

$Q = 3,94 \pm 0,20$  bei  $K/K_0 = 8,8$  und  $Q = 3,86 \pm 0,20$   
bei  $K/K_0 = 13,5$  im Vergleich zu  $Q_0 = 3,75 \pm 0,20$ .

Aus diesen Messungen, die auch in Abb. 4 eingetragen sind, kann man wieder folgern, daß der Rückwärtsstrom keinen Einfluß auf den Trennfaktor hat. Außerdem ist ersichtlich, daß die Diffusionspumpe im Vergleich zur Walzenpumpe eine sehr geringe Trennwirkung besitzt.

### Schlußbetrachtung

Unsere Untersuchung betraf die Isotopenanreicherung in käuflichen Molekularpumpen normaler Bauart. Es ergeben sich große Trennfaktoren, aber trotzdem sind diese Pumpen der kleinen Durchsätze wegen zur ökonomischen Isotopentrennung ungeeignet. Nach der Kaskadentheorie ist die Güte  $G$  eines Trennelements

$$G = (\ln Q)^2 J/4L,$$

wo  $L$  die Leistungsaufnahme des Trennelements ist. Nun ist bei der Molekularpumpe

$$\ln Q \sim \ln K,$$

$$J/L \sim p_1/l \sim 1/K \ln K$$

und damit

$$G \sim \ln K/K.$$

Der maximalen Güte entspricht demnach eine Kompression

$$K_{\text{optimal}} = 2,71.$$

Die untersuchten Molekularpumpen besitzen dagegen Kompressionen der Größenordnung  $10^5$ . Um dem abzuhelfen, könnte man daran denken, eine Turbinen-Molekularpumpe (ähnlich der Turbo-Molekular-Pumpe der Firma Pfeiffer, Wetzlar<sup>9</sup>) zu bauen, bei der jedes Turbinenrad ein Trennelement mit kleiner Kompression darstellt und bei der diese Trennelemente kaskadenartig aneinandergeschaltet sind.

Wir danken Herrn Dr. R. L. DATTA vielmals für seine Mitarbeit während seines Aufenthalts an unserem Institut (Okt. 1956 bis Juli 1957). Die Scheibenpumpe wurde uns von der Firma Leybold und die Roots-pumpe von der Firma Heraeus leihweise zur Verfügung gestellt. Einen Teil der benötigten Sach- und Personalmittel erhielten wir von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Bundesministerium für Atomenergie und Wasserwirtschaft.

<sup>9</sup> W. BECKER, Vakuum-Technik 7, 149 [1958].

## Eine neue Methode zur Kalium-Argon-Altersbestimmung und ihre Anwendung auf Steinmeteorite

Von H. WÄNKE und H. KÖNIG

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforschg. 14 a, 860—866 [1959]; eingegangen am 5. Juli 1959)

Nach einer neuen Methode wurden an fünf Chondriten und zwei Achondriten Kalium-Argon-Altersbestimmungen durchgeführt. Es handelt sich um eine Neutronenaktivierungsmethode, bei der sowohl Kalium als auch Argon über ein durch die Bestrahlung gebildetes aktives Argonisotop bestimmt werden. So entsteht aus Kalium 39 durch (n, p)-Reaktion Argon 39 und aus Argon 40 durch (n,  $\gamma$ )-Reaktion Argon 41. Da es für die Altersbestimmungen im wesentlichen nur auf das Verhältnis der Aktivitäten von Argon 39 zu Argon 41 ankommt, erscheint diese Methode besonders vorteilhaft, zumal sie nur geringen apparativen Aufwand erfordert. Die Alter der untersuchten Meteorite ergaben sich zu  $2,78 \cdot 10^9$  bis  $4,25 \cdot 10^9$  Jahren und stimmen, soweit Messungen nach anderen Verfahren bereits vorliegen, mit diesen überein. Nebenbei wurden aus den durch (n,  $\alpha$ )-Prozesse entstandenen Argon 37-Aktivitäten Werte für den Calciumgehalt der untersuchten Meteoritproben erhalten.

Unter allen Methoden der Altersbestimmung mit Hilfe der radioaktiven Urelemente besitzen diejenigen besondere Bedeutung, bei denen das stabile Endprodukt oder eines der stabilen Endprodukte ein Edelgas ist; dies ist der Fall bei der Uran-Helium-Methode und bei der Kalium-Argon-Methode. Der Vorteil dieser beiden Verfahren besteht darin, daß keinerlei Kenntnisse der Vorgeschichte des Un-

tersuchungsmaterials vor dem Zeitpunkt des Erstarrens erforderlich sind, da man in beinahe allen Fällen sicher sein kann, daß die Speicherung der Edelgase erst nach der Erstarrung begann. Als nachteilig erweist sich die Möglichkeit des Entweichens von Argon oder Helium nach dem Erstarren durch Diffusion. Dies gilt vor allem für das Helium. Argon als mittelschweres Edelgas besitzt wesentlich klei-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

nere Diffusionskonstanten, und es können daher Verluste von Argon in den meisten Fällen vernachlässigt werden. Anhaltspunkte über etwaige Verluste lassen sich durch Kombination der Uran-Helium- mit der Kalium-Argon-Methode gewinnen. Stimmen die nach den beiden verschiedenen Methoden gewonnenen Alter überein oder ergibt die Uran-Helium-Methode einen nur wenig tieferen Wert, so sind sicher keine merklichen Verluste an Argon aufgetreten. Ergibt jedoch die Uran-Helium-Methode wesentlich geringere Alter, so ist anzunehmen, daß nicht nur ein großer Teil des Heliums verloren gegangen ist, sondern daß auch die Kalium-Argon-Alterswerte infolge Entweichens von Argon zu tief liegen.

