

Untersuchungen an Steinmeteoriten mit extrem hohem Edelgasgehalt III. Über den Sitz der leichten Uredelgase im Chondriten Pantar

Von H. KÖNIG und F. WLOTZKA

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 17 a, 472–476 [1962]; eingegangen am 13. April 1962)

An investigation of the separated dark fraction of the chondrite Pantar has been made. Rare gas analyses of separated minerals show that the main components of the meteorite, i. e. silicates, larger grains of nickel-iron and troilite, contain only very small amounts of primordial helium and neon. The main amounts of these gases have been found in fine-grained nickel-iron and troilite which are supposed to have been newly formed after the crystallisation of the main minerals of the meteorite. Problems related to the variations of the He/Ne-ratios which have been found are discussed.

In einer früheren Arbeit¹ sind in dem Chondriten Pantar größere Mengen leichter Uredelgase im Zusammenhang mit der Hell-Dunkel-Struktur dieses Meteoriten nachgewiesen worden. Nur die dunkleren Anteile des Meteoriten, die in der feinkörnigen Grundmasse feinverteilte Erzminerale führen, enthalten Uredelgase. Diese dunkleren Anteile wurden als eine sekundäre Veränderung der ursprünglich hellen Meteoritenmaterie durch eine Abscheidung von neugebildeten Erzmineralen, insbesondere Troilit, gedeutet. Es lag daher nahe, in diesem neugebildeten Troilit oder auch anderen neugebildeten Mineralen die Uredelgase zu vermuten. Diese Vermutung wurde durch Untersuchungen von Du FRESNE und ANDERS² an Staroye Pesyanoe gestützt, die in diesem Meteoriten mehrere Arten von Sulfiden, wie FeS, FeCr₂S₄, CaS und MgS, fanden, welche nach den RÖNTGEN-Beugungsaufnahmen offenbar stark fehlgeordnet sind. Du FRESNE und ANDERS schlossen daraus, daß die Uredelgase in den Gitterfehlstellen dieser Sulfide eingeschlossen sein könnten. In der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, durch Kombination von Edelgasanalysen mit Mineraltrennungen Aufschluß über den Sitz und die Art der Bindung der leichten Uredelgase im Chondriten Pantar zu erhalten.

Die Durchführung der Edelgasanalysen erfolgte in derselben Weise wie früher¹. Die Fehlergrenzen für die absoluten Mengen liegen bei etwa 3% für die Heliumwerte, während sie wegen der z. Tl. sehr kleinen Einwaagen und der infolgedessen recht hohen Blindwert-Korrekturen für die Neonwerte manchmal beträchtlich höher sind. Sie werden weiter unten noch eingehend diskutiert.

40 g des dunkleren Anteils des Meteoriten wurden abgetrennt und mit einem Stahlmörser auf eine Korngröße < 0,3 mm zerkleinert. Um zu prüfen, ob die mechanische Zerkleinerung allein schon eine Veränderung des Edelgasgehaltes bewirkt, wurde ein Teil dieser grob gemahlenden Durchschnittsprobe mit einer Achat-Kugelmühle 6 Stdn. gemahlen, wobei die durchschnittliche Korngröße von 20 μ auf 1–5 μ vermindert wurde. Der Edelgasgehalt nimmt dabei, wie Tab. 1 zeigt, beim Helium von 800 auf $590 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ ab, also um ca. 25%, beim Neon von 190 auf $180 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$, d. h. nur um etwa 6%. Wie die stärkere Abnahme des Heliums gegenüber dem Neon zeigt, treten offenbar beim Mahlen Diffusionsverluste auf. Ein kleiner Teil der Edelgase könnte aber auch in Einschlüssen oder auf Korngrenzen sitzen und deshalb schon bei der Zerkleinerung der Probe frei werden.

Die weitere Analyse des Meteoritenpulvers ging von 10 g der grob zerkleinerten Probe von 40 g dunklem Anteil aus, die aber teilweise zur Reingewinnung einzelner Fraktionen weiter gemahlen wurden. Es können daher auch hier Edelgasverluste eingetreten sein, so daß als Ausgangsgehalt maximal 800 und minimal $600 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ He/g}$ angenommen werden können. Den Trennungsgang zeigt schematisch Tab. 2. Zunächst wurde das Pulver durch eine wiederholte Trennung mit einem Handmagneten in eine unmagnetische und eine magnetische Fraktion zerlegt. Ein Zwischenversuch zeigte, daß bei der Behandlung mit Aceton (Probe 9 u. 10, Tab. 1) keine Abnahme des Edelgasgehaltes eintritt. Daher konnte von der unmagnetischen Fraktion der feinste Anteil mit Aceton abgeschlämmt werden. In dieser feinen

¹ H. KÖNIG, K. KEIL, H. HINTENBERGER, F. WLOTZKA u. F. BEGEMANN, Z. Naturforsch. 16 a, 1124 [1961].

