

77. Aktivierungsanalytische Bestimmung von seltenen Erden in Gesteinsstandards und in Mondproben

von U. Krähenbühl, H. P. Rolli und H. R. von Gunten¹⁾

Radiochemisches Laboratorium, Anorg. Chem. Institut, Universität Bern, Schweiz

(4. II. 71)

Summary. The content of rare earth elements was analysed in USGS-standard rocks BCR-1 and G-2 and in lunar fines samples from Apollo-12 using activation analysis techniques.

1. Einleitung. – Seit dem Beginn der Apollo-Missionen werden am physikalischen Institut der Universität Bern Edelgasgehalte in Mondgesteinen und Mondstaubproben bestimmt [1]. Ein Teil dieser Edelgase wird unter dem Einfluss der kosmischen Strahlung durch Kernreaktionen (Spallation) aus schwereren, den Edelgasen benachbarten Elementen gebildet. Durch Spallationsreaktionen entstehen zum Beispiel aus Caesium, Barium und den seltenen Erden Xenonisotope.

Der Spallationsbeitrag in Edelgasproben ist eine Funktion der Zusammensetzung des Targets und der Einwirkung der kosmischen Strahlung. Um in Gesteinsproben aus der Isotopenzusammensetzung der Edelgase auf die Art und die Dauer der Einwirkung der kosmischen Strahlung schliessen zu können, muss man die Gehalte an schwereren Nachbarlementen kennen. Bei Mondproben stehen für chemische Analysen nur kleine Mengen (≤ 10 mg) zur Verfügung. Brauchbare Methoden sind Isotopenverdünnungs- oder Aktivierungsanalysen. Die Aktivierungsanalyse ist meistens etwas weniger genau als die Isotopenverdünnungsanalyse; sie weist jedoch den Vorteil auf, dass Proben nach der Bestrahlung unempfindlich sind gegen Kontaminationen durch die interessierenden Elemente.

In der vorliegenden Arbeit wird die Aktivierungsanalyse verwendet, die für die seltenen Erden sehr geeignet ist, da diese durch thermische Neutronen leicht aktiviert werden. Vor der Untersuchung von Mondmaterial wurden Gesteinsstandards des U. S. Geological Survey [2] [3] analysiert.

2. Experimentelles. – *Prinzip.* Nach Bestrahlung einer bekannten Menge des interessierenden Elementes (Standard) zusammen mit der zu analysierenden Probe wird der Gehalt an dem betreffenden Element durch Aktivitätsvergleich identischer Isotope in Probe und Standard ermittelt.

Herstellung der Standard. Durch Auflösen von *p. A.* Salzen wurden Stammlösungen von seltenen Erden hergestellt, deren Gehalt durch Titration mit EDTA und Neothorin (*Fluka*) als Indikator [4] ermittelt wurde. Durch Verdünnung wurden daraus Standardlösungen erhalten, von welchen 10 μ l in kleine Quarzröhrchen abgemessen und eingetrocknet wurden. Diese Röhrchen dienten als Standard für Bestrahlung und Aktivitätsmessung.

Vorbereitung der Proben für die Bestrahlung. Je etwa 10 mg der Gesteinsproben, die als sehr feine Pulver vorlagen, wurden in möglichst wenig Aluminiumfolie vollständig eingeschlossen.

Bestrahlung. Gesteinsprobe und Standard jedes zu analysierenden Elementes wurden in derselben Büchse ca. 12 Std. im Reaktor SAPHIR des Eidg. Instituts für Reaktorforschung in

¹⁾ Eidg. Institut für Reaktorforschung, 5303 Würenlingen, Schweiz.

Würenlingen einem Neutronenfluss von $2-5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ausgesetzt. Die bestrahlten Proben wurden möglichst rasch an unser Laboratorium gesandt, wo ungefähr 10 Std. später mit der Auftrennung begonnen wurde.