Den ersten sicheren Nachweis der Abhängigkeit des Argongehalts vom Alter der untersuchten Kaliummineralien erbrachten 1948 ALDRICH und NIER<sup>1</sup>. Die ersten Kalium-Argon-Altersbestimmungen an Meteoriten wurden von GERLING und PAWLOWA<sup>2</sup> für zwei Chondrite durchgeführt. Für die Alter der beiden untersuchten Chondrite ergaben sich Werte von rund  $3 \cdot 10^9$  Jahren. Diese Alter sind jedoch möglicherweise zu tief, da die von den beiden Autoren angegebenen Kaliumgehalte von 0,17 – 0,18% wesentlich höher liegen als alle bisher auf Grund moderner Analysen gefundenen Kaliumgehalte in Chondriten<sup>3–6</sup>. In späteren Arbeiten von GERLING und Mitarbeitern<sup>7–9</sup> sowie von TROFIMOW und RIK<sup>10</sup> wurden dann auch massenspektroskopische Analysen des Argons vorgenommen. In diesen Arbeiten geben GERLING und Mitarbeiter für die Chondrite Alter zwischen  $2,3 \cdot 10^9$  und  $4,5 \cdot 10^9$  Jahren an; für Achondrite fanden sie Alter von  $0,64 \cdot 10^9$  bis  $4,2 \cdot 10^9$  Jahren. Auch diese Alter sind möglicherweise auf Grund von Fehlern in den Kaliumbestimmungen teilweise zu niedrig.

Im Jahre 1955 veröffentlichten THOMSON und

MAYNE<sup>11</sup> Altersbestimmungen nach der Kalium-Argon-Methode an drei Meteoriten, wovon zwei Chondrite waren. Sie erhielten Alter von  $1,9 \cdot 10^9$  bzw.  $3,8 \cdot 10^9$  Jahren.

Sehr exakte Altersbestimmungen an Steinmeteoren wurden von WASSERBURG und HAYDEN<sup>12, 13</sup> durchgeführt. Sowohl Argon als auch Kalium wurden nach der Isotopenverdünnungsmethode bestimmt. Die Alter der drei von ihnen untersuchten Chondrite fanden sie zu  $4,67 \cdot 10^9$  bis  $4,82 \cdot 10^9$  Jahren. Bei einem Vergleich dieser Werte mit den von anderen Autoren gefundenen ist zu berücksichtigen, daß WASSERBURG und HAYDEN im Gegensatz zu dem von den meisten anderen Autoren verwendeten Verzweigungsverhältnis  $\lambda_K/\lambda_{\beta^-} = 0,124$  (s. Anm. <sup>14</sup>) einen von ihnen selbst bestimmten Wert von 0,085 (s. Anm. <sup>12</sup>) zur Berechnung des Alters benutzt. Unter Einsetzung eines Wertes für  $\lambda_K/\lambda_{\beta^-} = 0,124$  erniedrigen sich die von WASSERBURG und HAYDEN bestimmten Alterswerte auf  $4,15 \cdot 10^9$  bis  $4,35 \cdot 10^9$  Jahre. Mit den von WASSERBURG und HAYDEN gefundenen Werten für den Chondriten Forest City stimmen die nach ähnlicher Methode durchgeführten Messungen von REYNOLDS, LIPSON und FOLINSBEE<sup>15</sup> gut überein. REYNOLDS und LIPSON<sup>16</sup> bestimmten auch das Kalium-Argon-Alter des Achondriten Nuevo Laredo zu ca.  $3,3 \cdot 10^9$  Jahren.

Eine größere Anzahl von Altersbestimmungen nach der Kalium-Argon-Methode führten GEISS und HESS<sup>6</sup> ebenfalls mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode durch. Sie untersuchten sieben Chondrite, sechs Achondrite und einen Pallasit und fanden für die Chondrite recht einheitliche Alter zwischen  $4,00 \cdot 10^9$  und  $4,40 \cdot 10^9$  Jahren, hingegen große Unterschiede in den Altern der Achondrite von  $0,56 \cdot 10^9$  bis  $4,40 \cdot 10^9$  Jahren.

In jüngster Zeit wurden von STOENNER und ZÄHRINGER<sup>17</sup> auch Altersbestimmungen nach der Kalium-

- <sup>1</sup> L. T. ALDRICH u. A. O. NIER, Phys. Rev. **74**, 876 [1948].
- <sup>2</sup> E. K. GERLING u. T. G. PAWLOWA, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **77**, 85 [1951].
- <sup>3</sup> L. H. AHRENS, W. H. PINSON u. M. M. KEARNS, Geochim. Cosmochim. Acta **2**, 229 [1952].
- <sup>4</sup> G. EDWARDS u. H. C. UREY, Geochim. Cosmochim. Acta **7**, 154 [1955].
- <sup>5</sup> G. EDWARDS, Geochim. Cosmochim. Acta **8**, 285 [1955].
- <sup>6</sup> J. GEISS u. D. C. HESS, Astrophys. J. **127**, 224 [1958].
- <sup>7</sup> E. K. GERLING u. K. G. RIK, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **101**, 433 [1955].
- <sup>8</sup> E. K. GERLING, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **107**, 555 [1956].
- <sup>9</sup> E. K. GERLING u. L. K. LEWSKIJ, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **110**, 750 [1956].

