

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. NININGER 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. Naturforschg. 14 a, 866—869 [1959]; eingegangen am 24. Juli 1959)

Nach einer bereits früher veröffentlichten Neutronenaktivierungsmethode zur Bestimmung kleinster 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 Analysemethoden 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].



TURKEVICH<sup>4</sup> die gleiche Methode auch auf Steinmeteorite an. Zur gleichen Zeit entstanden auch die Arbeiten von HERNEGGER und WÄNKE<sup>5</sup> und von EBERT, KÖNIG und WÄNKE<sup>6</sup>, die ebenfalls mit Hilfe von Neutronenaktivierung Uranbestimmungen an Steinmeteoriten durchführten. Aus diesen Arbeiten folgt für Chondrite ein mittlerer Urangehalt von etwa  $10^{-8}$  g/g Meteorit. Im Jahre 1956 veröffentlichten STARIK und SCHAZ<sup>7</sup> Urananalysen an Steinmeteoriten, die mittels Neutronenaktivierung ausgeführt wurden, jedoch wesentlich höhere Konzentrationen an Uran ergaben. Erst vor kurzer Zeit erschien eine weitere Arbeit<sup>8</sup>, in der die gleichen Autoren ihre ersten Ergebnisse bestätigen. Trotzdem müssen unserer Ansicht nach diese hohen Werte von über  $10^{-7}$  g Uran/g Meteorit falsch sein, da sie zu sehr im Widerspruch zu Ergebnissen stehen, die nach drei verschiedenen Methoden von verschiedenen Autoren<sup>4-6</sup> unabhängig voneinander gewonnen wurden. Wie schon früher ausgeführt<sup>5</sup>, handelt es sich bei der Methode von STARIK und SCHAZ nicht um eine Aktivierungsmethode im üblichen Sinn, da dabei das Uran zuerst chemisch abgetrennt und erst dann die Aktivierung vorgenommen wird. Damit unterliegt diese Methode aber allen Fehlerquellen der früheren rein chemischen Analysen.

Der Arbeit von HAMAGUCHI, REED und TURKEVICH<sup>4</sup> kommt insofern besondere Bedeutung zu, als hierbei die Bestimmungen nach zwei voneinander unabhängigen Methoden erfolgten, einmal unter Ausnützung der neutroneninduzierten Spaltung von Uran 235 und Messung des dabei entstehenden Bariums 140, außerdem über Neptunium 239, das durch Neutroneneinfang und  $\beta$ -Übergang aus Uran 238 entsteht. Die nach diesen beiden Methoden erhaltenen Werte stimmen in allen Fällen überein, ein Beweis dafür, daß das in den Meteoriten enthaltene Uran die gleiche Isotopenzusammensetzung besitzt wie das irdische Uran. Des weiteren folgt daraus, daß die meteoritische Materie zum gleichen Zeitpunkt wie die irdische gebildet wurde.

Das Uran liefert zusammen mit dem Thorium den wesentlichen Teil der Energie, die auf der Erde sowie auf allen übrigen Planeten, Trabanten und Planetoiden frei wird. Eine genaue Kenntnis der kosmischen Häufigkeit des Urans ist daher für die

Berechnung dieser Energieproduktion unerlässlich. Darüber hinaus ist es außerordentlich wünschenswert, die Verteilung des Urans in den verschiedenen Klassen der Meteorite kennenzulernen, da es auf diese Weise möglich ist, Hinweise auf die Prozesse zu erhalten, die zur Bildung der Meteorite führten. Daraus lassen sich wieder Anhaltspunkte für die Entstehungsgeschichte und den Aufbau der Planetoiden sowie auch der Erde und der übrigen Planeten ableiten.

Wie schon in einer früheren Arbeit<sup>6</sup> gezeigt wurde, ist das bei der neutroneninduzierten Spaltung von Uran 235 auftretende Xenon-Isotop 133 sehr gut für Uranbestimmungen mittels Neutronenaktivierung geeignet. Die Spaltausbeute von Xenon 133 beträgt 6,3%, die Halbwertszeit 5,27 Tage. Wir haben unter Verwendung der gleichen Methode mit geringen Abänderungen eine Reihe weiterer Steinmeteorite untersucht, neben einigen neuen Chondriten auch drei Achondrite. Diese neuen Bestimmungen wurden z. Tl. gleichzeitig mit Kalium- und Argonbestimmungen ausgeführt, wie sie in der vorhergehenden Arbeit<sup>9</sup> geschildert werden. Dort findet sich auch eine genaue Beschreibung über den Aufschluß der Proben und über die Abtrennung der Edelgase Argon und Xenon.

