

Dr. T. H. BARRY, South African Museum, Kapstadt, Prof. G. P. BROPHY, Amherst College, Amherst, Dr. W. S. CURVELLO, National Museum, Rio de Janeiro, Prof. Dr. W. von ENGELHARDT und Dr. W. WEISKIRCHNER, Universität Tübingen, Dr. E. P. HENDERSON, U.S. National Museum, Washington, Dr. M. H. HEY, British Museum, London, Prof. Dr. W. KLEBER, Humboldt-Universität, Berlin, Prof. Dr. S. KORITNIG und Dr. E. ALTHAUS, Universität Göttingen, Dr. B. H. MASON, U.S. National Museum, Washington, Dr. C. B. MOORE, Arizona State University, Tempe, Prof. Dr. A. NEUHAUS und Dr. W. SCHILLY, Universität Bonn, Prof. Dr. H. NEUMANN, Mi-

<sup>70</sup> H. HINTENBERGER, L. SCHULTZ u. H. WÄNKE, in Vorbereitung, erscheint in Z. Naturforschg. 1965.

neralogisk-Geologisk Museum, Oslo, Prof. Dr. J. ORCEL, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, Prof. Dr. F. H. PACHECO, Museo Nacional de Ciencias Naturales, Madrid, Prof. Dr. G. RIGAULT, Universität Turin, Dr. E. W. SALPETER, Specola Vaticana, Laboratorio Astrofisico, Castel Gandolfo, Prof. Dr. K. K. TUREKIAN, Yale University, New Haven, Dr. F. TWIESSELMANN, Institut Royal des Sciences Naturelles de Belgique, Brüssel.

Herrn Dr. F. BEGEMANN und Herrn Dipl.-Phys. L. SCHULTZ danke ich für zahlreiche Diskussionen. Ferner danke ich Herrn B. SPETTEL für seine Mithilfe an dieser Arbeit.

<sup>71</sup> H. HINTENBERGER, H. KÖNIG u. H. WÄNKE, Z. Naturforschg. 17 a, 306 [1962].

<sup>72</sup> P. SIGNER, private Mitteilung.

## Die Produktionsraten von $^{36}\text{Cl}$ und $^{39}\text{Ar}$ in Metall- und Steinphase des Chondriten Leedey

F. BEGEMANN, E. VILCSEK und H. WÄNKE

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

(Z. Naturforschg. 21 a, 110—115 [1966]; eingegangen am 2. Juli 1965)

*Herrn Professor J. MATTAUCh zum 70. Geburtstag gewidmet*

The production rates of  $^{36}\text{Cl}$  and  $^{39}\text{Ar}$  by the cosmic radiation on Fe and Ca+K have been determined in the chondrite Leedey. The values of

19.4 atoms/min·kg  $\leq P_{\text{Fe}}(^{36}\text{Cl}) \leq$  26.6 atoms/min·kg and  $P_{\text{Fe}}(^{39}\text{Ar}) = (23.6 \pm 1.8)$  atoms/min·kg are in good agreement with those found in iron meteorites of comparable size. A large contribution of Ca+K to the production of both isotopes is indicated by the ratios

$9.2 \leq P_{\text{Ca+K}}(^{36}\text{Cl})/P_{\text{Fe}}(^{36}\text{Cl}) \leq 13.6$  and  $P_{\text{Ca+K}}(^{39}\text{Ar})/P_{\text{Fe}}(^{39}\text{Ar}) = 12.1 \pm 1.6$ .

The bearing of these results on the interpretation of  $^{39}\text{Ar}$ -data obtained on other chondrites is being discussed.

In Eisen- sowohl als auch Steinmeteoriten wurde bereits von verschiedenen Autoren das durch die kosmische Strahlung erzeugte  $^{36}\text{Cl}$  und  $^{39}\text{Ar}$  gemessen<sup>1—18</sup>. Dabei hat sich ergeben, daß in Eisenmeteoriten beide Isotope etwa gleich häufig erzeugt werden [ $P(^{39}\text{Ar})/P(^{36}\text{Cl}) \approx 0,9$ ] und daß die maximale  $^{36}\text{Cl}$ -Zerfallsrate bei kleinen Meteoriten etwa 25 Zerfälle/min·kg beträgt<sup>13</sup>. In Steinmeteoriten da-

gegen wurden  $^{36}\text{Cl}$ -Aktivitäten von etwa 8 Zerfällen/min·kg gefunden<sup>16</sup>, während die des  $^{39}\text{Ar}$  zwischen 5 und 12 Zerfällen pro min·kg liegen<sup>4, 5, 10, 14—16</sup>. Diese in Chondriten gemessenen Werte sind mit einer Ausnahme beträchtlich höher als man allein aus dem Eisen- und Nickelgehalt erwarten sollte und deuten entweder darauf hin, daß die Produktion an leichteren Elementen — besonders K und Ca — nicht