- <sup>10</sup> K. W. TROFIMOW u. K. G. RIK, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **102**, 911 [1955].
- <sup>11</sup> S. J. THOMSON u. K. I. MAYNE, Geochim. Cosmochim. Acta **7**, 169 [1955].
- <sup>12</sup> G. J. WASSERBURG u. R. J. HAYDEN, Phys. Rev. **97**, 86 [1955].
- <sup>13</sup> G. J. WASSERBURG, R. J. HAYDEN u. K. J. JENSEN, Geochim. Cosmochim. Acta **10**, 153 [1956].
- <sup>14</sup> A. McNAIR, R. N. GLOVER u. H. W. WILSON, Phys. Rev. **99**, 771 [1955].
- <sup>15</sup> J. H. REYNOLDS, J. I. LIPSON u. R. E. FOLINSBEE, Geochim. Cosmochim. Acta **10**, 60 [1956].
- <sup>16</sup> J. H. REYNOLDS u. J. I. LIPSON, Geochim. Cosmochim. Acta **12**, 330 [1957].
- <sup>17</sup> R. W. STOENNER u. J. ZÄHRINGER, Geochim. Cosmochim. Acta **15**, 40 [1958].

Argon-Methode an Eisenmeteoriten durchgeführt, und zwar mit Hilfe von Neutronenaktivierung über Argon 41 und Kalium 42. Die gefundenen Alterswerte liegen jedoch etwa doppelt so hoch wie die nach den verschiedensten Methoden bestimmten Alter der Steinmeteorite und sind sogar wesentlich höher als der Wert, den man für das Alter der Elemente annimmt.

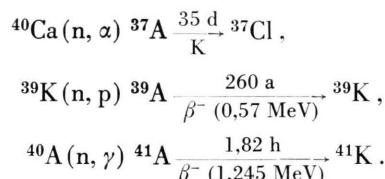
Die für Altersbestimmungen nach der Kalium-Argon-Methode bisher angewandten Verfahren erfordern einen ziemlichen Aufwand an Apparaten, die besonders im Falle der Isotopenverdünnungsmethode recht kostspielig sind. Soll aber das Argon gasvolumetrisch bestimmt werden, so erfordert die Feinreinigung des aus dem zu untersuchenden Material extrahierten Gases eine Hintereinanderschaltung zahlreicher Elemente und Trennstufen zur Entfernung der unedlen Gasbestandteile, wenn mit Sicherheit reines Argon erhalten werden soll. Außerdem besteht leicht die Möglichkeit der Verunreinigung mit Luftargon während des Austreibens und Abtrennens der Gase. Zwar lassen sich bei Proben irdischer Mineralien solche Verunreinigungen durch eine massenspektroskopische Analyse des Argons auf Grund der beiden im atmosphärischen Argon enthaltenen Isotope mit den Massenzahlen 36 und 38 leicht korrigieren, bei Meteoriten ist dies aber nicht ohne weiteres möglich, da diese Argon 36 und Argon 38 als Reaktionsprodukte der Höhenstrahlung enthalten.

Bei den Kaliumbestimmungen nach der Methode von EDWARDS und UREY<sup>4</sup>, bei der das Kalium aus den Meteoritproben herausdestilliert und dann spektrophotometrisch bestimmt wird, besteht die Gefahr, daß durch unvollständiges Verdampfen von Kalium zu geringe Werte erhalten werden. Überhaupt ist über die Genauigkeit dieser Methode in bezug auf die vollständige Erfassbarkeit des Kaliums wenig bekannt.

#### *a) Prinzip des Verfahrens*

Wir haben versucht, eine neue Methode zu entwickeln, die den geschilderten Schwierigkeiten begegnet und zugleich schneller und einfacher zu handhaben ist. Es gelang uns, auf dem Wege der Aktivierungsanalyse Kalium-Argon-Altersbestimmungen von Steinmeteoriten durchzuführen, deren Resultate mit denen der genauesten bisherigen Verfahren gut übereinstimmen. Bei der Bestrahlung der zu untersuchenden Substanz im Reaktor entstehen drei radio-

aktive Argonisotope der Massenzahlen 37, 39 und 41, die sich mit Hilfe von Luftargon als Träger gut isolieren lassen. Die Reaktionen, die zu den Argonisotopen führen, und deren Zerfallsprodukte gibt folgendes Schema wieder:



Dabei ist zu beachten, daß die beiden ersten Reaktionen nur durch schnelle Neutronen ausgelöst werden, die aber normalerweise im Reaktor in der Nähe der Brennstoffelemente in genügender Menge neben den langsamen Neutronen vorhanden sind. Durch Vergleich mit Standardpräparaten ergibt sich somit aus der Aktivität von Argon 39 der Kaliumgehalt und aus der Aktivität von Argon 41 der Argongehalt der Probe in einem Analysengang. Nebenbei erhält man über Argon 37 noch ein Maß für den Calciumgehalt. Zwar entsteht Argon 41 auch noch durch die Reaktion  ${}^{41}\text{K}(\text{n}, \text{p}) {}^{41}\text{A}$ , doch betrug die Menge des auf diesem Wege entstandenen Argons 41 in unserem Falle nur ca. 20%, und die Argon 41-Werte konnten entsprechend korrigiert werden. Eine weitere Korrektur wird durch den relativ hohen Calciumgehalt der Steinmeteorite bedingt. Nach  ${}^{42}\text{Ca}(\text{n}, \alpha) {}^{39}\text{A}$  und  ${}^{44}\text{Ca}(\text{n}, \alpha) {}^{41}\text{A}$  entstehen diese beiden Argonisotope auch aus dem Calcium, und die von diesen Reaktionen stammenden Argon 39- und Argon 41-Aktivitäten müssen bei der Berechnung der Argon- bzw. Kalium-Gehalte von den gemessenen Werten abgezogen werden. Glücklicherweise waren die notwendigen Korrekturen nur gering; bei den beiden Argonisotopen 39 und 41 betrug die vom Calcium herrührende Aktivität durchschnittlich je etwa 3% mit Ausnahme der an Calcium sehr reichen Achondrite. Ein besonderer Vorteil der von uns entwickelten Methode besteht darin, daß die Kalium- und Argonbestimmungen an demselben Stück ausgeführt werden, wodurch Fehler durch Inhomogenität der Proben auf ein Minimum reduziert werden. Da es für die eigentliche Altersbestimmung nur auf das Verhältnis der Aktivitäten von Argon 39 und Argon 40 bzw. der daraus errechneten Kalium 40- und Argon 40-Mengen ankommt, scheiden auch Fehler aus, die durch nicht vollständigen Aufschluß der Proben oder bei der Messung der Rückausbeute des Argons entstehen,

da sie ja das zu messende Argon 39 und Argon 41 in gleichem Maße betreffen.

### b) Experimenteller Teil

Die zu untersuchenden Proben (jeweils etwa 5 g) wurden in ganzen, unzerkleinerten Stücken in eine kleine Quarzphiole gegeben und unter mehrstündigem Erhitzen auf ca. 200 °C gut evakuiert, um etwa adsorbierte Gase zu entfernen. Die Phiole wurden sorgfältig abgeschmolzen und in Harwell 7 Tage im Reaktor (Bepo bzw. Dido) mit etwa  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  bestrahlt. Nach der Rückkehr wurden die Ampullen aufgeschlagen, die Meteoritproben pulverisiert und durch ein Sieb (DIN Nr. 12) mit einer Maschenzahl von 144 pro  $\text{cm}^2$  gesiebt. Das nun folgende Aufschlußverfahren zum Entgasen der aktivierten Proben ist in seinen Grundzügen bereits in einer früheren Arbeit<sup>18</sup> zur Bestimmung kleinsten Uranmengen in Steinmeteoriten beschrieben worden. Eine schematische Darstellung der verwendeten Apparatur gibt Abb. 1. R ist ein einseitig geschlossenes Stahlrohr mit wassergekühltem Schliff, das zur Aufnahme des Nickeltiegels mit dem Gemisch der pulverisierten aktiven Probe und der etwa vierfachen Menge Natriumhydroxyd als Flußmittel dient. Nach dem Evakuieren der Apparatur wurde der Ampulle A eine kleine Menge Argon (etwa 0,2 cm<sup>3</sup> NTP) entnommen, im McLeod-Manometer M abgemessen und über Adsorption und Desorption an der Aktivkohle K<sub>1</sub> der aufzuschließenden Probe als Träger zugesetzt. Das Stahlrohr R wurde nun im elektrischen Ofen O auf etwa 800 °C eine halbe Stunde lang erhitzt, so daß im Nickel-

tiegel eine dünnflüssige Schmelze entstand, die beim Erstarren eine völlig homogene Masse bildete. Die Kühlflasche F wurde mit einer Aceton-Trockeneis-Mischung auf -80 °C gekühlt, um beim Aufschluß freigesetztes Wasser auszufrieren. Die ausgetriebenen Gase wurden zunächst im Bariumofen B<sub>1</sub>, der auf etwa 800 °C aufgeheizt war, vom Hauptteil der unedlen Gase befreit, wobei sich der anfangs entstandene Druck von meist etwa 400 Torr auf ca. 1-2 Torr verringerte. Die Restgase wurden mit Hilfe der TÖPLER-Pumpe T in den zweiten Bariumofen B<sub>2</sub> zur Nachreinigung gebracht, wo die restlichen unedlen Gase gebunden wurden. Durch langsames Abkühlen des Ofens von 800 °C auf 300 °C wurde auch der Wasserstoff aus dem Gasgemisch entfernt. Die nun noch zurückbleibenden Edelgase wurden an der Aktivkohle K<sub>2</sub>, die mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C gehalten wurde, adsorbiert. Bei einer Temperaturerhöhung der Kohle auf ca. -23 °C, eingestellt mit einer Eis-Calciumchloridmischung, wurde das dabei desorbierte Argon in das McLeod-Manometer expandiert, wo es zur Bestimmung der Rückausbeute, die durchschnittlich 80% betrug, gemessen wurde. Vorversuche hatten ergeben, daß bei dieser Temperatur Argon zu 90%, Krypton zu 60% und Xenon nur zu 2% desorbiert wurden.

