

Über die Isotopenzusammensetzung und über den Sitz der leichten Uredelgase in Steinmeteoriten

H. HINTENBERGER, E. VILCSEK und H. WÄNKE

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. 20 a, 939—945 [1965]; eingegangen am 13. April 1965)

Using newly developed techniques for the separate measurements of rare gases in different mineral components of stone meteorites, comprehensive investigations were carried out on meteorites containing primordial rare gases. For the bronzite chondrites Breitscheid and Pantar, we could prove that all main mineral components contain light primordial gases, probably this is also true for the carbonaceous chondrite Murray and for the achondrite Kapoeta. The light primordial gases are highly concentrated in the outmost layers of the single mineral grains. The ratios for $^4\text{He}/^3\text{He}$ and $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ vary for different meteorites and also for different mineral components within a single meteorite. Both ratios show a correlation with the diffusion coefficients of the minerals involved; the lighter isotope being always more depleted in those minerals with the higher diffusion losses. According to the observed diffusion losses, the original primordial Helium content of Pantar comes out to be at least about two orders of magnitude higher than at present. For the true and original elemental and isotopic ratios we obtained values of 13.8 and 14.0 for $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, 2200 for $^4\text{He}/^3\text{He}$ and 800 for $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$. These ratios have been altered considerably on account of gas losses by diffusion.

Seit dem ersten Auffinden der sogenannten Uredelgase in Meteoriten durch GERLING und LEVSKII¹ im Meteorit Pesyanoe sind eine Reihe weitere uredelgashaltige Meteorite entdeckt worden^{2—14}. Zunächst schien es, als würden Uredelgase nur in seltenen Klassen von Meteoriten auftreten. Es zeigte sich, daß viele kohlige Chondrite sowie einige Enstatit-Chondrite größere Mengen von Uredelgasen enthielten. In unserer Diskussion wollen wir uns dabei auf solche Meteorite beschränken, die größere Mengen leichter Uredelgase, insbesondere Helium und Neon, enthalten. Die schweren Uredelgase, Krypton und Xenon, wurden in unterschiedlichen Mengen in vielen Meteoriten nachgewiesen^{8, 10, 15}.

Im Laufe systematischer Untersuchungen über den Edelgasgehalt von Meteoriten, wie wir sie in unserem Institut seit einigen Jahren durchführen, fanden wir auch in einer Reihe ganz gewöhnlicher

Chondrite größere Mengen von leichten Uredelgasen^{5—7, 13, 14}. Stets war, wie zuerst in der Arbeit von KÖNIG, KEIL, HINTENBERGER, WLOTZKA und BEGEMANN⁵ hervorgehoben wurde, der Uredelgasgehalt mit einer sogenannten Hell-Dunkel-Struktur der Meteorite verbunden. Nur die dunklen Anteile der Meteorite enthielten große Mengen leichter Uredelgase, in den hellen Anteilen waren bisher keine leichten Uredelgase nachweisbar. Wie aus der Arbeit von SIGNER und SUESS¹⁰ hervorgeht, gilt dies jedoch nicht für die schweren Uredelgase, obwohl auch hier die Konzentrationen in den dunklen Anteilen höher sind. Wir haben in folgenden Meteoriten leichte Uredelgase gefunden: Pantar⁵, Breitscheid⁶, Tabor⁷ und Pultusk¹³ und in allerletzter Zeit ferner in: Tysnes Island, Nulles, Hainaut, Canges de Onis, Kilbourn und Weston. MANUEL und KURODA¹² so-

¹ E. K. GERLING u. L. K. LEVSKII, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **111**, 750 [1956].

² J. H. REYNOLDS, Phys. Rev. Letters **4**, 351 [1960].

³ J. ZÄHRINGER u. W. GENTNER, Z. Naturforsch. **15 a**, 600 [1960].

⁴ H. STAUFFER, Geochim. Cosmochim. Acta **24**, 70 [1961].

⁵ H. KÖNIG, K. KEIL, H. HINTENBERGER, F. WLOTZKA u. F. BEGEMANN, Z. Naturforsch. **16 a**, 1124 [1961].

⁶ H. HINTENBERGER, H. KÖNIG u. H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **17 a**, 306 [1962].

⁷ H. KÖNIG, K. KEIL u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforsch. **17 a**, 357 [1962].

⁸ J. ZÄHRINGER, Z. Naturforsch. **17 a**, 460 [1962].

⁹ J. ZÄHRINGER, Geochim. Cosmochim. Acta **26**, 665 [1962].

¹⁰ P. SIGNER u. H. E. SUESS, Rare Gases in the Sun, in the Atmosphere, and in Meteorites, in Earth Sciences and Meteoritics, Ed. J. GEISS u. E. D. GOLDBERG, North Holland Publ. Co., Amsterdam 1963, p. 241.