Für Uranbestimmungen wurden neben Argon auch stets ca. 0,2 cm<sup>3</sup> NTP Xenon als Träger zugesetzt, Argon, Xenon und auch Krypton wurden nach Abtrennen der unedlen Gase an Aktivkohle adsorbiert. Bei  $-23^{\circ}\text{C}$  wurde zunächst das Argon durch zweimalige Expansion bis auf etwa 1% abgetrennt. Das zurückbleibende Xenon wurde nach Aufheizen der Aktivkohle auf  $130^{\circ}\text{C}$  desorbiert. Die neben den radioaktiven Xenon-Isotopen bei der Uranspaltung auftretenden aktiven Krypton-Isotope verteilen sich unter diesen Bedingungen etwa gleichmäßig auf die Argon- und Xenonfraktion. Die Isotope des Spaltkryptons haben jedoch alle entweder verhältnismäßig kurze ( $\leq 4,4$  h) oder sehr lange Halbwertszeiten (10,4 a), so daß sie bei den Uranbestimmungen zu keinerlei Störungen Anlaß geben.

Die teilweise gleichzeitig durchgeführten Argonbestimmungen erforderten wegen der kurzen Halbwertszeit des Argons 41 ein Aufarbeiten der Proben möglichst bald nach der Entnahme aus dem Reaktor. Die Proben wurden im Reaktor Bepo in Harwell sieben Tage lang mit einem Neutronenfluß von  $10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$  bestrahlt. Etwa 11 Stunden nach

<sup>4</sup> H. HAMAGUCHI, G. W. REED u. A. TURKEVICH, *Geochim. Cosmochim. Acta* **12**, 337 [1957].

<sup>5</sup> F. HERNEGGER u. H. WÄNKE, *Z. Naturforsch.* **12a**, 759 [1957].

<sup>6</sup> K. H. EBERT, H. KÖNIG u. H. WÄNKE, *Z. Naturforsch.* **12a**, 763 [1957].

<sup>7</sup> J. E. STARIK u. M. M. SCHAZ, *Geochimija* **2**, 19 [1956].

<sup>8</sup> J. E. STARIK u. M. M. SCHAZ, *Dokl. Akad. Nauk, SSSR* **123**, 424 [1958].

<sup>9</sup> H. WÄNKE u. H. KÖNIG, *Z. Naturforsch.* **14a**, 860 [1959].

der Entnahme der Proben aus dem Reaktor gelangten diese in unser Laboratorium, und drei Stunden waren für die Aufarbeitung nötig, so daß das abgetrennte Xenon etwa 14 Stunden nach Bestrahlungs-ende gemessen werden konnte. Aus diesem Grunde fanden wir neben Xenon 133 auch stets das Xenon-Isotop 135, das eine Halbwertszeit von 9,2 h besitzt. Xenon 135 besitzt für Uranbestimmungen gegenüber Xenon 133 eine Reihe von Vorteilen. Wegen der kürzeren Halbwertszeit kommt man mit wesentlich kürzeren Bestrahlungszeiten aus und erhält dadurch auch wesentlich geringere Gesamtaktivitäten. Die Spaltausbeute von Xenon 135 ist mit 6,7% etwa dieselbe wie die von Xenon 133. Dennoch ergaben sich in unserer Zählordnung, umgerechnet auf Bestrahlungsende, wesentlich höhere Zählraten für Xenon 135 als für Xenon 133. Umgerechnet auf Bestrahlungsende und Sättigung erhielten wir für  $10^{-8}$  g Uran ca. 100 Imp/min von Xenon 133 und etwa 300 Imp/min von Xenon 135. Der Unterschied in den Zählraten ist wegen der Gleichheit der Spaltausbeuten selbstverständlich nur durch unsere Zählordnung bedingt. Wie schon früher beschrieben, verwenden wir für die Aktivitätsbestimmung kleine Meßküvetten aus Stahl. Die aktiven Gase befinden sich hier in einem zylindrischen Raum von 18 mm  $\phi$  und 4 mm Höhe. Gegen das darüber befindliche Glockenzählrohr sind die Küvetten mit einer Hostaphanfolie von 20  $\mu$  Stärke abgeschlossen. Die Strahlung der aktiven Isotope hat somit zwei Fenster von zusammen etwa 4,5 mg/cm<sup>2</sup> zu durchdringen. Hierbei wird natürlich die Strahlung des energieärmeren Xenons 133 ( $E_{\beta\text{-max}} = 0,35$  MeV) wesentlich stärker geschwächt als die des Xenons 135 ( $E_{\beta\text{-max}} = 0,91$  MeV); auch ist der Anteil der Rückstreuung vom Boden der Stahlküvette für die energieärmere Strahlung geringer.

