenden hohen Aktivitäten stört bei Geiger-Müller-Zählrohren die verhältnismäßig lange Totzeit von etwa 10^{-4} sec, so daß eventuell Korrekturen der Zählverluste erforderlich wären. Ferner macht sich bei längeren Meßreihen eine langsame Veränderung der Zähleigenschaften des Zählrohres bemerkbar, bis nach 10^8 bis 10^9 Impulsen die Grenze ihrer Brauchbarkeit erreicht ist.

Proportionalzählrohre sind in bezug auf Langzeitkonstanz den Geiger-Müller-Zählrohren weit überlegen; denn die je Zählimpuls fließende Ladung ist um einen Faktor der Größenordnung 100 kleiner als bei Geiger-Müller-Zählrohren, da sich im Proportionalbereich die Entladung nicht über die gesamte Zählrohrlänge erstreckt [10].

Auch ist die Totzeit der Proportionalzählrohre wesentlich kürzer. Zwei Impulse können unterschieden werden, wenn sie um die Dauer des steilsten Stromstoßes (10^{-6} — 10^{-7} sec) auseinanderliegen.

Da im Proportionalzählrohr die Amplituden der Zählimpulse proportional den erzeugten Primärionen sind, kann man hier die α -Impulse des RaF von den β -Impulsen des RaD und RaE unterscheiden [11].

Aus diesen Gründen wurden für die Untersuchungen Proportionalzählrohre verwendet; das Volumen betrug etwa 70 cm^3 (Abb. 1). Die Zählrohre wurden aus Kupfer, Messing, vergoldetem Kupfer und aus säurefestem Edelstahl gefertigt.

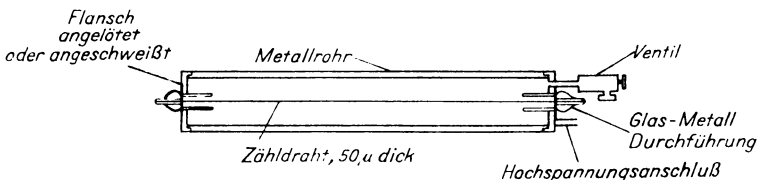


Abb. 1: Metallzählrohr

Zur Untersuchung der Adsorption von Bleitetramethyl an Glasoberflächen wurde ein sog. Screen-Wall-Zählrohr gebaut [12]. Die zylindrische Kathode bestand dabei aus einer Reihe von parallellaufenden Drähten, die um den in der Achse des Zylinders gespannten Anodendraht angeordnet waren (Abb. 2). Dieses Drahtsystem war an

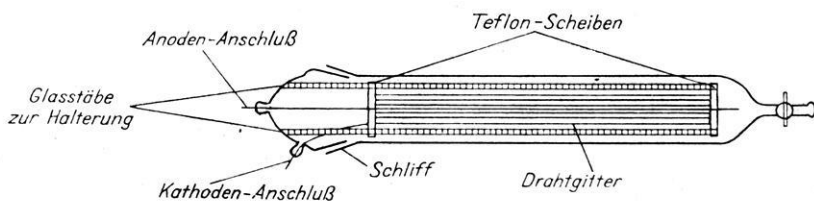


Abb 2: Screen-Wall Zählrohr

drei Glasstäben in einem Glaszylinder befestigt. Der Glaszylinder konnte ausgewechselt werden. Dadurch war es möglich, die an der Glaswandung haftende Bleitetramethylmenge abzuschätzen. Die Metalloberfläche betrug 2 cm^2 , während die Glasoberfläche etwa 200 cm^2 groß war.

Es war wegen der gelöteten Glas-Metalldurchführungen nicht möglich, die normalerweise verwendeten Metallzählrohre stärker als bis auf 150°C zu heizen. Es wurden daher für Desorptionsversuche Glaszählrohre gebaut, die bis auf etwa 400°C aufgeheizt werden konnten. Besonders geeignet waren dafür Zählrohre mit äußerer Kathode [10, 13, 14]. Der Glaszylinder hatte eine Stärke von $0,8 \text{ mm}$ und einen Durchmesser von 25 mm (Abb. 3). Der Glaszylinder wurde außen mit einem kolloidalen Graphitbelag bestrichen, der die Kathode des Zählrohres bildete.

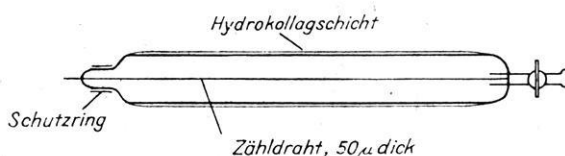


Abb. 3: Maze Zählrohr

2.2 Zählapparatur und Zählrohrfüllanlage

Die Zählspannung von etwa 4 kV wurde einem stabilisierten Hochspannungsgerät entnommen. Zur Herabsetzung des Nulleffektes lag das Zählrohr in einer 5 cm starken Bleiabschirmung (Abb. 4).

Die Zählimpulse wurden am Zählendraht abgenommen und über einen übersteuerungs-festen Vor- und Hauptverstärker einem Impulshöhendiskriminator zugeleitet. Der Verstärker war eine Version des Higinbotham-Chase non-overload-Verstärkers. Hundertfache Übersteuerungen erzeugten keine Nachimpulse. Die Linearität war besser als $0,2\%$. Der Differentialdiskriminator war vom Typ Fairstein und Porter.

Am Ausgang des Diskriminators lag ein Zählwerk mit 6 Dekaden. Mit einem Zeitdrucker konnte die für eine vorgewählte Impulszahl nötige Zeit registriert werden.

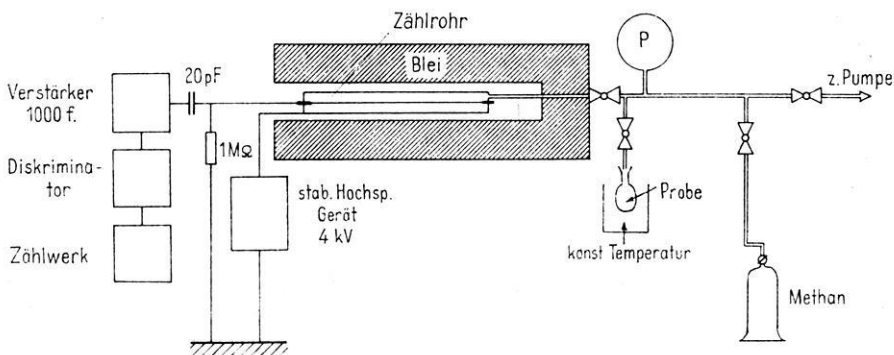


Abb. 4: Schema der experimentellen Anordnung

Die Füllung der Zählrohre mit Bleitetraalkyl und Methan wurde an einer Vakuumanlage vorgenommen. Drücke von 10^{-6} bis 760 Torr konnten durch verschiedene Druckmeßgeräte gemessen werden. Für die Messung des Totaldruckes von Bleitetraalkyldämpfen wurden von der Gasart unabhängige Membrankapazitätstorrmeter verwendet.

Die Fülltemperatur der Bleitetraalkylproben konnte durch einen Thermostaten auf $\pm 0,01^\circ\text{C}$ zwischen -60°C und $+10^\circ\text{C}$ eingestellt werden.

2.3 Darstellung von RaD-Tetraalkyl und RaE-Trialkyl

Für die Eichung der Zählrohre wurden Bleichloridpräparate mit verschiedenen ^{210}Pb (RaD)-Anteilen hergestellt. Zu einer Lösung von normalem Bleichlorid wurden verschiedene Mengen einer RaD-Standard-Lösung gegeben. Den spezifischen Aktivitäten der Eichpräparate entsprachen Alter von etwa 180 Millionen Jahren bis 3,4 Milliarden Jahren.

Die absolute Genauigkeit der RaD-Standardlösung betrug $\pm 5\%$.

Das PbCl_2 wurde auskristallisiert und daraus mit Alkylmagnesiumhalogenid in Ätherlösung Bleitetraalkyl dargestellt [15]. Meist enthält dieses Produkt noch instabiles Bleitri- und Bleidialkyl, das sich unter Abscheidung von Blei zersetzen kann. Zu ganz reinem Bleitetraalkyl gelangte man, wenn man dieses Mischprodukt zu Trialkylbleimonobromid bromierte und dieses erneut mit Alkylmagnesiumhalogenid umsetzte. Das so erhaltene Erzeugnis war völlig frei von ungesättigten Verbindungen und zersetzte sich beim Destillieren nicht.

Das Abdestillieren des Äthers vom Bleitetraalkyl wurde fraktioniert unter Vakuum vorgenommen. Hat man nur sehr geringe Mengen von Blei zur Verfügung, so kann man das PbR_4 nicht völlig rein gewinnen, da bei der Destillation zu viel PbR_4 verlorengeht.

Man kann aber die Schwierigkeit der Reindarstellung des PbR_4 dadurch umgehen, daß man ein Dampfgemisch aus Äther und PbR_4 in das Zählrohr füllt und den Partial-

druck des PbR_4 aus Totaldruck- und Dampfdruckkurve des Gemisches ermittelt [16]. Auf diese Weise ist es möglich, bei sehr niedrigen Fülltemperaturen Mengen von nur $10 \mu\text{g Pb}$ einzufüllen.

Der Siedepunkt von reinem Bleitetramethyl, das in den meisten Fällen verwendet wurde, liegt unter Normaldruck bei 110°C . Für den Dampfdruck gilt

$$\log p = 7,751 - 1865/T \quad [17]$$

Die Dampfdruckkurve von reinem Bleitetramethyl wurde mit dem Membrankapazitätstorrmeter zwischen -40°C und 0°C aufgenommen. Die errechneten Werte stimmten mit den gemessenen gut überein.

Das RaD(^{210}Pb)-Atom im RaD-Tetraalkyl zerfällt zu RaE(^{210}Bi), das eine Halbwertszeit von 5 Tagen hat. Dabei wandelt sich das Pb-Tetraalkyl in ein Bi-Trialkyl um [18]. Darum wurde zur Untersuchung des Verhaltens des RaD-Tetraalkyl-Folgeprodukts RaE-Trialkyl auch Wismuttrimethyl dargestellt.

Zu einer Wismutlösung wurde eine RaD-Lösung, die mit Wismut im radioaktiven Gleichgewicht stand, gegeben und daraus das Wismut als Metall abgeschieden. Über das getrocknete Wismutmetall wurde sodann unter gelindem Erhitzen Bromdampf geleitet, der Wismutbromid bildete [19]. (Eine Darstellung des Wismutbromids in wäßriger Lösung wäre wegen der leichten Hydrolyisierbarkeit nicht möglich gewesen.)

Aus Wismutbromid kann Wismuttrialkyl auf ähnliche Weise wie das Bleitetraalkyl dargestellt werden [15]. Eine Bromierung des Reaktionsproduktes ist nicht nötig, da keine instabilen Wismutdialkyle entstehen.

Wismuttrimethyl siedet, wie Bleitetramethyl, bei 110°C (760 Torr) [15]. Die Dampfdruckkurve des Wismuttrimethyls wurde mit dem Membrankapazitätstorrmeter aufgenommen. Die Dampfdrücke unterscheiden sich nur wenig von denen des Bleitetramethyls.

3. Experimentelle Ergebnisse

3.1 Prüfung der Zähleigenschaften von PbR_4

Die Zähleigenschaften der Zählrohre wurden mit inaktiven Gasen mit Hilfe eines von außen strahlenden ^{60}Co -Präparates getestet.

Wie aus Tabelle 2 zu ersehen, ergab die Beimischung von Bleitetramethyl zu Methan oder Äthylen keine Beeinträchtigung der Zähleigenschaften. Die erzielten Plateausteigungen waren vorzüglich und lagen unter $1\%/100 \text{ V}$.

Diese ausgezeichneten Zählcharakteristiken ergaben sich allerdings nur, wenn das PbR_4 nicht in der meist üblichen Weise mit Methylmagnesiumjodid, sondern mit Methylmagnesiumbromid dargestellt worden war. Denn Spuren von Methylmagnesiumjodid verschlechtern die Zähleigenschaften in beträchtlichem Maße. Wegen des niedrigen Dampfdruckes läßt sich das Methylmagnesiumjodid nur unvollständig abdestillieren.

3.2 Untersuchung der Stabilität von PbR_4

Um zu prüfen, ob eine Zersetzung des PbR_4 stattfindet, wurde ein Gaszählrohr mit $^{210}PbR_4$ gefüllt und die Veränderung der Zählrate mit der Zeit beobachtet. Die gemessene Aktivität setzte sich zusammen aus der Anfangsaktivität des $^{210}PbR_4$, einem unbekanntem Anteil an $^{210}BiR_3$, der während der Synthese nachgewachsen ist, und einem im Lauf der Messungen wieder nachwachsenden Anteil $^{210}BiR_3$.

Da die Aktivität jedoch nicht in dem Maße anstieg, wie aus der Theorie zu erwarten war, mußte angenommen werden, daß eine Ablagerung des Zählgas an der Zählrohrwandung stattfindet. Dadurch, daß die β -Teilchen des an der Kathode befindlichen Bleis nur noch in den Halbraum strahlen können, erniedrigt sich die Zählrate; denn in die Zählrohrwandung gerichtete β -Teilchen werden zum größten Teil absorbiert, ohne einen Beitrag zur Zählrate zu liefern.

Ein weiteres Anzeichen einer Ablagerung war das Memory der Zählrohre. Wurde nach den Aktivitätsmessungen das Zählrohr wieder evakuiert, so blieben oft bis zu 25 % der eingefüllten Aktivität im Zählrohr als sogenannte Memory-Effekte zurück.

Eine Ablagerung durch Zersetzung des PbR_4 kann nur durch Ionisation beim Zählmechanismus im Zählrohr oder durch Sprengung der Molekülbindungen des PbR_4 beim radioaktiven Zerfall des $^{210}PbR_4$ erfolgen, da die chemische Verbindung PbR_4 bei Zimmertemperatur völlig stabil ist und jahrelang aufbewahrt werden kann [15].

Bei der Zählrohrentladung werden von einem β -Teilchen des RaD mit einer mittleren Energie von 6 keV in Methan etwa 200 Primärionen gebildet [20, 10], von denen jedes durch das angelegte elektrische Feld wieder etwa 10^5 Moleküle ionisiert, d. h., pro Zählimpuls werden 2×10^7 Moleküle betroffen. Wenn man annimmt, daß sämtliche ionisierten Moleküle sich an der Zählerkathode ablagern, so haften nach 10^9 Impulsen 2×10^{16} Moleküle an der Kathode, das sind etwa 0,04 ‰ der vorhandenen Moleküle. Der Einfluß der Hochspannung auf die Zersetzung kann somit außer acht gelassen werden.

Dies bestätigte auch ein Versuch, bei dem in der üblichen Weise PbR_4 in ein Zählrohr gefüllt und längere Zeit ohne Anlegen einer Hochspannung stehen gelassen wurde. Nach anschließendem mehrstündigem Evakuieren ergab die Messung eine etwa gleich hohe Restaktivität wie bei einem Parallelversuch, bei dem die Zählung nicht unterbrochen worden war.

Es gibt zwei Prozesse beim radioaktiven Zerfall, die eine Zersetzung hervorrufen können: Rückstoß und Ionisation. Für ^{210}Pb ist die Rückstoßenergie 0,04 eV, was etwa thermischen Energien entspricht [21, 22, 23]. Der Einfluß des Rückstoßes auf die Zersetzung kann deshalb vernachlässigt werden.

Wie DE VAULT und LIBBY [24] gezeigt haben, resultiert ein hoher Grad der Ionisation beim radioaktiven Zerfall aus der Konversion der γ -Strahlen und dem begleitenden Auger-Prozeß. Durch die Ionisation entstehen für die Molekülsplaltung genügend starke elektrostatische Kräfte. Obwohl in vielen Fällen die für die Molekülsprengung

nötige Energie vorhanden ist, kann der Prozeß verdeckt sein durch die Neigung der Bruchstücke, sich zu einem gleichen oder ähnlichen Molekül zusammenzufinden.

EDWARDS, DAY und OVERMANN [18] konnten zeigen, daß in der Gasphase des $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ praktisch keine Molekülsplaltung auftritt, sondern bei dem Zerfall von ^{210}Pb zu ^{210}Bi gleichzeitig eine Umwandlung des PbR_4 -Moleküls in ein BiR_3 -Molekül stattfindet.

Daß die Ablagerung des eingefüllten PbR_4 nicht durch die Molekülsplaltung des Bleitetramethyls verursacht ist, zeigte hier der Aktivitätsverlauf der Zählrohrrestaktivitäten. Würde es sich bei diesen um ^{210}Bi , das Zerfallsprodukt des ^{210}Pb , handeln, so müßte die Restaktivität zumindest angenähert mit 5 Tagen Halbwertszeit abnehmen. Dies war aber durchaus nicht der Fall. Die Restaktivitäten blieben nahezu konstant.

Daß es sich nicht um die α -Aktivität des $^{210}\text{Poloniums}$ (RaF) handelte, kann auch ausgeschlossen werden, da diese leicht von der β -Aktivität im Proportionalzählrohr unterschieden werden kann. Außerdem kann in der zur Halbwertszeit des ^{210}Po verhältnismäßig kurzen Verweilzeit nicht so viel Polonium nachgewachsen sein.

Zur Entscheidung, ob eine chemische Zersetzung stattfindet, wurde eine Bleiprobe bis zur Einstellung einer konstanten Aktivität im Zählrohr belassen; eine Zersetzung instabiler Moleküle wäre also beendet gewesen. Dann wurde der gesamte, im radioaktiven Gleichgewicht stehende Zählrohrinhalt in ein anderes Zählrohr mit flüssigem Sauerstoff umgefroren. In dem zweiten Zählrohr nahm nun die Aktivität durch erneute Ablagerung sofort wieder ab.

Eine Ablagerung durch Zersetzung des Bleitetraalkyl kann somit ausgeschlossen werden.

3.3 Untersuchung der Adsorption von PbR_4

Nach den in dem vorherigen Abschnitt dargelegten Versuchen kann eine Zersetzung des Gases ausgeschlossen werden. Die schon bei diesen Versuchen festgestellten Ablagerungserscheinungen von radioaktivem $^{210}\text{PbR}_4$ und $^{210}\text{BiR}_3$ sind vielmehr auf Adsorptionserscheinungen zurückzuführen.

Nach einer Füllung des Zählrohres mit einer RbR_4 -Zählgas Mischung und anschließendem Evakuieren und Füllen mit einem inaktivem Zählgas, z. B. reinem Methan oder Äthylen, verblieb, wie schon in dem vorherigen Abschnitt erwähnt worden ist, eine relativ hohe Restaktivität im Zählrohr.