- <sup>1</sup> E. L. FIREMAN, Nature, Lond. **181**, 1613 [1958].
- <sup>2</sup> H. WÄNKE u. E. VILCSEK, Z. Naturforschg. **14 a**, 929 [1959].
- <sup>3</sup> E. L. FIREMAN u. J. DEFELICE, Geochim. Cosmochim. Acta **18**, 183 [1960].
- <sup>4</sup> R. W. STOENNER, O. A. SCHAEFFER u. R. DAVIS, J. Geophys. Res. **65**, 3025 [1960].
- <sup>5</sup> E. L. FIREMAN u. J. DEFELICE, J. Geophys. Res. **65**, 3035 [1960].
- <sup>6</sup> E. VILCSEK u. H. WÄNKE, Z. Naturforschg. **16 a**, 379 [1961].
- <sup>7</sup> M. HONDA, J. P. SHEDLOVSKY u. J. R. ARNOLD, Geochim. Cosmochim. Acta **22**, 133 [1961].
- <sup>8</sup> D. HEYMANN u. O. A. SCHAEFFER, J. Geophys. Res. **66**, 2535 [1961].
- <sup>9</sup> M. HONDA, S. UMEMOTO u. J. R. ARNOLD, J. Geophys. Res. **66**, 3541 [1961].
- <sup>10</sup> E. L. FIREMAN u. J. DEFELICE, J. Geophys. Res. **66**, 3547 [1961].
- <sup>11</sup> D. HEYMANN u. O. A. SCHAEFFER, Physica **28**, 1318 [1962].
- <sup>12</sup> P. S. GOEL u. T. P. KOHMAN, Proc. IAEA Symp. Radioactive Dating Athen 1962; IAEA, Wien 1963.
- <sup>13</sup> E. VILCSEK u. H. WÄNKE, Proc. IAEA Symp. Radioactive Dating Athen 1962; IAEA, Wien 1963.
- <sup>14</sup> R. DAVIS, R. W. STOENNER u. O. A. SCHAEFFER, Proc. IAEA Symp. Radioactive Dating Athen 1962; IAEA, Wien 1963.
- <sup>15</sup> E. L. FIREMAN, J. DEFELICE u. D. TILLES, Proc. IAEA Symp. Radioactive Dating Athen 1962; IAEA, Wien 1963.
- <sup>16</sup> M. HONDA u. J. R. ARNOLD, Science **143**, 203 [1964].
- <sup>17</sup> O. A. SCHAEFFER u. D. HEYMANN, J. Geophys. Res. **70**, 215 [1965].
- <sup>18</sup> F. BEGEMANN u. E. VILCSEK, Z. Naturforschg. **20 a**, 533 [1965].



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.

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.

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-NonDerivs 3.0 Germany License.

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.

zu vernachlässigen ist oder aber, daß die Steinmeteorite einer größeren Intensität der kosmischen Strahlung ausgesetzt waren. Um diese Frage entscheiden zu können, erschien es wünschenswert, sowohl das Verhältnis der Produktionsraten beider Isotope  $P_i(\text{Ca} + \text{K})/P_i(\text{Fe})$  als auch die Absolutwerte zu bestimmen, und zwar direkt durch eine Messung der durch die kosmische Strahlung in einem Steinmeteoriten erzeugten Mengen, nicht aber durch künstliche Bestrahlung und anschließende Analyse der so erzeugten Aktivitäten oder durch Vergleich der Daten verschiedener Meteorite mit verschiedener chemischer Zusammensetzung.

Eine solche Messung sollte dann möglich sein, wenn es gelingt, durch fraktioniertes Lösen des Meteoriten das Metall/(Ca + K)-Verhältnis stark zu verschieben und die Aktivitäten beider Isotope in beiden Fraktionen getrennt zu messen. Aus praktischen Gründen wurden zwei Aliquots für die Analysen verwendet, obwohl es im Prinzip möglich ist, alle Messungen an derselben Probe durchzuführen.

## Experimenteller Teil und Ergebnisse

### 1. Chemie

654 g einer 2,5 cm dicken Scheibe des Meteoriten (American Meteorite Laboratory Nr. 498.17) wurden pulverisiert (Korngröße  $< 0,25$  mm, einige Eisenein-

schlüsse größer) und unter ständigem Rühren etwa 20 h mit bidestilliertem Wasser bei Zimmertemperatur behandelt, um aus der spezifischen Aktivität des ausgelaugten nativen Cl für ev. durch  $^{35}\text{Cl}(\text{n}, \gamma)$ -erzeugtes  $^{36}\text{Cl}$  korrigieren zu können<sup>18, 19</sup>. Die Suspensionen wurden zentrifugiert, das Pulver wiederholt gewaschen, getrocknet und in zwei Aliquots geteilt. Die Lösung enthielt 3,87 mg Cl, d. h. 5,9 ppm Cl wurden ausgelaugt.