In Tab. 1 sind die Urangelhalte der von uns untersuchten Meteorite wiedergegeben. Zum Vergleich sind auch die Werte früherer Bestimmungen anderer Autoren aufgeführt, jedoch wurde nur die Literatur seit 1950 verwendet. Wie man sieht, ergeben sich gegenüber den älteren Analysen<sup>10-12</sup> und den aus Bleianalysen errechneten Uranwerten von PATTERSON<sup>13</sup> teilweise große Diskrepanzen. Dagegen besteht ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Ergebnissen<sup>4, 5</sup>, die ebenfalls durch Neutronenaktivie-

Uran-Gehalt in 10 <sup>-8</sup> g/g Meteorit			
Meteorit	Xe-Methode	Literaturwerte	
<i>Chondrite:</i>			
Akaba	0,82 ± 0,05 <sup>6</sup>	0,84 <sup>10</sup>	0,9 <sup>5</sup>
Beardsley	1,13 <sup>+ 0,11</sup> - 0,09		
Beddgelert	2,10 ± 0,19	10,8 ± 2,7 <sup>11</sup>	2,8 <sup>5</sup>
Breitscheid	1,23 ± 0,07 <sup>6</sup>	1,5 <sup>5</sup>	
Breitscheid	1,24 ± 0,07		
Modoc	1,04 <sup>+ 0,10</sup> - 0,06	1,08 <sup>4</sup>	1,1 ± 0,2 <sup>12</sup> 10 <sup>13</sup>
Pultusk	1,20 ± 0,10 <sup>6</sup>		
Pultusk	1,23 ± 0,10		
<i>Achondrite:</i>			
Johnstown	0,19 ± 0,06		
Johnstown	0,24 ± 0,02		
Pasamonte	5,42 <sup>+ 0,50</sup> - 0,30		
Sioux County	6,30 ± 0,40		

Tab. 1.

Urangehalt in $10^{-8}$ g/g Meteorit, bestimmt über			
Meteorit	<sup>133</sup> Xe	<sup>140</sup> Ba	<sup>239</sup> Np
<i>Chondrite:</i>			
Akaba	$0,82^6$	$0,9^5$	
Beardsley	$1,13$		
Beddgelert	$2,10$	$2,8^5$	
Breitscheid	$1,23^6; 1,24$	$1,5^5$	
Forest City		$1,06^4$	$0,99^4$
Holbrook		$1,12^4$	$1,40^4$
Modoc	$1,04$	$1,08^4$	$1,08^4$
Pultusk	$1,20^6; 1,23$		
Richardton		$1,13^4$	$1,30^4$
<i>Achondrite:</i>			
Chondritischer			
Achondrit:			
Johnstown	$0,19; 0,24$		
Basaltische			
Achondrite:			
Nuevo Laredo		$12,6^4$	$12,6^4$
Pasamonte	$5,42$		
Sioux County	$6,30$		

Tab. 2.

rung gewonnen wurden. Ein Vergleich mit den von uns selbst nach der gleichen Methode gewonnenen früheren Werten<sup>6</sup> beweist die hohe Reproduzierbarkeit der mit unserer Methode erhaltenen Werte.

In Tab. 2 sind neben den Urangehalten der von uns untersuchten Meteorite auch noch diejenigen einiger anderer Meteorite aufgeführt, soweit es sich

<sup>10</sup> J. C. DALTON, Thesis, Durham 1953.

<sup>11</sup> K. F. CHACKETT, J. GOLDEN, E. R. MERCER, F. A. PANETH u. P. REASBECK, Geochim. Cosmochim. Acta 1, 3 [1950].

<sup>12</sup> C. C. PATTERSON, H. BROWNS, G. TILTON u. M. INGRAM, Phys. Rev. 92, 1234 [1953].

<sup>13</sup> C. C. PATTERSON, Geochim. Cosmochim. Acta 7, 151 [1955].

um Bestimmungen handelt, die mit Neutronenaktivierung durchgeführt wurden. Daraus ersieht man, daß der Urangehalt der Chondrite auffallend konstant ist und bei etwa  $1 \cdot 10^{-8}$  g/g Meteorit liegt. Es scheint jedoch Ausnahmen zu geben, wie aus dem Wert für den Meteoriten Beddgelert ersichtlich ist. Hingegen variiert der Urangehalt der vier bisher untersuchten Achondrite um den Faktor 50. Auffallend ist, daß die Achondrite sowohl höhere als auch geringere Urangehalte als die Chondrite besitzen.

