

# Tritium-Diffusionsmessungen an protonenbestrahlten Proben des Eisenmeteoriten Sikhote-Alin \*

H. FECHTIG und J. G. FESTAG

Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

H. SCHULTES

CERN, Genf

(Z. Naturforschg. **22 a**, 765—772 [1967]; eingegangen am 28. Januar 1967)

Samples of the iron meteorite Sikhote Alin were irradiated in the synchrocyclotron at CERN by 600 MeV protons. A concentration of the radioactive isotopes  $\text{Ar}^{37}$  and tritium was produced by spallation from iron and nickel nuclei. Diffusion and extraction experiments showed a lack of the produced tritium which may either have been dissolved in the iron at higher temperatures or escaped by diffusion during the irradiation. Also some grains were completely dissolved chemically. The results were that most of the tritium diffused out of the samples during the irradiation, while only a neglectable amount of argon was lost by diffusion during the irradiation. Based on this result we could determine the diffusion parameter  $D/a^2$  at room temperature to be in the order of  $10^{-9} \text{ sec}^{-1}$ . The activation energy is in the vicinity of 10 kcal/mol. From these values for the diffusion parameters it can be concluded that the meteorite lost most of the tritium within a few weeks after its fall.

In einer früheren Arbeit <sup>1</sup> wurde bereits über Diffusionsmessungen von Tritium in Steinmeteoriten berichtet. Im Vergleich zu den bekannten Diffusionsraten von Edelgasen in denselben Materialien <sup>2</sup> ergaben sich dabei zwar höhere Werte für die Diffusionskonstanten bzw. Diffusionsparameter bei gleichen Temperaturen, doch liegen normalerweise diese Werte so, daß zumindest im Existenzbereich der Tritiumkonzentration größere Diffusionsverluste bei Zimmertemperatur ausgeschlossen werden können.

Die zitierten Ergebnisse sind konsistent mit den Tritiumgehalten, die an frisch gefallenen Steinmeteoriten gemessen wurden. Solche Tritiumbestimmungen wurden publiziert von GOEBEL und SCHMIDLIN <sup>3</sup>, GEISS, HIRT und OESCHGER <sup>4</sup>, FIREMAN und SCHWARZER <sup>5</sup>, FIREMAN und DEFELICE <sup>6,7</sup> sowie von BAINBRIDGE, SUESS und WÄNKE <sup>8</sup>. Zum Unterschied der Ergebnisse an Steinmeteoriten ergibt sich überraschenderweise bei Eisenmeteoriten, daß offenbar nur ein sehr kleiner Teil des durch die Einwirkung

der kosmischen Strahlung entstandenen Tritiums gefunden wird. BAINBRIDGE, SUESS und WÄNKE <sup>8</sup> haben Proben des Eisenmeteoriten Sikhote Alin chemisch vollständig aufgelöst, ohne dabei gegenüber der sonst üblichen Methode der Heißextraktion mehr Tritium zu finden. Diese Autoren vermuten daher, daß das Tritium durch Diffusion entwichen sei. Eine andere Möglichkeit wäre die Lösung von Tritium in Eisen. Nach HANSEN <sup>9</sup> ist insbesondere bei Anwendung der Heißextraktion bei erhöhten Temperaturen die Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen groß genug, um einen solchen Effekt zu erklären. Die Diskussion wurde von TAMERS <sup>10,11</sup> soweit geführt, daß dieser Autor eine größere Zerfallskonstante des Tritiums unter dem Einfluß des Kernfeldes des Eisens in Erwägung zog. Dieser Auffassung wurde von TILLES <sup>12</sup> heftig widersprochen. In einer weiteren Arbeit <sup>13</sup> zitiert TILLES Werte für die Diffusionskonstante von Wasserstoff in  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Eisen, die auf eine erhöhte Diffusion des Tritiums in Eisenmeteoriten schließen

\* This paper is to be included in a collection of scientific reprints in memory of the late CRAIG M. MERRIHUE.

<sup>1</sup> H. FECHTIG u. W. GENTNER, Z. Naturforschg. **20 a**, 1686 [1965].

<sup>2</sup> H. FECHTIG, W. GENTNER u. P. LÄMMERZAHN, Geochim. Cosmochim. Acta **27**, 1149 [1963].

<sup>3</sup> K. GOEBEL u. P. SCHMIDLIN, The Radiation Age of Meteorites in: "Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry", Conference Proceedings Copenhagen, 6.—17. 9. 1960, IAEA Wien 1962, Bd. 1, S. 13.

<sup>4</sup> J. GEISS, B. HIRT u. H. OESCHGER, Helv. Phys. Acta **33**, 590 [1960].

<sup>5</sup> E. L. FIREMAN u. D. SCHWARZER, Geochim. Cosmochim. Acta **11**, 252 [1957].

<sup>6</sup> E. L. FIREMAN u. J. DEFELICE, Geochim. Cosmochim. Acta **18**, 183 [1960].

<sup>7</sup> E. L. FIREMAN u. J. DEFELICE, J. Geophys. Res. **65**, 3035 [1960].

<sup>8</sup> A. E. BAINBRIDGE, H. E. SUESS u. H. WÄNKE, Geochim. Cosmochim. Acta **26**, 471 [1962].

<sup>9</sup> M. HANSEN, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York—Toronto—London 1958.

<sup>10</sup> M. A. TAMERS, Nature **197**, 276 [1963].

<sup>11</sup> M. A. TAMERS, Nature **200**, 564 [1963].