¹¹ P. SIGNER, private Mitteilung.

¹² O. K. MANUEL u. P. K. KURODA, J. Geophys. Res. **69**, 1413 [1964].

¹³ H. HINTENBERGER, H. KÖNIG, L. SCHULTZ u. H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **19 a**, 327 [1963].

¹⁴ H. HINTENBERGER, L. SCHULTZ u. H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **20 a** [1965], in Vorbereitung.

¹⁵ D. KRUMMENACHER, C. M. MERRIHUE, R. O. PEPIN u. J. H. REYNOLDS, Geochim. Cosmochim. Acta **26**, 231 [1962].



wie SIGNER und SUESS¹¹ entdeckten, daß auch der Meteorit *Fayetteville* Uredelgase enthielt. Dieser hat den weitaus höchsten Gehalt an Urhelium. Alle elf Meteorite gehören in die Klasse der Bronzit-Chondrite. Hierbei haben wir nur solche Meteorite aufgezählt, die beobachtete Fälle sind.

Seit dem Auffinden der Uredelgase gab es auch zahlreiche Arbeiten zur Deutung dieses Phänomens (vgl. 1, 9, 16–18). Wir wollen hier weniger auf die verschiedenen in diesem Zusammenhang aufgestellten Theorien eingehen, als vielmehr die dabei verwendeten Methoden kritisch beleuchten.

Die Diffusionsversuche von ZÄHRINGER⁹ sowie unveröffentlichte von uns selbst durchgeführte zeigten, daß ein großer Teil der leichten Uredelgase aus den Meteoriten schon bei geringerer Temperatur abgegeben wird als die radiogenen und spallogenen (durch die Einwirkung der Höhenstrahlung in Spaltungsreaktionen gebildeten) Edelgase.

Untersuchungen über den Sitz der Uredelgase wie sie vor allem von ZÄHRINGER⁹ sowie von KÖNIG und WLOTZKA¹⁸ angestellt wurden, lieferten kein eindeutiges Bild. Alle Hauptmineralbestandteile der Meteorite erwiesen sich als praktisch frei von Uredelgasen. Hierbei ist zu bemerken, daß durch die für solche Untersuchungen verwendeten klassischen Methoden der Mineraltrennung von vornherein eine große Einschränkung gegeben war, die manche Irreführung verursachte. Rein mechanische Trennungen durch Aussortieren beschränken sich naturgemäß immer nur auf einige extrem große Kristalle. Bei den weiteren allgemein üblichen Methoden der Mineraltrennung hat man es bei den getrennten Kristallen meist mit solchen von einheitlicher Korngröße zu tun, vor allem aber bleiben häufig alle feinkörnigen Anteile ungetrennt. In den Versuchen von KÖNIG und WLOTZKA hatten diese feinkörnigen, ungetrennten Anteile sowohl die magnetischen als auch die unmagnetischen stets hohe Mengen von Uredelgasen enthalten. Wie wir später noch zeigen werden, sitzen die leichten Uredelgase stets nur in den äußeren Schichten der einzelnen Mineralkörper und sind daher auf Grund des Verhältnisses von

Oberfläche zu Volumen im feinkörnigen Material angereichert *.

Versuche mit Lösungsextraktionen

Wir haben deshalb ein Verfahren entwickelt, bei dem stets die ganze Untersuchungsprobe unabhängig von der Korngröße zur Edelgasmessung ausgenutzt wurde.

Durch aufeinanderfolgende Behandlung der pulverisierten Meteoritprobe mit verschiedenen Lösungsmitteln konnten die entsprechenden Phasen in Lösung gebracht, und die in ihnen enthaltenen Edelgase getrennt gemessen werden. Für die einzelnen Schritte wurden eine FeCl_3 - bzw. CuCl_2 -Lösung zum Lösen des metallischen Nickeleisens, Bromwasser zum Aufschluß des Troilits und Salzsäure zur Lösung des Olivins verwendet. Nach dem Einwirken der einzelnen Lösungsmitteln wurde die jeweils ungelöst gebliebene Probe von der Lösung abgetrennt, und die in Lösung gegangenen Elemente chemisch bestimmt. Aus dem in allen diesen Flüssigkeiten unlöslich gebliebenen Rückstand wurden die Edelgase durch Erhitzen ausgetrieben. Die Details dieses Verfahrens werden ausführlich in einer Arbeit von VILCSEK und WÄNKE¹⁹ beschrieben, so daß es sich erübrigkt, hier näher darauf einzugehen.