² E. R. Du FRESNE u. E. ANDERS, Geochim. Cosmochim. Acta, im Druck.



Fraktion sollten sich alle unmagnetischen feinkörnigen und leicht zerreiblichen Minerale, wie MgS oder CaS, bevorzugt anreichern. Der Gehalt von nur $500 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ He/g}$ in dieser Probe (Nr. 3) zeigt aber, daß hier kein wesentlicher Träger des Urgases zu suchen ist. Die gröbere Fraktion wurde mit einem Magnetscheider, der die Minerale je nach der Stärke ihres Paramagnetismus aufzutrennen gestattet (Frantz isodynamic magnetic separator), weiter zerlegt. Dabei wurden Verwachsungen von Nickeleisen und Erzen mit Silikaten als erste Fraktion gewonnen, danach Olivin und dann Orthopyroxen. Olivin und Orthopyroxen waren zu 80% rein, enthielten aber noch unmagnetischen Troilit, der mit Methylenjodid abgetrennt wurde. Die Edelgasbestimmungen (Nr. 4–7) zeigen in allen Fraktionen eine Abnahme des Gehaltes gegenüber der ursprünglichen Probe; im Olivin, Orthopyroxen und Troilit sind weniger als 10% des ursprünglichen Heliums und Neons vorhanden. Dies beweist, daß die Silikate und auch der unmagnetische Troilit nicht die Hauptträger der Urgase sind. Die Orthopyroxen-Fraktion enthält kleine Mengen von Glas ($<1\%$), das meist eng mit Pyroxen verwachsen und dessen Lichtbrechung wenig kleiner als 1,55 ist; es handelt sich also wahrscheinlich um Feldspatsubstanz (Maskelynit). Bei der magnetischen Trennung muß sich dieses Glas, das keine Erzeinschlüsse enthält, in der letzten Fraktion, der Orthopyroxen-Fraktion, angereichert haben. Der kleine Helium- und Neongehalt dieser Fraktion (Nr. 6) zeigt, daß auch in diesem Glas keine wesentlichen Mengen Urgas enthalten sein können. Es ist außerdem auffallend, daß gerade die Pyroxenkristalle oft von vielen kleinen Bläschen und auch von dunklen Erzeinschlüssen durchsetzt werden. Auch in diesen Einschlüssen, die bei der Kristallisation des Minerals entstanden sein müssen, kann keine größere Menge Urgas enthalten sein.

Der magnetische Teil der Durchschnittsprobe wurde mit einem Sieb von 0,1 mm Maschenweite in einen groben und einen feinen Anteil getrennt. Der feine Anteil wurde wieder mit einem Handmagneten in einen magnetischen und einen unmagnetischen Teil zerlegt. Die Edelgasanalyse zeigt (Nr. 8 und 9), daß in diesen beiden Proben das Helium auf etwa $1100 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ angereichert ist, daß aber magnetischer und unmagnetischer Teil die gleiche Anreicherung aufweisen. Der gröbere Teil ($>0,1 \text{ mm}$) wurde wiederholt mit der Kugelmühle gemahlen, das Feinere abgesiebt und wieder in eine magneti-

sche und eine weniger magnetische Fraktion geteilt. Die Analysen dieser beiden Proben (Nr. 11 und 13) zeigen wieder eine Anreicherung des Heliums, trotz dem längeren Mahlen sogar etwas stärker als bei den sonst ganz analog gewonnenen Proben Nr. 8 und 9, nämlich auf 1200 bzw. $1300 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ He/g}$, und wieder eine annähernd gleichmäßige Verteilung auf magnetische und unmagnetische Fraktion. Die magnetische Fraktion wurde mit FeCl_3 -Lösung behandelt, der dabei ungelöste Rückstand (Nr. 12) enthält nur noch $660 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ He/g}$. Aus den Mengenverhältnissen ergibt sich, daß der aufgelöste Anteil $1500 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ He/g}$ enthalten haben muß. Bei dieser Behandlung gehen metallisches Nickeleisen und, falls vorhanden, Cohenit $(\text{Fe, Ni})_3\text{C}$ in Lösung, Silikate bleiben zurück und auch Troilit, wie eine Schwefelbestimmung zeigte. Offenbar ist in dieser Fraktion ein großer Teil des Urgases an Nickeleisen oder Cohenit gebunden. Das im Rest enthaltene Helium mit $660 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ sitzt wahrscheinlich im Troilit, denn die Silikate enthalten nach den vorherigen Messungen nur geringe Mengen Urgas. Die Probe enthält sehr feinkörnigen und zerfetzt aussehenden Troilit, der magnetisch ist, vermutlich sekundär gebildeten Troilit. Der aus den Silikaten abgetrennte Troilit, der kein Urgas enthielt (Probe Nr. 7), ist grobkörnig und unmagnetisch und wahrscheinlich der primäre Troilit.