<sup>12</sup> D. TILLES, Nature **200**, 563 [1963].

<sup>13</sup> D. TILLES, Nature **201**, 808 [1964].



lassen. Weitere Messungen zur Diffusion von Tritium aus Eisenproben wurden von DUBOST und LEFORT<sup>14</sup> publiziert und im Zusammenhang mit den Verhältnissen in Eisenmeteoriten diskutiert. Diese Autoren geben an, daß nach 70 Tagen die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Tritiums aus den Eisenproben herausdiffundiert ist.

Es schien uns in dieser Situation angebracht, im Meteoreisen selbst durch Protonenbestrahlung eine Tritiumkonzentration zu erzeugen und das Diffusionsverhalten zu studieren. Als Experimentiermaterial stand uns Meteoreisen des Oktaedriten Sikhote Alin zur Verfügung. Dabei wurden mehrere Arten von Experimenten durchgeführt:

Bestrahlung durch 600 MeV-Protonen im internen Strahl des Genfer Synchrozyklotrons mit anschließenden Diffusionsexperimenten,

Bestrahlung in abgeschlossenen Gefäßen mit anschließender chemischer Auflösung der bestrahlten Proben,

Bestrahlung in abgeschlossenen Gefäßen mit anschließender Heißextraktion.

## I. Bestrahlungen und Entgasungsexperimente

Für diese Experimente wurden Proben von  $(0,5 \times 0,5 \times 0,5)$  mm<sup>3</sup> des Meteoreisens Sikhote Alin mit 600 MeV-Protonen im internen Strahl des Genfer Synchrozyklotrons bestrahlt. Das Material war bei der Bestrahlung nicht gasdicht eingepackt. Eine zweistündige Bestrahlung im internen Strahl lieferte eine Argonkonzentration von einigen  $10^6$  cpm pro g Material.

Wie schon in einer früheren Arbeit<sup>2</sup> referiert, besteht dieses Meteoreisen aus Kamazitkörnern bis zu mehreren mm Durchmesser, worin schmale, meist nadelförmige, parallel ausgerichtete Kristalle eingelagert sind. Diese Einlagerungen können durch Anätzen des Materials sichtbar gemacht werden. Mittels einer von CASTAING<sup>15</sup> entwickelten Mikrosonde wurden diese Einlagerungen als Taenit identifiziert. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt YAVNEL<sup>16</sup>. Durch die Zerkleinerung des Materials auf Würfel von 0,5 mm Kantenlänge werden die größeren Kamazitkörner entsprechend verkleinert. Daraus ergibt sich möglicherweise eine Erhöhung des zu messenden Diffusionsparameters  $D/a^2$  ( $D$  = Diffusionskonstante,  $a$  = Durchmesser des als kugelförmig angenommenen Einzelkristallits), doch dürfte die Erhöhung nicht über einen Faktor 2 hinausgehen, da natürlicherweise die kleineren Korndurchmesser dominant sind.

Bei der Protonenbestrahlung wird das Tritium als Kernverdampfungsprodukt und gleichzeitig das Argon als Restkern durch Spallations- und Verdampfungsprozesse aus dem Ausgangsmaterial (Eisen und Nickel) erzeugt.

Die verwendete Meßapparatur ist in Abb. 1 dargestellt. In einem Temperofen wird die zu untersuchende Probe auf der gewünschten Temperatur gehalten. Das entweichende Gas wird in einer Glasapparatur aufgefangen und das Tritium kann über ein Pd-Ventil mit Hilfe einer TOEPLER-Pumpe in das Zählrohr gepumpt werden, in dem die Aktivität gemessen werden kann.

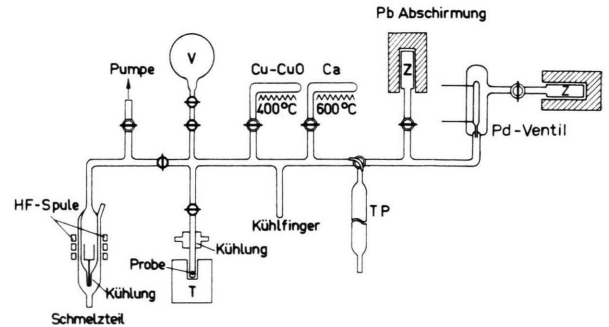


Abb. 1. Tritium-Diffusions- und Aufschlußapparatur.

Das verbleibende Gas wird mit Hilfe eines Ca-Ofens gereinigt und kann danach zur Messung des radioaktiven Ar<sup>37</sup> in ein Zählrohr gepumpt werden. Mit Hilfe eines Hochfrequenzsenders oder eines Widerstandsofens kann man einen Tiegel auf 1800 °C aufheizen und darin Probenmaterial aufschmelzen.

Zur Berechnung der Diffusionsparameter  $D/a^2$  wird der bei der Edelgasdiffusion verwendete Formalismus angewendet<sup>2</sup>. Danach ergibt sich für eine isotrope Diffusion aus einer Kugel mit dem Radius  $a$  bei konstanter Anfangskonzentration des Tritiums nach CARSLAW und JAEGER<sup>17</sup> die Näherungsformel:

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{6}{\pi^{1/2}} \left( \frac{D t}{a^2} \right)^{1/2} - 3 \frac{D t}{a^2} \quad (1)$$

mit  $D$  = Diffusionskonstante,  $C_0$  = Anfangskonzentration,  $C$  = Konzentration nach Diffusionszeit  $t$ ,  $t$  = Diffusionszeit.