In unserem Falle war nur die Abtrennung des Xenons wichtig, da bei der Spaltung des in den Meteoriten enthaltenen Urans auch aktive Xenonisotope gebildet werden. Aktives Krypton, das auf die gleiche Weise entsteht, kann bei den Häufigkeitsverhältnissen von Uran zu Argon, wie sie in Steinmeteoriten vorliegen, keine Verfälschungen verursachen. Bei Substanzen mit

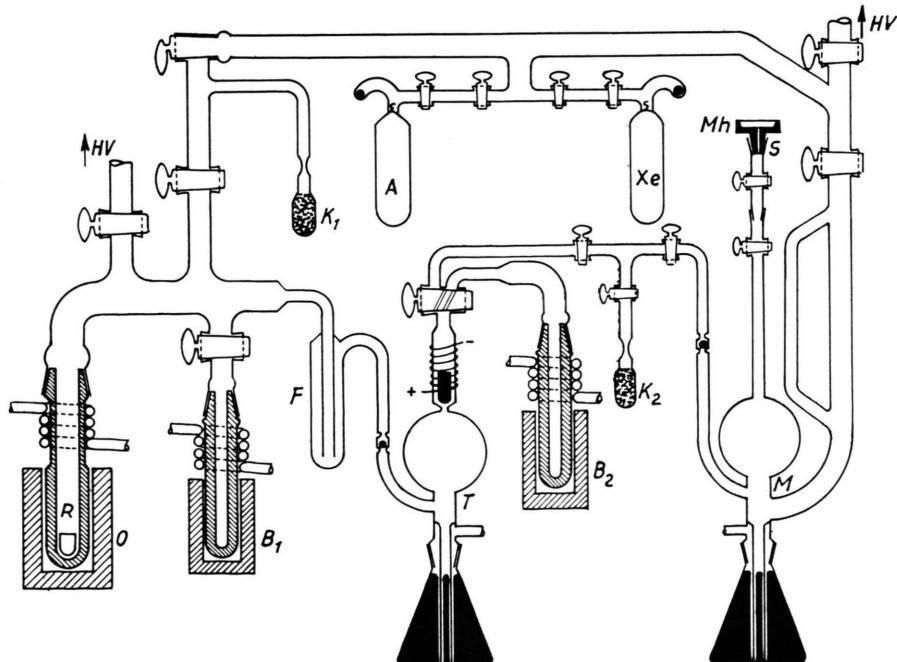


Abb. 1.

<sup>18</sup> K. H. EBERT, H. KÖNIG u. H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **12 a**, 763 [1957].

relativ höherem Urangehalt ist eine Abtrennung des Kryptons durch hintereinandergeschaltete Adsorptionsstufen unbedingt erforderlich, da die einzelnen Isotope des Spaltkryptons in ihrer Gesamtheit einen dem Argon 41 recht ähnlichen Abfall ergeben. Bei einem Teil der Proben wurde die zurückbleibende Xenonfraktion ebenfalls weiter aufgearbeitet, um über das Spaltxenon Werte für den Urangehalt der Meteorite zu erhalten, wie in einer folgenden Arbeit näher ausgeführt wird.

Das Argon wurde anschließend durch Heben des Quecksilbers in die zuvor evakuierte Meßküvette Mh eingefüllt. Diese war aus Stahl gefertigt und besaß ein Fenster aus einer Hostaphan-Folie von  $20 \mu$  Dicke. Die Meßküvette konnte am Schliff S von der Apparatur getrennt und zur Messung unter ein Glockenzählrohr (Glimmerfenster von  $1,6 \text{ mg/cm}^2$ ) gebracht werden. Diese Art der Strahlungsmessung aktiver Gase, die von uns schon früher beschrieben wurde<sup>18</sup>, erwies sich hier besonders vorteilhaft, da es auf diese Weise möglich war, die Strahlungen der verschiedenen aktiven Argonisotope auf einfache Weise durch Absorber auseinanderzuhalten. In unserem Falle stammte die Hauptaktivität stets vom Argon 37, doch wird die K-Strahlung dieses Isotops bereits von  $14 \text{ mg/cm}^2$  Aluminium vollständig absorbiert. Hingegen werden die Strahlungen von Argon 39 ( $E_{\beta}^{\text{max}} = 0,57 \text{ MeV}$ ) und Argon 41 ( $E_{\beta}^{\text{max}} = 1,245 \text{ MeV}$ ) durch  $14 \text{ mg/cm}^2$  Aluminium nur geringfügig geschwächt. Die verbleibenden Aktivitäten lassen sich dann auf Grund der stark verschiedenen Halbwertszeiten von 1,82 Stunden (Argon 41) und 260 Jahren (Argon 39) leicht zuordnen.