314,7 g wurden nach Zugabe von Trägerchlor mit zunächst 2-n., dann 4-n.  $\text{HNO}_3$  behandelt, wobei die Hauptmengen des Fe und Ni in Lösung gingen. Der unlösliche Rückstand (140 g) wurde unter erneuter Zugabe von Trägerchlor in ein HF- $\text{HNO}_3$ -Gemisch eingetragen und abschließend mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  behandelt. Insgesamt konnten so mehr als 99% des Meteoriten gelöst werden. Der Rückstand (2,89 g) bestand im wesentlichen aus Chromit. Die Ergebnisse der chemischen Analysen zeigt Tab. 1.

Die Bestimmung des Cl geschah in allen Fällen als  $\text{AgCl}$ , das anschließend in  $\text{NaCl}$  überführt und als solches wiederholt gezählt und gereinigt wurde. Da bei der ersten Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  nicht so große Mengen Trägerchlor zugesetzt werden konnten, daß das Eigenchlor des Meteoriten zu vernachlässigen wäre, ist der Wert für die Chlorausbeute prinzipiell mit einem nur schwer abschätzbaren Fehler behaftet. Nimmt man jedoch an, daß das gesamte native Chlor bereits hier gelöst und zusammen mit dem Trägerchlor quantitativ bzw. mit einer Ausbeute von 95% gewonnen wurde, so ergibt sich — einschließlich der bereits durch  $\text{H}_2\text{O}$  ausgelaugten 5,9 ppm — ein Gesamchlorgehalt von 114 bzw. 130 ppm. Da v. GUNTEL et al.<sup>20</sup> durch Neutronenaktivierung in Leedey einen Wert von  $(110 \pm 10)$  ppm fanden, scheint in der Tat das meteoritische Chlor

	Ein-waage g	Fe		Ni		Ca		Cl ppm	Fe + Ni Ca
$\text{H}_2\text{O}$	654	$< 10^{-3}$	$< 1,5 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,067	0,010	5,9	—
$\text{HNO}_3$ HF- $\text{HNO}_3$	315	60,1 9,5	19,1 3,0	3,47 0,10	1,10 0,03	0,513 3,24	0,163 1,03	108 —	124 2,96
$\Sigma$		22,1		1,13		1,20	114		
HCl Rückstand Magnet. separiert	320	46,7 6,25 9,85	14,6 2,43 3,08	1,40 $< 10^{-2}$ 1,57	0,44 $< 0,05$ 0,49	0,601 2,56 —	0,188 0,99 —	— — —	80 2,44 —
$\Sigma$		20,1		0,93 — 0,98		1,19			
Leedey (Gesamtanalyse) <sup>20,21</sup>		22,63		1,46		1,21	110		
L-Chondrite (Mittel) <sup>22</sup>		22,33		1,06		1,40			

Tab. 1. Ergebnisse der chemischen Analysen. Zum Vergleich sind die Werte einer Gesamtanalyse sowie die Mittelwerte für L-Chondrite angegeben. Die Mengen der Zeile „Rückstand“ beziehen sich auf den ausgeheizten Anteil, die Angaben in Gewichtsprozent auf den gesamten Rückstand.

<sup>19</sup> P. EBERHARDT, J. GEISS u. H. LUTZ, Earth Science and Meteoritics, North Holland Publ. Co., Amsterdam 1963.

<sup>20</sup> H. R. v. GUNTEL, A. WYTENBACH u. W. SCHERLE, Geochim. Cosmochim. Acta **29**, 475 [1965].

fast vollständig in dieser Fraktion enthalten zu sein; für die späteren Rechnungen werden wir daher  $\eta_{\text{Chem}} = 100\%$  annehmen. Bei der HF-HNO<sub>3</sub>-Fraktion war die Chlorausbeute wesentlich geringer, nämlich (51,4 ± 1)%.

Für die Extraktion des <sup>39</sup>Ar wurden 320 g nach Zersetzen von Träger-Argon in der leicht modifizierten, von WÄNKE und VILCSEK<sup>2</sup> beschriebenen Hochvakuumapparatur mehrere Stunden lang mit etwa 4-n. HCl behandelt, das Argon mit ca. 500 cm<sup>3</sup> He aus dem Lösungskolben in das Reinigungssystem überführt und schließlich in die Meßküvette getoeplert. Dieser Lösungsversuch wurde anscheinend etwas zu früh abgebrochen, denn aus dem getrockneten ungelösten Rückstand konnten noch 12,5 g fast reine Metallphase mit Hilfe eines Handmagneten abgetrennt werden. 130 g des restlichen Rückstandes (161,5 g) wurden schließlich in 6 Versuchen in Degussit(Al 23)-Mo-Tiegel mit Trägerargon induktiv erhitzt (Haupt- und Nacherhitzung), das Argon gereinigt und an A-Kohle adsorbiert.