Für die Methode der sukzessiven Entgasung ergibt sich nach WRAGE<sup>18</sup> folgende Rekursions-Näherungsformel:

$$\begin{cases} \delta_k = a \frac{(C_{k-1} - C_k)}{C_0} + \delta_{k-1}, \\ D_k = \frac{a}{6 C_0} \frac{\delta_{k-1} (C_{k-1} - C_k)}{t_k - t_{k-1}} \end{cases} \quad (2)$$

<sup>14</sup> H. DUBOST u. H. LEFORT, Nature **200**, 566 [1963].

<sup>15</sup> R. CASTAING, Electron Probe Microanalysis, Advances in Electronics and Electron Physics XIII, edit. by L. MARTIN, Academic Press, New York and London 1960.

<sup>16</sup> A. A. YAVNEL, Dokl. Akad. Nauk SSSR **60**, 1381 [1948].

<sup>17</sup> H. S. CARSLAW u. J. C. JAEGER, Conduction of Heat in Solids, 2nd Edition, p. 92, Clarendon Press, Oxford 1959.

<sup>18</sup> E. G. WRAGE, Geochim. Cosmochim. Acta **26**, 61 [1962].

mit  $C_{k-1} - C_k$  = Gasabgabe bei der  $k$ -ten Messung,  
 $t_k - t_{k-1}$  = Entgasungszeit bei der  $k$ -ten Messung,  
 $\delta_k$  = oberflächennahe Schicht nach der  $k$ -ten Messung.

Die bestrahlten Proben wurden, bei Zimmertemperatur beginnend, in Schritten von 50 bzw. 100 °C bis herauf zu 1000 °C sukzessive entgast. Dieser Meßgang wurde an der ersten Probe noch zweimal wiederholt. Jeweils für einen Meßschritt wurde der Wert für  $D/a^2$  nach Gl. (2) berechnet.

Die Meßergebnisse für Argon wurden bereits in einer früheren Arbeit<sup>2</sup> referiert. Die aus denselben Entgasungsexperimenten für Tritium gewonnenen Ergebnisse sind sehr überraschend. Bis ca. 200 °C scheint ein normales Diffusionsverhalten vorzuliegen. Oberhalb dieser Temperatur werden jedoch keine größeren Gasmengen mehr frei. Selbst ein vollständiges Aufschmelzen des Materials ergibt nur wenig mehr Tritium. Insgesamt kann lediglich nur ein geringer Bruchteil des bei der Bestrahlung erzeugten Tritiums freigesetzt werden. Im oben beschriebenen Experiment wurde ein Gesamtgehalt für Ar<sup>37</sup> von  $2,48 \cdot 10^7$  cpm pro g Material gemessen. Diesem Argongehalt entspricht bei einem Wirkungsquerschnittsverhältnis von  $\sigma_T/\sigma_{Ar^{37}} = 11$  für das Targetelement Eisen und 600 MeV-Protonen ein Gesamt-Tritiumgehalt von  $2,14 \cdot 10^6$  cpm pro g Targetmaterial<sup>18a</sup>. Bei obigem Entgasungsexperiment ergab sich insgesamt ein Tritiumgehalt von  $3,80 \cdot 10^4$  cpm pro g Materie, das ist ein Bruchteil von 1,8% vom insgesamt erzeugten Tritium. Bei weiteren Proben war dieser Bruchteil zwar größer, hat aber 30% in keinem Fall überschritten.

Dieses Verhalten kann zwei Gründe haben: entweder das Tritium entweicht bereits während der Bestrahlung durch gegenüber der Argondiffusion wesentlich höheren Diffusionsraten, oder es löst sich im Eisen bei höheren Temperaturen.

Nach HANSEN<sup>9</sup> lösen sich in 100 g Eisen bei 400 °C und Atmosphärendruck 0,035 mg H<sub>2</sub> und bei 1000 °C etwa 0,526 mg H<sub>2</sub>, beim Schmelzpunkt (ca. 1450 °C) 1,079 mg H<sub>2</sub>, das sind zwischen 10<sup>19</sup> und 10<sup>21</sup> Moleküle. Bei 10<sup>-4</sup> Torr Außendruck ändern sich diese Mengen um den Faktor 3000, so daß man immer noch zwischen 10<sup>13</sup> und 10<sup>15</sup> Moleküle H<sub>2</sub>/g Fe lösen kann. Die durch eine Bestrahlung obiger Art durch Kernverdampfung erzeugten Wasserstoffmengen liegen zumindest für höhere Temperaturen unterhalb dieser Löslichkeitsmengen.

## II. Bestrahlungen in abgeschlossenen Behältern und Tritiumextraktionen durch chemische Auflösung und Heißextraktion

Zur Prüfung eines eventuell vorhandenen Lösungseffektes werden Proben des Meteorisens Sikhote Alin auf  $(0,5 \times 0,5 \times 0,5)$  mm<sup>3</sup> (1. Probe) und auf  $(0,5 \times 0,5 \times 5)$  mm<sup>3</sup> (2. Probe) geschnitten und wieder im Genfer Synchrozyklotron mit 600 MeV-Protonen bestrahlt. Die Bestrahlung der ersten Probe erfolgte in einem abgeschlossenen Quarzgefäß, so daß etwa durch Diffusion entweichendes Tritium in der Quarzkapsel aufgefangen wird. Um den Einfluß der Quarzwände des Bestrahlungsgefäßes auf die zu messende Tritiummenge zu überprüfen, wurde ein gleicher Behälter unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne Meteoritenprobe, bestrahlt. In einem weiteren Experiment wurde das Verhalten eines mit 200 Torr Wasserstoff gefüllten Quarzbehälters bei der Bestrahlung geprüft. Bei diesen Prüfmessungen zeigte sich, daß die aus der Quarzwand entwichene Tritiummenge klein ist gegenüber den aus dem meteoritischen Material vorhandenen Mengen (s. Tab. 1); vom eingefüllten Wasserstoff sind während der Bestrahlung weniger als 1% aus dem Quarzbehälter entwichen.