Soweit aus der kleinen Zahl der bisher untersuchten Achondrite geschlossen werden kann, haben die basaltischen Achondrite gegenüber den chondritischen einen höheren Urangehalt. Von den chondritischen Achondriten wurde bisher nur ein einziger Meteorit untersucht, Johnstown, mit  $0,22 \cdot 10^{-8}$  g Uran/g Meteorit; das ist nur etwa 1/4 des Urangehalts der Chondrite. Die Gruppe der chondritischen Achondrite ähnelt hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung so sehr den Chondriten, daß bereits von UREY<sup>14</sup> die Vermutung ausgesprochen wurde, es handele sich hierbei um durch nachträglichen nochmaliges Aufschmelzen umgewandelte Chondrite. Diese Vermutung wurde bestärkt, als sich für Johnstown der abnorm kleine Kaliumgehalt von  $1 \cdot 10^{-5}$  g K/g Meteorit fand<sup>9, 15</sup>. Ein Verlust des leicht zu verdampfenden Kaliums wäre bei einem solchen Schmelzen sicher einfach zu erklären. Der nun feststehende und ebenfalls sehr tief liegende Urangehalt macht jedoch diese Umwandlungshypothese von Chondriten in Achondrite unhaltbar, da Uran hierbei sicher nicht verloren ginge. Der geringe Urangehalt deckt zusammen mit dem ebenfalls sehr geringen Kaliumgehalt eine Ähnlichkeit mit den irdischen Tiefengesteinen des Erdmantels auf. So weisen die Dunite und Serpentine nach HOLYK und AHRENS<sup>16</sup> gleichfalls einen Kaliumgehalt von etwa  $1 \cdot 10^{-5}$  g K/g auf, und HAMAGUCHI, REED und TURKEVICH<sup>4</sup> fanden auch für den Twin Sisters Dunit einen Urangehalt von  $0,11 \cdot 10^{-8}$  g U/g. Ob aus dieser Ähnlichkeit auch Parallelen bezüglich der Entstehungsgeschichte gezogen werden dürfen, kann

erst nach dem Vorliegen weiterer Untersuchungsergebnisse geschlossen werden.

Interessant ist auch ein Vergleich der Uranwerte aus Tab. 2 mit den in letzter Zeit bekannt gewordenen Thoriumbestimmungen an Steinmeteoriten, die von BATE, HUIZENG und POTRATZ<sup>17</sup> ebenfalls mit Neutronenaktivierung durchgeführt wurden. In Tab. 3 sind alle Meteorite aufgeführt, für die sowohl Uran- als auch Thoriumanalysen durch Neu-

	U-Gehalt in $10^{-8}$ g/g	Th-Gehalt in $10^{-8}$ g/g	Th/U
<i>Chondrite:</i>			
Beardsley	1,13	4,77 <sup>17</sup>	4,22
Forest City	1,06 } 0,99 } 1,03 <sup>4</sup>	3,87 <sup>17</sup>	3,76
Holbrook	1,12 } 1,40 } 1,26 <sup>4</sup>	3,80 <sup>17</sup>	3,02
Modoc	1,04 } 1,08 <sup>4</sup> } 1,07 1,1 <sup>12</sup> }	3,92 <sup>17</sup>	3,66
Richardton	1,13 } 1,30 } 1,22 <sup>4</sup>	3,80 <sup>17</sup>	3,12
<i>Achondrite:</i>			
Johnstown	0,19 } 0,24 } 0,22	0,587 <sup>17</sup>	2,66
Nuevo Laredo	12,6 <sup>4</sup>	47,6 <sup>17</sup>	3,78
<i>Intermediäre Erstarrungs- gesteine</i>	261 <sup>18</sup>	997 <sup>18</sup>	3,82
<i>Granitgesteine</i>	396 <sup>18</sup>	1345 <sup>18</sup>	3,40

Tab. 3.

tronenaktivierung vorliegen. Das Verhältnis Thorium zu Uran beträgt für die Steinmeteorite im Mittel 3,46. Zum Vergleich sind auch die Thorium- und Urangehalte irdischer Gesteine aufgeführt, die, wie man sieht, ein den Meteoriten sehr ähnliches Thorium/Uran-Verhältnis besitzen.

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

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

<sup>14</sup> H. C. UREY u. H. CRAIG, Geochim. Cosmochim. Acta 4, 36 [1953].

<sup>15</sup> G. EDWARDS u. H. C. UREY, Geochim. Cosmochim. Acta 7, 154 [1955].

<sup>16</sup> W. HOLYK u. L. H. AHRENS, Geochim. Cosmochim. Acta 4, 241 [1953].

<sup>17</sup> G. L. BATE, J. R. HUIZENG u. H. A. POTRATZ, Geochim. Cosmochim. Acta 16, 88 [1959].

<sup>18</sup> F. E. SENFTLE u. N. B. KEEVIL, Trans. Amer. Geophys. Union 28, 732 [1947].