Die Messung der extrahierten Edelgase erfolgt in der schon mehrmals von uns beschriebenen Weise^{18, 20}. Die Ergebnisse dieser Analysen an einigen Meteoriten sind in Tab. I festgehalten. Mit Ausnahme der Messungen am kohligen Chondriten *Murray* und *Pantar* 5 liegen diese Versuche schon längere Zeit zurück. Wir haben unser Verfahren inzwischen weiter vervollkommen; die Ergebnisse sind jedoch im großen und ganzen dieselben wie wir sie in den späteren Versuchen (*Pantar* 5) erhalten. In weiteren Versuchen haben wir vor der Anwendung der Lösungstechnik eine Vortrennung entweder nach der Korngröße oder eine Zerlegung in eine magnetische und eine unmagnetische Fraktion vorgenommen.

¹⁶ E. R. DUFRESNE u. E. ANDERS, Geochim. Cosmochim. Acta **26**, 251 [1962].

¹⁷ K. FREDERIKSSON u. K. KEIL, Geochim. Cosmochim. Acta **27**, 717 [1963].

¹⁸ H. KÖNIG u. F. WLOTZKA, Z. Naturforschg. **17a**, 472 [1962].

* An m. b. d. Korr.: Für die Silikatkristalle des uredelgashaltigen Achondriten *Khartum* fanden EBERHARDT, GEISS und GRÖGLER, wie eben bekannt wurde, ähnliche Ergebnisse (Vorabdruck Februar und April 1965).

¹⁹ E. VILCSEK u. H. WÄNKE, Z. Naturforschg. **20a** [1965], in Vorbereitung.

²⁰ K. H. EBERT u. H. WÄNKE, Z. Naturforschg. **12a**, 766 [1957].

Meteorit Extraktions- verfahren	Gelöstes Material in mg/g	ΣHe 10^{-8} cm^3/g	ΣNe 10^{-8} cm^3/g	ΣHe 10^{-8} cm^3/g^*	ΣHe ΣNe	${}^4\text{He}$ ${}^3\text{He}$	${}^{20}\text{Ne}$ ${}^{22}\text{Ne}$	${}^{22}\text{Ne}$ ${}^{21}\text{Ne}$	${}^3\text{He}$ 10^{-8} cm^3/g^*	Spall. ${}^3\text{He}$ 10^{-8} cm^3/g^*	${}^4\text{He}$ ${}^3\text{He}$ corr.	Spall. ${}^{21}\text{Ne}$ 10^{-8} cm^3/g^*	${}^{20}\text{Ne}$ ${}^{22}\text{Ne}$ corr.	
Breitscheid														
H ₂ O 3 h	—	490	9,0	—	54	1775	14,2	—	—	—	—	—	—	14,2
FeCl ₃ 7 h	177 M + 20 O	5040	38,7	25600	129	492	12,7	7,76	52	50	—	—	1,33	14,1
Br ₂ 1 h	56 FeS+ 66 O	1790	15,8	14700	116	750	8,0	2,56	19,6	—	—	—	4,99	12,7
HCl 13 h	194 O	1120	17,2	5780	65	70	2,04	1,18	82	67	—	—	19,4	—
Rückst. 1 h	498 P	1670	50,4	3340	32	202	11,15	1,83	16,5	14,5	—	—	7,14	~13,0
Σ	1011	10110	131,1											
Pantar 2														
FeCl ₃ 6 h	~ 200 M + 17 O	36200	78,5	165000	462	2800	12,83	27	59	2,8	2900	—	—	12,9
Br ₂ 2 h	~ 60 FeS+ 103 O	12900	40,0	79000	324	3140	11,3	12,9	25	1,5	3400	0,87	—	11,8
HCl 3 h	105 O	1460	5,7	13900	256	1340	8,65	3,23	10,4	5,9	3100	1,55	—	12,3
Rückst. 1 h	440 P	11900	45,2	27000	265	1950	10,1	8,20	14	3,6	2600	0,83	—	11,0
Σ	925	62460	169,4											
Pantar 3 [< 60 μ] (=71%)														
FeCl ₃ 40 min	~ 100 M + 20 O	15300	29,9	127000	511	2110	11,7	25,7	60,3	2,8	2200	—	—	11,8
FeCl ₃ 12 h	~ 70 M + 30 O	27900	70,4	279000	393	3600	12,0	21,4	77,0	2,8	3800	0,66	—	12,2
Br ₂ 20 min	~ 60 FeS+ 63 O	2870	8,2	23300	319	1690	10,2	10,9	13,8	1,5	1900	0,41	—	10,8
HCl 7 h	193 O	4710	16,2	24400	285	3240	8,5	4,31	7,5	5,9	—	—	1,8	10,4
Rückst. 1 h	474 P	12700	49,3	26800	257	2200	9,96	8,13	12,2	3,6	3100	0,86	—	10,9
Σ	1010	63480	174,0											
Pantar 3 [> 60 μ] (=29%)														
FeCl ₃ 40 min	~ 110 O	14100	18,9	128000	745	2100	13,70	23,8	61,0	2,8	2200	—	—	13,8
FeCl ₃ 10 h	290 M + 21 O	8760	26,9	28200	326	3400	12,50	26,9	8,3	2,8	5100	—	—	12,5
Br ₂ 20 min	60 FeS+ 64 O	6130	13,6	49500	450	3800	12,55	14,5	14,6	1,5	3800	0,27	—	12,8
HCl 6 h	71 O	3880	15,9	54500	244	2000	10,4	7,40	27	5,9	2600	2,0	—	11,6
Rückst. 1 h	330 P	11800	44,5	35800	265	1400	11,1	10,8	26	3,6	1600	0,68	—	11,7
Σ	946	44670	119,8											
Pantar 4 (magnetisch)														
FeCl ₃ 1 h	~ 220 M + 5,4 O	36200	54,1	161000	669	2430	13,37	26,1	66,3	2,8	2500	—	—	13,4
FeCl ₃ 3 h	~ 370 M + 15 O	14400	44,9	37400	322	2280	12,58	25,6	16,4	2,8	2800	—	—	12,7
Br ₂	22 FeS+ 44 O	2650	9,3	40200	285	3210	11,58	20,32	12,5	1,5	3700	0,18	—	11,8
Rückst.	296 P+O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pantar 5														
CuCl ₂ 25 min	171 M + 7 O	14500	23,2	81400	623	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Br ₂ 10 min	52 FeS+ 36 O	16900	36,0	192000	470	3050	—	—	63,0	1,5	3100	—	—	—
HCl 4 h	285 O	10900	34,1	38200	327	2360	10,19	6,26	16,2	5,9	3700	1,35	—	11,7
Rückst. 1 h	456 P	9520	26,8	20900	353	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ	1007	51820	120,1											
Kapoeta														
H ₂ O 1 h	—	240	—	—	36	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FeCl ₃ 6 h	10 M+22 O	28100	995	877000	28	2920	12,3	26,2	300	—	—	—	—	12,4
Br ₂ 1 h	5,1 O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HCl 1 h	21 O	2750	65	131000	42	2600	12,6	16,2	50,3	—	—	6,4	—	12,9
Rückst. 1 h	937 P	93200	580	99500	160	2300	11,86	12,85	43,3	—	—	2,3	—	12,4
Σ	995,1	124290	1640											
Murray														
CuCl ₂ 30 min	30 a	60	1,2	2000	49,5	1470	—	—	1,4	—	—	—	—	—
Br ₂ 15 min	68 b	1300	3,1	19100	428	2210	12,0	8,9	8,7	—	—	0,29	—	13,0
HCl 2,5 h	~ 320 c	3510	25,8	10600	136	2550	9,67	5,41	4,2	—	—	1,15	—	11,3
Rückst. 1 h	482 d	5320	18,3	11300	291	1780	7,47	4,85	6,4	—	—	0,81	—	9,0
Σ	900	10190	48,4											