Die Bestrahlung der zweiten Probe erfolgte in einem Gefäß aus V<sub>2</sub>A-Stahl, das durch einen angeschweißten Stutzen aus Kovar mit einem abgeschmolzenen Glasrohr verschlossen war. Ebenso wie beim Quarzgefäß wurde auch hier ein gleiches, leeres Gefäß unter gleichen Bedingungen bestrahlt, um Wandbeiträge korrigieren zu können.

In Tab. 1 sind die in der Gasphase der beiden Bestrahlungen gefundenen Tritiumwerte angegeben unter Berücksichtigung der Einflüsse der Gefäßmaterialien.

Im weiteren Experiment wurden je 3 Einzelproben aus den beiden Bestrahlungen vollständig chemisch aufgelöst, d. h. ohne Wärmeeinwirkung und somit vergrößerte Löslichkeit aufgeschlossen.

Zur Ausführung dieses Experiments wurde die in Abb. 2 schematisch gezeichnete Glasapparatur errichtet. Die Probe befindet sich in einem Reaktionsgefäß. Von außen wird konzentrierte Salzsäure hinzuge-

<sup>18a</sup> K. GOEBEL, H. SCHULTES u. J. ZÄHRINGER, Production Cross-Sections of Tritium and Rare Gases in Various Target Elements, CERN 64-12, 1964.

		Ar <sup>37</sup> cpm	Ar <sup>37</sup> cpm/g	T cpm	T cpm/g
1. Probe	Aufgefangen im Quarzgefäß, gefüllt mit 1,7744 g Probe	4,8 · 10 <sup>4</sup>		4,0 · 10 <sup>5</sup>	
	Aufgefangen im gleichen leeren Gefäß	—		0,6 · 10 <sup>3</sup>	
	Aus der Probe diffundiert	4,8 · 10 <sup>4</sup>	2,8 · 10 <sup>4</sup>	4,0 · 10 <sup>5</sup>	2,2 · 10 <sup>5</sup>
2. Probe	Aufgefangen im V2A-Gefäß, gefüllt mit 0,526 g Probe	2,8 · 10 <sup>3</sup>		2,1 · 10 <sup>4</sup>	
	Aufgefangen im gleichen leeren Gefäß	2,1 · 10 <sup>3</sup>		0,8 · 10 <sup>4</sup>	
	Aus der Probe diffundiert	0,7 · 10 <sup>3</sup>	1,2 · 10 <sup>3</sup>	1,3 · 10 <sup>4</sup>	2,3 · 10 <sup>4</sup>

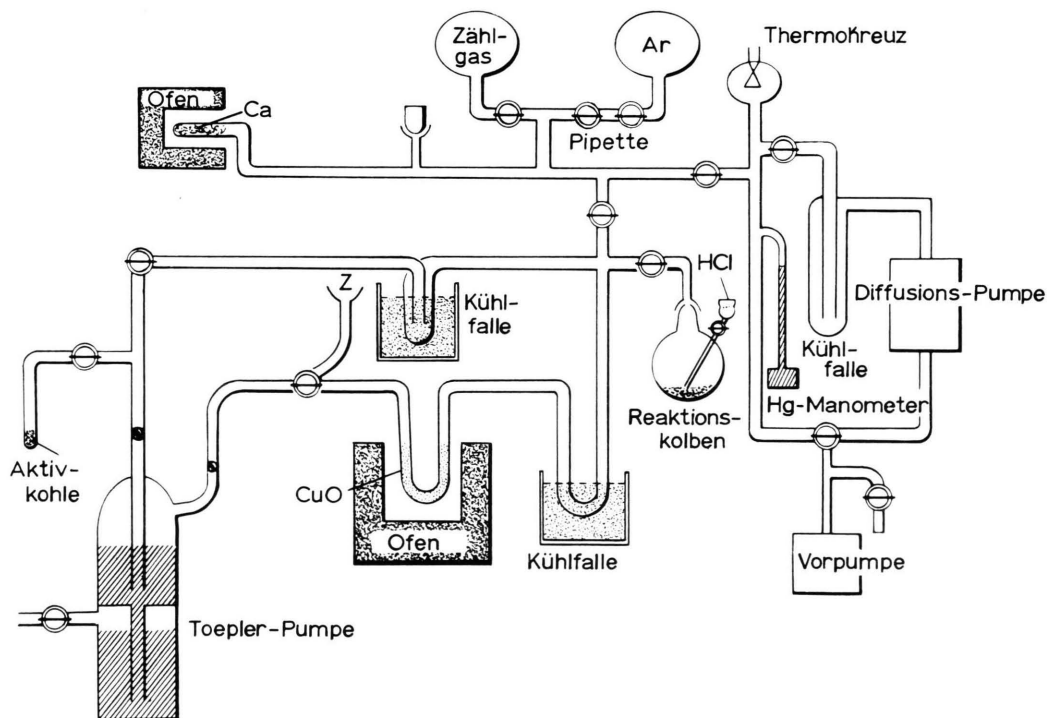
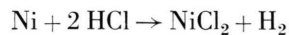
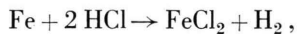
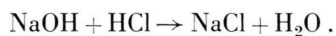
Tab. 1. Im Bestrahlungsgefäß aufgefangenes Argon<sup>37</sup> und Tritium.