Die Ergebnisse der an einem Aliquot des Rückstandes, der durch Handmagneten separierten Metallphase, sowie der HCl-Lösung durchgeführten chemischen Analysen sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt, die Mengen der Zeile „Rückstand“ beziehen sich nur auf den ausgeheizten Anteil von 130 g, die Angaben in Gewichtsprozent jedoch auf den gesamten. Für den totalen Gehalt des L e e d e y an Fe, Ni und Ca ergeben sich Werte in guter Übereinstimmung mit den von KÖNIG<sup>21</sup> in einer Gesamtanalyse gefundenen sowie den Mittelwerten für Chondrite der L-Gruppe<sup>22</sup>.

In der letzten Spalte der Tabelle sind die Verhältnisse (Fe + Ni)/Ca für die verschiedenen Fraktionen, deren Aktivität gemessen wurde, angegeben; die gewünschte starke Verschiebung gelang offensichtlich sehr gut.

## 2. Aktivitätsmessung

<sup>36</sup>Cl wurde als NaCl auf Au-Unterlagen mit Hilfe eines volltransistorisierten SHARP LOW BETA-Durchflußzählers gemessen, und zwar bei verschiedenen Schichtdicken unter einem 1/2"- und/oder einem 1"-Detektor. Alle Proben wurden je einmal umgearbeitet und gereinigt, die spezifischen Aktivitäten vor und nach dem Umarbeiten stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2, die in der letzten Spalte angegebenen Fehler schließen den der chemischen Ausbeute ein.

Die Aktivität des gereinigten Argon wurde wiederholt in Plexiglas-Küvetten, abgeschlossen mit einer Hostaphan-Folie von 7 mg/cm<sup>2</sup>, unter einem 1,3" TRACER-LAB Durchflußglockenzählrohr (Mylarfenster, 0,9 mg/cm<sup>2</sup>) bestimmt<sup>2</sup>. Das in den verschiedenen Ausheizversuchen gewonnene Ar wurde kombiniert und gemeinsam gemessen, jedoch das der Haupt- und Nachheizversuche getrennt. Von dem Ar der Nachheizversuche ging das zweier Aliquots verloren, die gemessene Menge entspricht dem aus 82 g. In der letzten Zeile von Tab. 2 ist dieser Verlust in Spalte 3 berücksichtigt.

	Fraktion	Ge- mes- sener Anteil %	Zähl- aus- beute %	[Impulse/min] Total	[Impulse/min] Null	[Impulse/min] Netto	Zerfälle/min	[Zerfälle/min] Mittel
<sup>36</sup> Cl	H <sub>2</sub> O	68,6	27,0	0,1003 ± 0,003	0,0899 ± 0,002	0,0104 ± 0,0036	0,056 ± 0,021	0,070 ± 0,015
	H <sub>2</sub> O-I	55,8	27,0	0,1019 ± 0,0025	0,0890 ± 0,0023	0,0129 ± 0,0035	0,085 ± 0,024	
	HNO <sub>3</sub>	89,7	28,4	0,6965 ± 0,009	0,2261 ± 0,0029	0,470 ± 0,01	1,84 ± 0,12	1,83 ± 0,10
	HNO <sub>3</sub> -I	80,4	29,7	0,6564 ± 0,009	0,2209 ± 0,0038	0,4355 ± 0,01	1,82 ± 0,12	
	HF-HNO <sub>3</sub>	32,1	19,5	0,1543 ± 0,0053	0,0863 ± 0,003	0,068 ± 0,006	1,09 ± 0,12	
		32,7	39,2	0,3435 ± 0,009	0,1875 ± 0,007	0,156 ± 0,012	1,22 ± 0,12	1,10 ± 0,10
	HF-HNO <sub>3</sub> -I	30,0	19,9	0,1503 ± 0,006	0,0854 ± 0,004	0,065 ± 0,007	1,09 ± 0,12	
		30,3	39,5	0,3453 ± 0,009	0,2252 ± 0,006	0,120 ± 0,011	1,00 ± 0,12	
<sup>39</sup> Ar	HCl	93,0	55	1,303 ± 0,019	0,557 ± 0,009	0,746 ± 0,022	1,46 ± 0,06	
		87,2	55	1,173 ± 0,024	0,567 ± 0,009	0,606 ± 0,026	1,26 ± 0,06	
		81,7	55	1,106 ± 0,017	0,555 ± 0,01	0,551 ± 0,020	1,23 ± 0,06	1,25 ± 0,08
		77,5	55	1,012 ± 0,019	0,565 ± 0,01	0,447 ± 0,022	1,05 ± 0,06	
		73,2	55	1,075 ± 0,021	0,562 ± 0,01	0,513 ± 0,023	1,27 ± 0,06	
Ausgeheizt- Hauptvers.	95,0	55	0,974 ± 0,020	0,558 ± 0,009	0,416 ± 0,023	0,80 ± 0,05		
	90,0	55	0,929 ± 0,019	0,563 ± 0,008	0,366 ± 0,021	0,74 ± 0,05	0,88 ± 0,07	
Ausgeheizt- Nach- erhitzung	57	55	0,596 ± 0,010	0,563 ± 0,008	0,033 ± 0,013	0,11 ± 0,05		

Tab. 2. Ergebnisse der Aktivitätsmessung; die Fehler schließen die der chemischen Ausbeute ein. Der Mittelwert der <sup>39</sup>Ar-Aktivität des ausgeheizten Rückstandes ist die Summe der Aktivitäten von Hauptversuch und Nacherhitzung.