Es könnte auch sein, daß durch das Auflösen des Nickeleisens Poren oder Korngrenzen frei werden und daß dort das entwichene Edelgas saß, ohne direkt im Nickeleisen enthalten gewesen zu sein. Gegen diese Deutung spricht aber der folgende Versuch, bei dem aus der unmagnetischen Probe Nr. 13 durch eine Schweretrennung Nickeleisen mit Troilit und anderen Erzen abgetrennt und analysiert wurde. Diese Fraktion (Nr. 14) enthält $1650 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ He/g}$, also etwa gleich viel wie das aufgelöste Eisen des magnetischen Teils.

Offenbar ist in den Fraktionen Nr. 11 und Nr. 13 das Urgas im Nickeleisen und im Troilit enthalten. Die zunächst dagegen sprechende gleichmäßige Verteilung des Edelgases auf magnetische und unmagnetische Fraktionen kann die folgende Analyse erklären. Von der nach den wiederholten Mahlungen übrigbleibenden Fraktion $>0,1 \text{ mm}$ wurde wieder der magnetische Teil, der im wesentlichen aus Nickeleisen mit einigen Silikatverwachsungen besteht, abgetrennt und analysiert (Nr. 15): $350 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ He/g}$. Das zeigt, daß das grobkörnige Nickeleisen

nur noch wenig Urgas enthält und auch in den Proben 8 und 9 einerseits und 11 und 13 andererseits nicht der Träger des Urgases ist, sondern offenbar ein sehr feinkörniges Nickeleisen. Dieses reichert sich in den feinen Fraktionen an und spricht auf die einfachen mechanischen Trennungen mit dem Handmagneten nicht an, weil es die größeren Körner staubförmig umhüllt. Dieses feinkörnige Nickeleisen wird bei der Verarbeitung des magnetischen Teils der Durchschnittsprobe offenbar vom größeren Nickeleisen abgelöst oder abgeschlagen, denn der erhöhte Helium- und Neon-Gehalt findet sich nur in den feinkörnigen Proben, die aus dem magnetischen Teil hervorgehen (nicht in Probe Nr. 3), und er nimmt bei längerem Mahlen (Probe 11 und 13) noch etwas zu. Die grobkörnige Nickeleisenfraktion (Nr. 15) wurde 48 Stdn. bei Zimmertemperatur mit 0,5-n. Salzsäure unter Luftabschluß behandelt, um Taenit und eventuell vorhandenen Cohenit als Rückstand zu gewinnen. Der feinkörnige Rückstand (Nr. 16) enthält mit $1460 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ He/g}$ wieder etwa gleichviel Helium wie die früher untersuchten feinkörnigen Nickeleisenproben (Nr. 14 und aufgelöstes Nickeleisen von Probe 11). Er besteht hauptsächlich aus Taenit, wie eine RÖNTGEN-Beugungsaufnahme zeigte, und enthält keine mikroskopisch sichtbaren Silikatkörner mehr.

Die Neon-Messungen aller dieser Fraktionen zeigt ebenfalls Tab. 1; sie gehen den Heliumwerten im wesentlichen parallel. Wegen der z. Tl. sehr kleinen Mengen sind die Fehler hier wesentlich größer als beim Helium, da sich in diesen Fällen die notwendigen Blindwertkorrekturen stark bemerkbar machen. Die Apparaturblindwerte betragen im Durchschnitt ca. $1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3_{\text{NTP}} \text{ Helium}$ und ca. $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3_{\text{NTP}} \text{ Neon}$. Bei den in Klammern gesetzten Neonwerten der Tab. 1 machten wegen der kleinen Einwaagen die notwendigen Blindwertkorrekturen 30 bis 50% der gemessenen Neonmengen aus, bei den mit einem \sim -Zeichen versehenen Werten betragen sie 13–20%. In diesen Fällen macht sich die prinzipielle Unsicherheit stark bemerkbar, die darin liegt, daß für diese Blindwertkorrekturen die Neonwerte von Nacherhitzungsversuchen benutzt wurden. Es zeigte sich nämlich, daß diese Blindwerte fast um einen Faktor 2 schwanken können, so daß sich die Korrekturen nicht mit der gewünschten Genauigkeit anbringen lassen. Den in Klammern stehenden Werten kann daher keine reelle Bedeutung zugeschrieben werden, während die mit einem \sim -Zeichen versehe-