Da sich die Restaktivität durch Waschen mit Äther erniedrigen ließ, kann gefolgert werden, daß sie nicht durch zersetztes, sondern durch an der Zählrohrwandung oder am Zählendraht adsorbiertes Bleitetramethyl verursacht ist.

Den Nachweis der Adsorption des Bleitetramethyls an den Metall- oder Glasoberflächen erbrachte die Druckabnahme im Zählrohr. Bei Zersetzung hätte der Druck ansteigen müssen, da dabei aus einem Molekül mehrere Moleküle entstanden wären.

Der auf die Füllung folgende zeitliche Druckabfall wurde an Zählrohren mit Edeltstahlkathode und Zählrohren mit Glaskathode registriert (Abb. 5). Bei dem Edeltstahl-

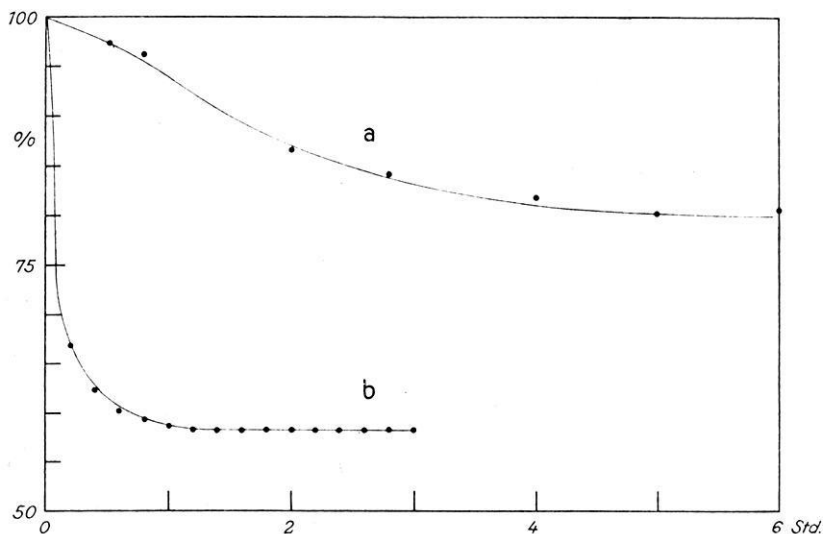


Abb. 5: Druckabnahme durch Adsorption. a) Glaszählrohr mit 1,56 Torr $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$
b) Edelmetallzählrohr mit 2,60 Torr $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$

zählrohr fiel der Druck von 2,6 Torr in der ersten Stunde sehr steil auf 1,52 Torr (58%) ab und blieb dann konstant, während beim Glaszählrohr der Druck von 1,56 Torr langsam nur auf 1,24 Torr (80%) abnahm.

Bei höherem Fülldruck (18 Torr) nahm auch beim Edelmetallzählrohr der Druck nur auf etwa 82% ab, da die Druckänderung mit zunehmendem Fülldruck einem Grenzwert zustrebt [25, 26].

Aus der Druckdifferenz konnte man die Bleimenge, die adsorbiert wurde, und die Dicke der Adsorptionsschicht abschätzen. Bei einer Druckänderung um 1 Torr errechnete sich eine Schicht von 43 Molekellagen und eine Schichtdicke von $2,8 \cdot 10^{-6}$ cm.

Ein weiterer Beweis, daß es sich bei den Restaktivitäten um adsorbiertes und nicht um zersetztes Bleitetramethyl bzw. Wismuttrimethyl handelt, war die Desorbierbarkeit der Restaktivitäten durch Einfüllen eines inaktiven Gases zum Adsorptionsbelag.

Diese Desorbierbarkeit kann durch Austausch zwischen Adsorptionsbelag und Gasfüllung erklärt werden. Da jede Adsorptionsschicht einen mehr oder weniger großen, von den Bindungskräften abhängigen Dampfdruck besitzt, findet ständig ein Austausch von adsorbierten und freien Molekülen statt, und zwar werden im Gleichgewichtszustand ebenso viele Moleküle desorbiert wie adsorbiert. Wird nun ein fremdes Gas zugeführt, das bevorzugt adsorbiert wird, so kann ein Teil des bereits gebildeten Adsorptionsbelages abgelöst, und falls anschließend evakuiert wird, aus dem Zählrohr entfernt werden.

Die Desorption wurde sowohl mit Äthylen als auch mit inaktivem Bleitetramethyl durchgeführt. Durch eine Äthylenspülung konnte die Restaktivität des Zählrohres um etwa 5% gesenkt werden, durch eine Spülung mit inaktivem Bleitetramethyl

sogar um 20%. Da Bleitetramethyl stärker als Äthylen adsorbiert wird, verdrängt es auch stärker schon vorhandene Adsorptionsschichten. Im Einklang mit der Beobachtung einer Spülwirkung steht die Zunahme der Zählausbeute während einer Spülfüllung. Durch die Desorption des aktiven Materials von den Wänden wird die Zählgeometrie verbessert (4π statt 2π Geometrie). Erwartungsgemäß wird die Zählrate durch Bleitetramethyl wesentlich stärker vermehrt als durch eine reine Äthylenfüllung. In gleicher Weise konnten Zählratenanstiege beim Spülen eines mit $^{210}\text{Wismut}$ -trimethyl verseuchten Zählrohres beobachtet werden.

Die Desorptionsmöglichkeit sowie die Druckabnahme beweisen, daß die Restaktivität eines Zählrohres nach einer RaD-Tetramethylfüllung durch gasförmige adsorbierte Bleiverbindungen und nicht durch feste Zersetzungsprodukte verursacht wird.

Die Geschwindigkeit des Adsorptionsvorganges ergab sich aus dem Verlauf der Zählrohraktivitäten über längere Zeiträume. Für diese Untersuchungen wurde nicht Bleitetramethyl, sondern Wismuttrimethyl genommen, da hier nur ein radioaktiver Strahler zeitlich zu verfolgen ist und daher die Verhältnisse übersichtlicher sind. Füllt man nämlich Bleitetramethyl ein, so herrscht im Dampf meist noch kein radioaktives Gleichgewicht zwischen RaD und RaE. Die Aktivitäten müßten also bei Nichtvorhandensein eines radioaktiven Gleichgewichts zu- oder abnehmen, je nachdem ob RaE-Mangel oder -Überschuß herrscht. Diese nicht übersehbaren Veränderungen würden sich den Veränderungen durch die Adsorption der Gasfüllung an der Wandung überlagern. Füllt man bleifreies RaE-Trimethyl ein, so muß die Aktivität der Probe mit 5,0 Tagen Halbwertszeit abnehmen. Die Änderung der Aktivität durch die Adsorption kann davon leicht unterschieden werden.

Das Anwachsen des RaF aus dem RaE kann getrennt gemessen werden, da RaF α -Strahler ist und im Proportionalbereich α - und β -Strahlung leicht unterschieden werden können.

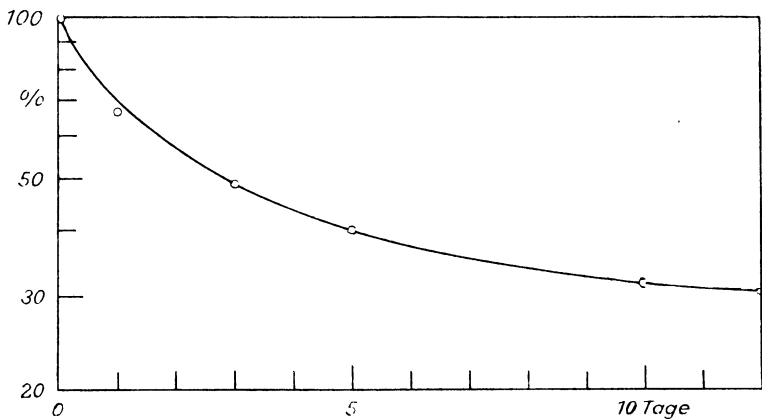


Abb. 6 Adsorptionskurve des Wismuttrimethyls in % der Sollaktivität
(14,5 Torr $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ + 700 Torr Methan)

In der Abbildung 6 ist eine Adsorptionskurve von Wismuttrimethyl dargestellt. Sie wurde erhalten durch Multiplikation des gemessenen Aktivitätsabfalls mit $e^{\lambda t}$ ($\lambda = 0,1386 \text{ d}^{-1}$) und ist in Prozent der Aktivität aufgetragen, die unter Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls ohne Adsorption vorhanden sein sollte.

Innerhalb von 12 Tagen nahm die Sollaktivität auf 30% des Anfangswertes ab. Diese Änderung der Aktivität ist darauf zurückzuführen, daß das an der Zylinderoberfläche des Zählrohres adsorbierte Wismut nur mit 2π Ausbeute gezählt wird. Da nur etwa 60% der Gesamtzählrohroberfläche zur Messung beitragen, sinkt die Zählrate auf 30% ab, wenn alles Wismuttrimethyl adsorbiert wird und die Zähl- ausbeute an der Wandung 50% der Zähl- ausbeute des Gases beträgt. Da die Adsorption- geschwindigkeit von Versuch zu Versuch variierte, wurde geprüft, ob die Dauer des Zählens der Zerfallsakte, d. h. die in den einzelnen Versuchsreihen eventuell verschieden lang angelegte Hochspannung dafür verantwortlich ist.

Aus der Literatur [27] war bekannt, daß bei Anwesenheit elektrischer Entladungen erhöhte Adsorption auftritt. Da ein Gas im atomaren Zustand viel stärker adsorbiert wird als im molekularen, kann man folgern, daß Gasatome im angeregten oder sogar ionisierten Zustand noch stärker adsorbiert werden, besonders dann, wenn das ionisierte Gasteilchen einem elektrischen Potentialgefälle zum Adsorbens hin folgen kann. O. BLÜH [28] beobachtete eine geringe Steigerung der Adsorption von Kohlen- dioxid und Schwefeldioxid im elektrischen Feld, ohne daß die Moleküle elektrisch angeregt oder ionisiert werden. Jedoch ist die Steigerung so gering, daß sie bei Feld- stärken von 17000 V/cm nur 1% beträgt.

Um den Einfluß der Hochspannung auf die Adsorption- geschwindigkeit des PbR_4 bzw. BiR_3 zu testen, wurde an einem von zwei gleichartig gebauten Zählrohren, die mit der gleichen Menge einer Bleitetramethylprobe gefüllt worden waren, die Zählung unterbrochen, während das andere weiter unter Hochspannung stand. Es ergab sich, daß die Zählratenabnahme und die Druckabnahme durch die Zähl- pause keineswegs vermindert werden.

Da in den Zählrohren beim Zählen von 10^9 Impulsen nur $0,04\%$ der vorhandenen Moleküle beteiligt sind (s. Abschnitt 3.2), kann auch ausgeschlossen werden, daß der Einfluß der Hochspannung auf die Adsorption durch einen Druckanstieg infolge Crackens der Moleküle verdeckt wird. Nimmt man an, daß an Stelle eines gecrackten Moleküls acht Crackprodukte H_2 entstehen, so verursacht das bei einem Bleitetra- methyl- druck von 20 Torr einen Druckanstieg von höchstens $6 \cdot 10^{-3}$ Torr, der bei diesen Experimenten außerhalb der Nachweismöglichkeit bleibt.

Aus dem von Anfang an unterschiedlichen Aktivitätsverlauf der gleich gefüllten und so gleich wie möglich vorbehandelten Zählrohre kann man folgern, daß die Adsorption in starkem Maße von den Oberflächenbedingungen abhängt. Eine in bezug auf die Adsorption gleiche Oberfläche zu schaffen, dürfte außerordentlich schwierig sein. Gleiche Säurebehandlung, gleiches Waschen, Evakuieren und Ausheizen genügt keineswegs.

3.4 Versuche zur Herabsetzung der Adsorption

Zur Herabsetzung der Adsorption wurden verschiedene Versuche angestellt. Der Grundgedanke einer Meßreihe war, die Wandungen mit anderen Gasen zu belegen und dadurch eine Adsorption des Bleitetramethyls zu verzögern. So wurde versucht, die Adsorption des Wismuttrimethyls durch einen inaktiven Bleitetramethyl-Adsorptionsbelag zu verhindern. Daß trotzdem eine Zählratenabnahme stattfand, kann durch die Bildung von weiteren Adsorptionsschichten oder durch einen Austausch der Wandbelegung mit der Gasfüllung erklärt werden (s. auch 3.2).

Da in anderen Vorversuchen Bleitetraäthyl noch stärker als Bleitetramethyl adsorbiert worden war, wurde vermutet, daß eventuell eine Schicht aus inaktivem Bleitetraäthyl an der Zählrohrwandung die Adsorption von Bleitetramethyl verhindern könnte. Aber auch hier fand die übliche Adsorption statt.

Eine Verhinderung der Adsorption von vornherein durch Hochheizen der Zählrohre auf einige 100°C während der Füllung und Messung war nicht zu erreichen.

Es wurde eine Probe in ein Maze-Zählrohr gefüllt, das dauernd auf 350°C geheizt wurde. Nach 3,5 Tagen wurde das Zählrohr evakuiert und die Restaktivität gemessen. Sie lag etwa in der gleichen Größenordnung wie ohne Heizen (10 bis 20%). (Eine Messung der eingefüllten Aktivität bei 350°C war bei dem hier verwendeten Zählrohr nicht möglich, da die Leitfähigkeit des Glases bei dieser Temperatur schon ganz beträchtlich ist und damit keine genügend große Isolation zwischen Anode und Kathode vorhanden war. Der Widerstand zwischen Anode und Kathode betrug nicht einmal mehr 10^9 Ohm. Die eingefüllte Aktivität wurde aus der vorangegangenen Füllung ohne Heizen abgeschätzt.)

Die Verwendung verschiedener Kathodenmaterialien konnte die Adsorption gleichfalls nicht herabsetzen. Es ließen sich nur geringe Unterschiede im Adsorptionsgrad zwischen Kupfer-, Aluminium-, Messing-, Gold-, Blei- oder Edelstahl-Kathoden erkennen. Auch die Restaktivität eines Glaszählrohres (Screen-Wall-Counter) lag in derselben Größenordnung wie bei den Metallzählrohren. 60% der der Messung zugänglichen Restaktivität haftete an der Glasoberfläche, wie sich durch Auswechseln des Glaszylinders ergab. Die an den Metalldrähten haftende Aktivität wurde mit verdünnter Salpetersäure entfernt, wobei mit dem unverseuchten Glaszylinder der frühere Nulleffekt wieder erreicht wurde. Nach Aufsetzen des verseuchten Zylinders wurde nicht ganz die vorher errechnete Glas-Restaktivität gemessen. Dies dürfte auf in der Zwischenzeit stattgefundene geringfügige Desorption durch Evakuieren, Luftzutritt usw. zurückzuführen sein.

Da Teflon im Gegensatz zu Glasoberflächen praktisch keine Wasserhaut bildet, was z. B. aus seinen vorzüglichen Isoliereigenschaften geschlossen werden kann, wurde auch die Adsorptionseigenschaft von Teflon in bezug auf Bleitetramethyl untersucht.

Teflonscheiben wurden zusammen mit Messing- und Aluminiumscheiben in einen Kolben mit radioaktivem Bleitetramethyldampf gebracht und anschließend mit einem 2π - β -Zähler die β -Aktivitäten verglichen. Dabei zeigte sich, daß am Teflon etwa dreimal so viel Bleitetramethyl haftet wie an Messing oder Aluminium.

3.5 Korrektur der Adsorption

Die Untersuchungen in Abschnitt 3.4 haben gezeigt, daß sich die Adsorption des Bleitetramethyls nicht verhindern läßt. Aber auch eine rechnerische Korrektur der Adsorption mit Hilfe einer gleichzeitigen Aktivitäts- und Druckmessung war nicht möglich, wie folgende Untersuchungen ergeben haben.

Aus der Druckänderung kann der an der Zählrohrwandung adsorbierte Teil errechnet werden. Kennt man das Verhältnis der Zählraumbeuten von adsorbierter und gasförmiger Phase, so ließe sich die Zählrate errechnen, mit der die adsorbierten Moleküle im gasförmigen Zustand gemessen würden.

Im einfachsten Fall, wenn man nur einen radioaktiven Strahler hat, z. B. $^{210}\text{BiR}_3$, gilt für die Zählrate $Z(t)$ folgende Gleichung:

$$Z(t) = m_E Z_{E_0} [1 - k_E(t) + \gamma_E k_E(t)] e^{-\lambda_E t} \quad (5)$$

In dieser Gleichung sind

Z_{E_0} Zahl der Zerfälle des RaE im Zeitpunkt $t = 0$,

m_E Zählraumbeute des RaE,

$k_E(t) = \Delta p_E(t)/p_E(t)$ relative Druckänderung des RaE,

γ_E das Verhältnis der Zählraumbeute des RaE als Wandbelag zu der Zählraumbeute des RaE als Gas,

$Z(t)$ gemessene Zählrate,

λ_E Zerfallskonstante des RaE.

Aus dem Verhältnis zweier zu verschiedenen Zeiten t gemessenen Zählraten $Z(t_1)$ und $Z(t_2)$ kann γ_E und dann mit Hilfe von Gleichung (5) das gesuchte $m_E Z_{E_0}$ bestimmt werden

$$\frac{Z(t_2)}{Z(t_1)} \cdot e^{\lambda_E(t_2-t_1)} = \frac{p(t_2)}{p(t_1)} \frac{1 - \gamma_E}{1 + \gamma_E k_E(t_1)} + \frac{\gamma_E (k_E(t_1) + 1)}{1 + \gamma_E k_E(t_1)} \quad (6)$$

Trägt man die Verhältnisse zweier Zählraten in Abhängigkeit von den Verhältnissen der Partialdrücke des BiR_3 auf, so muß man nach Gleichung (6) eine Gerade erhalten mit der Neigung

$$\text{tg } \alpha = \frac{1 - \gamma_E}{1 + \gamma_E k_E(t_1)} \quad (7)$$

Aus der Neigung erhält man dann γ_E .

Zur Prüfung der Gültigkeit dieser Beziehung wurden sowohl die Drücke $p(t)$ des Wismuttrimethyls als auch die Aktivitäten $Z(t)$ gemessen. Mit dem Membranmanometer konnten die Druckänderungen des BiR_3 mit einer Genauigkeit von besser als $\pm 1\%$ gemessen werden. Die in Abhängigkeit von den Verhältnissen der Druckänderung aufgetragenen Verhältnisse der Zählraten ergaben die nach Gleichung (6) geforderte Gerade (Abb. 7).