Abb. 2. Chemische Aufschlußapparatur.

bracht. Durch die Reaktion

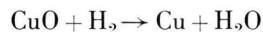


wird das Meteoreisen vollständig aufgelöst. Das überschüssige HCl wird durch Zugabe von NaOH neutralisiert:



Das dabei entstehende Wasser wurde mit Hilfe einer Kühlfalle ausgefroren. Das aus der Reaktion und dem Meteoreisen freigesetzte Gas (H<sub>2</sub>, T, Ar und

andere Gase) wurden daraus mit Hilfe einer TOEPLER-Pumpe längere Zeit im Kreise gepumpt. Dabei wurde allmählich der gesamte Wasserstoff mit Tritium in einem Ofen bei 700 °C vermöge der Reaktion



in Wasser umgewandelt. Dieses Wasser wurde wieder vollständig in der Kühlfalle ausgefroren. Das verbleibende Gas konnte nach dem Ausfrieren des Wassers chemisch gereinigt, das verbleibende Edelgas zur Registration des radioaktiven Ar<sup>37</sup> in einen Zähler gepumpt werden.



	Probe	Ar <sup>37</sup>	Ar <sup>37</sup> /g	T/g	Bruchteil vom Sollwert
	mg	cpm	cpm/g	cpm/g	%
1. Probe	13,0	$5,5 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^6$	$< 3 \cdot 10^3$	$< 1$
	11,0	$2,0 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^6$	$6,8 \cdot 10^3$	4,3
	15,2	$1,4 \cdot 10^4$	$9,2 \cdot 10^5$	$6,5 \cdot 10^3$	8,2
Leerversuch		$1 \cdot 10^1$	—	—	—
2. Probe	31,8	$3,2 \cdot 10^4$	$9,9 \cdot 10^5$	$< 8 \cdot 10^2$	$< 1$
	45,0	$4,8 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^6$	$< 9 \cdot 10^2$	$< 1$
	46,2	$4,7 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^3$	36
Leerversuch		$4,7 \cdot 10^1$	—	—	—

Tab. 2. Ar<sup>37</sup>- und Tritium-Gehalte einiger bestrahlter Proben von Sikhote Alin bei chemischem Aufschluß.

Das gesamte ausgefrorene Wasser wurde aus der Apparatur entnommen. In der Tritium-Low-Level-Zählanlage von SUESS<sup>8</sup> konnte die darin enthaltene Tritiumaktivität gemessen werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in folgender Tab. 2 zusammengestellt.

Mit Hilfe der in Abschnitt II (Abb. 1) beschriebenen Aufschlußapparatur wurden mehrere Einzelproben aus den beiden Bestrahlungen in abgeschlossenen Behältern aufgeschmolzen und verdampft. Die dadurch freigesetzten Gase Ar<sup>37</sup> und Tritium wurden der Gasfüllung je eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohres zugesetzt und gemessen. Dabei erhielten wir die in Tab. 3 zusammengestellten Ergebnisse:

	Probe	Ar <sup>37</sup> /g	T/g	Bruchteil vom Sollwert
	mg			%
1. Probe	7,2	$1,56 \cdot 10^7$	$6,46 \cdot 10^3$	0,5
	12,8	$1,60 \cdot 10^7$	$6,13 \cdot 10^3$	0,4
	25,4	$0,66 \cdot 10^6$	$6,35 \cdot 10^3$	11,1
	28,4	$7,23 \cdot 10^6$	$2,45 \cdot 10^4$	3,9
2. Probe	205,6	$7,83 \cdot 10^5$	$2,53 \cdot 10^3$	3,8
	197,4	$3,91 \cdot 10^5$	$1,66 \cdot 10^3$	4,9

Tab. 3. Ar<sup>37</sup>- und Tritium-Gehalte einiger bestrahlter Proben von Sikhote Alin bei Heißextraktion.

Von der 2. Probe wurde teils durch chemische Auflösung, teils durch die Heißextraktion das gesamte bestrahlte Material entgast. Von der 1. Probe wurde dagegen nur 10% des bestrahlten Materials aufgeschlossen. Unter der Annahme, daß trotz der auftretenden Strahlungsinhomogenitäten diese 10% einen guten Durchschnitt der Probe 1 darstellen, konnten wir für beide Bestrahlungsexperimente und unter Einrechnung des in der Gasphase des Behälters sich befindenden Tritiums nur etwa 50% des aus der

Ar<sup>37</sup>-Konzentration errechneten Tritium-Sollwertes finden.

Aus den sehr variablen Ar<sup>37</sup>-Gehalten der einzelnen Teilproben muß auf eine große Bestrahlungsinhomogenität dieser bestrahlten Körner geschlossen werden. Sehr grob wurden die spezifischen Aktivitäten mehrerer Teilproben aus einer Bestrahlung unter definierten geometrischen Verhältnissen mit einem NaJ-Kristall gemessen. Dabei ergaben sich bei 19 Teilproben Abweichungen um den Faktor 2.