Tab. 1. Edelgasdaten der Lösungsversuche. cm^3/g^* bedeutet Edelgasmenge pro Gramm gelöstes Material. M=Metall, O=Olivin, P=Pyroxen (+ Feldspäte), FeS=Troilit. Bei dem kohlenstoffhaltigen Meteoriten Murray ist die Zuordnung der in Lösung gegangenen Elementen zu bestimmten Mineralen nicht eindeutig. Hier steht a für Metall+Silikat, b für Schwefel (gebunden oder frei) + Eisenoxyd+Silikat, c und d für Silikate.

Deutung der Ergebnisse der Lösungs-extraktionen

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, lieferten die einzelnen Phasen starke Unterschiede in den Isotopenverhältnissen. Die höchsten $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ - sowie die niedrigsten $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Verhältnisse (stets für Spallationsanteile korrigiert) ergaben sich immer in den FeCl_3 - bzw. CuCl_2 -Fraktionen, welche der Nickeleisenphase entsprechen. Bei den Versuchen P a n t a r 3 haben wir die FeCl_3 -Lösung zunächst nur kurze Zeit einwirken lassen, um möglichst reine Eisennickelphase zu lösen. (Der Hauptteil der Eisennickelphase ist stets bereits nach etwa 40 min gelöst, jedoch bleiben einige größere Körner übrig, die sich nur langsam lösen.) Bei der grobkörnigen Fraktion P a n t a r 3 [$>60 \mu$] ist dies auch sehr gut gelungen. Bei dieser Fraktion zeigt sich auch mit großer Deutlichkeit, daß die Uredulgase stets nur in den äußersten Schichten der einzelnen Mineralkörper sitzen. FeCl_3 [40 min] ergab beinahe fünfmal soviel Helium wie FeCl_3 [10 h]; wobei im letzteren Fall wohl die Hauptmenge der Edelgase den mitgelösten äußeren Schichten der Olivinkörper zuzuordnen ist und nicht dem Metall. (Die Versuche FeCl_3 [40 min] und FeCl_3 [10 h] wurden nacheinander mit derselben Probe ausgeführt.) Die unterschiedlichen korrigierten $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ - und $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Verhältnisse demonstrieren dies deutlich. Die Fraktion P a n t a r 3 [$<60 \mu$] ergab hingegen die Hauptedelgasmenge bei FeCl_3 [12 h], obwohl mehr als die Hälfte des Metalls bereits gelöst war. Der überwiegende Teil der in dieser Phase freigesetzten Edelgase entstammt sicher wieder den äußeren Schichten der in dieser Fraktion P a n t a r 3 [$<60 \mu$] angereicherten Olivinkörper.