Chemische Aufarbeitung. Die bestrahlte Probe wurde samt Aluminiumhülle mit 8 ml konz. HF und 4 ml konz. HClO_4 [5] [6] aufgeschlossen, unter Zusatz von 0,5 mg La als Gruppen-träger und ^{160}Tb als Leitisotop (Ausbeutestandard) für die nachfolgende Auftrennung der seltenen Erden. Die Radioaktivität der beigefügten ^{160}Tb -Lösung wurde so bemessen, dass sie ungefähr dem 100fachen der durch die Neutronenbestrahlung in der Probe aufgebauten Terbiumaktivität entsprach. Nach Erreichen einer klaren Lösung wurde vorsichtig abgedampft.

Der Rückstand wurde in 2N HCl aufgelöst. Nach Abtrennung der Hauptaktivität (vorwiegend Na und Mn) auf einer Ionenaustauschersäule mit 1,5 g Dowex 50×8 (50–100 mesh) [5] wurde die Säule mit 2N HCl und anschliessend mit H_2O gewaschen. Die auf der Säule zurückgebliebenen seltenen Erden wurden mit 15 ml 0,4M α -Hydroxyisobuttersäure von pH 6 eluiert [7]. Das Eluat wurde mit konz. Salzsäure bis zum Umschlag von Thymolblau nach Rotviolett versetzt und dann auf eine zweite Ionenaustauschersäule gegeben (Dowex 50×8 , 200–400 mesh, 2 mm \varnothing , 72 mm lang), die mit 0,3M α -Hydroxyisobuttersäure bei steigendem pH (3,5–5,0) eluiert wurde [8] (Einstellung des gewünschten pH-Wertes durch NH_4OH ; Elutionsgeschwindigkeit: einige Tropfen pro Min.). Das ausfliessende Eluat wurde an einem *Geiger-Müller-Zählrohr* vorbeigeführt und seine Aktivität kontinuierlich verfolgt. Auf diese Weise konnten Aktivitätsfraktionen, die den einzelnen seltenen Erden entsprachen, aufgefangen werden. Zum Erreichen einer vergleichbaren Geometrie für die nachfolgende Aktivitätsmessung wurden alle Fraktionen in verschliessbaren Schalen auf ein gleiches Volumen verdünnt.

Die bestrahlten Standarde wurden mit einem bekannten Volumen Salzsäure aus den Quarzröhren herausgelöst. Davon wurden zwei gleiche Teile auf ein gleiches Volumen gebracht wie die gelösten Proben. Für jedes zu untersuchende Element waren somit zwei Vergleichsstandarde vorhanden.

Die *Messung der Radioaktivität* von Proben und Standarden erfolgte mit einem geeichten und stabilisierten 3×3 inch NaJ(Tl) Kristall und einem 1024-Kanal-Pulshöhenanalysator. Die γ -Photopike von Probe und Standard wurden verglichen, wobei zur Prüfung der radiochemischen Reinheit der Abfall der Aktivität im Photopik während mehrerer Halbwertszeiten verfolgt wurde.

3. Resultate und Diskussionen. -- Fig. 1 gibt eine typische Elutionskurve von seltenen Erden wieder. Die bei der Ionenaustauschtrennung zuerst durchlaufende Lösung enthielt Komponenten, die in dieser Arbeit nicht von Interesse waren. Das

Tabelle 1. *Gehalte an Eu, Sm, Ce und La in den U.S. Geological Survey Standards Basalt BCR-1 und Granit G-2*

Probe	Europium ppm	Samarium ppm	Cer ppm	Lanthan ppm
BCR-1	2,07	6,27	39	–
	1,71	6,82	51	19,8
	2,13	6,17	–	21,7
Mittel	$1,97 \pm 0,15$	$6,42 \pm 0,5$	45 ± 6	$20,7 \pm 2$
Lit. a) INAA	$1,95 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,5$	46 ± 5	23 ± 2
b) NAA	2,3	7,4	53	22
G-2	$1,38 \pm 0,07$	$6,65 \pm 0,5$	175 ± 15	78 ± 6
Lit. a) INAA	$1,37 \pm 0,05$	$8,7 \pm 0,5$	144 ± 15	81 ± 6
b) NAA	1,6	7,3	167	82

NAA: Neutronenaktivierungsanalyse.