Aus den Ergebnissen dieses Abschnittes können wir pauschal folgern:

a) In der Gasphase des Probenbehälters findet man eine gegenüber dem Argongehalt in dem bestrahlten Meteoriten vernachlässigbar kleine Menge an Argon.

b) Sowohl bei Verwendung der chemischen Aufschlußmethode, also unter Ausschluß von Hitze- einwirkung, als auch bei der Heißextraktion konnte nur ein kleiner Teil der im Meteoriten durch Protonenbeschuß erzeugten Tritiummenge nachgewiesen werden. Man kann daher größere Lösungseffekte von Wasserstoff im Eisen ausschließen.

c) Im Gegensatz zum Befund beim Argon konnte ein sehr großer Teil des erzeugten Tritiums in der Gasphase des Probenkörpers gefunden werden. Dieses Ergebnis zeigt eine erhöhte Diffusionsrate des Tritiums bereits während der Bestrahlung an. Diese Deutung wird dadurch erhärtet, daß bei beiden Bestrahlungsproben diejenigen Einzelproben mit dem niedrigsten Ar<sup>37</sup>-Gehalt den höchsten relativen Gehalt an Tritium haben. Dieser Zusammenhang gilt unabhängig von der verwendeten Aufschlußtechnik. Man kann sicherlich das Ar<sup>37</sup> als Maß für die Intensität der Bestrahlung betrachten und dann daraus folgern, daß diejenigen Meteoritenkörner am heißesten wurden, die der größten Bestrahlungsintensität

ausgesetzt waren. Diese Körner müssen demnach auch die größten relativen Diffusionsverluste erlitten haben.

Menge mg	Probe	Ar <sup>37</sup> cpm/g	T cpm/g	T-Anteil %
4,6	Thermisch behandelt	8,20 · 10 <sup>7</sup>	2,13 · 10 <sup>5</sup>	3,0
4,2	Bei Zimmer- temperatur gelagert	6,68 · 10 <sup>7</sup>	7,76 · 10 <sup>5</sup>	13,5

Tab. 4. Ar<sup>37</sup>- und Tritium-Gehalte zweier thermisch verschieden behandelte Proben von Sikhote Alin.

d) In Tab. 4 sind 2 Einzelproben verglichen, die sich nur durch ihre thermische Behandlung unterscheiden: die thermisch behandelte Probe wurde sukzessive bei 100, 200, 300, 350, 400, 450 und 500 °C erhitzt und die dabei entweichenden Gase registriert und in obiger Tabellle zum Aufschlußwert hinzugezählt. Diese beiden Einzelproben stammen aus ein und derselben Bestrahlung. Die thermisch behandelte Probe hat einen bedeutend niedrigeren Tritiumgehalt bei fast gleichen Ar<sup>37</sup>-Werten. Dieses Verhalten wurde auch bei weiteren Einzelproben beobachtet, woraus man einen schon merklichen Lösungseffekt herauslesen könnte.

### III. Bestimmung der Diffusionsparameter $D/a^2$ für Tritium

Für eine Bestimmung der Diffusionsparameter  $D/a^2$  für Tritium in Sikhote Alin können wir aus den Ergebnissen des Abschnitts II feststellen, daß ein großer Teil des bei der Bestrahlung erzeugten Tritiums offenbar schon während der Bestrahlung das Material durch Diffusion verläßt. Zwar müssen wir auch damit rechnen, daß ein Teil des Tritiums insbesondere bei höheren Temperaturen sich im Eisen löst, doch soll uns dieser Umstand nicht daran hindern, eine Berechnung der Diffusionsparameter  $D/a^2$  zu versuchen. Wir sind uns dessen bewußt, daß wir wegen den möglicherweise wirksamen Effekten keine zu große Genauigkeit des Ergebnisses erwarten können. Unter der Annahme, daß die Differenzmenge zum Sollwert durch Diffusion bei der Bestrahlung entwichen ist, kann man aus der von

KALBITZER<sup>19</sup> zitierten Formel

$$\frac{D_k}{a^2} = \frac{1}{\pi^2(t_k - t_{k-1})} \cdot \ln \frac{1 - F_{k-1}}{1 - F_k} \quad (3)$$

$$\text{mit } F = (C_0 - C)/C_0$$

die Diffusionsparameter  $D/a^2$  sukzessive aus einer Diffusionsmeßreihe bestimmen. Für die in Abschnitt I besprochenen Meßreihen wurden diese Berechnungen nach Formel (3) durchgeführt. In Abb. 3

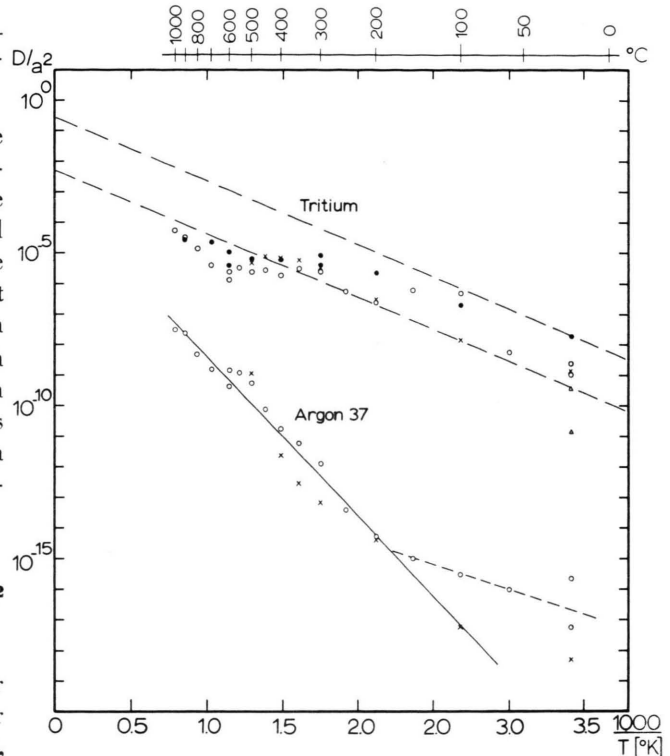


Abb. 3.  $D/a^2$  als Funktion von  $1000/T$  für Tritium und Argon des Eisenmeteoriten Sikhote Alin.