nen nur Näherungswerte angeben. Entsprechend ungenau sind die zugehörigen Werte der Helium/Neon-Verhältnisse. Alle anderen Neonwerte sind auf etwa 5% genau, während die Heliumwerte nur mit einem Fehler von etwa 3% behaftet sind; hier betrugen die Blindwertkorrekturen nur bei den Proben 6, 7 und 16 mehr als 1%. Die gleichfalls in Tab. 1 angegebenen He/Ne-Verhältnisse zeigen eine gewisse Variation; sie sind in den Fraktionen, die das Urgas im Nickeleisen oder in Erzmineralen enthalten, wie Nr. 12 und 14, mit 420 und 430 am höchsten, und zwar genau so hoch wie in der grob gepulverten Probe (Nr. 1), während sie in den silikatischen Proben und in den weniger reinen Fraktionen immer niedriger, bei etwa 350, liegen. Dieser Wert entspricht etwa dem He/Ne-Verhältnis, das in der fein gemahlten Probe Nr. 2 gefunden wurde, so daß man annehmen kann, daß in diesen Fraktionen gleichfalls Diffusionsverluste des Heliums eingetreten sind. Eine Abnahme des He/Ne-Verhältnisses würde natürlich auch eintreten, wenn noch in geringer Menge Minerale mit einem kleineren He/Ne-Verhältnis als im neugebildeten Nickeleisen vorhanden wären, die wir bisher nicht isolieren konnten.

Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß die Hauptbestandteile des Meteoriten: Silikate, grobkörniges Nickeleisen und grobkörniger Troilit, nicht die Hauptmenge der Uredelgase enthalten. Sie scheinen vielmehr vorwiegend an Minerale gebunden zu sein, die sehr feinkörnig sind und zusammen mit dem Nickeleisen im Meteoriten auftreten. Da unsere Versuche darauf hinweisen, daß diese Minerale Nickeleisen (mit Cohenit) und Troilit sind, handelt es sich wahrscheinlich um neugebildetes Nickeleisen und neugebildeten Troilit. Das würde aber bedeuten, daß es nicht nur, wie zunächst¹ angenommen wurde, neugebildeten Troilit in den dunklen Teilen des Meteoriten gibt, sondern auch neugebildetes Nickeleisen und vielleicht neugebildeten Cohenit. Da es nicht möglich ist, diese neugebildeten Erze von den primär vorhandenen völlig abzutrennen, kann man nicht erwarten, in den Fraktionen Nr. 14 und 16 eine sehr hohe Anreicherung an Urgasen zu finden. Die Anreicherung um einen Faktor ca. 2,5 bedeutet dann, daß auch die neugebildeten Erze in diesen Fraktionen nur um diesen Faktor angereichert sind. Trotz der nur geringen Anreicherung braucht man daher nicht anzunehmen, daß noch andere urgashaltige Minerale vorhanden sind.

Für Mithilfe bei der Ausführung der experimentellen Arbeiten danken wir Fräulein H. BADDEHAUSEN und den Herren D. MÜLLER, B. SPETTEL und B. WELLNER herzlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die leihweise Überlassung eines HF-Generators und dem Bundesministerium für Atomkernenergie für weitere Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

Der SCHWARZSCHILD-Exponent von Ilford Q-Platten für Ionen mittlerer Massen

Von J. FRANZEN und E. HEBEDA

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforschg. 17 a, 476—478 [1962]; eingegangen am 2. April 1962)

Der SCHWARZSCHILD-Exponent von Ilford Q1-, Q2- und Q3-Platten wurde im Bereich der Primärschwärzung unter Berücksichtigung von Empfindlichkeitsschwankungen längs der Platte für die Edelgasionen $^{22}\text{Ne}^+$, $^{36}\text{Ar}^+$, $^{82}\text{Kr}^+$ und $^{86}\text{Kr}^+$ einer Energie von 30 keV gemessen.