<sup>21</sup> H. KÖNIG, Geochim. Cosmochim. Acta **28**, 1697 [1964].

<sup>22</sup> H. C. UREY u. H. CRAIG, Geochim. Cosmochim. Acta **4**, 36 [1953].

## Diskussion

Für die Berechnung der Produktionsraten von  $^{39}\text{Ar}$  und  $^{36}\text{Cl}$  an Ca und K ( $P_{\text{Ca}+\text{K}}$ ) und Fe ( $P_{\text{Fe}}$ ) sowie des durch Neutroneneinfang am  $^{35}\text{Cl}$  erzeugten  $^{36}\text{Cl}$  aus Gleichungen der Art

$$A_{\text{Total}} = P_{n,\gamma} [\text{Cl}] + P_{\text{Ca}} [\text{Ca}] + P_{\text{Fe}} [\text{Fe}]$$

wurden die in Tab. 1 angegebenen Fe- und Ni-Werte addiert. Die übrigen als Targetkern in Frage kommenden Elemente wie Ti, Cr, Mn und Co sind vernachlässigt. Mn und Co sind dem Fe direkt benachbart, die Summe ihrer Häufigkeiten ist nur etwa 1,5% der des Fe. Die Produktionsraten an Ti werden zwischen der an Ca und an Fe liegen, wegen des Ca/Ti-Verhältnisses von etwa 20 ist der absolute Beitrag ebenfalls zu vernachlässigen. Cr schließlich liegt vorwiegend als Chromit vor, der in der auf  $^{36}\text{Cl}$  untersuchten Probe nicht gelöst wurde und dessen Beitrag zur  $^{39}\text{Ar}$ -Produktion nicht mehr als einige Prozent betragen dürfte.

Zur Berücksichtigung des K wurde angenommen, daß das Ca/K-Verhältnis in den einzelnen Fraktionen konstant und gleich dem des Gesamtmeteoriten ist<sup>23</sup> (Ca/K = 14,6). Alle Ca-Mengen in Tab. 1 wurden daher um 6,8% erhöht. Mit den in Tab. 2 gegebenen mittleren Aktivitäten ergeben sich dann für die absoluten Produktionsraten sowie deren Verhältnisse die in Tab. 3 zusammengestellten Werte. Für

	$P_{\text{Fe}}$ Atome min · kg	$P_{\text{Ca}+\text{K}}$ Atome min · kg	$P_{n,\gamma}$ Atome min · 0,1g Cl	$\frac{P_{\text{Ca}+\text{K}}}{P_{\text{Fe}}}$
$^{36}\text{Cl}$	$19,4 \pm 3,0$	$264 \pm 30$	$1,32 \pm 0,4$	$13,6 \pm 2,0$
$^{39}\text{Ar}$	$23,6 \pm 1,8$	$285 \pm 30$	—	$12,1 \pm 1,6$
$^{39}\text{Ar}$				
$^{36}\text{Cl}$	$1,22 \pm 0,2$	$1,08 \pm 0,15$	—	—

Tab. 3. Die Produktionsraten von  $^{36}\text{Cl}$  und  $^{39}\text{Ar}$  an Fe und (Ca+K) sowie die von  $^{36}\text{Cl}$  aus  $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$ . Die letzte Spalte gibt die Verhältnisse der Produktionsraten.

die Gesamtaktivität des Meteoriten zur Zeit seines Falles folgen daraus bzw. direkt aus den Zerfallsraten der Tab. 2

$$A(^{36}\text{Cl}) = (9,4 \pm 0,6) \text{ Zerfälle/min} \cdot \text{kg}$$

$$A(^{39}\text{Ar}) = (9,1 \pm 1,0) \text{ Zerfälle/min} \cdot \text{kg}.$$

<sup>23</sup> E. L. KRINOV, Principles of Meteoritics, Pergamon Press, London 1960, p. 359.

