

NOTIZEN

Die Kalium-Isotope als Reaktionsprodukte der kosmischen Strahlung im Eisenmeteoriten Carbo

Von H. VOSHAGE und H. HINTENBERGER

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. 14 a, 194–195 [1959]; eingegangen am 7. Februar 1959)

MAYNE, PANETH und REASBECK¹ zeigten 1952, daß das in Eisenmeteoriten aufgefundene Helium zum überwiegenden Teil durch die Einwirkung der kosmischen Strahlung entstanden ist. Seither befassen sich zahlreiche Autoren* mit der Untersuchung von Kernbruchstücken in Meteoriten, und es sind inzwischen auch die Isotope des Neons⁴ und des Argons^{5, 6} und auch einiger radioaktiver Kerne* als Kernreaktionsprodukte in Meteoriten nachgewiesen worden. 1958 konnte WÄNKE⁷ erstmals auch einen stabilen Kern eines festen Elementes als Reaktionsprodukt finden. Er bestimmte durch Neutronen-Aktivierungsanalyse den ⁴⁵Sc-Gehalt von drei Eisenmeteoriten. Die gefundenen Sc-Konzentrationen lagen etwa bei 10⁻⁹ g Sc/g und erwiesen sich den kosmogenen ³He-, ⁴He- und den Neon-Konzentrationen proportional, so daß ihre überwiegend kosmogene Herkunft als gesichert angesehen werden kann.

GENTNER und ZÄHRINGER⁶ und GEISS³ haben auf die Bedeutung einer Messung von kosmogenem ⁴⁰K in Eisenmeteoriten hingewiesen. In jüngster Zeit hat diese Frage durch die von STOENNER und ZÄHRINGER⁸ durchgeführten K-A-Altersbestimmungen an Eisenmeteoriten an Aktualität gewonnen. Diese Autoren bestimmten den K-Gehalt durch eine Neutronen-Aktivierungsanalyse über die Reaktion ⁴¹K(n, γ)⁴²K und legten ihrer Altersbestimmung eine normale Isotopenhäufigkeitsverteilung des K in Eisenmeteoriten zugrunde. Zumindest für den Meteoriten Carbo mit seinem hohen kosmogenen Edelgasgehalt und kleiner Kalium-Konzentration⁸ scheint diese Annahme einer Nachprüfung zu bedürfen.

Noch ein weitere Frage bewog uns, eine Isotopenhäufigkeitsbestimmung von Kalium aus Proben von Eisenmeteoriten, die stark der kosmischen Strahlung ausgesetzt waren, und mit niedrigem Gehalt an gewöhnlichem Kalium durchzuführen: GERLING, LEVSKY und AFANASSIEVA⁹ schlossen aus einem von ihnen gemessenen überhöhten ³⁸A/³⁶A-Verhältnis in K-reichen Mineralien auf die Existenz eines langlebigen ($T_{1/2} = 7,7 \cdot 10^8$ a)

Isomers ³⁸K, das mit einer Häufigkeit von $1 \cdot 10^{-10}$ in gewöhnlichem Kalium vorkommen und durch β⁺-Zerfall in ³⁸A übergehen sollte. Diese Angaben wurden durch eine neuere Arbeit von WASSERBURG und BIERI¹⁰ sehr in Frage gestellt. Auch die Messung der Isotopenhäufigkeitsverteilung von Kalium aus Eisenmeteoriten mit hohem Gehalt an Spallationsprodukten stellt eine unabhängige Prüfung der Hypothese von GERLING und Mitarbeitern dar. Das fragliche Isomer ³⁸K sollte in einer mit dem kosmogenen ⁴⁰K vergleichbaren Menge als Spallationsprodukt entstehen und zusammen mit dem ⁴⁰K nachgewiesen werden können, wenn die Halbwertszeiten dieser Kerne wirklich ungefähr gleich wären, wie von den genannten Autoren angenommen wird.

Die Restkernkonzentrationen in Eisenmeteoriten sind sehr klein und liegen in der Größenordnung 10⁻⁹ bis 10⁻¹⁰ g/g. Man muß daher außerordentlich empfindliche Nachweismethoden und saubere Arbeitsbedingungen anwenden, bei denen jede Verunreinigung der Proben in möglichst kleinen Grenzen gehalten wird. Gerade bei der Untersuchung extrem kleiner Mengen von Kalium ist wegen der weiten Verbreitung des Kaliums die Verunreinigungsgefahr besonders groß. So tritt bei der massenspektrometrischen K-Untersuchung mit hochempfindlichen Oberflächen-Ionenquellen infolge der Erhitzung des niemals ganz K-freien Ionenquellenbaumaterials auch immer ein zusätzliches K-Stör-Spektrum auf, dessen Intensität mit der Zeit, der Temperatur und den übrigen Betriebsbedingungen stark variiert.

Für die vorliegende Isotopenhäufigkeitsbestimmung von K aus dem Eisenmeteoriten Carbo waren zuvor folgende Voraussetzungen geschaffen worden:

1. Es war eine physikalische Methode entwickelt worden, mit der eine spezifische Abtrennung extrem kleiner K-Mengen aus Metallen mit hoher Ausbeute möglich ist. Dieses Verfahren wird nach seiner weiteren Prüfung demnächst ausführlich beschrieben werden.