Wie wir in anderen Versuchen gefunden haben, sind für den Troilit die höchsten Diffusionsverluste zu erwarten^{21, 22}. In der Bromphase lösten sich neben dem Troilit stets etwa gleich große Mengen Olivin. Rückstand sowie HCl-Phase enthielten nicht immer reinen Pyroxen bzw. Olivin (besonders z. B. bei P a n t a r 3 [$>60 \mu$]). Zusammengebackene Kristalle können im Inneren teilweise noch Metall bzw. Troilit enthalten. Sowohl in der HCl-Phase als auch im Rückstand fanden sich häufig noch geringe Spuren von Nickel und von FeS.

Das auf Spallationsneon korrigierte $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis im Nickeleisen ergab sich zu 13,8, im Olivin zu 12,2 (P a n t a r 3 [$<60 \mu$, FeCl_3 12 h]) und zu ca. 10,7 für den Pyroxen. Die höheren Werte im Rückstand von P a n t a r 3 [$>60 \mu$] sind teilweise auf die vorhin erwähnten Einschlüsse zurückzuführen. In den HCl-Phasen entstammt der Hauptteil der Uredulgase vermutlich nicht dem Olivin, sondern den teilweise in Lösung gegangenen Feldspäten (wie oben ausgeführt, gehen die äußeren Schichten des Olivins bereits in der FeCl_3 - bzw. Bromphase in Lösung).

Wie wir in einer anderen Arbeit zeigen, treten Diffusionsverluste der Edelgase in den einzelnen Meteoritbestandteilen in der zunehmenden Reihenfolge – Eisen – Olivin – Pyroxen – Troilit – auf. Diese Reihenfolge zeigt nach dem oben gesagten auch das $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ - und das $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Verhältnis. Letzteres ist im Nickeleisen (P a n t a r 3 [$>60 \mu$, FeCl_3 40 min]) mit einem Wert von 2200 am niedrigsten.

Vergleicht man alle Versuche an P a n t a r 3, so kommt man zu dem Schluß, daß in diesem Meteoriten etwa 50% des Urheliums im Olivin enthalten ist, ca. 30% sitzt im Nickeleisen und weniger als 20% im Pyroxen. Im Nickeleisen (Häufigkeit ca. 18%) und im Olivin (Häufigkeit ca. 25%) ist somit die Konzentration von Urhelium etwa gleich groß, während die Konzentration im Pyroxen um etwa einen Faktor 5 geringer ist.

Wir sind der Ansicht, daß der Großteil der von uns erstmalig aufgefundenen starken Unterschiede der Isotopenhäufigkeiten des Heliums und Neons in den einzelnen Mineralien hauptsächlich durch Diffusionsverluste bedingt ist. Für eine Verschiebung des $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisses von etwa 10% bzw. 20% (von 13,8 auf 12,2 im Olivin bzw. von 13,8 auf ca. 10,7 im Pyroxen) ist unter der Voraussetzung einer $m^{1/2}$ -Abhängigkeit der Diffusionskonstanten eine mindestens 10- bzw. 100-fache Anfangskonzentration notwendig (vgl. ZÄHRINGER⁸). Setzt man die Anfangskonzentration von Neon im Olivin gleich 1, so müßte sie demnach im Pyroxen gleich 2 und im Nickeleisen gleich 0,1 gewesen sein. Wenn, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, die Uredulgase nur an der Oberfläche sitzen, so ist die Anfangskonzentration – gleiche Einbauausbeute vorausgesetzt – proportional zur vorhandenen

²¹ H. HINTENBERGER, E. VILCSEK u. H. WÄNKE, Z. Naturforschg. 19 a, 219 [1963].

²² H. HINTENBERGER, L. SCHULTZ u. H. WÄNKE, Z. Naturforschg. 20 a [1965], in Vorbereitung.

Oberfläche und daher umgekehrt proportional zur Korngröße. Die abgeschätzten Anfangskonzentrationen dürften mit der Korngrößenverteilung vereinbar sein. Pantar dunkel muß somit ursprünglich eine um 1 bis 2 Größenordnungen höhere Konzentration an Uredelgasen gehabt haben.