Dabei wurde bisher stillschweigend vorausgesetzt, daß die in den einzelnen Fraktionen gefundenen Aktivitäten aus den jeweils gelösten Komponenten des Meteoriten stammen, nicht aber aus den ungelösten ausgelaugt wurden. Die kleine im  $\text{H}_2\text{O}$ -Extrakt gefundene  $^{36}\text{Cl}$ -Menge zeigt auch, daß diese Annahme wohl berechtigt ist, denn in dem extremen Fall, daß gar kein  $(n,\gamma)$ -produziertes  $^{36}\text{Cl}$  vorhanden ist, können höchstens 1% der in der 654 g-Probe vorhandenen Menge ausgelaugt sein. Da diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden kann, ist  $P_{n,\gamma} = 1,32$  Atome/min · 100 mg Cl eine obere Grenze, und, da die Hauptmenge des nativen Cl in der gleichen Fraktion wie die Hauptmenge des Fe und Ni enthalten war,  $P_{\text{Fe}}(^{36}\text{Cl}) = 19,6$  Atome/min · kg eine untere Grenze. Wiederum unter der extremen Annahme  $P_{n,\gamma}(^{36}\text{Cl}) = 0$  ergeben sich anstatt der Werte in Tab. 3

$$P_{\text{Fe}}(^{36}\text{Cl}) = (26,6 \pm 2) \text{ Atome/min} \cdot \text{kg},$$

$$P_{\text{Ca}+\text{K}}(^{36}\text{Cl}) = (244 \pm 30) \text{ Atome/min} \cdot \text{kg}$$

und das Verhältnis  $P_{\text{Ca}+\text{K}}/P_{\text{Fe}} = (9,2 \pm 1,5)$ .

Die Zerfallsrate pro kg Gesamtmeteorit ändert sich trivialerweise nicht<sup>24</sup>.

### Die Produktionsraten

$$19,4 \text{ At./min} \cdot \text{kg} \leq P_{\text{Fe}}(^{36}\text{Cl}) \leq 26,6 \text{ At./min} \cdot \text{kg}$$

$$\text{und } P_{\text{Fe}}(^{39}\text{Ar}) = (23,6 \pm 1,8) \text{ At./min} \cdot \text{kg}$$

stimmen gut mit den in Eisenmeteoriten vergleichbarer Größe gefundenen überein. Es deutet nichts darauf hin, daß Lee de ey während etwa der letzten 500 oder 500 000 Jahre einem anderen effektiven Flux der kosmischen Strahlung ausgesetzt war als die Eisenmeteorite. Die relativ hohen Zerfallsraten pro kg Gesamtmeteorit sind vielmehr auf einen großen Beitrag von (Ca+K) zurückzuführen, bei  $^{36}\text{Cl}$  kommt ev. eine durch  $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)$ -erzeugte Komponente hinzu.  $^{36}\text{Cl}$  kann dabei sowohl durch Protonen als durch Neutronen erzeugt werden,  $^{39}\text{Ar}$  jedoch – sieht man von Reaktionen an den seltenen K- und Ca-Isotopen ab – nur durch die sekundären Reaktionen  $^{40}\text{Ca}(n, 2p)^{39}\text{Ar}$  mit  $Q = -8,1$  MeV und  $^{39}\text{K}(n, p)^{39}\text{Ar}$  mit  $Q = +0,21$  MeV. Die Wirkungsquerschnitte für die erste Reaktion sowie konkurrierende Reaktionen mit schnellen Neutronen sind

<sup>24</sup> Einige der hier gegebenen Zahlenwerte sind geringfügig geändert gegenüber denen in der die  $^{36}\text{Cl}$ -Messungen an Lee de ey und anderen Meteoriten diskutierenden Arbeit von BEGEMANN und VILCSEK<sup>18</sup>. Die Werte dieser Arbeit sind als endgültig zu betrachten.

zu wenig genau bekannt, um entscheiden zu können, welches der beiden Elemente die größere Rolle spielt. Für die  $(n, p)$ -Reaktion an  $^{39}\text{K}$  dagegen wurde der Wirkungsquerschnitt über einen weiteren Energiebereich gemessen, er steigt von 150 mb bei 3,6 MeV auf 350 mb bei 14 MeV an<sup>25</sup>. Es erscheint daher nicht ausgeschlossen, daß ein beträchtlicher Anteil des  $^{39}\text{Ar}$  aus  $^{39}\text{K}$  erzeugt wird.

Unabhängig aber davon, welches der beiden Elemente für die zusätzliche Produktion verantwortlich ist, erhebt sich die Frage, ob der an Leedey gemessene Wert für das Verhältnis  $P_{\text{Ca} + \text{K}}(^{39}\text{Ar})/P_{\text{Fe}}(^{39}\text{Ar})$  für alle Steinmeteorite gilt. In Tab. 4 sind alle Messungen der  $^{39}\text{Ar}$ -Aktivität von Chondriten zusammengestellt (Spalte 3); wenn derselbe Meteorit von verschiedenen Autoren untersucht wurde, sind die gewogenen Mittelwerte angegeben. Die Zerfallsraten schwanken innerhalb weiter Grenzen, bei den L-Chondriten um mehr als einen Faktor 2. Ein Zusammenhang mit den aufgefundenen Massen der einzelnen Meteorite ist nicht ersichtlich. Man kann jetzt versuchen, die Schwankungen auf zwei extreme Weisen zu deuten.