2. Wir hatten eine massenspektrometrische Oberflächen-Ionenquelle mit extrem niedrigem Substanzverbrauch entwickelt^{11–13}, die auch für die K-Isotope verwendet werden kann. Allerdings ist wegen der weiten Verbreitung von Kalium und wegen des komplizierten Aufbaus dieser Ionenquelle ein zeitlich variierender K-Untergrund zumindest zu Beginn des Aufheizens und bei sehr hohen Temperaturen des Verdampfers kaum zu vermeiden.

¹ K. I. MAYNE, F. A. PANETH u. P. REASBECK, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 300 [1952].

* Ausführliche Literaturangaben finden sich bei EBERT und WÄNKE² und bei GEISS³.

² K. H. EBERT u. H. WÄNKE, *Z. Naturforsch.* **12 a**, 766 [1957].

³ J. GEISS, *Chimia* **11**, 349 [1957].

⁴ P. REASBECK u. K. I. MAYNE, *Nature*, Lond. **176**, 733 [1955]; W. GENTNER, H. FECHTIG u. G. KISTNER, *Z. Naturforsch.* **13 a**, 569 [1958]; H. WÄNKE u. H. HINTENBERGER, *Z. Naturforsch.* **13 a**, 895 [1958].

⁵ W. GENTNER u. J. ZÄHRINGER, *Z. Naturforsch.* **10 a**, 498 [1955].

⁶ W. GENTNER u. J. ZÄHRINGER, *Geochim. Cosmochim. Acta* **11**, 60 [1957].

⁷ H. WÄNKE, *Z. Naturforsch.* **13 a**, 645 [1958].

⁸ R. W. STOENNER u. J. ZÄHRINGER, *Geochim. Cosmochim. Acta* **15**, 40 [1958].

⁹ E. K. GERLING, L. K. LEVSKY u. L. I. AFANASSIEVA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **109**, 813 [1956]; UNESCO/NS/RIC/217 a.

¹⁰ G. J. WASSERBURG u. R. BIERI, *Geochim. Cosmochim. Acta* **15**, 157 [1958].

¹¹ H. HINTENBERGER u. C. LANG, *Z. Naturforsch.* **11 a**, 167 [1956].

¹² H. VOSHAGE, Dissertation, Mainz 1957.

¹³ H. VOSHAGE u. H. HINTENBERGER, *Z. Naturforsch.* (im Druck).



3. Wir haben unter Verwendung dieser Ionenquelle eine Methode für die quantitative Bestimmung extrem kleiner Mengen von Alkali-Metallen entwickelt¹³, die auf einer guten Reproduzierbarkeit der totalen Ionen- ausbeute des Massenspektrometers beruht (Methode der vollständigen Verdampfung). Nach diesem Verfahren konnte in der vorliegenden Arbeit jedoch nur ein Minimalwert der ^{40}K -Konzentration in Eisenmeteoriten bestimmt werden, da die Ausbeute der unter Punkt 1 erwähnten Abtrennmethode noch nicht gemessen ist.

Probe	^{39}K %	^{40}K %	^{41}K %
Gewöhnliches K Nier ¹⁴	93,08	0,0119	6,91
Steinmeteorit Padvarninkaj Rik u. a. ¹⁵	93,5	0,011	6,5
Eisenmeteorit Carbo	79,5	4,8	15,7
Anteil an gewöhnl. K	79,5	0,01	5,9
Anteil an Spallation-K	0	4,8	9,8

Tab. 1. Isotopenhäufigkeiten in % von gewöhnlichem K, von K aus einem Steinmeteoriten und von K aus dem Eisenmeteoriten Carbo. Bei den Werten für Carbo handelt es sich um die Häufigkeiten, welche mit dem geringsten K-Stör-Untergrund der Ionenquelle gemessen wurden. In der vorletzten Zeile sind die Maximalwerte für die Anteile an gewöhnlichem Kalium, in der letzten Zeile die Minimalwerte für die Spallationsanteile in % der Gesamtkaliummenge angegeben.

Wir haben für den vorliegenden Versuch, welcher ursprünglich der Prüfung der experimentellen Methode dienen sollte, eine oberflächlich gut gereinigte 3,45 g schwere Probe eines ziemlich zerklüfteten und rissigen Stückes von der Oberfläche des Meteoriten Carbo der K-Abtrennung unterworfen. Die abgetrennte K-Probe wurde unter möglicher Ausschaltung von Verunreinigungen in den Verdampfer unserer Massenspektrometer-Ionenquelle eingeführt und sodann in einem achtstündigen Versuch nahezu vollständig (schätzungsweise zu 80%) verdampft. Während dieser Zeit wurden die Kalium-Ionenströme fortlaufend registriert und wiederholt die Isotopenhäufigkeitsverhältnisse gemessen. Es zeigte sich, daß das Verhältnis $^{40}\text{K}/^{39}\text{K}$ um einen Faktor zwischen 200 und 575 und das Verhältnis $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ um einen Faktor zwischen 1,7 und 2,7 größer war als die entsprechenden Verhältnisse bei gewöhnlichem Kalium.