Hohe Diffusionsverluste der Uredelgase können auch durch folgende Überlegung bewiesen werden. Der Pyroxen hat im Breitscheid ca. 76% des radiogenen und spallogenen Heliums verloren²¹. Bei Pantar beträgt der Verlust des Heliums im Pyroxen ca. 33%²². Sowohl das spallogene als auch das radiogene Helium ist in den Pyroxenkörnern sicher annähernd homogen verteilt. Bei den nur in den äußersten Oberflächenschichten sitzenden Uredelgasen sind somit weit höhere Verluste zu erwarten.

Im Gegensatz zu dem über 20% liegenden Unterschied im $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis erscheinen die Unterschiede der $\Sigma\text{He}/\Sigma\text{Ne}$ -Verhältnisse in den Fraktionen von Pantar, die nur etwa einen Faktor 3 ausmachen, relativ zu gering. (Bereits mit einer reinen $m^{1/2}$ -Abhängigkeit müßte die Verschiebung des $\Sigma\text{He}/\Sigma\text{Ne}$ -Verhältnisses höher sein, wegen der unterschiedlichen Atomradien wäre eine noch wesentlich höhere Verschiebung zu erwarten.) Hier ist jedoch zu bedenken, daß wir stets mit einer Mischung von Mineralien mit sehr unterschiedlichen Korngrößen zu tun haben. Die kleinen Körner sind vermutlich beinahe frei von Helium, und in ihnen ist sicher die Verschiebung der Isotopenhäufigkeit des Neons am größten. Tatsächlich lieferte Pantar 3 [$<60\ \mu$] HCl und Rückstand die niedrigsten $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse. Allerdings sollte der oben erwähnte Mechanismus erst bei wesentlich kleineren Korngrößen als $60\ \mu$ wirksam werden. Es ist jedenfalls nicht notwendig anzunehmen, daß beim Neon eine zweite Komponente der Uredelgase einen entscheidenden Anteil hat, wie SIGNER und SUESS¹⁰ vorgeschlagen haben. Jedoch hat eine solche zweite Komponente bei den schweren Edelgasen aller Wahrscheinlichkeit nach einen entscheidenden Anteil.

In allen Meteoriten, die in dieser Arbeit untersucht worden sind, einschließlich Kapoeta und Murray fanden sich in allen Hauptmineralen Uredelgase. Im Falle von Kapoeta und Murray, die beide nur sehr wenig Nickeleisen enthalten, lieferte die FeCl_3 - bzw. CuCl_2 -Phase nur relativ geringe Mengen Uredelgase. Es scheint besonders be-

merkenswert, daß auch beim kohligen Chondriten Murray in den einzelnen Fraktionen sehr große Unterschiede des $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisses auftraten. In diesem Meteoriten fand sich in der Bromphase der Wert von 13,0 für das korrigierte $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis. Dieser Wert ist durchaus vergleichbar mit den Werten für dieses Verhältnis in den gewöhnlichen Chondriten. Man kann somit schließen, daß der Einbaumechanismus der Uredelgase in den kohligen Chondriten ähnlich dem in den gewöhnlichen Chondriten ist. Die niedrigen Werte des $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisses, die man bisher in Gesamt-edelgasanalysen der kohligen Chondrite gemessen hat, können durch Diffusionsverluste erhalten werden.

Weitere gezielte Versuche über den Sitz der leichten Uredelgase

Von der Ausgangsprobe Pantar 3 [$<60\ \mu$] haben wir mit Hilfe von Schwereliquiden den Troilit abgetrennt. Diese Troilitfraktion wurde durch Sedimentation in eine Fraktion $5 - 10\ \mu$ und eine Fraktion von ca. $10 - 60\ \mu$ aufgetrennt. (Hierbei ist zu bemerken, daß das sehr feinkörnige Material bei der Trennung verlorenging.) Durch Anwendung der Lösungstechnik war es möglich, reine Troilitphase zu bekommen. Da nur die Edelgase im Troilit interessierten, wurde nur die Bromphase gemessen. In Tab. 2 sind die Edelgasgehalte dieser Fraktionen zusammen mit einer Messung von Troilit [$\geq 30\ \mu$] von KÖNIG und WLOTZKA¹⁸ aufgeführt.

	Troilit-Korngröße	ΣHe $10^{-8}\text{ cm}^3/\text{g}$	ΣNe $10^{-8}\text{ cm}^3/\text{g}$	$\frac{\Sigma\text{He}}{\Sigma\text{Ne}}$
a	$5 - 10\ \mu$	85.200	352	242
b	$10 - 60\ \mu$	19.800	43,4	456
c	$\geq 30\ \mu$	3.910	—	—

Tab. 2. Edelgasmessungen an abgetrenntem Troilit aus Pantar. a, b Pantar 3, c Messung von KÖNIG und WLOTZKA¹⁸.