Bei einer Bestrahlungsdauer von 7 Tagen und einem Neutronenfluß von  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  ergaben sich 14 Stunden nach Entnahme der Proben aus dem Reaktor (ca. 3 Stunden dauerte der Aufschluß der Proben und die Abtrennung des Argons, die übrige Zeit erforderte der Transport der Proben von Harwell, England, nach Mainz) mit unserer Zählanordnung durchschnittlich folgende Zählraten:

$$1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Argon NTP} = 1,8 \text{ Imp/min Argon 41}$$

$$1 \text{ mg Kalium} = 30 \text{ Imp/min Argon 39},$$

beides gemessen mit  $14 \text{ mg/cm}^2$  Al-Folie

$$1 \text{ mg Calcium} = 35 \text{ Imp/min Argon 37},$$

ohne Al-Absorber gemessen.

Gleichzeitig mit den Meteoriten wurden als Standardproben kleine Mengen Kaliumcarbonat und Argon, ebenfalls in Quarzröhren eingeschmolzen, bestrahlten und zusammen mit den Quarzröhren aufgeschlossen und in derselben Weise wie die Meteorite aufgearbeitet.

### c) Diskussion der Ergebnisse

Nach dieser Methode wurden von uns fünf Chondrite und zwei Achondrite analysiert. Die ermittelten Werte für die Argon- und Kaliumgehalte sowie das daraus berechnete Alter der Steinmeteorite gibt Tab. 1 wieder. Für die Berechnung des Alters nach folgender Formel:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[ 1 + \frac{^{40}\text{A}}{^{40}\text{K}} \left( \frac{f+1}{f} \right) \right]$$

wurden für das Verzweigungsverhältnis  $f$  die in der Arbeit von MCNAIR, GLOVER und WILSON<sup>14</sup> angegebenen Werte  $\lambda_K/\lambda_\beta = 0,124$  und  $\lambda = 0,545 \cdot 10^{-9} \text{ a}^{-1}$  zugrunde gelegt. Die Absolutwerte der von uns ermittelten Argon- und Kaliumgehalte sind möglicherweise infolge unvollständigen Aufschlusses zu niedrig; ebenso können bei der Ausbeutebestimmung des Argons Fehler aufgetreten sein. Die in Tab. 1 angegebenen Fehlergrenzen beziehen sich nur auf die statistischen Fehler der Aktivitätsmessungen. Doch scheinen die in Tab. 1 angegebenen Werte recht genau zu sein und nur unwesentlich unterhalb der wahren Werte zu liegen. Dies erhärtet ein Vergleich unserer Kaliumwerte mit den in der Literatur angegebenen. Außer den in Tab. 2, Spalte 5, aufgeführten Kaliumwerten ist von EDWARDS und UREY<sup>4</sup>

Meteorit	$^{40}\text{A} \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$	$\text{K} \cdot 10^{-3} \text{ g/g}$	K-A-Alter $\cdot 10^9 \text{ Jahre}$
<i>Chondrite:</i>			
Akaba	$45,0 \pm 2,7$	$1,00 \pm 0,04$	$3,57 \pm 0,10$
Beddgelert	$20,2 \pm 5,7$	$0,77 \pm 0,04$	$2,78 \pm 0,37$
Breitscheid	$32,1 \pm 2,2$	$0,82 \pm 0,03$	$3,34 \pm 0,12$
Breitscheid	$32,0 \pm 3,0$	$0,82 \pm 0,03$	$3,32 \pm 0,20$
Modoc	$52,8 \pm 2,9$	$0,83 \pm 0,05$	$4,13 \pm 0,13$
Modoc	$57,3 \pm 6,3$	$0,83 \pm 0,02$	$4,25 \pm 0,19$
Pultusk	$38,2 \pm 7,6$	$0,79 \pm 0,05$	$3,63 \pm 0,30$
Pultusk	$41,0 \pm 7,6$	$0,75 \pm 0,03$	$3,86 \pm 0,28$
<i>Achondrite:</i>			
Johnstown	$\leq 0,4$	$\leq 0,01$	
Pasamonte	$23,6 \pm 4,7$	$0,34 \pm 0,05$	$4,25 \pm 0,37$

Tab. 1.

auch der Kaliumgehalt des Pultusk zu  $0,81 \cdot 10^{-3} \text{ g K/g Meteorit}$  bestimmt worden. Mit diesen Werten stimmen innerhalb der Fehlergrenzen der Methoden die von uns ermittelten Werte noch überein. Wie oben bereits ausführlich dargelegt, geht in die Berechnung des Alters nur das Verhältnis der Kalium- und Argonwerte ein. Bei den teilweise recht beträchtlichen mittleren Fehlern in den Argonbestimmungen und damit auch in den Alterswerten handelte es sich stets um Proben, bei denen die Messung später erfolgte als 14 Stunden nach Bestrahlungsende, wie oben als Durchschnittswert mitgeteilt. Drei