Die Stromdichten und Expositionszeiten wurden um 3,5 Zehnerpotenzen variiert. Im Bereich der Expositionszeiten von 0,07 bis 240 sec ergab sich der SCHWARZSCHILD-Exponent zu

$$p = 1,014 \pm 0,007 \text{ für Q1-Platten,}$$

$$p = 1,011 \pm 0,008 \text{ für Q2-Platten,}$$

$$p = 1,004 \pm 0,007 \text{ für Q3-Platten.}$$

Bei der Photoplatte als quantitativem Nachweismittel für Ionen ist es wichtig zu wissen, ob die Schwärzung nur von der aufgeschossenen Ladungsdichte oder — wie etwa bei Licht — darüber hinaus von der Expositionszeit abhängt. Nach SCHWARZSCHILD ist die Schwärzung der Photoplatte im allgemeinen Fall eine Funktion vom Produkt aus Stromdichte j und einer Potenz p der Expositionszeit t :

$$S = f(j t^p). \quad (1)$$

Ist der SCHWARZSCHILD-Exponent $p = 1$, so gilt das Reziprozitätsgesetz von BUNSEN und ROSCOE.

Der SCHWARZSCHILD-Exponent von Ilford Q1- und Q3-Platten für Ionenbeschuß wurde erstmals von LICHTBLAU¹ 1940 gemessen. Das Reziprozitätsgesetz ist demnach für Q3-Platten mit einem SCHWARZSCHILD-Exponenten $p = 0,99 \pm 0,05$ erfüllt, dagegen kann bei Q1-Platten nicht „mit Sicherheit auf die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes geschlossen werden“, weil die Schwärzungskurven für kleine Schwärzungen im Gegensatz zu Q3-Platten nicht linear sind und denen für Licht ähneln. Für die Schwärzung durch Licht gibt er $p = 0,55$ für Q1- und $p = 0,70$ für Q3-Platten an. In einer nachfolgenden Arbeit von LICHTBLAU und MATTAUCH² wird aus photographisch und elektrometrisch gemessenen Isotopenhäufigkeiten von Molybdän auf einen SCHWARZSCHILD-Exponenten $p = 0,86$ für Q1-Platten geschlos-

sen. Die damalige größere Abweichung vom Reziprozitätsgesetz im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Arbeit dürfte auf eine Änderung der Emulsionseigenschaften der Q1-Platte im Laufe der Jahre zurückzuführen sein, da alle Q-Platten in dieser Arbeit im Bereich kleiner Schwärzungen lineare Schwärzungskurven zeigten. BRIX und DEHMELT^{3,4} maßen unter anderem die Protonenschwärzung von Q1-Platten. Sie finden „keine sicheren Anzeichen für die Nichtigkeit des Reziprozitätsgesetzes“ ($0,92 < p \leq 1,00$).

Die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes wurde mit einem schon früher beschriebenen⁵ doppelfokussierenden MATTAUCH-HERZOGschen Massenspektrographen mit folgender Aufnahmetechnik an den Ionen $^{22}\text{Ne}^+$, $^{36}\text{Ar}^+$, $^{82}\text{Kr}^+$ und $^{86}\text{Kr}^+$ geprüft. Auf einer Platte (s. Abb. 1) wurden untereinander sieben Meßlinien aufgenommen, bei denen Stromdichte und Expositionszeit reziprok zueinander um 3,5 Zehnerpotenzen variiert wurden. Auf die Konstanz des Produktes $j t$ wurde sorgfältig geachtet. Durch eine kleine Änderung des Magnetfeldes wurden dicht neben diese Meßlinien sieben Bezugslinien konstanter Expositionszeit und Stromdichte gesetzt, um örtliche Empfindlichkeitsschwankungen der Platten feststellen und eliminieren zu können. Bei der Auswertung wurde dann die Schwärzung einer Meßlinie auf die der benachbarten Bezugslinie bezogen. Neben die Bezugslinien sind Expositionen mit Variationen von t und Konstanthaltung von j für eine Schwärzungskurve (Abb. 2) aufgenommen worden. Mit Hilfe der Schwärzungskurve $S = f(t)$ wird sichergestellt,

¹ H. LICHTBLAU, Phys. Z. **41**, 82 [1940].

² H. LICHTBLAU u. J. MATTAUCH, Z. Phys. **117**, 502 [1941].

³ P. BRIX, Z. Phys. **126**, 35 [1949].

⁴ P. BRIX u. H. G. DEHMELT, Z. Phys. **126**, 728 [1949].

⁵ R. BIERI, F. EVERLING u. J. MATTAUCH, Z. Naturforschg. **10 a**, 659 [1955].