1. Bei allen Chondriten ist  $P_{\text{Ca} + \text{K}}/P_{\text{Fe}} = 12,1$ , wie bei Leedey gemessen. Als Zerfallsraten pro kg Fe ergeben sich dann die in Spalte 4 aufgeführten Werte. Zu ihrer Berechnung wurden für den Gehalt der H-Chondrite an Fe, Ni, Ca und K die Mittelwerte von UREY und CRAIG<sup>22</sup>, für Murray die Ergebnisse von WIK<sup>26</sup> verwendet. Bei den L-Chondriten

sind die Werte dieser Spalte der Konsistenz wegen bezogen auf die Zusammensetzung des Leedey. Die Variationen innerhalb einer Gruppe bleiben selbstverständlich erhalten. Sie können gedeutet werden durch einen verschiedenen effektiven Flux der kosmischen Strahlung, dem die Meteorite während etwa der letzten 500 a ausgesetzt waren.

2. Alle bisher untersuchten Proben von Steinmeteoriten waren dem gleichen effektiven Flux der kosmischen Strahlung ausgesetzt wie Leedey, die Produktionsrate pro kg Fe war in allen Fällen 23,6 Atome/min·kg.

Die verschiedenen Zerfallsraten pro kg Gesamtmeteorit sind dann bedingt durch verschiedene Verhältnisse  $P_{\text{Ca} + \text{K}}/P_{\text{Fe}}$ . Aus den Zahlen in Spalte 3 und dem (Fe + Ni)-Gehalt ergibt sich der aus dem (Ca + K) stammende Anteil  $A_{\text{Ca} + \text{K}} = A_{\text{Total}} - 23,6 [\text{Fe} + \text{Ni}]$  und für die Produktionsraten pro kg (Ca + K) sowie die Verhältnisse  $P_{\text{Ca} + \text{K}}/P_{\text{Fe}}$  die Werte der Spalten 5 und 6.

Mehrere Anhaltspunkte sprechen dafür, daß verschiedene Verhältnisse  $P_{\text{Ca} + \text{K}}/P_{\text{Fe}}$  mehr zu den beobachteten Schwankungen beitragen als Änderungen des effektiven Fluxes. So sind z. B. die in Chondriten gemessenen  $^{36}\text{Cl}$ -Aktivitäten<sup>13, 16, 18</sup> wesentlich konstanter als die des  $^{39}\text{Ar}$  und deuten auf eine Produktionsrate von etwa 20 Atomen/min·kg [Fe + Ni] hin. Zum anderen fanden DAVIS, STOENNER und SCHAEFFER<sup>14</sup> für die  $^{39}\text{Ar}$ -Zerfallsrate der Metallphase von H a r l e t o n ( $22,0 \pm 1,1$ ) Zerfälle/min·kg sowie VILCSEK

	Gesamtgewicht kg	Zerfälle min · kg	Zerfälle min · kg Fe	Zerfälle min · kg (Ca + K)	$P_{\text{a} + \text{K}}/P_{\text{Fe}}$	Autor
<i>L-Chondrite</i>						
Benton	5,4	$8,8 \pm 0,3$	22,8	261	11	4, 15
Bruderheim	300	$11,0 \pm 0,5$	28,5	435	18	10, 14, 15
Hamlet	2	$7,6 \pm 0,2$	19,7	166	7	4, 10, 14, 15
Harleton	8,4	$8,3 \pm 0,8$	21,5	222	9	14, 15
Leedey	50	$9,1 \pm 1,0$	23,6	285	12,1	—
St. Michel	17	$5,3 \pm 0,8$	13,7	—	—	15
<i>H-Chondrite</i>						
Ehole	$> 2,4$	$8,0 \pm 0,3$	17,2	82	3,5	14, 15
Forest City	122	$11,9 \pm 0,5$	25,6	347	15	4
Richardton	90	$7,1 \pm 0,6$	15,3	20	0,9	4
<i>Kohlige Chondrite</i>						
Murray	7	$9,4 \pm 0,5$	23,8	293	12	4

Tab. 4.  $^{39}\text{Ar}$ -Aktivitäten der bisher gemessenen Steinmeteorite (Spalte 3). Die Werte der Spalte 4 sind berechnet unter der Annahme, daß in allen Fällen  $P_{\text{Ca} + \text{K}}/P_{\text{Fe}} = 12,1$ ; für die der Spalten 5 und 6 wurde für alle Proben  $P_{\text{Fe}} = 23,6$  Atome/min · kg angenommen.

<sup>25</sup> R. BASS, H. P. HAENNI, T. W. BONNER u. F. GABBARD, Nucl. Phys. **28**, 478 [1961].