INAA: Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (ohne vollständige Elementtrennung).

a) *G. E. Gordon et al.* } in Ref. [3].
 b) *A. O. Brunfelt et al.* }

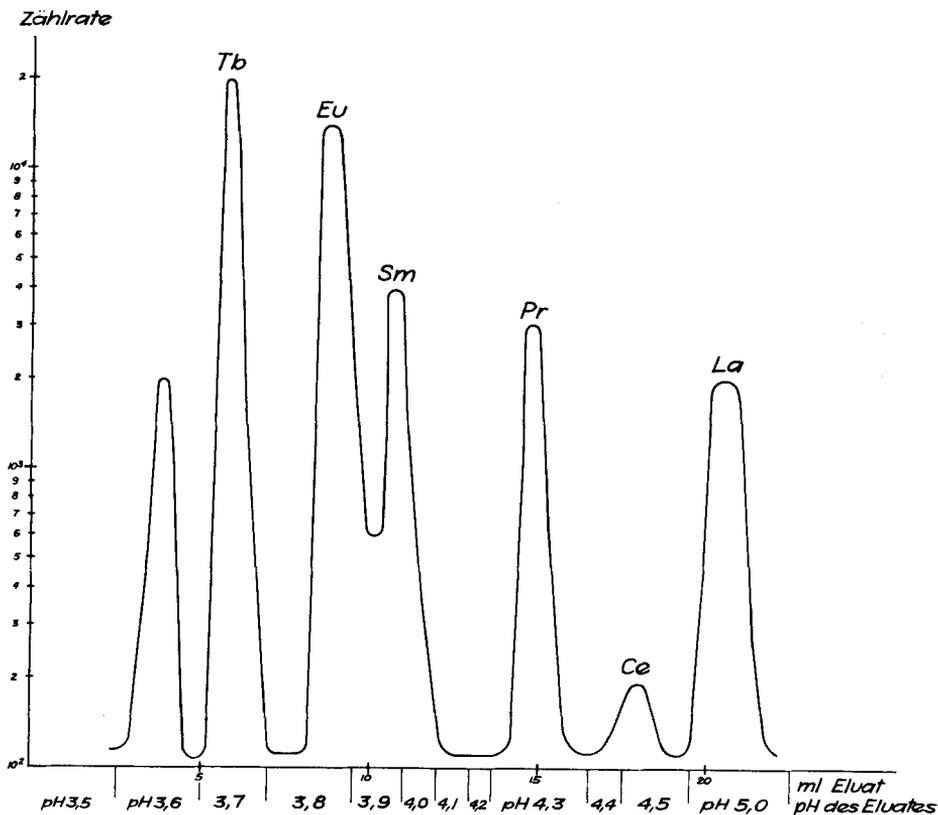


Fig. 1. Auftrennung von seltenen Erden auf einer Dowex 50 Kationenaustauschkolonne mit 0,3 M α -Hydroxyisobuttersäure bei steigendem pH-Wert

Der zuerst erscheinende Pik ist auf Verunreinigungen zurückzuführen

verwendete Geiger-Müller-Zählrohr ist nicht für alle interessierenden Radionuklide gleich empfindlich. So wird Cer, die häufigste seltene Erde, in diesem Durchflusszähler mit relativ kleiner Zählhaube gemessen, Praseodym dagegen sehr gut. In der aufgetrennten Fraktion kann Cer jedoch auf dem Gammaskpektrometer sehr gut gemessen werden.

Die Gammaskpektren und Zerfallskurven der einzelnen Fraktionen zeigten [9], dass die durch den Ionenaustauscher bewirkte Elementauftrennung sehr wirksam war; die meisten Fraktionen enthielten reine Elemente. Einzig Europium war mit Spuren von Samarium verunreinigt.