Meteorit	$^{40}\text{Argon} \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$		Kalium $\cdot 10^{-3} \text{g/g}$		Alter in $10^9$ Jahren	
	eigene Werte	Literatur	eigene Werte	Literatur	eigene Werte	Literatur
Akaba	$45,0 \pm 2,7$	$52,9 \pm 1,9^{11}$	$1,00 \pm 0,04$	$1,04^{11}$	$3,57 \pm 0,10$	$3,8^{11}$
Pasamonte	$23,6 \pm 4,7$	$22,5 \pm 1,5^6$	$0,34 \pm 0,05$	$0,43 \pm 0,03^6$	$4,25 \pm 0,37$	$3,80 \pm 0,23^6$
Modoc	$52,8 \pm 2,9$		$0,83 \pm 0,05$	$0,89^5$	$4,13 \pm 0,13$	$4,4^{21}$
	$57,3 \pm 6,3$		$0,83 \pm 0,02$		$4,25 \pm 0,19$	

Tab. 2.

der sechs Meteorite analysierten wir ein zweites Mal. Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, stimmen die Werte der Parallelbestimmungen innerhalb der Fehlergrenzen recht gut überein. Für den Achondrit Johnstown konnte kein Alter berechnet werden, da sich für den Argon- und Kaliumgehalt nur obere Grenzwerte ermitteln ließen. Für die Richtigkeit der von uns gefundenen extrem niedrigen Werte zeugt, daß auch EDWARDS und UREY<sup>4</sup> einen ähnlich niedrigen Kaliumgehalt feststellten:  $0,008 \cdot 10^{-3} \text{g/g}$ . Auffallend ist in Tab. 1 noch das geringe Alter des Meteoriten Bedgelert, dessen Uran-Helium-Alter von HERNEGGER und WÄNKE<sup>19</sup> wesentlich höher, nämlich zu  $3,6 \cdot 10^9$  Jahren, gefunden wurde. Möglicherweise ist jedoch ein Teil seines Heliums durch die Einwirkung der Höhenstrahlung entstanden. Außerdem fand REASBECK<sup>20</sup> sehr starke Variationen des Heliumgehalts. Die Alter aller übrigen untersuchten Meteorite liegen zwischen  $3,3 \cdot 10^9$  und  $4,3 \cdot 10^9$  Jahren und variieren damit für die Chondrite etwas stärker als GEISS und HESS<sup>6</sup> angeben, die für sieben Chondrite Werte zwischen  $4,0 \cdot 10^9$  und  $4,4 \cdot 10^9$  Jahren fanden.

Für Akaba, Modoc und Pasamonte sind in der Literatur Werte angegeben, die mit unseren innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, wie aus Tab. 2 ersichtlich ist. Der Literaturwert für Modoc stammt von PATTERSON<sup>21</sup> und ist nach der  $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ -Methode erhalten worden.

Aus der Argon 37-Aktivität lassen sich Werte für den Calciumgehalt errechnen, die Tab. 3 wiedergibt. Dabei ist noch der Calciumgehalt zweier weiterer Meteorite, Beardsley und Mocs, mitgeteilt, von de-

nen Argonbestimmungen nicht durchgeführt werden konnten, da die bestrahlten Proben zu spät in unsere Hände gelangten, so daß sich die Argon 41-Aktivität wegen ihrer kurzen Halbwertszeit nicht mehr mit hinreichender Genauigkeit bestimmen ließ. Da nicht zu jeder Bestimmung ein Calcium-Standard beigegeben wurde, haftet den meisten Werten eine Ungenauigkeit von etwa 20% an. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen unsere Calcium-Werte aber, wie Tab. 3 zeigt, mit den in der Literatur angegebenen sehr gut überein, womit bewiesen ist, daß sich diese Methode prinzipiell auch für die Bestimmung des Calciumgehaltes eignet und zuverlässige Werte bei entsprechend sorgfältiger Ausführung zu liefern vermag.

Die angegebene Methode der gleichzeitigen Kalium- und Argon-Analyse an ein und derselben Probe mit Hilfe der Neutronenaktivierung ist selbstverständlich auch für Altersbestimmungen an allen anderen Objekten mit Vorteil anwendbar. Aller-

Meteorit	Calciumgehalt in %	
	eigene Werte	Literaturwerte
<i>Chondrite:</i>		
Akaba	$1,3 \pm 0,3$	
Beardsley	$1,3 \pm 0,3$	
Bedgelert	$1,1 \pm 0,2$	$1-1,5^{22}$
Breitscheid	$1,2 \pm 0,2$	$1,06^{23}$
Mocs	$1,1 \pm 0,2$	
Modoc	$1,0 \pm 0,2$	$1,24^{24}$
Pultusk	$1,1 \pm 0,2$	
<i>Achondrite:</i>		
Johnstown	$1,8 \pm 0,2$	$1,86^{24}$
Pasamonte	$7,7 \pm 1,6$	$7,27^{24}$

Tab. 3.

<sup>19</sup> F. HERNEGGER u. H. WÄNKE, Z. Naturforschg. **12a**, 759 [1957].

<sup>20</sup> P. REASBECK, Thesis, Durham 1953.