Die Genauigkeit der Isotopenhäufigkeitsbestimmung des Kaliums aus dem Meteoriten wurde durch das Kalium-Stör-Spektrum der Ionenquelle beeinträchtigt. Da die zeitliche Abhängigkeit dieser Kalium-Ionenströme nicht mit der zeitlichen Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit aus der Meteoritenprobe parallel ging, erhielten wir bei konstant gehaltener Verdampfer-Temperatur einen langsamen zeitlichen Gang, bei schnelleren Temperaturänderungen schnellere Änderungen der Isotopenhäufigkeitsverhältnisse, die von verschiedenen Mischungsverhältnissen der Meteoriten-Kalium-Ionenströme und Stör-Kalium-Ionenströme herrühren. Für die Frage des kosmogenen Kaliums im Meteoriten

sind aber nur die während des Versuchs gemessenen Maximalwerte der Verhältnisse $^{40}\text{K}/^{39}\text{K}$, $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ und $^{40}\text{K}/^{41}\text{K}$ von Interesse, welche dem niedrigsten Prozentsatz an Störuntergrund entsprachen. In Tab. 1 ist neben der Isotopenzusammensetzung von gewöhnlichem Kalium¹⁴ und der von Kalium aus einem Stein-Meteoriten¹⁵ in der dritten Zeile diese unter optimalen Verhältnissen gemessene Isotopenzusammensetzung von Kalium aus dem Meteoriten Carbo eingetragen. Aber auch unter den bisher erreichten Optimalbedingungen war sicher ein nicht zu vernachlässigender Anteil an Kalium aus Verunreinigungen beigemischt. Unter der vorsichtigen Annahme, daß der gesamte ^{39}K -Ionenstrom dem gewöhnlichen Kalium — sei es aus dem Meteoriten selbst, sei es aus einer Verunreinigung — entspricht, erhält man die in die letzte Zeile der Tabelle eingetragenen Minimalwerte für den kosmogenen Anteil des Kaliums im Eisenmeteoriten Carbo. Das gemessene ^{40}K ist praktisch vollständig kosmogen.

Aus der Registrierung des Ionenstromes bei der Masse 40 während der gesamten Versuchsdauer konnten wir die Gesamtmenge des ^{40}K ermitteln, die den Kollektor des Massenspektrometers erreicht hätte, wenn die Masse 40 dauernd eingestellt gewesen wäre. Diese ^{40}K -Menge entspricht einer Kollektorladung von $4,6 \cdot 10^{-8}$ A sec und beträgt $1,9 \cdot 10^{-11}$ g. Die totale Ionenausbeute des Massenspektrometers für Kalium ist von früheren Versuchen^{12, 13} her bekannt und beträgt etwa 7,5%. Damit ergibt sich, daß die kosmogene ^{40}K -Menge, welche in den Verdampfer der Ionenquelle eingeführt worden war und die durch normale Kaliumverunreinigungen praktisch nicht gefälscht ist, größer war als $2,5 \cdot 10^{-10}$ g. Da dieses ^{40}K aus einer Meteoritenmenge von 3,45 g abgetrennt worden war, ist die Konzentration von ^{40}K in Carbo sicher größer als $7,3 \cdot 10^{-11}$ g/g.

Bei hohen ^{40}K -Ionenströmen wurde schließlich auch nach dem von GERLING und Mitarbeitern⁹ postulierten langlebigen Isomer ^{38}K gesucht. Es ergab sich $^{38}\text{K}/^{40}\text{K} < 3 \cdot 10^{-3}$. Dieses Verhältnis ist mit den Produktionsraten P_{38} und P_{40} der Kalium-Isotope 38 und 40 durch die Gleichung

$$\frac{[^{38}\text{K}]_{\text{kos}}}{[^{40}\text{K}]_{\text{kos}}} = \frac{P_{38}}{P_{40}} \frac{\lambda_{40}}{\lambda_{38}} \frac{1 - e^{-\lambda_{38} T_s}}{1 - e^{-\lambda_{40} T_s}}$$

verknüpft, in der die λ die Zerfallskonstanten und T_s das Strahlungsalter des Meteoriten bedeuten. Mit der von GERLING und Mitarbeitern für ^{38}K angenommenen Zerfallskonstanten und Strahlungsaltern bis zu 10^9 a wäre nach unserem Ergebnis das Produktionsverhältnis $P_{38}/P_{40} < 3,5 \cdot 10^{-3}$. Das ist nach den Kenntnissen über die Spallation ein ganz unwahrscheinliches Ergebnis. Also muß die Existenz dieses ^{38}K auch auf Grund des vorliegenden experimentellen Ergebnisses bezweifelt werden.

Herrn Dr. H. WÄNKE danken wir für die Überlassung der Meteoritenprobe und für fördernde Diskussionen.

¹⁴ A. O. NIER, Phys. Rev. **77**, 789 [1950].

¹⁵ G. R. RIK u. Yu. A. SHUKOLJUKOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR. **94**, 667 [1954].