In Tab.1 sind die Resultate der Analysen der seltenen Erden in den Standardgesteinen Basalt BCR-1 und Granit G-2 zusammengestellt. Mehrfachbestimmungen zeigen, dass die Reproduzierbarkeit der Methode trotz den kleinen Probemengen (≤ 10 mg) recht gut war. Die erhaltenen Mittelwerte stimmen gut mit publizierten Werten für diese Gesteinsstandarde [2] [3] überein; die in der Literatur vorhandenen

Messungen streuen recht stark, doch sind unsere Resultate in Übereinstimmung mit zuverlässigen Analysatoren.

Tabelle 2. *Gehalte an Eu, Sm, Ce und La in Apollo 12 «fines» (NASA/Nr. 12001,38)*

Probe	Proben- menge	Korn- grösse	Ausbeute	Europium	Samarium	Cer	Lanthan
No. ^{a)}	mg	μ	%	ppm	ppm	ppm	ppm
bb-14	14,367	44	90,0	$1,2 \pm 0,1$	10 ± 1	77 ± 5	22 ± 2
bb-16	10,538	10,4	88,5	$2,2 \pm 0,2$	18 ± 2	133 ± 8	37 ± 3
bb-16a	8,524	10,4	92,0	$2,6 \pm 0,2$	–	127 ± 8	39 ± 3
bb-18	10,658	1,3	91,3	$3,1 \pm 0,3$	28 ± 2	167 ± 10	53 ± 4
Lit. (<i>Wänke</i> [10]) (Gesamtprobe nicht separiert)				0,9	15	87	32

a) Interne Bezeichnung.

In Tab.2 sind die Resultate der Analysen der seltenen Erden in Mondstaub der Apollo-12-Mission wiedergegeben. Vor der Analyse war der Staub im physikalischen Institut der Universität Bern durch Aussieben und Sedimentation in Aceton in verschiedene Korngrössen aufgeteilt worden. Unsere Daten können nicht ohne weiteres mit Literaturwerten über Apollo-12-Proben verglichen werden, da die Messungen anderer Autoren [10] an unsepariertem Mondstaub durchgeführt wurden. So sind die Werte von *Wänke & Mit.* [10] für die vier seltenen Erden durchwegs kleiner als der Mittelwert aus den Ergebnissen der verschiedenen Korngrössen. Allerdings muss erwähnt werden, dass die Resultate von *Wänke* vor allem für Europium auch tiefer liegen als diejenigen von *Hubbard & Gast* [11]; leider wurde aber die Probe 12001 von letzteren nicht gemessen.

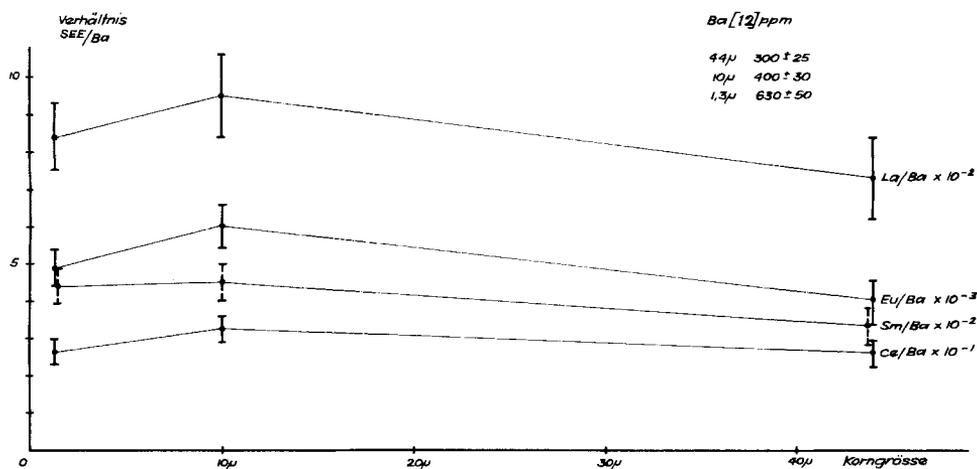


Fig. 2. *Verhältnisse der Konzentrationen von seltenen Erden und Barium in Apollo-12-Mondstaub (NASA Nr. 12001, 38)*