Im feinkörnigen Troilit [$5 - 10\ \mu$] sind die Konzentrationen der leichten Uredelgase gegenüber den grobkörnigen Fraktionen stark erhöht. Ähnliche Ergebnisse wurden in einer kürzlich erschienenen Arbeit von EBERHARDT, GEISS und GRÖGLER²³ gefunden.

²³ P. EBERHARDT, J. GEISS u. N. GRÖGLER, Vorabdruck 1965.

Nachdem wir schon bei den Versuchen mittels Lösungsextraktion deutliche Hinweise dafür erhalten hatten, daß die Hauptmengen der Uredelgase in den Oberflächenschichten der einzelnen Körner sitzen, haben wir mit dem unlöslichen Rückstand von Pantar 3 [$< 60 \mu$] einen weiteren Versuch unternommen. Zunächst haben wir diesen Rückstand eine Stunde lang mit Königswasser bei ca. 50°C behandelt. Hierbei ging nur ganz wenig Material in Lösung. Die im Rückstand bestimmte Edelgas-Konzentration war innerhalb unserer Fehlertoleranzen gleich geblieben. Wir konnten daher einigermaßen sicher sein, daß wir es mit relativ einheitlichem Material zu tun hatten.

Anschließend wurde der Rückstand 20 min lang mit konzentrierter Flußsäure behandelt. Hierbei gingen 33% der angesetzten Probe in Lösung. Es handelt sich dabei offenkundig um die Außenschicht der Pyroxenkörper, während die verbleibenden 67% das Innere darstellen. Die Ergebnisse der Edelgasanalyse vor und nach dem Einwirken der Flußsäure sind in Tab. 3 aufgeführt. Wie ersichtlich, hatten die Außenschichten etwa doppelt soviel Helium und mehr als viermal soviel Neon als das Innere der Körper. Wir können daher annehmen, daß die leichten Uredelgase ursprünglich allein in den äußersten Schichten saßen. Durch Diffusion ist dann Edelgas sowohl nach außen verlorengegangen als auch ins Korninnere gewandert, Helium natürlich stärker als Neon. Auch die $^4\text{He}/^3\text{He}$ - bzw. $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse sind jeweils in der Richtung einer Diffusion von außen nach innen verschoben. In Tab. 3 sind nur die unkorrigierten Werte angegeben. Die tatsächliche Verschiebung der Isotopenverhältnisse ist noch um einiges höher.

Um bei der Metallphase analog nur die obersten Schichten zu lösen, haben wir Lösungsversuche mit Wasser angestellt. Hierbei stellten wir fest, daß das Nickleisen bei kräftigem Röhren mittels eines Magnetrührers im Vakuum sowohl in mit einigen Trop-

fen H_2SO_4 ($p_{\text{H}} 4$) angesäuertem Wasser als auch in reinem Wasser in Spuren gelöst wird. Hierbei wird Wasserstoff entwickelt. Ohne Röhren geht hingegen kein Eisen in Lösung, auch wird kaum Uredelgas in Freiheit gesetzt.

Die in Lösung gegangene Eisenmenge chemisch zu bestimmen, erwies sich als schwierig, da das gelöste Eisen spätestens beim Abzentrifugieren des Meteoritpulvers teilweise wieder ausfällt. Wir haben sie daher aus der gebildeten Wasserstoffmenge abgeschätzt. Bezogen auf eine Einwaage von 1 g gingen in beiden Fällen (Schwefelsäure mit $p_{\text{H}} 4$ bzw. reines Wasser $p_{\text{H}} 7$) jeweils etwa 10 mg Eisen in Lösung. Hierbei wurde stets 12 Stunden lang unter ständigem, kräftigem Röhren gelöst. Die in Freiheit gesetzten Mengen von Urhelium betrugen $11800 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ pro Gramm Einwaage bzw. $8730 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ pro Gramm Einwaage. Im ersten Fall lieferte die gleiche Probe bei weiterem 12-stündigem Lösen mit neuer Lösung ($p_{\text{H}} 4$) nur noch $2940 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ Helium pro Gramm Einwaage. Eine darauf anschließende Kupferchlorid-Extraktion brachte nunmehr $1100 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$ Helium pro Gramm Einwaage. Hiermit war eindeutig bewiesen, daß das durch die Wassereinwirkung in Freiheit gesetzte Uredelgas zum großen Teil den äußeren Schichten der Nickleisenkörper entstammte. Bezogen auf 1 g gelöstes Eisen lieferten diese Extraktionen einen Wert von 10^{-2} cm^3 Helium. Dies ist die höchste Anreicherung, die wir für den Meteoriten Pantar gemessen hatten. Das gegenüber den Eisen-III-chlorid- bzw. Kupfer-II-chlorid-Fraktionen in Pantar 3 und Pantar 5 auf durchschnittlich etwa 500 erniedrigte Verhältnis $\Sigma \text{He}/\Sigma \text{Ne}$ deutet jedoch darauf hin, daß noch zusätzlich Uredelgas aus anderen Meteoritbestandteilen in Freiheit gesetzt wurde. Bei dieser letzteren Komponente handelt es sich vermutlich um Edelgas, das in Spalten und Klüften von Silikatkörpern saß, wohin es durch Diffusion gelangte. Dies wird vor allem durch einen deutlichen Anteil