<sup>26</sup> H. B. WIK, Geochim. Cosmochim. Acta **9**, 279 [1956].

und WÄNKE<sup>13</sup> für die von Beard sley (20,6 ± 1,1) Zerfälle/min·kg. In einem Targetexperiment schließlich bombardierten STOENNER, SCHAEFFER und DAVIS<sup>4</sup> u. a. Ca und K hinter 10 cm Stahl mit 3 BeV-Protonen und fanden offensichtlich für das Verhältnis  $P_{\text{Ca}}(^{39}\text{Ar})/P_{\text{Fe}}(^{39}\text{Ar}) \approx 1,4$ . (Der Wert selbst ist in der Arbeit nicht angegeben, er wurde aus den Daten der Tab. 2 dieser Autoren berechnet.) Die große Diskrepanz ist wohl kaum auf Meßfehler zurückzuführen. Der niedere Wert des Targetexperiments deutet vielmehr auf einen wesentlich geringeren Flux

von schnellen sekundären Neutronen hin und zeigt, daß große Änderungen des Verhältnisses zu erwarten sind.

Zur weiteren experimentellen Prüfung sind Messungen der hier beschriebenen Art an einigen der extrem verschiedenen Meteoriten der Tab. 4 geplant.

Für ihre Hilfe bei den experimentellen Arbeiten danken wir Frl. U. SCHEERER und Frl. U. KREBS. Die Arbeit wurde finanziell durch das Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft unterstützt.

## The Isotopic Composition of Atmospheric Neon \*

J. R. WALTON and A. E. CAMERON

Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee

(Z. Naturforsch. 21 a, 115—119 [1966]; received 17 September 1965)

*Dedicated to Prof. J. MATTACH on his 70th birthday*

“Absolute” values for the isotopic abundance ratios of atmospheric neon have been determined by mass spectrometry. Calibration standards were prepared by mixing of nearly pure separated nuclides of neon. The percentage abundance of the three nuclides of neon are:

$$^{20}\text{Ne} = 90.514 \pm 0.031, \quad ^{21}\text{Ne} = 0.266 \pm 0.005, \quad ^{22}\text{Ne} = 9.220 \pm 0.029.$$

The calculated atomic weight of neon on the unified physical and chemical atomic weight scale (<sup>12</sup>C = 12) is 20.1794 ± 0.0030.

The reinvestigation of the isotopic composition of atmospheric neon reported here was undertaken for several reasons. The mass spectrometric measurements in the recent literature<sup>1–3</sup> were not in good agreement. It was not clear whether the lack of agreement might be ascribed to difference in the mass discrimination in the different instruments with which the measurements were made or whether, because of the relatively large percentile mass difference between <sup>20</sup>Ne and <sup>22</sup>Ne, there could have been isotopic fractionation in the course of the commercial recovery of neon from the atmosphere. In the neon isotopic abundance measurement reported by NIER<sup>1</sup>, the mass spectrometer was calibrated for mass discrimination by measurement on the doubly charged ions of an argon standard which had been prepared by mixing <sup>36</sup>Ar and <sup>40</sup>Ar of high isotopic purity from a thermal diffusion separation.

The atomic weight of neon in the complete revision of the “Table of Relative Atomic Weights” issued in 1961, when the physical and chemical atomic mass scales were unified on the basis of <sup>12</sup>C = 12, was still based upon gas density measurements made by BAXTER and STARKWEATHER in 1928<sup>4</sup>. This number could be verified for accuracy if reliable isotopic abundance figures were available. In addition, there is potential geochemical interest in the reactions <sup>18</sup>O (α, n) <sup>21</sup>Ne and <sup>19</sup>F (α, n) <sup>22</sup>Ne. Indeed, a result of these reactions appears to have been observed in neon recovered from helium-bearing natural gases<sup>5</sup>. A reliable and reproducible reference sample would be highly desirable and atmospheric neon, if invariant in isotopic composition as obtained, could fulfill this need.

Samples of <sup>20</sup>Ne and <sup>22</sup>Ne were available in high chemical and isotopic purity as a result of a thermal

\* Research sponsored by the U.S. Atomic Energy Commission under contract with the Union Carbide Corporation.

<sup>1</sup> A. O. NIER, Phys. Rev. 79, 450 [1950].

<sup>2</sup> V. H. DIBELER, F. L. MOHLER, and R. M. REESE, J. Res. Nat. Bur. Stand. 38, 617 [1947].

<sup>3</sup> R. F. HIBBS, Mass Spectrometric Measurements of Natural Isotopic Spectra, Report No. AECU-556 [1949].

<sup>4</sup> G. P. BAXTER, J. Amer. Chem. Soc. 50, 603 [1928]. — G. P. BAXTER and H. W. STARKWEATHER, Proc. Nat. Acad. Sci. US 14, 50 [1928].

<sup>5</sup> “The Isotopic Abundance of Neon from Helium-Bearing Natural Gases”, D. E. EMERSON, L. STROUD, and T. O. MEYER, Bureau of Mines, Amarillo, Texas, submitted to Geochim. Cosmochim. Acta.