<sup>21</sup>

C. C. PATTERSON, Geochim. Cosmochim. Acta **7**, 151 [1955].

K. F. CHACKETT, J. GOLDEN, E. R. MERCER, F. A. PANETH u. P. REASBECK, Geochim. Cosmochim. Acta **1**, 3 [1950].

E. VILSEK, Geochim. Cosmochim. Acta, im Druck [1959].

<sup>24</sup> siehe H. C. UREY u. H. CRAIG, Geochim. Cosmochim. Acta **4**, 36 [1953].

dings macht sich bei Proben unter etwa  $2 \cdot 10^9$  Jahren, also mit einem gegenüber den von uns untersuchten Meteoritproben wesentlich niedrigerem Argon 40/Kalium 40-Verhältnis, die durch schnelle Neutronen aus Kalium 41 produzierte Argon 41-Aktivität störend bemerkbar. Andererseits ist auch die ( $n, p$ )-Reaktion am Kalium 39, auf der die Kaliumbestimmung aufgebaut ist, nur mit schnellen Neutronen möglich. Hier bietet sich ein einfacher Ausweg an. Man bestrahlt die Probe zunächst etwa eine Woche im Reaktorzentrum in der Nähe der Brennstoffelemente und erhält wegen des hohen Anteils an schnellen Neutronen an dieser Stelle ausreichende Argon 39-Aktivitäten. Danach nimmt man die Probe für etwa einen Tag aus dem Reaktor, um alles neben Argon 39 gebildete Argon 41 zerfallen zu lassen. Anschließend bringt man die Probe nochmals für einige Stunden in den Reaktor, doch nun an eine Stelle mit einem hohen Verhältnis langsamer Neutronen zu schnellen Neutronen, also möglichst weit von den Brennstoffelementen entfernt, z. B. in den

Reflektor, und erhält nun aus Argon 40 durch Neutroneneinfang Argon 41. Den geringeren Neutronenfluß an solchen Stellen kann man sicher in den meisten Fällen hinnehmen, vor allem, wenn man in der Nähe eines Reaktors arbeitet. In unserem Fall fiel ja die Argon 41-Aktivität während des Transports von Harwell (England) nach Mainz um etwa zwei Größenordnungen ab.

Die Meteoritproben erhielten wir teilweise von Dr. H. H. NINGER und in drei Fällen aus der Sammlung von Prof. F. A. PANETH, dem wir für die Überlassung der Proben herzlichen Dank schulden. Fräulein CH. EMIG und Herrn B. SPETTEL danken wir für ihre Hilfe bei der Aufarbeitung der Proben.

Die Arbeit wurde unterstützt durch Sachbeihilfe des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft und eine Leihgabe der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

The research reported in this paper has been sponsored in part by the Geophysics Research Directorate, Air Force Cambridge Research Center of the Air Research and Development Command, United States Air Force, through its European Office.

## Uranbestimmungen an Steinmeteoriten mittels Neutronenaktivierung über die Xenon-Isotope 133 und 135

Von H. KÖNIG und H. WÄNKE

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforsch. 14 a, 866–869 [1959]; eingegangen am 24. Juli 1959)

Nach einer bereits früher veröffentlichten Neutronenaktivierungsmethode zur Bestimmung kleiner Uranmengen, bei welcher die durch die Spaltung des Urans 235 entstandenen Xenon-Isotope 133 und 135 gemessen werden, wurde der Urangehalt von acht Steinmeteoriten, fünf Chondriten und drei Achondriten, bestimmt. Es zeigt sich, daß bis auf eine Ausnahme alle untersuchten Chondriten nahezu konstanten Urangehalt von etwa  $1 \cdot 10^{-8}$  g/g Meteorit besitzen, während der Urangehalt der Achondrite stark variiert. Das Verhältnis Thorium/Uran beträgt bei den Steinmeteoriten im Mittel 3,46.

Uranbestimmungen in Meteoriten sind wegen der geringen Konzentration des Urans in diesen Objekten fast ausnahmslos nur mittels Neutronenaktivierung möglich, da nur auf diesem Wege Verfälschungen der Ergebnisse durch Verunreinigungen ausgeschlossen werden können. Mit Ausnahme einiger weniger Fälle liegen sämtliche nach anderen Methoden erhaltenen Werte zu hoch, z. Tl. bis um eine Größenordnung, und man muß daher alle sonstigen Methoden als unzuverlässig betrachten. Bis vor wenigen Jahren nahm man allgemein für Steinmeteorite einen Urangehalt von  $10^{-7}$  g/g Meteorit an. Es war das Verdienst UREYS<sup>1</sup>, immer wieder darauf hingewiesen zu haben, daß ein Urangehalt der Chon-

drite von  $10^{-7}$  g/g unmöglich stimmen könne, oder aber die Chondrite keine Repräsentanten der kosmischen Häufigkeiten der Elemente seien<sup>2</sup>. Wie sich in letzter Zeit mit Hilfe moderner Analysenmethoden herausstellte, liegt der tatsächliche Urangehalt der Steinmeteorite wesentlich tiefer.

Die erste Uranbestimmung in Meteoriten mittels Neutronenaktivierung stammt von REED und TURKEVICH<sup>3</sup> und wurde an Eisenmeteoriten durchgeführt. Im Jahre 1957 wandten HAMAGUCHI, REED und

<sup>1</sup> H. C. UREY, Phys. Rev. **88**, 248 [1952].

<sup>2</sup> H. C. UREY, Proc. Nat. Acad. Sci. **41**, 127 [1955].

<sup>3</sup> G. W. REED u. A. TURKEVICH, Nature, Lond. **176**, 794 [1955].