Die in den Tabellen berechneten Fehler sind Standardabweichungen von Mehrfachbestimmungen. Blindversuche mit bestrahlten Aluminiumfolien und nachfolgender chemischer Aufarbeitung ergaben Gehalte an seltenen Erden, die kleiner waren als ein Prozent der Gehalte in den Gesteinsproben. Die chemischen Ausbeuten wurden mit Hilfe des zugesetzten ^{160}Tb bestimmt, wobei vorausgesetzt wurde, dass sich alle seltenen Erden gleich verhielten wie der Ausbeutestandard. Die Ausbeuten waren fast immer höher als 90%. Die gemessenen Aktivitäten wurden entsprechend korrigiert.

Fig. 2 zeigt das Verhältnis der Gehalte an seltenen Erden und an Barium in Abhängigkeit von der Korngrösse der Fraktionen. Die Ba-Werte sind der Arbeit [12] entnommen. Die Zunahme der Gehalte an seltenen Erden und an Barium in Mondstaubproben mit abnehmender Korngrösse deutet darauf hin, dass in feinkörnigen Fraktionen Mineralien mit hohen Gehalten an seltenen Erden angereichert sind.

Durch Vergleich unserer Messungen mit Messungen von Spallations-Xenon in Staubfraktionen konnte gezeigt werden, dass zwischen der Menge Spallations-Xenon und dem Gehalt an Barium und seltenen Erden eine direkte Korrelation besteht.

Herrn Prof. Dr. J. Geiss wird für das Überlassen von Mondstaubproben bestens gedankt. Herrn Dr. N. Grögler sind wir für die Separierung der Mondstaubfraktionen zu Dank verpflichtet. Die Arbeit wurde zum Teil unterstützt mit Mitteln des Schweizerischen Nationalfonds (NF 2.30.68 und 2.190.69).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Eberhardt, J. Geiss, H. Graf, N. Grögler, U. Krähenbühl, H. Schwaller, J. Schwarz Müller & A. Stettler, *Science* 167, 558 (1970); *Proc. Apollo 11 Lunar Science Conf. Vol. 2*, 1037, Pergamon Press, New York 1970.
- [2] F. J. Flanagan, *Geochim. cosmochim. Acta* 31, 289 (1967).
- [3] F. J. Flanagan, *Geochim. cosmochim. Acta* 33, 81 (1969).
- [4] J. S. Fritz, R. T. Oliver & D. J. Pietrzyk, *Analyt. Chemistry* 30, 1111 (1958).
- [5] C. C. Schnetzler, H. H. Thomas & J. A. Philpotts, *Analyt. Chemistry* 39, 1888 (1967).
- [6] U. Krähenbühl, Dissertation, Universität Bern 1970.
- [7] P. C. Stevenson & W. E. Nervi, «The Radiochemistry of the Rare Earths, Scandium, Yttrium and Actinium», NAS.NS 3020 (1961).
- [8] G. R. Choppin & R. J. Silva, *J. inorg. nucl. Chemistry* 3, 153 (1956).
- [9] R. L. Heath, «Gamma-Ray Spectrum Catalogue», IDO-16880, Vol. 1 (1964).
C. E. Croulhamel, «Applied Gamma-Ray-Spectrometry», Pergamon Press, New York 1960.
- [10] H. Wänke, F. Wlotzka, H. Baddenhausen, A. Balacescu, B. Spettel, F. Teschke, E. Zagontz, H. Kruse, M. Guizano-Rico & R. Rieder, *Proc. Second Lunar Science Conf. Vol. 2*, 1187, The MIT Press, Cambridge 1971.
- [11] N. J. Hubbard & P. W. Gast, *Proc. Second Lunar Science Conf. Vol. 2*, 999, The MIT Press, Cambridge 1971.
- [12] P. Eberhardt, J. Geiss, H. Graf, N. Grögler, D. Mendia, M. Mörgeli, H. Schwaller, A. Stettler, U. Krähenbühl & H. R. von Gunten, *Meteoritical Society 34th Annual Meeting*, Tübingen, Sept. 1971.