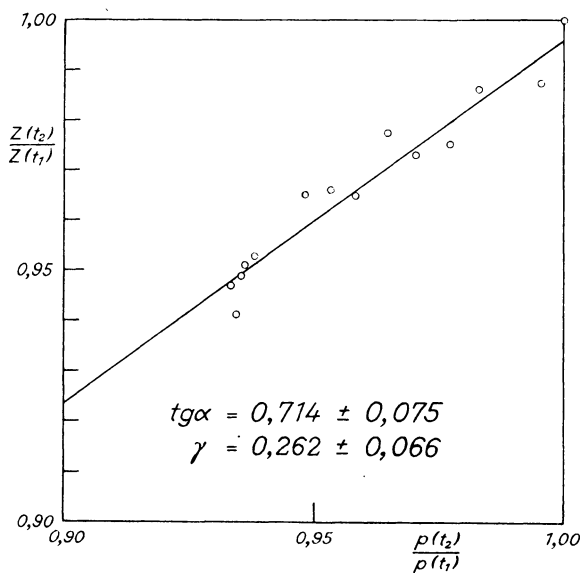


Abb. 7: Zählratenänderung in Abhängigkeit von der Druckänderung des Wismuttrimethyls (12 Torr $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$, 230 Torr Äthylen)

Die Neigung $\text{tg} \alpha = 0,714 \pm 0,075$ wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate errechnet. Bei der Fehlerabschätzung wurde angenommen, daß $p_E(t)$ jeweils auf Grund der mittleren Abweichung mit einem Fehler von 6% , $Z(t_2)/Z(t_1)$ auf Grund der Zählstatistik mit einem Fehler von 5% ermittelt wurde.

Für γ_E ergab sich daraus bei einem $k_E(t_1) = 12,0 - 11,6/11,6 = 0,13$
 $\gamma_E = 0,262 \pm 0,066$.

Der Wert $\gamma_E = 0,26$ stimmt gut mit den Erfahrungen überein, denn die Aktivität der Zählrohre fiel bei vollständiger Adsorption auf etwa 25% ab. Andererseits hätte man für das Verhältnis der Zählausbeute des BiR_3 als Wandbelag zu der Zählausbeute des BiR_3 als Gas den Wert $2\pi/4\pi = 0,5$ erwartet. Es muß dabei aber berücksichtigt werden, daß schätzungsweise nur etwa 60% der Gesamtzählrohroberfläche zur Messung beitragen, und das mit 2π -Ausbeute. Die Zählrate müßte bei der Richtigkeit dieser Abschätzung auf etwa 30% abfallen, was mit dem Wert $\gamma_E = 0,26$ annähernd übereinstimmt.

Füllt man dagegen zwei radioaktive Strahler ins Zählrohr, also $^{210}\text{PbR}_4$ mit seinem Folgeprodukt $^{210}\text{BiR}_4$, so ist eine rechnerische Korrektur der Adsorption nur möglich, wenn man vereinfachende Annahmen machen kann. Da nicht die Partialdrücke von PbR_4 und BiR_3 , sondern der Totaldruck gemessen wird, ist eine Proportionalität zwischen Zählrate und Druck nur dann zu erwarten, wenn die relative Druckänderung für PbR_4 und BiR_3 gleich ist, d.h. die Adsorption des Bleitetramethyls in gleichem

Maße vor sich geht wie beim Wismuttrimethyl. Der Versuch hat jedoch gezeigt, daß das nicht der Fall ist. Aus der Neigung der Kurve — es entstand dabei nicht die geforderte Gerade — konnte geschlossen werden, daß das BiR_3 zu Beginn der Messung schneller adsorbiert wird als das Bleitetramethyl. Wiederholungen des Versuches haben ergeben, daß sich der Kurvenverlauf, also das Verhältnis der Adsorptionsgeschwindigkeiten, von Füllung zu Füllung ändert. Die Bestimmung der Zerfallsrate, die ohne Adsorption gemessen wurde, ist daher bei Anwesenheit von zwei radioaktiven Isotopen nicht möglich.

Im Adsorptionsgleichgewicht, d. h. nach dem Ablauf der Adsorption, ist auch keine reproduzierbare Zählrate zu erhalten, da nicht immer vollständige Adsorption beider radioaktiven Gase zu erreichen ist. Es wurden im allgemeinen Unterschiede von $\pm 30\%$ vom Mittelwert beobachtet.

Eine rechnerische Korrektur der Adsorption wäre für PbR_4 also nur möglich, wenn ^{210}Pb ohne ^{210}Bi eingefüllt werden könnte. Dies ist wegen des Nachwachsens von ^{210}Bi aus ^{210}Pb grundsätzlich nicht durchzuführen.

Den Einfluß des ^{210}Bi kann man jedoch reduzieren, indem man das ^{210}Bi vor der Darstellung des Bleitetramethyls abtrennt und die Zeit zwischen Darstellung und Messung klein hält, damit möglichst wenig ^{210}Bi -Aktivität nachwächst. (Im Laufe der Synthese des PbR_4 wachsen etwa 5% der ^{210}Pb -Aktivität an ^{210}Bi -Aktivität nach.)

Mit verschiedenen ^{210}Pb -Standardpräparaten, bei denen das ^{210}Bi abgetrennt worden war, wurden mehrere Messungen durchgeführt und die Zählraten rechnerisch korrigiert unter der Annahme, daß 5% der ^{210}Pb -Aktivität ^{210}Bi -Aktivität ist. Die gewonnenen Meßpunkte sind entsprechend der spezifischen Aktivität der Standards in Abbildung 8 aufgetragen. Für den Richtungsfaktor m_D der Eichgeraden ergab sich

$$m_D = 0,40 \frac{\text{cpm/Torr}}{\text{dpm/mgPb}} \pm 25\%$$

Da die Schwankungen innerhalb einer PbR_4 -Probe meist kleiner als 10%, bezogen auf den Mittelwert, waren, wurde zunächst ein von Versuch zu Versuch wechselnder Anteil an RaE im Zählrohr, der durch unterschiedliches Verdampfen der BiR_3 -Spuren hervorgerufen sein könnte, als Ursache für den 25%igen Fehler angesehen.

Aus der Mikrochemie ist bekannt, daß sich kleine Mengen einer Substanz völlig unkontrollierbar verhalten. Aus diesem Grund wurde den Bleiprobe bei einigen Versuchen inaktives Wismut zur Beschwerung zugegeben. Trotz der Beschwerung konnten jedoch keine Unterschiede beobachtet werden.

Eine Bestimmung des ^{210}Bi -Anteils aus dem β -Impulshöhenspektrum auf Grund des beträchtlichen Unterschieds in den Maximalenergien der beiden β -Strahler ^{210}Pb und ^{210}Bi (0,063 MeV und 1,16 MeV) ist nicht möglich; denn die ^{210}Bi - β -Teilchen können bei einer Maximalreichweite von etwa 3 m in einem Methan-Argon-Gemisch höchstens den zehnten Teil ihrer Energie im Zählrohr abgeben. Die Spektren von ^{210}Bi und ^{210}Pb überlagern sich also. Testversuch mit einem Einkanalpektrometer haben dies bestätigt.

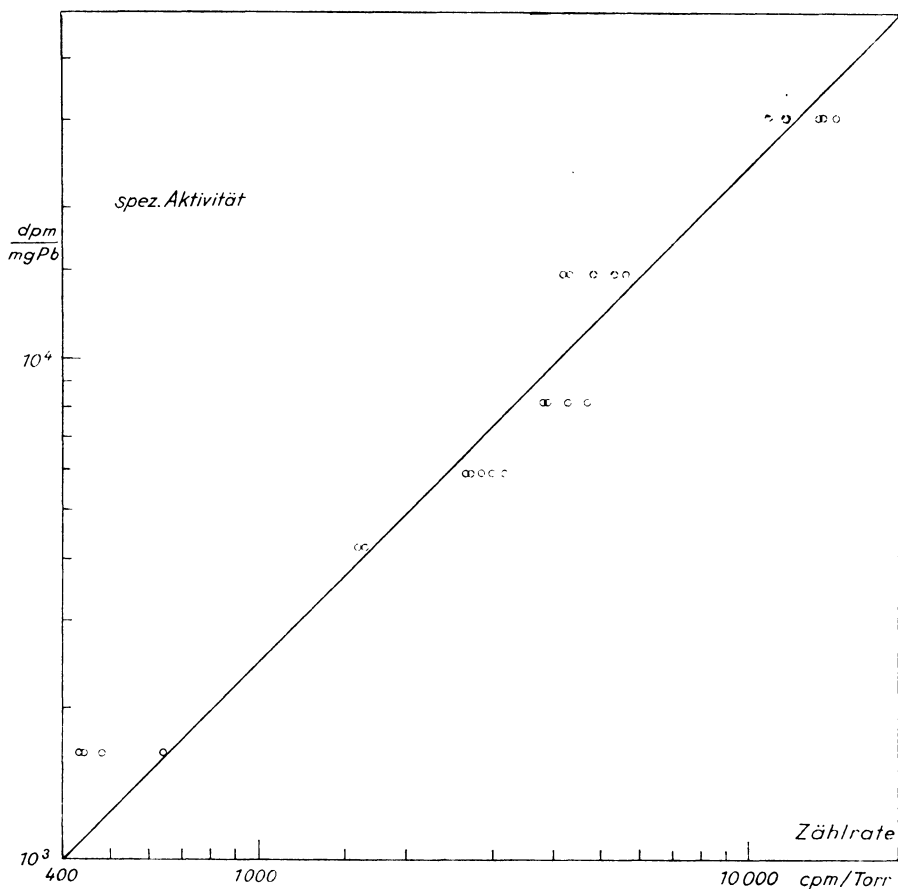


Abb. 8: Eichkurve

Trotz Korrektur der Adsorption, weitgehender Abtrennung der die Messung verfälschenden ^{210}Bi -Aktivität und Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen bei Füllung und Messung des PbR_4 war die Zählrate nicht besser als $\pm 25\%$ zu reproduzieren. Der apparative und zeitliche Aufwand war gegenüber den ^{210}Bi - und ^{210}Po -Verfahren durch die Notwendigkeit der fortlaufenden Präzisionsdruckmessung so erheblich geworden, daß er die Vorteile der RaD-Tetraalkylmethode nahezu wieder aufhob. Die RaD-Tetraalkylmethode scheidet somit für die praktische Anwendung bei der Altersbestimmung aus.

Herrn Prof. H. MENZEL und Herrn Dr. R. NOSSEK von der Bergakademie Clausthal möchte ich an dieser Stelle für ihr Interesse danken. Herrn Prof. H. CLOSS, Ltd. Direktor in der Bundesanstalt für Bodenforschung, gilt mein besonderer Dank dafür, daß

er es mir ermöglichte, die Arbeit im Rahmen eines Forschungsauftrages des Bundesministers für wissenschaftliche Forschung durchzuführen. Frau GRAMSCH hat durch zahlreiche Messungen und chemische Präparationen geholfen, die Arbeit fertigzustellen. Desgleichen gilt mein Dank meinen Kollegen von der Bundesanstalt für Bodenforschung, insbesondere Herrn Dr. I. WENDT, für ihre Anregungen und Kritik.

Literatur

- [1] HOUTERMANS, F. G.: Geol Rundschau 49, S. 168 (1960).
- [2] HOUTERMANS, F. G.: Sitz.Ber. der Heidelb. Akad. d. Wissensch., math.-naturw. Klasse, 1951, 2. Abh.
- [3] GEISS, J.: Z. Naturforschg. 9a, 219 (1954).
- [4] Nuklidkarte, Institut für Radiochemie, KFZ Karlsruhe 1961.
- [5] KULP, J. L., BROECKER, G. L., and ECKELMANN, W. R.: Nucl. Vol. 11, No. 8, August 1953.
- [6] KULP, J. L.: Persönliche Mitteilung 1961.
- [7] KESTON, A. S.: Rev. Scient. Instr. 14, 293 (1943).
- [8] MEAKER, C. L., WEY, S. C., und RAINWATER, L. J.: Phys. Rev. 73, 1240 (1948).
- [9] DAMON, P., OVERMAN, R.: Nucl. 10, Nr. 1, 64 (1952).
- [10] FÜNFER, E., NEUERT, H.: Zählrohre und Szintillationszähler. Karlsruhe 1959.
- [11] Handbuch der Pyhsik, B. 45, Instrumentelle Hilfsmittel der Kernphysik II. 1959, S. 174 bis 221.
- [12] LIBBY, W. F., and LEE, D. D.: Phys. Rev. 55, 245 (1939).
- [13] MAZE, R.: J. Phys. Radium 7, 164 (1946).
- [14] MOLJK, A., DREVER, R. W. P., CURRAN, S. C.: Rev. Sci. Instr. 26, Nr. 11, 1034 (1955).
- [15] KRAUSE, E., v. GROSSE, A.: Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Berlin 1937.
- [16] EUCKEN, A., und WICKE, E.: Grundriß der physikalischen Chemie. Leipzig 1959.
- [17] TANAKE, Y., und NAGAI, Y.: Proc. Imp. Acad. Tokyo 5, 78 (1929).
- [18] EDWARDS, R. R., DAY, J. M., OVERMANN, R. F.: J. Chem. Phys., Vol. 21, Nr. 9, 1555 (Sept. 1953).
- [19] TREADWELL, F. P.: Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Band. Leipzig 1949.
- [20] SIEGBAHN, K.: Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy. Amsterdam 1955.
- [21] JAFFE, A. A., and COHEN, S. G.: Phys. Vol. 89, No. 2, 454 (1953).
- [22] BAULICH, D. L., and DUNCAN, J. F.: Quarterly Reviews of the Chem. Soc. 12, S. 133 (1958).

- [23] MORTENSEN, R. A., LEIGHTON, P. A.: Journ. Am. Chem. Soc. 56, 2397 (1934).
 [24] VAULT, N. N., DE, and LIBBY, W. F.: J. Am. Chem. Soc. 63, 3216 (1941).
 [25] BOER, J. H. DE: The Dynamical Character of Adsorption. Oxford 1953.
 [26] ILJIN, B. W.: Die Natur der Adsorptionskräfte. Berlin 1953.
 [27] JAECKEL, R.: Kleinste Drucke, ihre Messung und Erzeugung, 1950.
 [28] BLÜH, O.: Z. Phys. 107, 369 (1937).

Tabelle 1: Uranzerfallsreihe

Isotop	Zerfallsart	Teilchen Energie (MeV)	Halbwertszeit
$^{238}_{92}\text{U}$ (UI)	α	4,19	$4,5 \cdot 10^9 \text{ a}$
	γ	0,048	
$^{234}_{90}\text{Th}$ (UX ₁)	β	0,19; 0,10	24,1 d
	γ	0,09; 0,06; 0,03	
$^{234}_{91}\text{Pa}$ (UX ₂)	β	2,23; 2,29; 2,33	1,2 m
	γ	0,04; 1,84; $J\gamma$ 0,021	
$^{234}_{92}\text{U}$ (UII)	α	4,77; 4,72	$2,5 \cdot 10^5 \text{ a}$
	γ	0,053	
$^{230}_{90}\text{Th}$ (Jo)	α	4,68; 4,61	$8 \cdot 10^4 \text{ a}$
	γ	0,068	
$^{226}_{88}\text{Ra}$ (Ra)	α	4,78; 4,59	1620 a
	γ	0,10	
$^{222}_{86}\text{Rn}$ (Rn)	α	5,49	3,8 d
$^{218}_{84}\text{Po}$ (RaA)	α	6,00	3,05 m
	β	1,03	
$^{214}_{82}\text{Pb}$ (RaB)	γ	0,35; 0,30	26,8 m
	β	3,18	
$^{214}_{83}\text{Bi}$ (RaC)	γ	0,61; 2,43	19,7 m
	α	7,69	
$^{214}_{84}\text{Po}$ (RaC)	β	1,96	165 μs
	γ	0,30; 0,78; 2,36	
$^{210}_{81}\text{Tl}$ (RaC')	β	0,017; 0,063	19,4 a
	γ	0,047	
$^{210}_{82}\text{Pb}$ (RaD)	β	1,16	5,0 d
	α	5,30	
$^{210}_{83}\text{Bi}$ (RaE)	β	1,16	5,0 d
$^{210}_{84}\text{Po}$ (RaF)	α	5,30	138,4 d
$^{206}_{82}\text{Pb}$ (RaG)	—	—	stabil

Tabelle 2: Zählcharakteristiken von Zählgemischen

Zählgas	Plateausteigung	Plateaulänge	Arbeitsspannung
700 Torr Methan	0,16%/100 V	600 V	3800 V
670 Torr Methan + 30 Torr Äther	0,3%/100 V	700 V	3800 V
480 Torr Methan 180 Torr Äther	5%/100 V	800 V	4100 V
700 Torr Äthylen	0,1%/100 V	1000 V	4700 V
670 Torr Äthylen 30 Torr Äther	0,1%/100 V	1000 V	4700 V
700 Torr Methan 1,5 Torr Pb (CH ₃) ₄	0,7%/100 V	800 V	4100 V
700 Torr Äthylen 1,0 Torr Pb (CH ₃) ₄	0,2%/100 V	700 V	4100 V
680 Torr Äthylen 20 Torr Pb (CH ₃) ₄	1%/100 V	500 V	4000 V
20 Torr Pb (CH ₃) ₄	15%/100 V	200 V	2600 V

Untersuchung der zeitlichen Variation des Gravimeterfaktors

Von E. GROTEN, München¹⁾

Eingegangen am 14. August 1962

Zusammenfassung: Die Registrierungen zweier Askania-Gravimeter zur Bestimmung der vertikalen Gezeitenkomponenten des Observatoire Royal de Belgique (Brüssel) werden untersucht. Es zeigt sich dabei, daß die Schwankungen in den harmonischen Konstanten der Partialtiden nicht auf eine zeitliche Änderung des Gravimeterfaktors und damit auf eine Variation der Elastizität der Erdkruste — wie sie verschiedentlich angenommen werden — zurückgeführt werden können.

Summary: Records of two Askania-Gravimeters for the determination of the vertical component of tidal attraction in Brussels are investigated. It is shown, that variations in the harmonic constants of the tides can not be interpreted as variations of the gravimetric factor and of the elasticity of the earth's crust, but seem to reveal an influence of non-tidal effects.

I. Bei der Registrierung der vertikalen Gezeitenkomponenten mit Hilfe von Gravimetern treten Schwankungen in den Amplituden der einzelnen Partialtiden auf, welche bewirken, daß der Gravimeterfaktor $\delta = 1 + h - \frac{3}{2}k$, d. i. der Quotient aus beobachteter Amplitude und astronomisch berechneter Amplitude, zeitlichen Schwankungen unterworfen ist. Die Ursache hierfür kann

1. in der unvollkommenen Elimination des Instrumentenganges,
2. in physikalischen Veränderungen im Erdinnern und
3. in Änderungen der Rotationsgeschwindigkeit der Erde

liegen, sofern wir von einer möglichen zeitlichen Änderung der Gravitationskonstanten entsprechend der DIRAC-GILBERT-Gleichung $f = k/t$ wegen der relativ kurzen Beobachtungsabschnitte absehen.