	^4He	^3He	^{20}Ne	^{21}Ne	^{22}Ne	Abreicherung bzw. Anreicherung		^4He	^3He	^{20}Ne
						^4He	^{20}Ne			
Ausgangsprobe	27300	12,4	91,0	1,12	9,14	1,0	1,0	2200	9,96	
Rückst. nach HF = Innen	21100	10,2	42,3	1,01	4,00	0,77	0,46	2070	10,6	
Rückst. $\times 0,67$	14100	6,8	28,4	0,67	2,68	—	—	—	—	
Differenz zur Ausgangsprobe	13200	5,6	62,6	0,45	6,46	—	—	—	—	
Differenz: 0,33 = Außenschicht	40000	17,0	190	1,36	19,6	1,46	2,09	2360	9,68	

Tab. 3. Edelgasdaten von Pyroxen aus Pantar 3 [$< 60 \mu$]. Vor und nach der Behandlung mit Flußsäure.

an Spallations- ^{21}Ne angedeutet. Die gemessenen Isotopenverhältnisse dieser Extraktion mit Wasser waren mit $^4\text{He}/^3\text{He} = 2300$ und $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13,9$ recht ähnlich der in den Eisen-III-chlorid- und Kupfer-II-chlorid-Fraktionen gemessenen Verhältnisse.

Zusammenfassung

Unter Anwendung spezifischer Lösungsmittel zur Mineraltrennung konnte durch Edelgasmessungen an uredelgashaltigen Steinmeteoriten folgendes gezeigt werden:

1. Die leichten Uredelgase sind in allen Hauptmineralien der Meteorite enthalten. Dies gilt sicher für die Bronzit-Chondrite Breitscheid und Pantar und wahrscheinlich auch für den kohligen Chondrit Murray und den Achondriten Kapoeta.

2. Die leichten Uredelgase sind an den äußeren Schichten der einzelnen Mineralkörper hoch angereichert. Die Konzentrationen im Inneren der Körper sind gering und entsprechen wahrscheinlich Edelgasmengen, die von den Oberflächenschichten nach dem Inneren diffundiert sind.

3. Sowohl das $^4\text{He}/^3\text{He}$ - als auch das $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis, wie es heute in den uredelgashaltigen Meteoriten gefunden wird, ist nicht nur von Meteorit zu Meteorit verschieden, sondern schwankt auch in den verschiedenen Mineralien innerhalb eines Meteoriten.

4. Das $^4\text{He}/^3\text{He}$ -, das $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ - und vor allem auch das $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis zeigen einen Gang mit den Diffusionseigenschaften der Edelgase in den einzelnen Mineralien. Stets ist das leichtere Isotop in den Mineralien, die allgemein größere Uredelgasverluste zeigen, am meisten angereichert.

5. Aus den die Isotopenverschiebungen bedingen- den Diffusionsverlusten ergibt sich für Pantar ein ursprünglicher Gehalt an Urhelium, der um etwa ein bis zwei Größenordnungen höher ist als der gegenwärtige.

6. Als beste Werte für die wahren primordialen Isotopen- und Elementverhältnisse gelten 13,8 bis 14,0 für das $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis, 2200 für das $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Verhältnis und 800 für das $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ -Verhältnis. Hierbei ist 13,8 für das $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis als untere Grenze anzusehen; der tatsächliche Wert liegt vermutlich bei 14,0. Die bisher angegebenen Werte für dieses Verhältnis, die aus Edelgas- messungen an den gesamten Meteoriten gewonnen wurden, sind durch Diffusionsverluste mehr oder minder verfälscht.

Die Frage des Ursprungs der leichten Uredelgase wird in einer folgenden Arbeit gesondert behandelt.

Für ihre Mithilfe bei der Ausführung der experimentellen Arbeiten danken wir Frl. H. HARASIN, M. MONERJAN und I. SCHÜLER, und den Herren B. SPETTEL und B. WELLNER. Die Arbeit wurde unterstützt durch Leihgaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch das Bundesministerium für wissenschaftliche For- schung.