ist  $D/a^2$  als Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen. Gemäß der Beziehung

$$\frac{D}{a^2} = \frac{D_0}{a^2} \exp \left\{ -Q/RT \right\} \quad (4)$$

(mit  $D_0$  = Konstante,  $R$  = absolute Gaskonstante,  $T$  = absolute Temperatur)

soll diese Funktion im  $\log D/a^2 - 1/T$ -Diagramm eine Gerade ergeben. Für zwei der Meßreihen wurden die zugehörigen Argonwerte derselben Diffusionsexperimente in das Diagramm der Abb. 3 mit aufgenommen. Gegenüber den bereits publizierten Argon-Ergebnissen zeigen die Werte für Tritium einen flachen Anstieg von Zimmertemperatur bis 300 °C,

<sup>19</sup> S. KALBITZER, Potassium Argon Dating, p. 71; edited by O. A. SCHAEFFER and J. ZÄHRINGER, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966.

darüber jedoch ein Absinken wegen Leerlaufens der Körner. Die oben erwähnten zusätzlichen Effekte bewirken eine stärkere Streuung der Ergebnisse, doch scheinen sich fast alle Werte für Temperaturen unterhalb 300 °C zwischen den beiden gestrichelt eingezeichneten Geraden einzuordnen.

In Tab. 5 sind die Ergebnisse für die Aktivierungsenergien und  $D/a^2$ -Werte für Zimmertemperatur für Argon und Tritium angegeben. (Die Werte für Argon sind nicht auf den Korngrößeneffekt (2) korrigiert worden.)

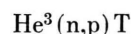
	$Q$ kcal/mol	$D/a^2$ bei 20°C sec <sup>-1</sup>
Argon	24	10 <sup>-20</sup>
Tritium	10	10 <sup>-9</sup>

Tab. 5. Aktivierungsenergien  $Q$  und Diffusionsparameter  $D/a^2$  für Argon und Tritium in Sikhote Alin.

Die Aktivierungsenergie für Tritium würden wir auf  $\pm 2$  kcal/mol und  $D/a^2$  auf eine Größenordnung für richtig halten. Im Diagramm der Abb. 4 ist der prozentuale Gasverlust als Funktion der Zeit ange-

geben. Für die gefundenen Werte von  $D/a^2$  bei etwa 10<sup>-9</sup> sec<sup>-1</sup> ergibt sich ein Gasverlust von 50% in einigen Monaten. Diese Zeitspanne verringert sich mit zunehmenden Werten von  $D/a^2$  sehr schnell und liegt für 10<sup>-8</sup> sec<sup>-1</sup> bei wenigen Wochen. Diese Ergebnisse können das bei neu gefallenen Eisenmeteoriten vermißte Tritium als Diffusionsverluste erklären, da zwischen Fall und Messung gewöhnlich eine Zeitspanne von einigen Wochen liegt. Selbstverständlich tritt ein solcher Diffusionsverlust auch im Welt-raum auf, wenn ein Meteor bei Annäherung an die Sonne auf entsprechende Temperaturen erwärmt wird. Darüber wird in einer Arbeit von SCHULTZ \*,<sup>20</sup> berichtet.

In einer Arbeit<sup>21</sup> berichtet FISHER über Diffusions-experimente von Tritium an Sikhote Alin. Mit Hilfe der Reaktion



wird durch Neutronenbestrahlung im Reaktor ein Tritiumgehalt in der Probe erzeugt. Da bei dieser Erzeugungsart im Vergleich zur Protonenbestrahlung eine größere Erwärmung der Probe vermieden wird,