Wenn wir eine zeitliche Änderung des Gravimeterfaktors [7] infolge unvollkommener Gangelimination voraussetzen handelt es sich lediglich um eine scheinbare Abhängigkeit von der Zeit, nehmen wir aber die Möglichkeit physikalischer Veränderungen im Erdinnern an [3, 4], so bedeutet dies eine Zeitabhängigkeit der LOVESCHEN Konstanten h und k . Das heißt, daß nicht nur der Gravimeterfaktor, sondern ebenso der Verminderungsfaktor der horizontalen Gezeitenkomponenten $\gamma = 1 + k - h$ und der astronomische Faktor $\lambda = 1 + k - l$ zeitabhängige Veränderliche wären.

¹⁾ Dipl.-Ing. ERWIN GROTEN, München 23, Herzogstr. 43.

²⁾ Die Rotationsgeschwindigkeit hängt mit den Vorgängen im Erdkern insofern zusammen, als Strömungen im Kern zu Änderungen des Drehimpulses in Teilen des Kernes führen und dadurch auf die Rotationszeit des Erdmantels einwirken [6].

„Während einer Sonneneruption im Juli-August 1959, die zu einer Veränderung der Rotationsgeschwindigkeit der Erde [1] führte, stellten Prof. LECOLAZET und Dr. MELCHIOR in Straßburg bzw. Brüssel eine Störung im Verhältnis der Gravimeterfaktoren K_1/O_1 fest [2]. Solche relativ seltenen Anomalien kommen als Erklärung der relativ großen allgemeinen Schwankungen des Gravimeterfaktors kaum in Frage.“

II. Da sich Veränderungen im Erdinnern von möglichen Fehlern in der Gangelimination nur mit Hilfe von gleichzeitig am gleichen Ort registrierenden Instrumenten zuverlässig unterscheiden lassen, wurden die Gravimetermessungen von P. MELCHIOR [5] untersucht, die im Observatoire Royal de Belgique von Anfang Juni 1960 bis Anfang Februar 1961 durchgeführt wurden, und zwar mit den Askania-Gravimetern Nr. 145 und Nr. 160. Die Instrumente waren in zwei unmittelbar nebeneinanderliegenden Kellerräumen aufgestellt.

Abb. 1 zeigt das Amplitudenverhältnis $\delta = \frac{A \text{ exp.}}{A \text{ theor.}}$ der Hauptmondtide M_2 für beide Instrumente. Da die Zentraltage der Analysen beider Instrumente nur um

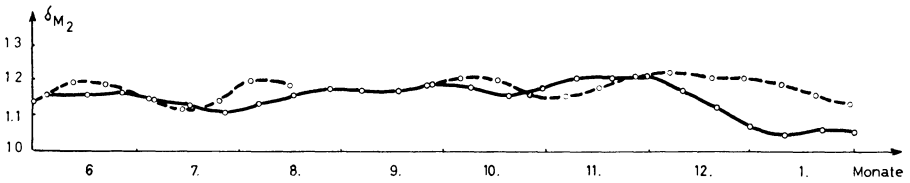


Abb. 1: Schwankungen des Gravimeterfaktors für M_2 in Abhängigkeit von der Zeit.

maximal 3 Tage differieren, dürfte der Fehler, welcher dadurch entsteht, daß die Analysen nicht auf den gleichen Zeitpunkt bezogen sind, nicht von Bedeutung sein. Die Abb. 2 zeigt die entsprechenden Phasendifferenzen $\Delta K = (K \text{ beob.} - K \text{ theor.})$ für die Welle M_2 , in Abb. 3 und 4 die Amplitudenverhältnisse für N_2 und K_1 .

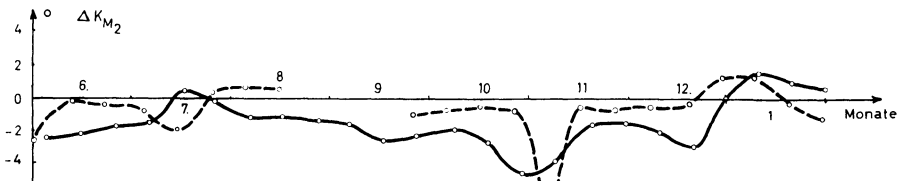


Abb. 2: Darstellung der Phasendifferenzen ΔK für M_2 .

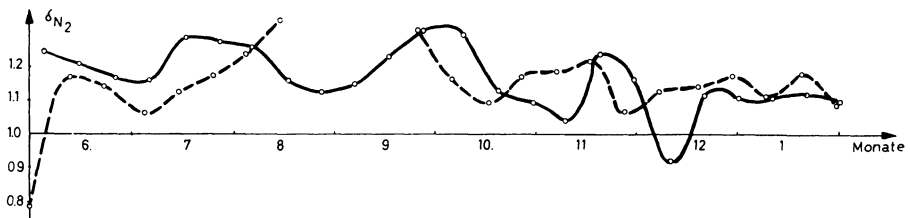


Abb. 3: Schwankungen des Gravimeterfaktors für N_2 in Abhängigkeit von der Zeit.

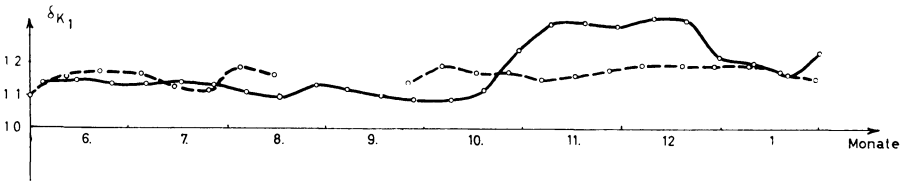


Abb. 4: Schwankungen des Gravimeterfaktors für K_1 in Abhängigkeit von der Zeit.

----- Ask. 145
 _____ Ask. 160

Wenn wir annehmen, daß reale Veränderungen in der Erdkruste die Schwankungen des Gravimeterfaktors und damit der LOVESCHEN Konstanten verursachen, müßte sich in den Registrierungen beider Gravimeter zur gleichen Zeit dieselbe Erscheinung zeigen, d. h., einer wachsenden Amplitude in der Aufzeichnung eines Instrumentes müßte derselbe Zuwachs in der Registrierung des anderen Instrumentes entsprechen und umgekehrt, sofern der Eichfehler gleich Null ist. Da aber ein möglicher Fehler im Eichwert der Gravimeter berücksichtigt werden muß, sind in Abb. 5 und 6 auch die Amplitudenquotienten S_2/M_2 und K_1/O_1 aufgetragen worden. Diese Werte sind frei von etwaigen Eichfehlern.

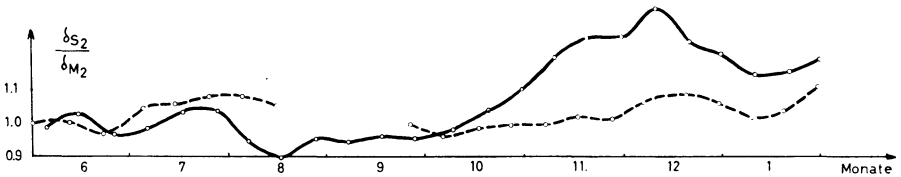


Abb. 5: Schwankungen in dem Quotienten S_2/M_2 .

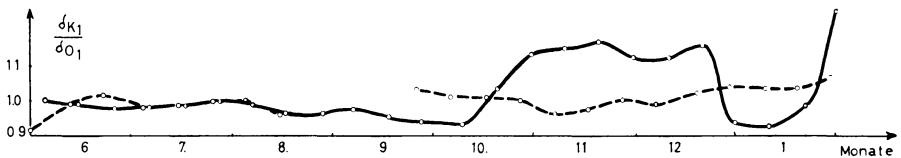


Abb. 6: Schwankungen in dem Quotienten K_1/O_1 .

Die statistische Untersuchung der Meßergebnisse zeigt folgende Korrelationen:

Die Korrelationsfaktoren r sind

für die Amplitudenverhältnisse M_2	$r_1 = +0,23$
für die Phasendifferenzen M_2	$r_2 = +0,31$
für die Amplitudenverhältnisse N_2	$r_3 = +0,06$
für die Amplitudenverhältnisse K_1	$r_4 = +0,43$
für die Quotienten S_2/M_2	$r_5 = +0,34$
für die Quotienten K_1/O_1	$r_6 = -0,12$

Die mittlere quadratische Abweichung zwischen den beiden Instrumentenkurven beträgt für S_2/M_2

$$m_1 = 0,13,$$

für K_1/O_1

$$m_2 = 0,10.$$

Während die Amplitudenverhältnisse durch mögliche Eichfehler verfälscht sein können und somit zwischen den mit zwei verschiedenen Instrumenten erhaltenen Ergebnissen nur Korrelation gefordert werden kann, darf für die Quotienten S_2/M_2 und K_1/O_1 Identität vorausgesetzt werden, weil in diesem Falle der jeweilige Eichfehler eliminiert wird. Demnach müßte für eine reale Veränderung im Erdinneren die Änderung in der Kurve S_2/M_2 eines Instrumentes identisch mit derjenigen des anderen Instrumentes sein. Wie man aber sieht, sind die jeweiligen mittleren quadratischen Abweichungen größer als 0,1.

III. Aus den errechneten Korrelationskoeffizienten läßt sich schließen, daß fast kein Zusammenhang zwischen den beiden Kurven besteht. Die vorhandene Korrelation darf als zufällig betrachtet werden. Man kann daraus schließen, daß zumindest die beobachteten Amplitudenänderungen in den untersuchten Messungen nicht auf Veränderungen in der Erdkruste hinweisen, sondern anzudeuten scheinen, daß nicht alle „gezeitenfremden“ Anteile der Registrierkurven durch das angewendete Verfahren der Gangelimination beseitigt werden. Diese nicht von Gezeitenwirkungen hervorgerufenen Effekte, welche eventuell in Temperaturschwankungen und ähnlichen Erscheinungen zu suchen sind, scheinen den periodischen Anteil der Registrierung zu beeinflussen und somit zu Schwankungen in den harmonischen Konstanten zu führen.

Für die Ermöglichung dieser Arbeit spreche ich Herrn Prof. Dr. TOMASCHEK und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* meinen Dank aus.

Literatur

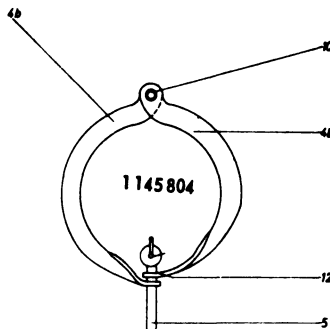
- [1] DANJON, A.: Sur un changement du régime de la rotation de la terre survenu au mois de juillet 1959, *Comptes Rendues*, Paris, 250, 1960.
- [2] TOMASCHEK, R.: Beiträge der Erdgezeitenforschung zu seismischen Problemen, Veröff. d. DKG Reihe A, Nr. 39,I, München 1961.
- [3] NISHIMURA, E.: On Earth Tides. *Trans. Americ. Geoph. Union*, Vol. 31, No. 3, Washington 1950, p. 357.
- [4] WOLF, H., und S. HEITZ: Zeitliche Schwerkraft-Änderungen in ihrer Bedeutung für die praktische Gravimetrie. *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen*, Nr. 926, Köln 1961.
- [5] MELCHIOR, P.: Comportement de deux gravimètres Askania (no. 145 et no. 160) pendant 48 mois d'enregistrements continus a l'Observatoire Royal de Belgique *Comm. de l'Obs. Royal de Belgique no. 158 Série Géophysique no. 58*, Brüssel 1961, p. 311.
- [6] VOGEL, A.: Über Unregelmäßigkeiten der äußeren Begrenzung des Erdkerns. *Diss. TH Stuttgart* 1957.
- [7] NAKAGAWA, I.: Some problems on Time Change of Gravity. *Dis. Prev. Res. Inst. Kyoto*, Bull. 53 und 57, 1962.

Von neuen Erfindungen

Ring für seismische Seemessungen

Von H. FRIEDEMANN, Berlin¹⁾

Die zum Deutschen Bundespatent angemeldte ringförmige Vorrichtung dient zur Führung und elektrischen Zündung einer Sprengstoffladung bei seismischen Seemessungen. Bei seismischen Seemessungen wird ein mit dem Zünder der Sprengladung elektrisch verbundener metallischer Ring benutzt, der auf dem Schießkabel gleitet. Wenn dieser Ring den Sprengkontakt hergestellt und die Sprengung ausgelöst hat, wird er durch eine besondere Feder- und Hebelanordnung vom Endstück abgeworfen, damit der folgende Ring durchlaufen kann. Der neue Ring arbeitet sicherer und einfacher. Er besteht aus zwei einseitig durch ein Scharnier verbundenen Hälften, deren freie Enden je eine Öse aufweist. Der durch die Ösen geführte Zünddraht der Sprengladung hält die Ringhälften zu einem Ring geschlossen, bis die Ladung durch Zündung abgetan wird. Damit reißt der Zünddraht, so daß die Ringhälften aufklappen können und über das kegliche metallene Endstück des Schießkabels abgleiten. Die Ringe können sonach ohne jede Schwierigkeit auch während der laufenden Messungen auf das Schießkabel gesetzt und durch Anschluß des Zünddrahtes zu einem geschlossenen Ring verbunden werden.



Der Ring wird aus den aus einem Blech ausgestanzten Hälften (4b und 4b') gebildet, die in dem Scharnier (10) drehbar miteinander verbunden sind. Die freien Enden (12)

¹⁾ Dr. HELMUT FRIEDEMANN, 1 Berlin 31, Ruhrstraße 20.

der Hälften (4b und 4b') liegen waagrecht übereinander. Anstelle einer dargestellten eindrätigen Zündleitung (5) läßt sich auch eine durchgezogene Zündleitung verwenden.

DBP.-Anm.: 1 145 804, Kl. 42c, 42-veröffentlicht: 21. 3. 63.

Anmelder: Prakla Gesellschaft für praktische Lagerstättenforschung GmbH., Hannover, Haarstraße 5.

Erfinder: Dr.-Ing. habil. PASCAL VETTERLEIN, Wennebostel (Kr. Burgdorf).

8 Patentansprüche, 6 Zeichnungen.

Beobachtungen von Eigenpotentialen an Torflagerstätten mit verschiedenartigen Elektroden¹⁾

Von M. SCHUCH, München²⁾

Eingegangen am 27. Oktober 1962

Zusammenfassung: Die hier untersuchten Moorkvorkommen zeigen gegenüber den mineralischen Böden der Umgebung ein negatives elektrisches Potential bis maximal 120 mV. Diese Potentialdifferenzen wurden sowohl über Kupfer-Kupfersulfat-Elektroden als auch über Kalomel-Elektroden gemessen. Bei der Kalomel-Elektrode werden durch ihre Kaliumchloridbrücke eventuell auftretende Diffusionspotentialdifferenzen zwischen Elektrode und Boden ausgeschaltet. — Die über Moorkörpern und Torfstichwänden festgestellten Eigenpotentialen konnten im wesentlichen auf ein Diffusionspotential zwischen Stellen des Bodens mit unterschiedlichem *pH*-Wert zurückgeführt werden (Mineralboden *pH* 7; Moorboden *pH* 3). — Die *pH*-Werte von Moorkörpern zeigen über mehrere Jahre keine meßbaren Schwankungen. Wiederholungsmessungen der Potentialwerte nach mehreren Monaten zeigten dagegen mangelnde Reproduzierbarkeit und ließen weitere zeitlich variable Spannungsquellen vermuten.

Registrierungen auf den südlichen Chiemseemooren zeigten: Über oberflächlich aufgesetzte Elektroden im Horizontalabstand von 0,6 m und an Elektrodenpaaren in vertikaler Anordnung (Abstand 0,1 bis 0,6 m variiert) beobachtet man an Schönwettertagen zeitlich variable Potentialschwankungen. Sie werden verursacht:

1. Durch eine Änderung des scheinbaren spezifischen Widerstandes oberflächennaher Bodenschichten.
2. Durch eine Wasserbewegung:
 - a) in Richtung eines Entwässerungsgrabens (horizontal),
 - b) in vertikaler Richtung durch kapillar aufsteigendes Wasser (aszendente Wasserbewegung) und durch Absinken des Grundwasserspiegels an Schönwettertagen (deszendente Wasserbewegung).

¹⁾ Auszug aus der Dissertation „Eigenpotentialbeobachtungen mit verschiedenartigen Elektroden, insbesondere an Torflagerstätten“; Diss. Naturw. Fak. der Univ. München, 1962.

²⁾ Dr. MAX SCHUCH jun., Institut für Angewandte Geophysik der Universität München; 8 München 2, Richard-Wagner Str. 10/0.

Bei hohem, aber relativ rasch absinkendem Grundwasserspiegel (an Schönwettertagen nach starken Regenfällen) ist die durch deszendente Wasserbewegung hervorgerufene Strömungsspannung größer als jene durch ascendente Bewegung. Bei niederem Grundwasserstand ist es umgekehrt.

Summary: In comparison to mineral soils measurements on bogs show a negative electric potential up to 120 mV maximum. These potential differences were recorded by copper/copper sulphate electrodes as well as by calomel electrodes. The calomel electrode eliminates possible differences of diffusion potentials by its potassium chloride bridge. Selfpotentials recorded on bogs and at walls of peat cuttings mainly proved to be caused by diffusion potential between sections of soil with different pH value (mineral soil pH 7; bog pH 3). The pH values of bogs show no measurable variation during several years. Repeated observations after several months however give bad reproducibility of potentials. Therefore other temporary variable sources of electric forces are supposed.

Measurements on bogs in southern Chiemsee district (southern Germany) showed: At electrodes disposed in horizontal order at distances of 0,6 m, and at pairs of electrodes in vertical order at peat cuttings (distance varied from 0,1 to 0,6 m) temporally variable oscillations of potential are observed at days of fine weather. These oscillations are caused:

1. by variation of apparent resistivity of the surface.
2. by motion of water:
 - a) in direction of a drainage ditch
 - b) in vertical direction by capillary ascending water (ascendent motion of water) and by descending of the level of sub-surface-water at days of fine weather (descendent motion of water).

At high, but relative quickly descending level of subsurface-water (at days of fine weather after strong rain) the electric motive force caused by descendent motion of water is bigger than that caused by ascendent motion. At low level of sub-surface-water it turns to be contrary.

I. Meßmethoden

1. Die Elektroden

Kleine Potentialdifferenzen an Elektrolyten — der naturfeuchte Boden ist als solcher anzusehen — können nur über unpolarisierbare Elektroden gemessen werden. Eine unpolarisierbare Elektrode besteht im wesentlichen aus dem Elektrodenmetall und dem Elektrolyt. Eine in der Geophysik vielfach verwendete Elektrode ist die Kupfer-Kupfersulfat-Elektrode (Typ einer Elektrode 1. Art). Neben dieser Type kamen bei den Untersuchungen, über die hier berichtet wird, auch Kalomel Bezugselektroden (Type 9840/12 der Firma Schott & Gen., Mainz) zum Einsatz. Diese Elektroden (Typ einer Elektrode 2. Art) werden häufig bei pH -Messungen verwendet. Sie zeichnen sich aus durch weitgehende Unpolarisierbarkeit, ausgezeichnete Potentialkonstanz und Unterdrückung eines Diffusionspotentials (Elektroden ohne Überführung) zwischen Elektrodenelektrolyt (KCl) und Bodenelektrolyt. Das K-Ion und das Cl-Ion besitzen nahezu gleiche Wanderungsgeschwindigkeit (siehe z. B. G. MILAZZO, 1952). Die Abb. 1a, b, c zeigt den Aufbau der verwendeten Elektroden.

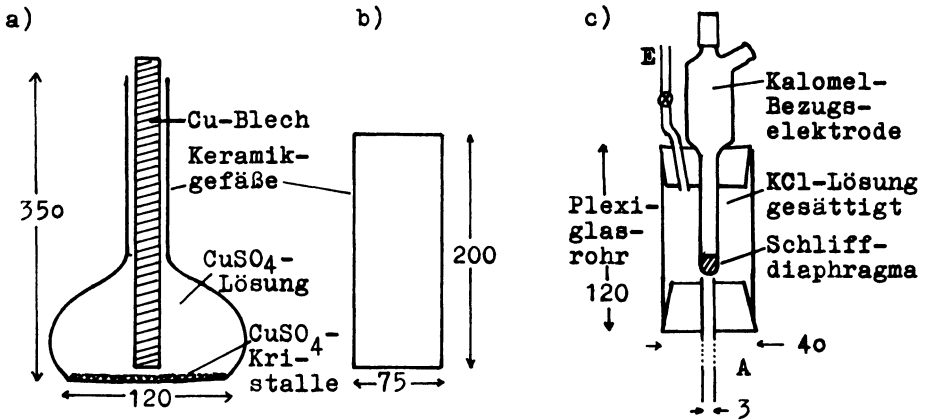


Abb. 1.: Ungefähre Maße (in mm) der verwendeten Elektroden und Elektrodengefäße. a) wurde als Kupfer-Kupfersulfat-Elektrode bezeichnet, desgleichen der Tonzylinder b) bei Füllung mit Kupfersulfatlösung und eingeführtem Kupferblech. Das 0,1 mm dicke Kupferblech und das Kupfersulfat mit dem Reinheitsgrad „purissimum“ stammten von der Firma E. Merck, Darmstadt. — Der Tonzylinder b) mit konzentrierter Kaliumchloridlösung gefüllt und eingeführter Kalomel-Elektrode, Type 9840/12 der Firma Schott & Gen. Mainz, wurde als Kalomel-Elektrode im Tonzylinder (Hg_a) bezeichnet. c) gibt den Aufbau der „Kalomel-Elektrode mit Glasrohr“, abgekürzt mit Hg_u bezeichnet. Das Glasrohr A wurde bis zu 0,6 m in den Torfkörper eingeführt. Das verwendete Kaliumchlorid hatte den Reinheitsgrad „p. a.“. Zum Herstellen der konz. Lösungen wurde nur destilliertes Wasser verwendet. — Bei jüngsten Versuchen wurde das Glasrohr A durch ein Rohr aus Plexigom mit 4 mm Innendurchmesser und 2 m Länge ersetzt. Mit diesen Elektroden werden z. Z. geoelektrische Beobachtungen an Mineralböden vorgenommen.

2. Die Meß- und Registriergeräte

Potentialdifferenzen am Erdboden wurden mit einem Kompensator gemessen. 100 mV konnten mit einem Fehler von etwa ± 1 mV genau erfaßt werden. Als Null-Galvanometer diente ein Zeigerinstrument der Empfindlichkeit 3×10^{-7} A/Skt. Bei hohem Widerstand im Elektrodenkreis ermöglichte das Multiflex-Galvanometer Type MG 4 nach LANGE mit einer Empfindlichkeit von $5,9 \times 10^{-10}$ A/Skt ein Abgleichen der Spannung.

Eine Kompensationsschaltung besitzt im abgeglichenen Zustand einen „unendlichen Innenwiderstand“. Eine Registrieranordnung mit Galvanometern, wie sie für die Beobachtung „tellurischer Ströme“ vielfach verwendet wird, besitzt dagegen stets einen endlichen Widerstand, wenn auf eine Kompensation verzichtet wird.

Da die zeitliche Variation von Potentialdifferenzen auf Moorkörpern mit Galvanometern beobachtet wurde, mußte zunächst untersucht werden, ob durch eine Meßanordnung mit endlichem Innenwiderstand die Beobachtung von kleinen natürlichen elektrischen Potentialdifferenzen, wie sie am Erdboden auftreten, im Rahmen der

erforderlichen Meßgenauigkeit möglich ist, und bis zu welcher Strombelastung der unpolarisierbaren Elektroden noch keine die Registrierung verfälschende Polarisationsspannung auftritt.

Zwei Versuche klärten die Verhältnisse.

a) Auf zwei 90 m langen Parallelstrecken wurden „Erdströme“ beobachtet. Auf einer dieser Strecken wurde ein Galvanometer mit der Empfindlichkeit 10^{-9} A/mm/m verwendet. Der Gesamtwiderstand dieser Strecke betrug etwa 20 kOhm. Auf der anderen Strecke war der Gesamtwiderstand bei nahezu gleicher Spannungsempfindlichkeit der Registrieranordnung größer als 2 M Ohm. Das wurde durch ein kleines batteriebetriebenes Röhrenvorschaltgerät erreicht. Ein Ausschnitt aus den Registrierungen (Abb. 2) zeigt die Aufzeichnung eines magnetischen Sturms am 12. und 13. 11. 1960.

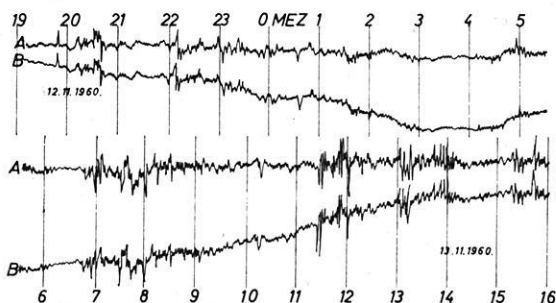


Abb. 2.: Die Kurven A und B wurden gleichzeitig am 12. und 13. November 1960 auf zwei 90 m langen Parallelstrecken über Kupfer-Kupfersulfat-Elektroden beobachtet. Der Abstand beider Strecken gegeneinander betrug etwa 200 m. Die Kurve A wurde mit einer für derartige Messungen üblichen Galvanometer-Beobachtungsanordnung registriert. B wurde unter Verwendung eines kleinen Röhrengerätes beobachtet. So konnte der Geräteinnenwiderstand um mindestens eine Zehnerpotenz vergrößert werden. Die Kurven A und B sollen hier nur zeigen, daß bei einer „gewöhnlichen“ Galvanometerregistrierung (Empfindlichkeit 10^{-9} A/mm/m) noch keine störenden Polarisationserscheinungen an den Elektroden auftraten: Beide Kurven sind gleich. Der Abfall bzw. der Anstieg der Kurve B entstammt einer temperaturbedingten Spannungsschwankung der Anodenbatterie des Röhrengerätes.

Beide Registrierungen zeigen das gleiche Bild. Man sieht daraus, daß Potentialdifferenzen mit Perioden bis zu einigen Minuten mit relativ unempfindlichen Galvanometern und einer Strombelastung der Elektroden bis zu 10^{-8} A im Rahmen der Meßgenauigkeit im Dauerbetrieb registriert werden können.

b) Fließt durch unpolarisierbare Elektroden ein Strom, so scheiden sich an der einen Elektrode Kationen ab, an der anderen gehen sie in Lösung. Gesättigte Lösungen mit festen Kristallen im Überschuß als Bodenkörper, die bei Stromfluß in der einen Elektrode angereichert, in der anderen Elektrode vermindert werden, sorgen dafür, daß in der Umgebung der beiden Elektrodenmetalle gleiche Elektrolytverhältnisse herrschen. Wird der Strom, der durch beide Elektroden fließt, stetig erhöht, so erreicht

man eine Stromstärke, von der ab die Nachlieferung von Kationen aus dem Vorrat an festen Salzkristallen in der einen Elektrode langsamer vor sich geht als die durch den Stromfluß bewirkte Abscheidung an der anderen Elektrode. Es tritt eine Verarmung an Kationen in der ersten Elektrode ein. Ähnliche Überlegungen können mit den Anionen angestellt werden. Mit anderen Worten: In unmittelbarer Nähe des Elektrodenmetalls entsteht eine Konzentrationsverminderung; die Elektrode zeigt eine Konzentrationspolarisation; es entsteht dabei an den Elektroden eine Spannung, die der äußeren zu messenden Spannung entgegengerichtet ist und sie daher kleiner erscheinen läßt. Die Grenzstromstärke, von der ab solch störende Polarisation auftritt, wurde bei kurzfristiger Belastung (zirka 10 Minuten) der verwendeten Elektroden zu 10^{-6} A festgestellt.

Dazu folgender Versuch: Abb. 3 zeigt im unteren Teil schematisch den Versuchsaufbau. El ist ein Elektrolyttrog mit den zu untersuchenden Elektroden. RE ist ein Drahtwiderstand, der ersatzweise an Stelle des Elektrolyttrogges El eingeschaltet

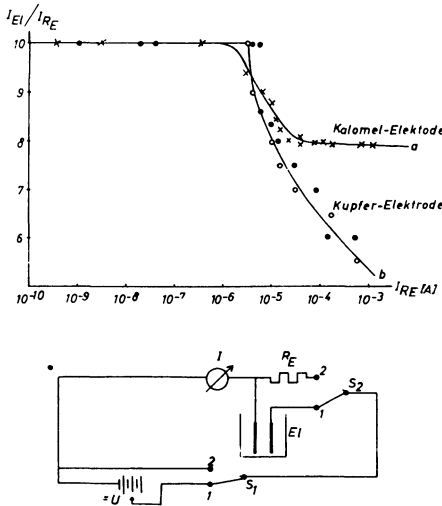


Abb. 3.: Bestimmung der maximal zulässigen Stromstärke durch die verwendeten unpolarisierbaren Elektroden.

- = Werte bei bewegtem Elektrolyt (umrühren).
- = Werte bei nicht bewegtem Elektrolyt.

Der Abfall der Kurven bei etwa 5×10^{-5} A verweist auf das Auftreten einer Gegenspannung in den Elektroden, der sog. Polarisationsspannung (Konzentrationspolarisation). Sie ist der äußeren Spannung stets entgegengerichtet und bewirkt eine Verringerung des Stromflusses durch die Elektroden. Man kann daher auch von einem „Polarisationswiderstand“ sprechen. Die Polarisation der Elektroden läßt zu beobachtende Potentialdifferenzen stets kleiner erscheinen, sie ist daher zu vermeiden. Bei Stromstärken von 10^{-8} A, wie sie beim Registrierbetrieb vorhanden sind, treten also keine Polarisationsspannungen auf.

werden kann. Der (Wechselstrom-)Widerstand von E_l wurde mit einer Wechselstrombrücke gemessen. Der Ersatzwiderstand RE wurde so groß gewählt wie der Widerstand von E_l . Wenn die Elektroden keine Polarisation zeigen, fließt bei einer Spannung U der Strom I , der unverändert bleibt, gleichgültig, ob RE oder E_l in den Stromkreis eingeschaltet ist; $I_{RE} = I_{E_l}$. — Beim Versuch wurde jedoch die Spannung U stufenweise erhöht und nach jeder Erhöhung der Strom I_{RE} bei eingeschaltetem RE bestimmt. Auf der Ordinate der Abb. 3 oben wurde das Verhältnis I_{RE}/I_{E_l} , auf der Abszisse die dazugehörigen I_{RE} -Werte abgetragen. — Der Verlauf der Kurve zeigt ab etwa $I_{RE} = 5 \times 10^{-5}$ A einen Abfall, der ein Maß für die Größe der Polarisationsspannung der Elektroden ist. Bei Strömen kleiner als etwa 10^{-6} A, wie es bei der Registrierung stets der Fall ist (kleiner als 10^{-7} A), treten also keine die Messung verfälschenden Polarisationspannungen auf.

3. Die elektrochemischen Ketten

Bei geoelektrischen Messungen mit Kupfer-Kupfersulfat-Elektroden an homogenen Böden liegt folgende Kette vor:

Typ 1: $Cu/CuSO_4/homog. \text{ Elektrol.}/CuSO_4/Cu$
 1 2

Die Diffusionspotentialdifferenzen an den Grenzen 1 und 2 sind gleich groß und entgegengesetzt; sie treten daher bei der Messung nicht in Erscheinung.

Bei inhomogenen Böden können drei Grenzschichten eine Potentialdifferenz verursachen:

Typ 2: $Cu/CuSO_4/c_1/c_2/CuSO_4/Cu$
 1 3 2

c_1 und c_2 mögen irgendwie geartete verschiedene Elektrolyte sein. Die Potentialdifferenzen der Grenze 1 und 2 bei Ketten des Typs 2 werden bei einer Kette des Typs 3 durch Zwischenschalten eines dritten Elektrolyten, z. B. konzentrierter Kaliumchloridlösung (KCl) unterdrückt:

Typ 3: $Cu/CuSO_4/KCl/c_1/c_2/KCl/CuSO_4/Cu$
 1 3 2

Auch andere Lösungen, wie Ammoniumnitrat, Natriumnitrat, dienen zur Ausschaltung eines Diffusionspotentials zwischen Elektrode und Meßobjekt.

Bei einer Kette des Typs 3 diffundieren nach kurzer Zeit — besonders im Geländebetrieb — die $CuSO_4$ -Lösungen und die KCl-Lösungen ineinander und beeinflussen stark das Elektrodenpotential. Abhilfe bietet sich in den Elektroden 2. Art an.

Solche Elektroden finden als Bezugs Elektroden bei pH -Messungen in Form von Kalomel-, Chlorsilber-, Merkursulfat- und Thalamidelektroden³⁾ Anwendung (W. Kor-

³⁾ In vorliegender Untersuchung kam von diesen Elektroden nur die Kalomel (Hg_2Cl_2)-Elektrode zum Einsatz. Sie ist im Zusammenhang mit pH -Meßgeräten im Handel unter dem Namen Kalomel-Bezugs elektrode erhältlich. Um Mißverständnissen vorzubeugen, soll nur von der Kalomel-Elektrode die Rede sein. Das Wort Bezugs elektrode soll nur gebraucht

DATZKI, 1959). Unter Verwendung der Kalomel-Elektrode ergibt sich folgende Kette: Kalomel-Elektrode/KCl/ c_1 / c_2 /KCl/Kalomel-Elektrode.

1 3 2

Hier wird nur noch der Potentialsprung 3 an der Grenze zwischen c_1 und c_2 gemessen.

II. Die Ergebnisse

1. Räumliche Verteilung der Eigenpotentiale ohne Berücksichtigung der zeitlichen Variation

Zahlreiche Potentialmessungen an verschiedenen Moorkvorkommen Oberbayerns zeigen: Jede Mooroberfläche besitzt ein nur geringen zeitlichen Schwankungen unterworfenen negatives Potential gegenüber dem Mineralboden. Abb. 4 gibt die für alle Hochmoore charakteristischen Verhältnisse wieder. Die positiven Werte zwischen Profilmeter 200 und 310 der Abb. 4 entstammen Messungen nahe dem Grundwasserspiegel des Moores.

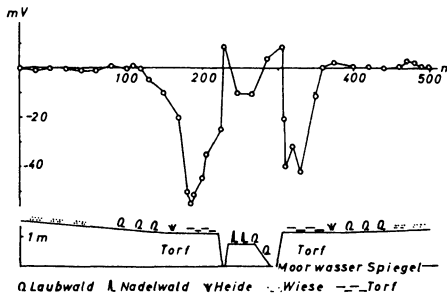


Abb. 4: Charakteristische Eigenpotentiale über einem kleinen, entwässerten und teilweise abgetorften Hochmoor bei Fachenliehen in der Nähe von Wasserburg am Inn. Die Potentialdifferenzen wurden in diesem Fall über Kupfer/Kupfersulfat-Elektroden gemessen. Die Festelektrode stand auf Mineralboden. Eine geringe Polarisation der Elektroden (± 2 mV) wurde vernachlässigt. Man bestimmt diese Polarisation, indem man die beiden Elektroden unmittelbar nebeneinander auf homogenen Boden stellt und die Potentialdifferenz zwischen ihnen mißt. Die Ordinate im unteren Teil der Abb. 4 ist 40fach überhöht.

Es liegt nahe, die in vorliegender Arbeit untersuchten Potentialsenken über Moor- gebieten (bezogen auf einen Punkt des angrenzenden Mineralbodens) auf den sauren Charakter des Torfes zurückzuführen. Abb. 5 zeigt Zusammenhänge zwischen den pH -Werten der Meßpunkte und der Eigenpotentialkurve. Ähnliche Zusammenhänge hat der Verfasser an allen untersuchten Moorkvorkommen (Fachenliehen, Sensau, Salinenfilze, Murnauer Moore, Chiemseemoore) festgestellt. Die untere ausgezogene Kurve der Abb. 5 stellt das Meßpunktpotential (MP -Potential) dar, d. h. den Potentialwert, den der Meßpunkt MP nach Abheben der obersten Grasnarbe oder einer zirka 5 cm dicken Torfschicht (Abraum) besitzt. Die gestrichelte Kurve gibt das „Soden- werden, wenn ein Potential bezogen auf eine Elektrode gemessen wird, also nicht nur der Betrag der Potentialdifferenz, sondern auch das Vorzeichen von Bedeutung ist (s. a. Fußnote 4).

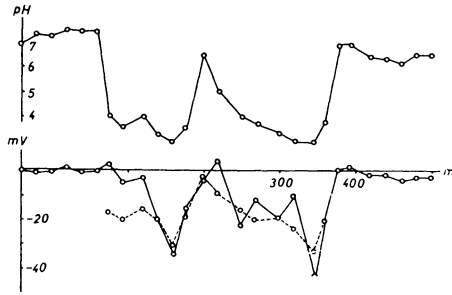


Abb. 5: Eigenpotential („Meßpunktpotential“, siehe oben) eines kleinen Moores bei Fachenliehen in der Nähe von Wasserburg am Inn, in Verbindung mit pH -Werten des Bodens. Die gestrichelte Linie gibt das „Sodenpotential“ wieder. Das Sodenpotential erhält man, indem man eine Torfscholle (Sode) an einem Meßpunkt heraussticht, unmittelbar neben die Festelektrode legt, auf ihr die Wanderelektrode aufsetzt und die Potentialdifferenz zwischen Fest- und Wanderelektrode bestimmt. Man beachte die große Kurvenähnlichkeit von Sodenpotential und pH -Werten!

potential“ wieder. Für die Bestimmung des Sodenpotentials wird eine Sode unter dem Meßpunkt herausgestochen und unmittelbar neben die „Festelektrode“⁴⁾ am Meßpunkt Null gelegt. Auf diese Sode wird nun die „Wanderelektrode“ aufgesetzt und das Potential bestimmt. Elektrofiltration oder Anteile der zeitlichen Variation des Meßpunktpotentials ließen sich auf diese Weise ausschließen. Das so bestimmte „Sodenpotential“ ist ausschließlich auf den Chemismus des Torfes in unmittelbarer Elektrodennähe zurückzuführen. Die Kurve des Sodenpotentials zeigt eine größere Ähnlichkeit mit der pH -Kurve als die MP -Potentialkurve. (Zwischen Profilmeter 0 und 75 sowie 375 und 500 war die Bestimmung eines Sodenpotentials unmöglich, da sich Mineralboden nicht in Sodenform stechen ließ.)

Aus diesen und vielen anderen Messungen ergab sich: Torflagerstätten besitzen niedrigere pH -Werte als Mineralböden. Hochmoorkörper zeigen an der Oberfläche die niedrigsten pH -Werte. Mit zunehmender Tiefe steigen die pH -Werte an; nahe dem Mineralboden ist der Moorkörper neutral bis leicht basisch (H. VIDAL & E. HOHENSTATTER, 1959). Die über Moorkörpern und Torfstichwänden mit Kupfer-Kupfersulfat-Elektroden festgestellten negativen Eigenpotentiale gegenüber dem Mineralboden lassen sich im wesentlichen mit den Ergebnissen der pH -Messungen erklären. Die Potentialdifferenzen können durch das Zusammenwirken von drei Grenzschichten verursacht werden:

$Cu/CuSO_4$ /Mineralboden, pH 6—8/Moorboden, pH 3—5/ $CuSO_4$ /Cu

1

3

2

Es wäre denkbar, daß die Grenzpotentiale 1 und 2 obiger Kette den Hauptanteil des gemessenen Potentials ausmachen. Das würde bedeuten, daß die Potentialsenken

⁴⁾ Als Festelektrode wird jene Elektrode bezeichnet, die bei Eigenpotentialmessungen (Bestimmung der räumlichen elektrischen Potentialverteilung) unverändert an einem (festen) Ort verbleibt. Wanderelektrode wird die bewegliche Elektrode genannt, die über das Untersuchungsgebiet „wandert“.

über Moorkörpern nur durch Elektrodeneffekte vorgetäuscht werden. Durch Zwischenschaltung gesättigter Kaliumchloridlösungen zwischen Boden und Kupfersulfatlösung lassen sich die Potentialsprünge 1 und 2 unterdrücken. Versuche dieser Art auch unter Verwendung von Agar-Agar-Gel lieferten unbefriedigende Ergebnisse, da beide Elektrolyte zu rasch ineinander diffundierten. Die Kalomel-Elektrode mit Schliffdiaphragma dagegen unterdrückt die Potentialdifferenzen 1 und 2 in idealer Weise, da die Kaliumchloridlösung die elektrische Leitung zum Boden herstellt. Mit solchen Kalomel-Elektroden (im Tonzylinder) wurde ein kleines Eigenpotentialprofil über ein Moor bei Fachenliehen in der Nähe von Wasserburg (Inn) gemessen. Gleichzeitig wurde dasselbe Profil unter Verwendung von Kupfer-Kupfersulfat-Elektroden gemessen. An jedem Meßpunkt wurde unmittelbar nach der Potentialbestimmung über Kalomel-Elektroden das Potential über Kupfer-Kupfersulfat-Elektroden bestimmt. Um die zeitliche Variation an den verschiedenen Elektrodenpaaren zu kontrollieren, wurde nach jeder einzelnen Potentialmessung die Polarisation zwischen je zwei zusammengehörenden Elektrodenpaaren bestimmt. Dazu wurde die Wanderelektrode wenige Zentimeter neben die Festelektrode gestellt und die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden, die bei solcher Anordnung der Elektroden gleich der Polarisation ist, ermittelt. Zu den Meßpunktpotentialwerten wurde die Polarisation der Elektroden gemäß ihrem Vorzeichen addiert oder subtrahiert. Das so erhaltene Potential sei „korrigiertes Potential“ genannt. Die Ergebnisse finden sich in Abb. 6. Man sieht:

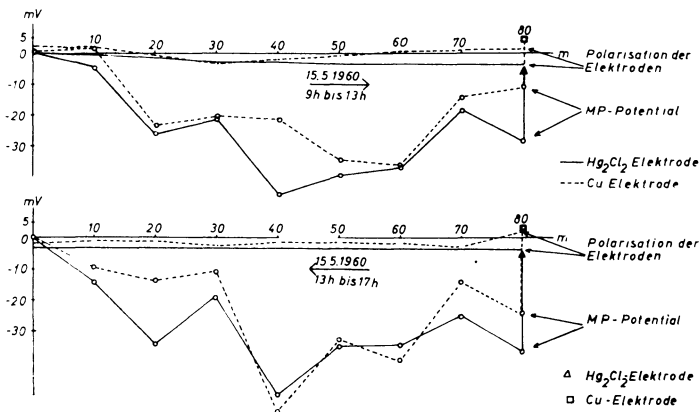


Abb. 6.: Eigenpotential — Meßpunktpotential (MP-Potential) im Gegensatz zum Sodenpotential (siehe Abb. 5, gestrichelte Linie) — eines kleinen Moorkörpers bei Fachenliehen in der Nähe von Wasserburg am Inn. Die Potentialdifferenzen wurden über Kalomel- (ausgezogene Linie) und Kupfer-Kupfersulfat-Elektroden (gestrichelte Linie) gemessen. Zu den MP-Potentialwerten wurden die Polarisationsgrößen der Elektroden addiert bzw. subtrahiert gemäß ihrem Vorzeichen (korrigiertes Potential). Die Polarisationswerte beider Elektroden wurden hier unmittelbar nach jeder Messung bestimmt. Dazu wurde die Wanderelektrode wenige cm neben die Festelektrode gestellt und die Potentialdifferenz zwischen beiden Elektroden festgestellt. Die Werte sind nahe der Entfernungsachse in obiger Darstellung eingetragen. Δ und \square : Potentialdifferenzen wurden an einer Stichwand gemessen.

die Polarisation ist im Vergleich zum Meßpunktpotential (*MP*-Potential) gering. Außerdem stellt man bei der Kupfer-Kupfersulfat-Elektrode ein größeres Schwanken des Ganges fest als bei der Kalomel-Elektrode. Im unteren Teil der Abb. 6 sind die *MP*-Werte sowie der Gang der Elektrode auf dem „Rückweg“ wiedergegeben. Durch Vergleich mit der oberen Kurve erkennt man die bessere Reproduzierbarkeit der mit der Kalomel-Elektrode gemessenen Werte. (Bei *MP* 80 wurde die Kalomel-Elektrode an einer Stichwandoberkante sowie unmittelbar über dem Grundwasserspiegel im Moor aufgesetzt.)

Ein Vergleich der mit der Kalomel (Hg_2Cl_2)-Elektrode und der mit der Kupfer (Cu)-Elektrode bestimmten Werte bestätigt die Existenz der mit Cu-Elektroden über Moorkörpern festgestellten Potentialsenken, bezogen auf den angrenzenden Mineralboden. Diese Potentialsenke entstammt also in der Hauptsache dem Grenzpotential 3 der im vorhergehenden Abschnitt unter Typ 3 dargestellten Kette.

In Abständen von einigen Wochen, Monaten bis Jahren durchgeführte Wiederholungsmessungen der Eigenpotential- und *pH*-Messungen über obengenanntes kleines Moor bei Fachenliehen lassen erkennen: Im Bereich der Meßgenauigkeit treten keine *pH*-Änderungen des Bodens an den einzelnen Meßpunkten auf. Die Potentialwerte zeigen dagegen keine vollkommene Reproduzierbarkeit. Das läßt noch weitere, zeitlich veränderliche Spannungsquellen vermuten. Registrierungen in den südlichen Chiemseemooren klärten die Verhältnisse.

2. Die zeitliche Variation der Eigenpotentiale und des spezifischen Widerstandes von Mooren

a) die untersuchten Moore

Zwischen dem südlichen Chiemseeufer und dem Alpenrand erstreckt sich eine etwa 2400 ha große Hochmoorfläche. Der fünf bis acht Meter mächtige Torfkörper ruht auf graublauem, zähplastischem, sandig-schluffigem Ton bzw. tonigsandigem Kies. Diese postglazialen Sedimente lagern auf Gesteinen der tertiären Molasse (H. VIDAL, 1959).

Auf dieser Moorfläche unterhält die Bayerische Landesanstalt für Landeskultur und Moorwirtschaft⁵⁾ mehrere meteorologische und hydrologische Meßstationen. Sämtliche Meßergebnisse dieser Stationen standen mir durch die Vermittlung von Herrn Regierungsdirektor Dr. H. VIDAL, dem Leiter der Landesanstalt, und Herrn Dr. H. SCHMEIDL, dem Vorstand der Moorforschungsstelle Bernau, zur Verfügung.

b) die Registrierungen

In den südlichen Chiemseemooren wurden folgende Größen gemessen:

1. Potentialschwankungen auf einer 0,6 m langen Strecke, beobachtet über oberflächennah aufgesetzte Cu/CuSO₄-Elektroden.

⁵⁾ Bezeichnung seit 1. Januar 1963: Bayerische Landesanstalt für Bodenkultur, Pflanzenbau und Pflanzenschutz.

2. Potentialschwankungen auf einer Parallelstrecke zu 1, beobachtet über oberflächennah aufgesetzte Kalomel-Elektroden im Tonzylinder (Hg_a).
3. Potentialschwankungen auf einer zu 1 und 2 parallelen Strecke, beobachtet über Kalomel-Elektroden mit Rohransatz (Hg_u , siehe I, 1). Die geometrische Anordnung dieser Elektrodenpaare wurde gemäß der Abb. 11, II variiert.
4. Potentialschwankungen auf zwei anfänglich parallelen, später senkrecht zueinander aufgebauten (WE und NS) 90 m langen Strecken. Die Ergebnisse dieser Strecken dienten hier nur der Erprobung von Elektroden bzw. Registriereinrichtungen (siehe I, 2).
5. Der scheinbare spezifische Widerstand des Moorkörpers, der nach einer Schlumbergeranordnung im Dauerbetrieb, und zwar stündlich, gemessen wurde. Der „Sonden-Sonden“-Abstand wurde 0,6 m gewählt. Der „Elektroden-Sonden“-Abstand betrug 1,2 m. Der scheinbare Widerstand ρ_s wurde nach der Beziehung von Schlumberger (z. B. K. JÜNG, 1948) wie folgt berechnet:

$$\rho_s = (\pi/2) [(U/I) (d^2 - c^2)/c]$$

Dabei ist: $d = 1,5$ m; Elektroden-Sonden-Abstand + c

$c = 0,3$ m; halber Sonden-Sonden-Abstand

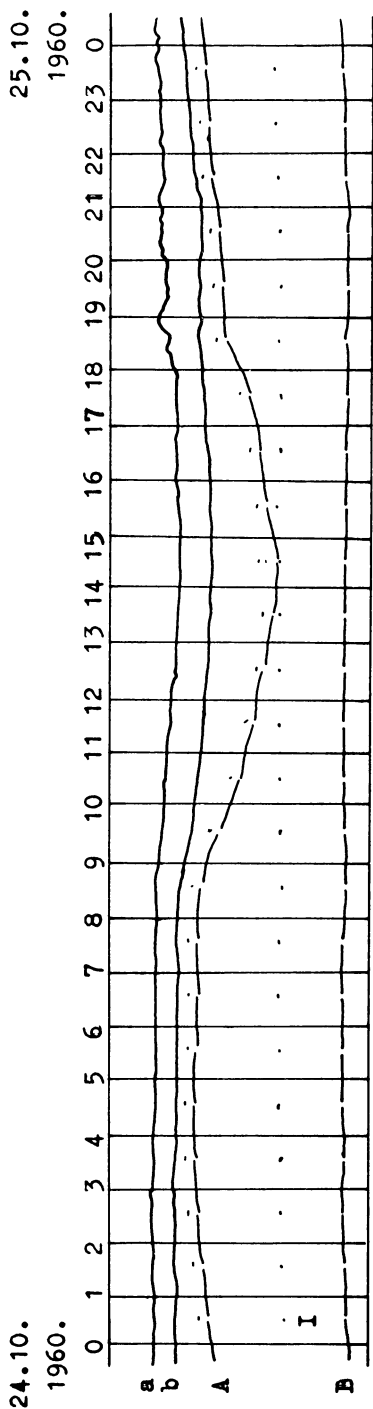
Die „Sonden“ der Schlumbergeranordnung waren gleichzeitig die unter 1 und 2 dieser Aufstellung angeführten Elektroden der Eigenpotentialregistrierung. Der Strom I , der jede Stunde 2 Minuten von einer Uhr eingeschaltet und über ein Galvanometer registriert wurde, lenkte die Eigenpotentialregistrierung um einen für den scheinbaren Widerstand des Bodens charakteristischen Wert aus.

6. Die relative Vertikalbewegung des Moorkörpers gegen den mineralischen Untergrund. Solche Messungen führt die Landesanstalt für Landkultur und Moorwirtschaft schon seit Jahren aus (H. VIDAL, 1960, 1962). Die dabei eingesetzten mechanischen Schreibgeräte liefern zwar einen ausgezeichneten Überblick über langsame Bodenbewegungen, lassen jedoch kurzperiodische Oszillationen weniger gut erkennen. — Auf Anregung von Herrn Regierungsdirektor Dr. H. VIDAL entwickelte der Verfasser ein photoelektrisches Gerät, beruhend auf dem Prinzip der Schlauchwaage. Dabei wird die Lichtabsorption einer verschiedenen hohen Flüssigkeitssäule ausgenützt. Das Gerät erlaubt einige Zehntelmillimeter Bodenbewegung mit Sicherheit zu erfassen. Über den Aufbau des Gerätes hofft der Verfasser an anderer Stelle berichten zu können.

c) Die Ergebnisse der Registrierungen

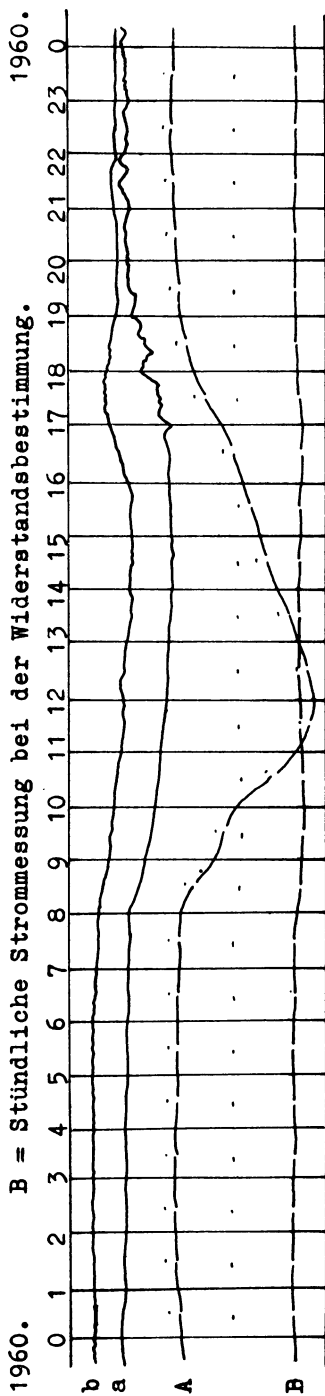
Beim Betrachten der Filme fällt sofort ein Tagesgang des Eigenpotentials auf der 0,6 m langen, oberflächennahen WE-Strecke ins Auge (siehe Tafel 1). An sonnigen Tagen ist dieser immer kräftig ausgeprägt. An teilweise bewölkten Tagen ist er kleiner als an Sonnentagen, an sonnenlosen Tagen nur schwach ausgebildet. In Abb. 7 und 8 sind als Beispiele unter a) die Eigenpotentialschwankungen auf der 0,6 m langen

Tafel I: Charakteristische Schwankungen des Eigenpotentials an Schönwettertagen auf einer 0,6 m langen W-E-Strecke.



A = Potentialregistrierung auf einer 0,6 m langen W-E-Strecke

25.10. Man beachte die Auslenkung bei der stündl. Widerstandsmessung.



1960. B = Stündliche Strommessung bei der Widerstandsbestimmung.

Die Kurven a und b wurden auf zwei 90 und 40 m langen Parallelstrecken zur Erprobung von Elektroden registriert.

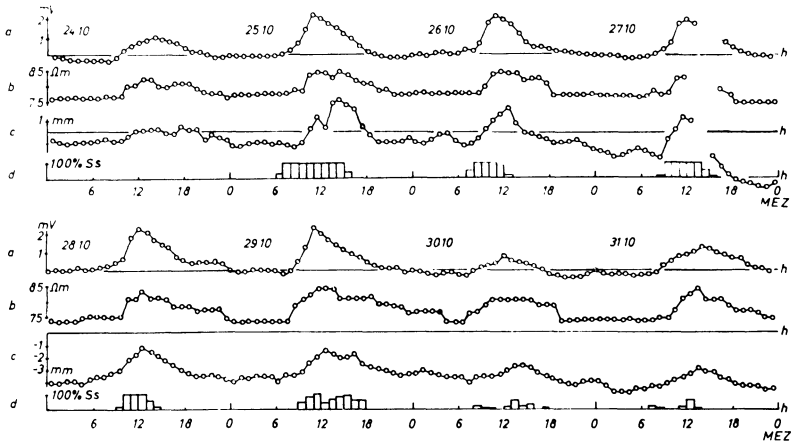


Abb. 7.: a) Eigenpotential, b) scheinbarer spezifischer Widerstand, c) Bodenbewegung, d) Sonnenscheindauer (Ss) 24. Oktober bis 31. Oktober 1960.

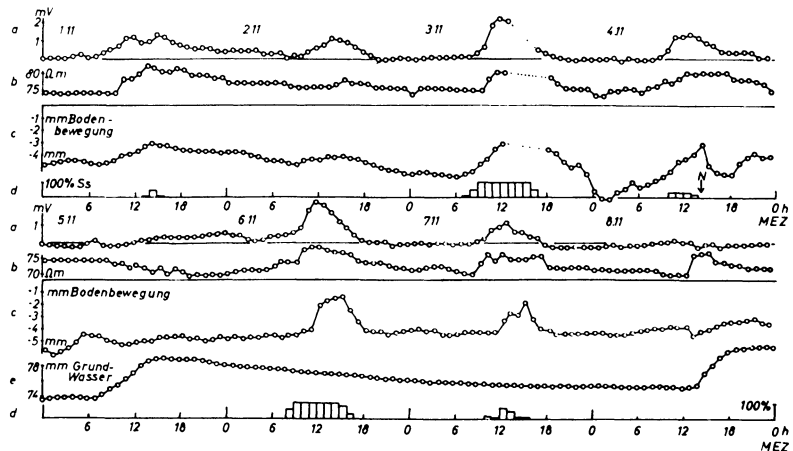


Abb. 8.: a) Eigenpotential, b) scheinbarer spezifischer Widerstand des Bodens, c) relative Bodenbewegung zum Mineralboden, d) Sonnenscheindauer (Ss), und e) Grundwasserspiegel vom 1. November 1960 bis 8. November 1960.

Strecke vom 24. 10. bis 8. 11. 1960 dargestellt. Die Potentialdifferenzen wurden dabei über Kalomel-Elektroden im Tonzylinder (Hg_a -Elektroden) gemessen.

Dem Ausschlag des Lichtzeigers am 24. 10., 28. 10., 1. 11. und 5. 11. 1960 jeweils um 0 Uhr MEZ wurde per definitionem der Potentialwert Null zugeordnet. Tatsächlich befand sich der Lichtzeiger des Galvanometers bei nichtangeschlossenen Elektroden am Rande des Filmes (Registrieren bei unterdrücktem Nullpunkt). Während der in Abb. 7 und 8 dargestellten Messungen betrug die konstant vorhandene Potential-

differenz etwa 2 mV. Man beachte, daß trotzdem um Mitternacht fast stets die Potentialdifferenz den Potentialwert Null annimmt. Es ist noch zu bemerken, daß die östliche Kalomel-Elektrode (nunmehr abgekürzt mit $Hg_a E$) tagsüber einen positiven Wert gegenüber der westlichen ($Hg_a W$) annahm. Mit anderen Worten: die in Abb. 7 und 8 dargestellten Potentialkurven geben die Potentialwerte der östlichen Elektrode bezogen auf die westliche als Bezugs elektrode. Das wird später noch von Bedeutung sein.

In Abb. 7 und 8 ist ferner der scheinbare spezifische Widerstand b des Moorbodens in Ohm-Metern wiedergegeben. Er wurde nach der oben beschriebenen Weise errechnet. $Hg_a E$ und $Hg_a W$ dienten, wie oben bereits erwähnt, als Sonden. Aus der Abb. 7 und 8 ist ein enger Zusammenhang zwischen dem Widerstand des Bodens und dem Eigenpotential ersichtlich.

Einen Zusammenhang mit diesen Größen weist auch die vertikale Bodenbewegung des Moorkörpers (Kurve c der Abb. 7 und 8) bezogen auf den mineralischen Untergrund auf. Der Boden hebt sich bei Schönwetterlage um einige Millimeter (Maximum einige Stunden nach Mittag) und sinkt in der Nacht einige Zehntelmillimeter tiefer als in der vorhergehenden Nacht. Das von H. VIDAL (1960) festgestellte Schrumpfen des Moorkörpers während Schönwetterperioden ist in Abb. 7 und 8 klar ersichtlich. Der Boden hat sich zwischen dem 24. 10. 1960, 0 Uhr, und dem 8. 11. 1960, 0 Uhr, etwa um 7 Millimeter gesenkt. Eine Grundwasserpegelregistrierung zirka 800 Meter westlich der geoelektrischen Registrierungen zeigt um 13.20 Uhr am 4. 11. einen geringfügigen Anstieg (Abb. 8 bei Pfeil N). Gleichzeitig zeigt auch die Schlauchwaage, die in der Nähe der geoelektrischen Registrierung aufgebaut ist, eine Hebung des Torfkörpers an. Am 5. 11. fallen bei bewölktem Himmel nach 6 Uhr weitere Niederschläge. Wie Abb. 8 (unten bei Grundwasser Kurve e) erkennen läßt, steigt der Grundwasserspiegel, während das Eigenpotential keinen merklichen Tagesgang aufweist. Der Widerstand nimmt stetig, jedoch nur wenig ab; der Boden beginnt sich zu heben. Trotz des schönen Wetters am 6. 11. — mit der üblichen Potential- und Widerstandszunahme sowie Bodenhebung während des Tages — läßt die Abb. 8 ein Anheben des Bodens über mehrere Tage erkennen. Man beachte, daß dieses Anheben bei fallendem Grundwasser auch am 7. 11. — einem Tag mit nur wenig Sonnenschein — anhält. Am 8. 11. um etwa 13 Uhr setzen wieder Niederschläge ein. Es wiederholen sich ähnliche Vorgänge wie am 5. 11. 1960.

Die Kurve d gibt die „Stundenwerte der Sonnenscheindauer“. Die Registrierungen wurden von der Bayerischen Landesanstalt für Landkultur und Moorwirtschaft im Gelände der Moorforschungsstelle Bernau vorgenommen.

Zusammenhänge, wie die eben beschriebenen, wiederholten sich mit vielfältiger Variation entsprechend den verschiedenen Wetterlagen in der Registrierzeit von März 1960 bis Winter 1961/62. Sie alle unter Berücksichtigung der meteorologischen und hydrologischen Messungen der Bayerischen Landesanstalt für Landkultur und Moorwirtschaft anzuführen, würde weit über den Rahmen vorliegender Darstellung hinausgehen.

Es soll nur versucht werden, die mehrfach bestätigten und in Abb. 7 und 8 dargestellten Tatsachen zu deuten: Die Zunahme des Widerstandes bei Austrocknung des Bodens scheint verständlich. Die Grundwasserpegelregistrierungen auf den südlichen Chiemseemooren zeigen an Schönwettertagen stets ein Absinken des Grundwasserspiegels an. Der Widerstand nimmt einerseits durch oberflächliches Austrocknen, andererseits durch Verlagerung eines gut leitenden Grundwasserspiegels nach unten zu. Umgekehrtes gilt bei Niederschlägen. — Dieser Widerstandszunahme wirkt eine Widerstandsabnahme durch Tageserwärmung des Bodenelektrolyten entgegen. Man vergleiche hierzu die starke Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes von Moorwasser in Abb. 9. Die Werte der Abb. 9 wurden unter Ver-

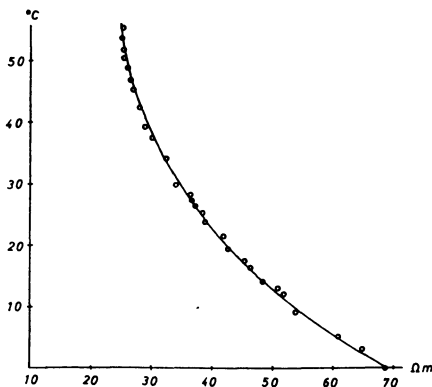


Abb. 9.: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Moorwasser (Bodenlösung). Das Diagramm wurde unter Verwendung eines Leitgefäßes (Tauchelektrode) der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten (WTW), Weilheim (Obb.) und einer Wechselstrombrücke (Pontavi) von Hartmann & Braun, Frankfurt a. M., gewonnen.

wendung einer Tauchelektrode (z. B. MÜLLER-REUTHER, 1953) der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten (WTW), Weilheim/Obb., und einer Wechselstrombrücke von Hartmann & Braun, Frankfurt a. M., gewonnen. — Eingehende Beobachtungen von Temperaturschwankungen in Mooren hat H. SCHMEIDL (1960) veröffentlicht. Größere Schwankungen sind nur bis in geringe Bodentiefe festzustellen.

Eine Eigenpotentialschwankung bei einer Widerstandsänderung ist leicht zu erklären, da die Elektroden Potentialabgriffe an einem stromdurchflossenen Leiter veränderlichen Widerstandes bilden. Wenn sich der gesamte Widerstand eines körperlichen Leiters vergrößert, so wächst das Potential, sofern das Stromfeld unverändert bleibt. — Die Diskussion über die Ursache des Stromes soll zunächst noch zurückgestellt werden.

Obwohl alles für eine Abnahme der Bodenfeuchte spricht, zeigt die Schlauchwaage eine kurzzeitige Hebung des Moorkörpers an. Nach Beobachtungen von H. VIDAL (1960, a, b) geht jedoch mit Hebung des Moorkörpers eine Feuchtigkeitszunahme parallel. Dieser Widerspruch findet seine Erklärung durch eine starke Evapotranspira-

tion (z. B. R. GEIGER, 1960, G. HOFMANN, 1960): An Sonnentagen ist ein kapillares Aufsteigen von Grundwasser aus dem Grundwasservorrat wahrscheinlich. Die Grundwasserregistrierungen zeigen an solchen Tagen auch dementsprechend ein Absinken des Grundwasserspiegels um einige Zentimeter. Das kapillar aufgestiegene Bodenwasser bewirkt ein Quellen der überwiegend kolloidalen Moorsubstanz, das stärker ist als das Schrumpfen durch oberflächliche Austrocknung. Der Moorkörper quillt also und hebt sich kurzzeitig, wenngleich er bei Schönwetterlagen durch Verlust an Wasser insgesamt eine fallende Tendenz zeigt. — Die Grundwasserpegel-Registrierungen an Schönwettertagen bestätigen dies: an einem Sonntag im Juli sank der Grundwasserspiegel in der Zeit von 8 bis 17 Uhr stark ab. Man beobachtet zwischen 20 und 8 Uhr stets ein Ausklingen der Grundwasserspiegelbewegung mit anschließendem Stillstand und mitunter sogar einen leichten Anstieg in den Morgenstunden. Kapillar aufgestiegenes Wasser „fällt“ bei Nachlassen der Verdunstung und des Dampfdruckes in den Grundwasservorrat zurück. Man könnte allerdings auch an Kondenswasser in Form von Tau denken. W. FRIEDRICH (1960) hält ein beträchtliches Anheben des Grundwassers (hier bis zu 4 mm) für möglich.

Zur Klärung der komplizierten Verhältnisse wurden Registrierungen mit verschiedener Elektrodenanordnung vorgenommen. Die Elektrodenanordnung ist unter II in der Abb. 11 schematisch wiedergegeben. Dazugehörige, charakteristische Eigenpotentialschwankungen sind in der Spalte I der Abb. 11 dargestellt. In Abb. 12 wird die Potentialumkehr der Abb. 11e unter Berücksichtigung von Grundwasserpegelregistrierungen erörtert.

Zum Verständnis der Abb. 11 und 12 wird folgender Modellversuch durchgeführt: Ein 400 mm langes Plexiglasrohr von etwa 40 mm Innendurchmesser wird mit einer möglichst ungestörten Torfprobe gefüllt. Die Probe entnahm der Verfasser nahe der Stelle, an der in Bernau die geoelektrischen Beobachtungen durchgeführt wurden. Das ist trotz Metallstechrohr sehr schwierig. In praxi stopft man das Rohr mit Torf voll. Der natürliche Verband des Torfes wird dabei allerdings völlig zerstört. Zu meinem Versuch entnahm ich dem Torfkörper an gleicher Stelle noch einige Liter Moorwasser (Bodenlösung). Den Versuchsaufbau zeigt die Abb. 10. Das Rohr wird einseitig mit einem durchbohrten Gummipfropfen verschlossen. Ein in den Pfropfen eingeführtes Glasrohr wird über einen Schlauch mit einem Trichter verbunden. Wird der Trichter mit Moorwasser gefüllt und über das Plexiglasrohr gehoben, so strömt Flüssigkeit durch die Porenräume des Torfes und erzeugt eine Strömungsspannung, die an den Abgriffen A und B der Abb. 10 gemessen werden kann. Bei diesem Versuch wurden Kalomel-Elektroden mit Glasrohr (Hg_u -Elektroden, siehe I, 1) eingesetzt. Sie bewährten sich dabei dank ihres geringen Widerstandes gut. — Zu Beginn zeigte der Kompensator an den Elektroden das Potential Null. Das Trichterglas wurde 600 mm über das Rohr gehoben. Die Bodenlösung strömt von A nach B. Nach etwa 8 Stunden zeigte die Elektrode A ein negatives Potential gegen die Elektrode B. Die Spannung betrug -10 mV und nach sechs weiteren Stunden -15 mV. Bis zu dieser Zeit waren etwa 300 cm^3 Moorwasser durch den Torf gesickert. Beim Senken des Trichters nahm die

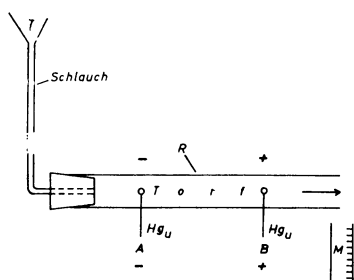


Abb. 10: Modellversuch zu Strömungsspannungen in Moorkörpern. Das Rohr R wurde mit Torf gefüllt. A und B stellen Potentialabgriffe über Kalomel-Elektroden dar. Das Trichterglas T wurde mit Moorwasser gefüllt. T wurde etwa 0,6 m über das Plexiglasrohr R gehoben. Das Moorwasser sickert dann durch die Torfprobe. Acht Stunden nach Anheben von T zeigte A -10 mV gegen B; nach 14 Stunden ergab sich ein Wert von -15 mV, der bei weiterem Durchfluß des Moorwassers konstant blieb. In 14 Stunden „filtrierten“ 300 cm^3 Flüssigkeit durch die Torfprobe. Nach Senken von T nahm die Spannung nach einiger Zeit wieder den Wert Null an. — Der Versuch wurde in zwei Formen durchgeführt, einmal mit einer möglichst ungestörten Torfprobe, zum anderen Mal wurde auf den natürlichen Verband des Torfes keine Rücksicht genommen. Beide Versuche zeigen quantitativ gleiche Ergebnisse.

Spannung nach einiger Zeit wieder den Wert Null an. Leider konnte der Versuch nicht registriert werden, da geeignete Geräte nicht zur Verfügung standen.

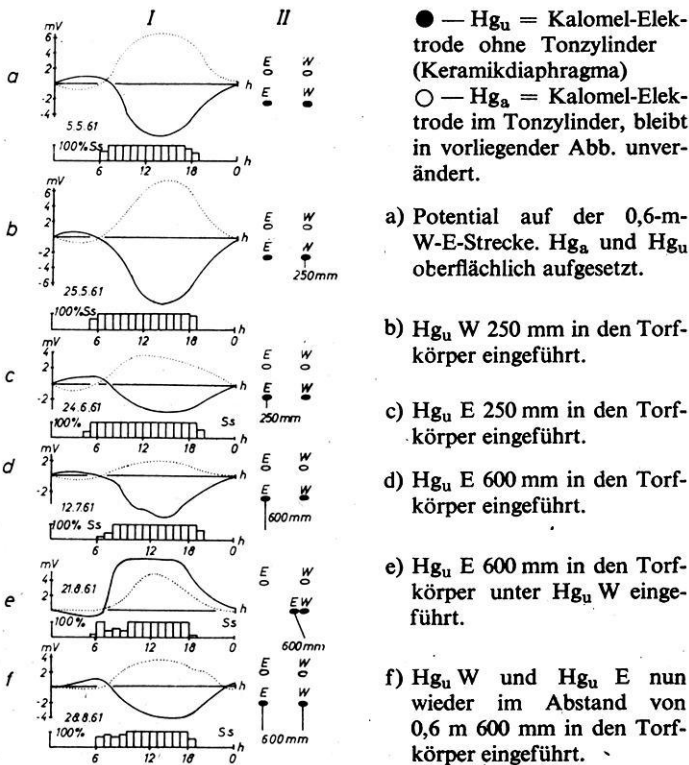
Der Versuch lehrt: das Wasser läßt sich bei „Filtration“ durch den Torf positiv auf. Die Flüssigkeitseintrittsstelle A (Abb. 10) zeigt ein negatives Potential gegen die Austrittsstelle B. Dieses Ergebnis steht in gutem Einklang mit dem COEHN'SCHEN Ladungsgesetz, sofern Moorwasser eine höhere Dielektrizitätskonstante besitzt als Torf. E. POLDINI (1938) schreibt dazu: In den meisten Fällen erzeugt Elektrokapillarität durch absinkende Flüssigkeit eine negative Reaktion an der Oberfläche, durch aufsteigende Flüssigkeit eine positive.

Das wichtige Ergebnis sei noch einmal festgehalten: Sickert Moorwasser durch Torf, so erhält die Flüssigkeitseintrittsstelle ein negatives elektrisches Potential gegenüber der Flüssigkeitsaustrittsstelle.

Zum leichteren Verständnis nachfolgender Untersuchungen sei hier ein Modell angeführt: Zwei Arten von Porenräumen im Torfkörper, angefüllt mit Bodenflüssigkeit, sind für die Entstehung von elektrischen Potentialdifferenzen wichtig: 1. relativ große Porenräume; in ihnen bewegt sich das freie Wasser weitgehend den Gesetzen der Schwerkraft folgend. 2. enge Porenräume, in denen sich die Bodenflüssigkeit ähnlich wie in Kapillaren bewegt. Diese engen Räume haben vorzugsweise in der Vertikalen eine Längserstreckung. Das ist auf die Entstehung des Torfes zurückzuführen: Die Torfmoose und Gräser wachsen nach oben und sterben unten ab. — Strömt Bodenflüssigkeit unter der Wirkung der Schwerkraft oder unter Wirkung kapillarer Kräfte in irgendeiner Richtung, so ist längs dieser Strömungsrichtung mit einem elektrischen Potentialgradienten zu rechnen, wie oben erörtert wurde.

Mit mehreren Drei-Komponenten-Stationen verschiedener Elektrodenabstände hätten die Wasserbewegungen in Torfkörpern studiert werden sollen. Da jedoch weder die notwendigen Elektroden, noch Galvanometer, noch Registrierkassetten zur Verfügung standen, konnten die Versuche, deren Ergebnisse Abb. 11 und 12 darstellen, nicht gleichzeitig durchgeführt werden. Einzelne Tagesgänge des Potentials in Abb. 11 und 12 sind daher ihrer absoluten Größe nach untereinander nicht vergleichbar.

Abb. 11: Charakteristischer Eigenpotentialgang I bei verschiedener Elektrodenanordnung II.



Die punktierten Linien der Abb. 11 Ia bis f sowie Abb. 12A und B zeigen den Potentialverlauf der in Tonzylindern eingebauten Kalomel-Elektroden (Hg_a) auf der 0,6 m langen horizontalen Strecke. Die Elektroden sind oberflächlich aufgesetzt und blieben stets unverändert.

Die ausgezogene Kurve zeigt den täglichen Gang des Potentials zwischen zwei Kalomel-Elektroden mit Glasrohr (Hg_u -Elektroden). Sie wurden gemäß der Abb. 11 II verändert. Ausgezogene und punktierte Kurven desselben Tages sind bei gleicher Elektrodenanordnung untereinander vergleichbar. Bei sämtlichen Darstellungen

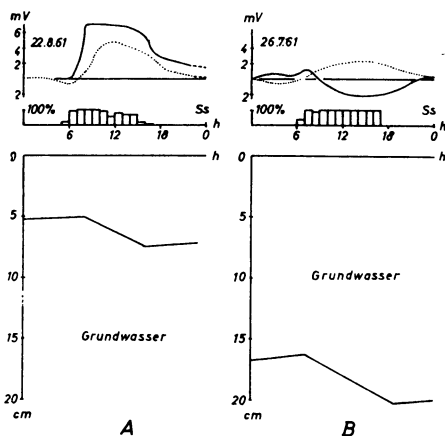


Abb. 12: Die beiden Eigenpotentialschwankungen der Darstellungen A und B (ausgezogene Kurve) wurden an Schönwettertagen mit gleicher Anordnung der Kalomel-Elektroden mit Glasrohr (Hg_u) registriert. Die „östliche“ Elektrode befand sich 0,6 m senkrecht unter der „westlichen“ (Abb. 11 IIe). Die Kurve unter A wurde bei hohem Grundwasserstand, die unter B bei niederm Grundwasserstand beobachtet. Bei der Darstellung „Grundwasser“ wurde mit 0 cm die geschätzte Höhe der Kontaktstelle der oberen Elektrode mit dem Boden bezeichnet. Mit Ss sind wieder die Stundenwerte der Sonnenscheindauer bezeichnet.

(Abb. 7, 8, 11, 12) diente die westliche Elektrode (Hg_a W und Hg_u W) als Bezugselektrode.

Stehen Hg_a und Hg_u oberflächennahe, so zeigt der Tagespotentialverlauf (abgesehen vom Vorzeichen) nahezu gleiche Form. Wird Hg_u W oder Hg_u E (Abb. 11 b und c) in den Boden eingeführt — die Elektrode bleibt an der Oberfläche, nur ein mit KCl-Lösung gefülltes Rohr mit etwa 3 mm Durchmesser wird eingedrückt —, so tritt außer einer kleinen Verschiebung der Extrema der punktierten Kurve gegen die ausgezogene keine wesentliche Änderung ein. Anders werden die Verhältnisse, wenn man eine Hg_u -Elektrode 600 mm tief (Abb. 11 d) in den Boden vortreibt. Das Kurvenbild nimmt eine andere Form an. Das negative Potential, wie es die Kurven a bis d darstellen, zeigt entsprechend dem oben beschriebenen Laboratoriumsversuch (Abb. 10) an, daß im Bereich der beiden Elektroden eine Wasserströmung von E nach W erfolgt.

Bei einer Elektrodenanordnung nach Abb. 11 II d macht sich ein weiterer Effekt bemerkbar, der noch deutlicher wird bei einer Anordnung nach II e, wie I e zeigt. — Werden beide Hg_u -Elektroden in 600 mm Tiefe vorgetrieben, so wird man wegen der nun beobachteten Ähnlichkeit der Potentialkurve zu a auf eine Flüssigkeitsströmung in E-W-Richtung schließen (Abb. 11 f). Es ist noch die ausgezogene Kurve von Abb. 11 II e zu deuten. Sie zeigt im Gegensatz zu allen anderen ausgezogenen Kurven der Abb. 11 eine positive Potentialschwankung. — Mit der Elektrodenanordnung II e wurde vom 18. 7. bis 24. 8. 1961 beobachtet. Bei Durchsicht des Registriermaterials findet man an Schönwettertagen, daß Hg_u E tagsüber gelegentlich einen relativ großen

positiven Wert annimmt, so in Abb. 11 Ie, manchmal einen sehr viel kleineren positiven Wert und gelegentlich negative Werte aufweist, wie etwa am 26. 7. 1961 in Abb. 12 B. Dieses Verhalten der Hg_u -Kurve ist auf einen Integraleffekt zurückzuführen: An Schönwettertagen und bei hohem Grundwasserstand, wie am 21. 8. 1961 (Abb. 11 Ie) und am 22. 8. 1961 (Abb. 12 A) überwiegt die Strömungsspannung, die durch Absinken des Grundwassers hervorgerufen wird. Bei Wasserbewegung nach unten weist der tiefer liegende Punkt positives Potential auf. Bei tiefem Grundwasserstand dagegen tritt ein Wasserstrom durch das Kapillarsystem nach oben auf; die Strömungsspannung, die hier auftritt, ist größer als jene, die durch Absinken des Grundwassers entsteht. Das ist in Abb. 12 B der Fall.

An der Oberfläche aufgesetzte Elektrodenpaare Hg_a und Hg_u zeigen einen gegensinnigen Potentialgang (siehe Abb. 11 a und b). Zur Klärung dieser Differenz müßten wesentlich mehr Geräte eingesetzt werden, als dies bisher möglich war.

Fassen wir noch einmal kurz die letzten Ergebnisse zusammen: Wasserbewegungen im Torfkörper erzeugen meßbare Strömungsspannungen. Der elektrische Potentialgradient fällt mit der Richtung der Flüssigkeitsströmung zusammen. — Die Registrierungen der Eigenpotentiale mit auf die Oberfläche aufgesetzten Kalomel-Elektroden mit Glasrohr (Hg_u , siehe I, 1) lassen eine Flüssigkeitsströmung von E nach W erkennen, was in gutem Einklang mit Beobachtungen der Bayerischen Landesanstalt für Landkultur und Moorwirtschaft steht. Das beobachtete Potential steht mit der täglichen Widerstandsänderung in Zusammenhang. — Auf einer Vertikalstrecke an Schönwettertagen beobachtete Potentialschwankungen werden erzeugt durch Überlagerung von: 1. Strömungsspannungen durch Grundwasserabsinken (deszendente Wasserbewegung) und 2. Strömungsspannungen durch kapillaren Flüssigkeitsaufstieg (aszendente Wasserbewegung). Bei hohem Grundwasserstand überwiegt der 1. Effekt, bei niederem Grundwasserstand der 2.

Vorliegende Arbeit konnte das Auftreten von Strömungsspannungen in der Natur nicht annähernd erschöpfend untersuchen und erklären, ja kaum das Auftreten solcher Strömungsspannungen in Torflagerstätten. Immerhin hofft der Verfasser, einen Beitrag zu diesem Problemkreis geliefert zu haben.

Danksagung: In erster Linie danke ich Herrn Professor Dr. G. ANGENHEISTER für die Anregung zu dieser Arbeit und fördernde Beratungen und Diskussionen. Mein besonderer Dank gilt Herrn Regierungsdirektor Dr. H. VIDAL und Herrn Dr. H. SCHMEIDL. Sie ermöglichten mir die Registrierarbeiten im Versuchsgelände der Moorforschungsstelle Bernau (Chiemsee), machten mir das Beobachtungsmaterial der meteorologischen und hydrologischen Einrichtungen der Moorforschungsstelle zugänglich und gaben mir viele wichtige und wertvolle Hinweise und Anregungen. Danken möchte ich auch den wissenschaftlichen Assistenten Herrn Dr. P. GIESE und Herrn Dr. K. HELBIG, die mir bei der Arbeit durch ihr stetes Interesse förderlich waren. Herrn Werkmeister L. LEHNER vom Institut für Angewandte Geophysik danke ich für die Hilfe bei der Anfertigung der Registriergeräte.

Literatur

- ANSCHÜTZ, I. und GESSNER, R.: Der Ionenaustausch bei Torfmoosen (Sphagnum). — Z. Flora, 141, S. 178 bis 236, Jena 1954.
- BARTELS, J.: Fischerlexikon, Geophysik. — Fischerbücherei, Frankfurt a. M. 1960.
- BUCHHEIM, W., in HAALK, H., Lehrbuch der angewandten Geophysik II, Berlin 1958.
- CAGNIARD, L.: Electricité tellurique. — Handbuch der Physik, XLVII, Geophysik I, 1956.
- FRIEDRICH, W.: Abfluß, Hydrometrie, Temperatur der Binnengewässer, unterirdisches Wasser, Verdunstung, Wasserhaushalt des Festlandes. — Frankfurt a. M. 1960. [Siehe auch BARTELS.]
- GEIGER, R.: Das Klima der bodennahen Luftschichten. — Die Wissenschaft, 78, Braunschweig 1961.
- HOFMANN, G.: Meteorologisches Instrumentenpraktikum. — Universität München — Meteorologisches Institut, München, September 1960.
- JUNG, K.: Angewandte Geophysik. — Bücher der Technik, Wolfenbüttel-Hannover 1948.
- KORDATZKI, W.: Taschenbuch der praktischen *pH*-Messung. — München 1949.
- MILAZZO, G.: Elektrochemie. — Wien 1952.
- MÜLLER, E. und REUTHER, H.: Elektrochemisches Praktikum. — Dresden und Leipzig 1953.
- POLDINI, E.: Les phénomènes de la polarisation spontanée électrique du sous-sol et leur application à la recherche des gîtes métallifères. — Mémoires de la société vaudoise des sciences naturelles. Vol. 6, No. 1, Lausanne 1938. — [Siehe auch POLDINI 1941.]
- POLDINI, E.: La Prospection électrique du sous-sol. — Quelques résultats d'explorations par courant continu, Lausanne 1941.
- POLDINI, E.: Etude préliminaire des courants électriques naturels liés au Carbonifère de la région de Salins, près de Sion (Valais). — Genève 1947.
- PORSTENDORFER, G.: Tellurik, Grundlagen und Anwendungen. — Freiburger Forschungshefte C16, Berlin 1954.
- SCHINTELMEISTER, J.: Die Elektronenröhre als physikalisches Meßgerät. — Wien 1942.
- SCHMEIDL, H.: Ergebnisse vergleichender Klimabeobachtungen auf unberührten und kultivierten Hochmoorflächen in den südlichen Chiemseemooren am Moorrand. — Z. Mitteilungen für Landkultur, Moor- und Torfwirtschaft, S. 107—127, München, Bonn, Wien, Juli/September 1960.
- VALLET, J.-M.: Etude des courants électriques naturels liés au carbonifère de la Région de de Salins-Chandoline-Bramois près de Sion (Valais). Interprétation tectonique avec quelques considérations générales sur le phénomène de la polarisation spontanée. — 1949.
- VIDAL, H. und HOHENSTATTER, E.: Bodenphysikalische und hydropedologische Untersuchungen an bayerischen Moorprofilen. — Z. Mitteilungen für Landkultur, Moor- und Torfwirtschaft. — S. 18—32, München, Bonn, Wien, März 1959, a.

- VIDAL, H.: Vergleichende Wasserhaushalts- und Klimabeobachtungen auf unkultivierten und kultivierten Hochmooren in Südbayern. — Z. Mitteilungen für Landkultur, Moor- und Torfwirtschaft, S. 169—204, München, Bonn, Wien, Dezember 1959, b.
- VIDAL, H.: Ergebnisse vergleichender Untersuchungen über die Abfluß- und Grundwasser- verhältnisse und den Wasserhaushalt eines unberührten bzw. entwässerten und kultivierten alpenrandnahen Hochmoores. — Z. Mitteilungen für Landkultur, Moor- und Torfwirtschaft, S. 50—107, München, Bonn, Wien, Juli/September 1960.
- VIDAL, H.: Ergebnisse vergleichender Abfluß- und Grundwasserbeobachtungen auf einer unberührten bzw. kultivierten Hochmoorfläche in den südlichen Chiemseemooren im Abflußjahr 1961. — Bayer. Landwirtschaftliches Jahrbuch 38, München 1961.
- VIDAL, H.: Neue Instrumente zur Messung und Registrierung der sog. „Bodenatmung“ und anderer langperiodischer vertikaler Bodenbewegungen. — Z. für Kulturtechnik, S. 30—36, Berlin und Hamburg 1962.
- WILKENS, F.: Geoelektrische Untersuchungen zur Erschließung von Graphitlagerstätten unter besonderer Berücksichtigung der Eigenpotentialmethode. — Dissertation, München, 1955.
- WILKENS, F.: Elektrokinetische Grenzflächenerscheinungen im Bereich oberflächennaher Erdschichten. — Z. für Geophysik, H. 1, 1957.

Mitteilung

Im Zuge der Ausgestaltung der Zeitschrift für Geophysik sollen in Zukunft „Mitteilungen an den Herausgeber“ in der Zeitschrift abgedruckt werden. Diese Einrichtung soll dazu dienen, wichtige, gegebenenfalls auch vorläufige Ergebnisse aus dem Gebiete der Geophysik in knapper Form schnell zu veröffentlichen. Es soll damit der gleiche Zweck erfüllt werden, wie mit den „Letters to the Editor“ in der Nature. Die Länge der „Mitteilung“ soll im allgemeinen eine Schreibmaschinenseite (zweizeiliger Abstand) nicht überschreiten. Abbildungen können nur gebracht werden, soweit sie zum Verständnis des Textes oder im Interesse der Kürze unbedingt notwendig sind. Es soll versucht werden, die „Mitteilungen“ innerhalb von 3 Monaten in der Zeitschrift herauszubringen. Die Schriftleitung sieht Einsendungen mit Interesse entgegen.

DER HERAUSGEBER

Geophysikalische Geräte für

Gravimetrie

Seismik

Bohrloch-Messungen

für wissenschaftliche Grundlagenforschung, für die Aufsuchung von Bodenschätzen und für Baugrunduntersuchungen, für Feldmessungen und für die Auswertung von Seismogrammen im Laboratorium.



ELECTRO-TECH

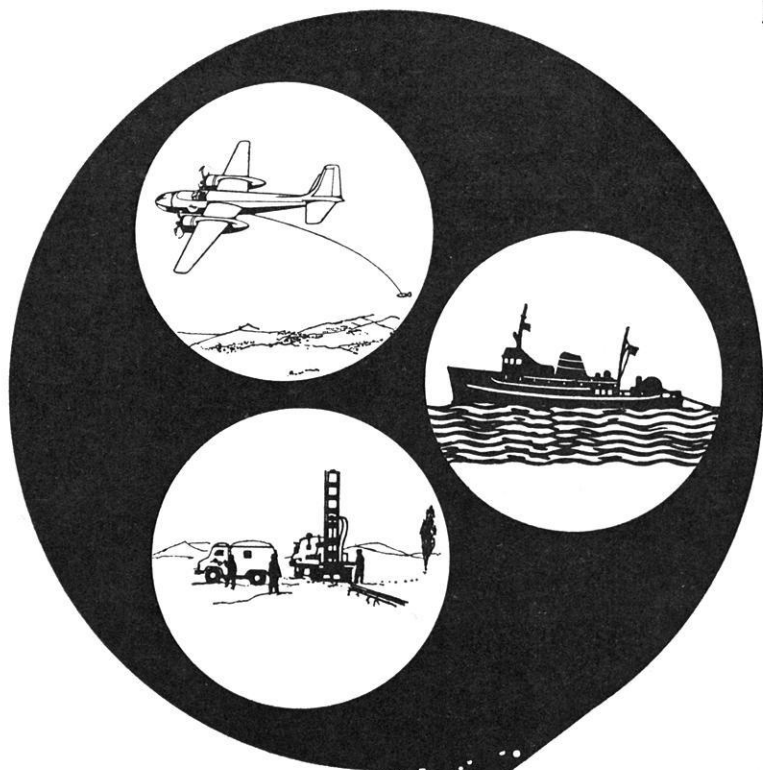
Die „Electro-Tech“- geophysikalischen Apparate und „Widco“- Bohrloch-Meßgeräte der Mandrel Gesellschaften sind robust konstruiert und haben sich auch unter schwierigen Bedingungen in vielen Ländern bei schnellen Übersichts-Erkundungen und für gründliche Erforschungen bewährt.

Mandrel Industries, Inc.,
5234, Glenmont Drive,
Houston 36, Texas,
und
Mandrel Cie.,
59, Avenue des Romains,
Annecy (Haute Savoie)

Vertretung für die Bundesrepublik Deutschland
und die Österreichische Republik:
Friederich Justus & Co.,
2000 Hamburg 1,
Heidenkampsweg 74,
Sachsenburg, 11. Stock,
Fernsprecher: 242400,
Fernschreiber: 02 11614, riensch hmb,
Telegrammanschrift: Heldmira.

Wir stellen aus auf der »inter-oil«, Halle 7, Stand 917

ERDÖL-PROSPEKTION



**Elektronische Verarbeitung
der Meßergebnisse
in unserem Rechenzentrum**

PRAKLA

- ÄTHIOPIEN** PRAKLA ETHIOPIAN BRANCH
P. O. Box 119 — DIRE DAWA
- ALGERIEN** SOCIÉTÉ NORD AFRICAINE DE GÉOPHYSIQUE
6, Boulevard Mohamed V (Ex Saint-Saëns) — ALGER
- AUSTRALIEN** PRAKLA (AUSTRALIA) PTY. LTD.
Box 1183 P.G.P.O. — BRISBANE/QUEENSLAND
- BRASILIEN** PRAKLA S. A.
Av. Franklin Roosevelt 23 12ª andar — RIO DE JANEIRO
- FRANKREICH** COMPAGNIE POUR L'APPLICATION DES
TECHNIQUES GÉOPHYSIQUES "C.A.T.G."
79, Champs Elysees — PARIS — VIII e
- LIBYEN** PRAKLA LIBYA
P. O. Box 679 — TRIPOLIS
- MAROKKO** PRAKLA MAROC
53, Rue Allal ben Abdallah — CASABLANCA
- ÖSTERREICH** PRAKLA GMBH
WIEN 19 — Kienndt Gasse 15/10
- SPANIEN** PRAKLA-SEISMOS ESPAÑOLA S.L.
Calle Nervion 4 — MADRID (2)
- SYRIEN** PRAKLA SYRIA
BP 1074 — ALEPPO
- TÜRKEI** PRAKLA ANKARA
P. K. 41 — CANKAYA-ANKARA