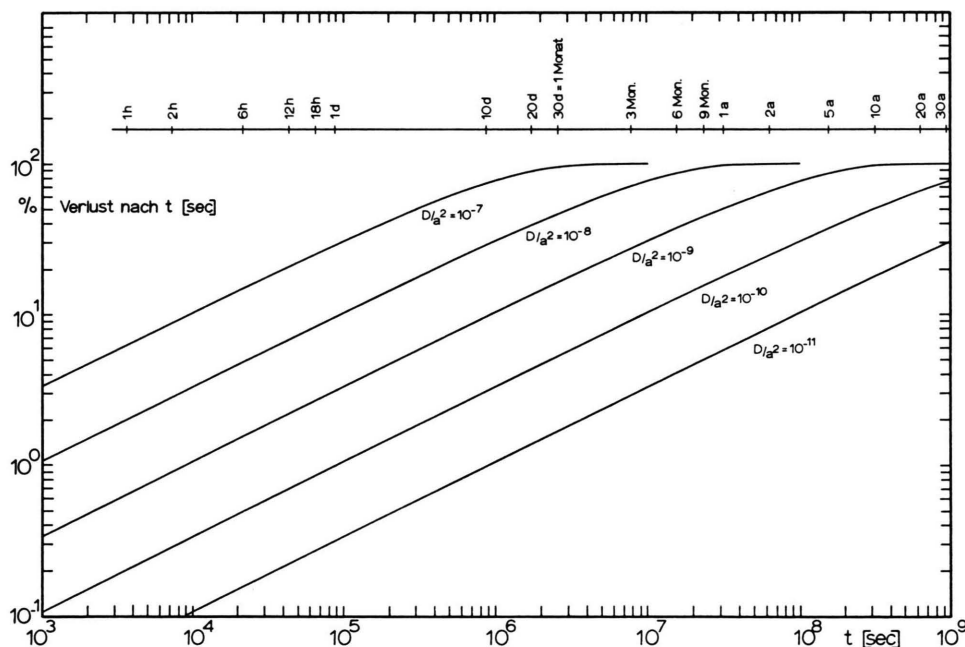


Abb. 4. Diffusionsverluste in % als Funktion der Diffusionszeit  $t$  für  $D/a^2$  im Bereich zwischen 10<sup>-7</sup> und 10<sup>-11</sup> sec<sup>-1</sup>.

\* Herrn Professor HINTENBERGER und Herrn SCHULTZ danken wir für die Übersendung dieser Arbeit vor der Drucklegung.

<sup>20</sup> L. SCHULTZ, Zur Frage der Tritiumverluste in Eisenmeteoriten, Planetary and Earth Science Letters 1967, im Druck, private Mitteilung.

<sup>21</sup> D. E. FISHER, J. Geophys. Res., im Druck.

läßt sich eine homogene Tritiumverteilung ohne anfängliche Verluste aufbauen. Daraus erklärt sich, daß bei den Ergebnissen von FISHER die Abhängigkeit der Entgasungskurve von der Temperatur von der von uns gefundenen verschieden ist. FISHER findet, daß nach 40 Tagen die Hälfte des erzeugten Tritiums durch Diffusion entwichen ist. Nach dem Diagramm der Abb. 4 entspricht das dem Diffusionsparameter  $D/a^2$  von etwa  $10^{-8} \text{ sec}^{-1}$ . Im Hinblick auf die oben diskutierten Unsicherheitsfaktoren würden wir daher von Übereinstimmung der Ergebnisse sprechen.

#### IV. Zusammenfassung

Zur Bestimmung der Diffusionsdaten von Tritium im Eisenmeteoriten Sikhote Alin wurden Proben im Synchrozyklotron in Genf mit 600 MeV-Protonen bestrahlt. Durch die hochenergetischen Kernreaktionen der Verdampfungs- und Spallationsprozesse an den Eisen- und Nickelkernen konnte ein Tritium- und Argongehalt erzeugt werden. Bei den anschließenden Diffusionsexperimenten ergab sich, daß nur ein kleiner Teil der durch die Bestrahlung erzeugten Tritiummenge durch Diffusion und anschließendes Aufschmelzen der Probekörner registriert werden konnte.

Zur Aufklärung dieses Effektes wurden weitere Proben in abgeschlossenen Gefäßen betrachtet, um etwa durch Diffusion während der Bestrahlung entweichendes Tritium in diesen Behältern aufzufangen. Es ergab sich, daß ein großer Teil des erzeugten Tritiums in der Gasphase des Behälters zu finden war. Chemische Aufschlüsse und Heißextraktionen der Probekörner zeigen in ihren relativen Tritiumgehalten im Vergleich zu den Argonwerten, daß es

sich in der Tat um Diffusionsverluste des Tritiums bereits während der Bestrahlung handeln muß. Gleichwohl kann man eine teilweise Lösung des Tritiums im Meteoreisen nicht ganz ausschließen.

Unter der Annahme, daß keine Lösungseffekte wirksam sind, konnten wir die Diffusionsparameter  $D/a^2$  als Funktion der reziproken absoluten Temperatur  $1000/T$  bestimmen. Es ergab sich dabei eine Aktivierungsenergie von etwa 10 kcal/mol und eine Größe von  $D/a^2$  bei Zimmertemperatur von etwa  $10^{-9} \text{ sec}^{-1}$  mit einem Fehler von  $\pm 1$  Größenordnung. Damit kann man auch erklären, daß das im Weltraum durch Beschuß des Meteoreisens mit Protonen der kosmischen Strahlung erzeugte Tritium nach dem Fall des Meteoriten auf die Erde, also bei Zimmertemperatur, innerhalb weniger Wochen oder Monate durch Diffusion entweicht. Dieselben Diffusionsverluste sind natürlich auch bei einer durch eine entsprechende Bahnannäherung an die Sonne eintretenden Erwärmung des Meteoritenmaterials zu erwarten.

Herrn Dr. K. GOEBEL sind wir für die Durchführungen von Bestrahlungen im Genfer Synchrozyklotron sowie für viele anregende Diskussionen zu Dank verpflichtet. Ebenfalls danken wir den Mitgliedern der Nuclear Chemistry-Gruppe in der SC-Abteilung bei CERN für Bestrahlungen von Proben.

Die chemischen Aufschlüsse sowie die notwendigen Tritiumbestimmungen wurden während eines Besuches von einem von uns (FECHTIG) im Laboratorium von Professor H. E. SUESS an der Universität von Kalifornien, San Diego, in La Jolla, Calif., ausgeführt. Der Besuch wurde zum Teil aus Mitteln der National Aeronautics and Space Administration (Grant NsG-322), die Tritiumbestimmungen aus Mitteln der National Science Foundation (Grant G-14789) finanziert. Herrn Professor SUESS danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit.