

Isotopenanalyse der Edelgase in einem Tellurerz von Boliden (Schweden)

T. KIRSTEN*, W. GENTNER und O. MÜLLER

Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

(Z. Naturforsch. 22 a, 1783—1792 [1967]; eingegangen am 21. Juni 1967)

The stable He-, Ne-, Ar-, Kr- and Xe-isotopes and the Te-, K-, U-, Th- and Se-concentrations in a Precambrian bismuth-tellurium ore have been measured. We have found an age of 0.53×10^9 y with K-Ar, 0.55×10^9 y with U/Th-He⁴ and 1.56×10^9 y by the U-Xe¹³⁶ method.

The Xe¹³¹-excess and part of the Xe¹²⁹-excess result from n-capture and subsequent decay of Te¹²⁸ and Te¹³⁰. The remaining part of the Xe¹²⁹-excess and the high U-Xe¹³⁶ age give evidence for a higher neutron flux before the last cooling of the ore. The tellurium was probably associated with much more uranium than now. Before 0.54×10^9 y, differentiation of this uranium occurred. Moreover, He and Ar but not all of the Xe were removed at this time. After cooling, the Xe¹²⁹-excess was formed by the decay of the long-lived I¹²⁹ which had been formed from (n,γ) reactions on Te¹²⁸ by the higher neutron flux.

From the excess in Xe¹³⁰, a half life for the double β-decay of Te¹³⁰ of 6.2×10^{20} y is calculated.

Besides fission-Kr, there is an excess of Kr with atmospheric composition and in addition an excess of Kr⁸² and Kr⁸³ also. From the Kr⁸²-excess and the selenium content a lower limit for the Se⁸²-double β-decay half life of $T_{1/2} \geq 10^{18}$ y is calculated. No evidence is given for Ar³⁸ from U-fission.

Die isotopische Zusammensetzung von Xenon und Krypton in Meteoriten wurde in vielen Arbeiten behandelt (neue Bibliographie in ¹). Seltener wurde über Xenon und Krypton aus irdischen Mineralen berichtet. Anders als bei Meteoriten scheiden hier Einschlüsse primärer Gase und normalerweise auch Spallationsreaktionen als Ursachen für Isotopenanomalien aus. Meistens wurden die schweren Edelgasisotope untersucht, die bei der Uranspaltung in irdischen Mineralen entstehen ²⁻¹⁶. Man kann aber auch nach Kernreaktionsprodukten oder nach Zerfallsprodukten quasistabiler Isotope suchen. Ein interessantes Beispiel bieten alte Tellurminerale, in denen der Neutroneneinfang am Tellur und ein eventueller doppelter β-Zerfall des Tellurs studiert werden können, weil beide Prozesse auf Xenonisotope führen ¹⁷⁻¹⁹. Außerdem kann aus den Spaltprodukten des Urans das U-Xe-Alter berechnet wer-

den. Aus der Konkordanz oder Diskordanz der U/Th-He⁴-, K-Ar- und U-Xe-Alter lassen sich Schlüsse über die Geschichte des betreffenden Minerals ziehen (z. B. Formationsbedingungen, thermische Vergangenheit, Alter).

In dieser Arbeit soll über die He-, Ne-, Ar-, Kr- und Xe-Isotope in einem Wismut-Tellur-Erz von Boliden, Schweden, berichtet werden.

Probenbeschreibung, Meßverfahren und Meßergebnisse

Das untersuchte Erz aus der bekannten Fundstätte von Boliden in Schweden wurde ursprünglich als Tellurbismutit (Bi₂Te₃) bezeichnet. Die RÖNTGEN-Fluoreszenzanalyse ergab jedoch nur einen Tellurgehalt von 11,5 Gewichts-Proz. Neben Wismut war Blei ein Hauptbestandteil. Weiter sind einige Prozent Titan, Eisen, Nickel und Kobalt enthalten. Ein Silikatanteil existiert

* Gegenwärtige Anschrift: State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, L.I., N.Y.

¹ K. MARTI, P. EBERHARDT u. J. GEISS, Z. Naturforsch. 21 a, 398 [1966].

² J. MACNAMARA u. H. G. THODE, Phys. Rev. 80, 471 [1950].

³ W. H. FLEMING u. H. G. THODE, Phys. Rev. 90, 857 [1953].

⁴ W. H. FLEMING u. H. G. THODE, Phys. Rev. 92, 378 [1953].

⁵ G. W. WETHERILL, Phys. Rev. 92, 907 [1953].

⁶ P. K. KURODA u. R. R. EDWARDS, J. Chem. Phys. 22, 1940 [1954].

⁷ P. L. PARKER u. P. K. KURODA, J. Chem. Phys. 25, 1084 [1956].

⁸ P. K. KURODA, Nature 187, 36 [1960].

⁹ B. G. YOUNG u. H. G. THODE, Can. J. Phys. 38, 1 [1960].

¹⁰ W. A. BUTLER, P. M. JEFFERY, J. H. REYNOLDS u. G. J. WASERBURG, J. Geophys. Res. 68, 3283 [1963].

¹¹ J. A. SHUKOLJUKOV, Geochemistry USSR 6, 562 [1963].

¹² J. A. SHUKOLJUKOV u. S. L. MIRKINA, Geokhimiya 7, 699 [1963].

¹³ W. B. CLARKE u. H. G. THODE, Isotopic and Cosmic Chemistry, North Holland Publishing Co., Amsterdam 1964, p. 471.

¹⁴ E. K. GERLING u. J. A. SHUKOLJUKOV, Das absolute Alter geologischer Formationen, 22. Sitzung Intern. Geologenkongr., Moskau 1964.

¹⁵ D. D. BOGARD, M. W. ROWE, O. K. MANUEL u. P. K. KURODA, J. Geophys. Res. 70, 703 [1965].

¹⁶ W. CLARKE u. V. R. MURTHY, Trans. Am. Geophys. Union 41, 205 [1966].

¹⁷ M. G. INGRAM u. J. H. REYNOLDS, Phys. Rev. 76, 1265 [1949].

¹⁸ M. G. INGRAM u. J. H. REYNOLDS, Phys. Rev. 78, 822 [1950].

¹⁹ N. TAKAOKA u. K. OGATA, Z. Naturforsch. 21 a, 84 [1966].



nicht, Silicium- und Calciumgehalt sind geringer als 0,5%. Kalium ist zu 1,57% enthalten. Es handelt sich um ein Misch Erz, das neben Tellurobismutit noch andere Minerale, z. B. Bleiglanz enthält.

Das Erz wurde auf weniger als 600 μ zerkleinert und war ausreichend homogen. Zur Analyse wurde die Siebfraction von 75 bis 600 μ verwendet.

Es sollten alle stabilen Edelgasisotope gemessen werden. Zur Deutung dieser Gase war es außerdem nötig, den Te-, K-, U-, Th- und Se-Gehalt zu bestimmen. Die Konzentration dieser fünf Elemente in der Probe wurde durch RÖNTGEN-Fluoreszenzanalyse unter Benutzung innerer Standards ermittelt.

Die Analyse von He, Ne und Ar erfolgte in der in früheren Arbeiten^{20, 21} beschriebenen Weise durch Heißextraktion und massenspektrometrische Isotopenanalyse. Für Kr und Xe gilt das gleiche, jedoch sollen dazu einige Einzelheiten angemerkt werden.

Vergleichsweise große Argonmengen stören durch Memoryeffekt die Xenonmessung. $^{40}\text{Ar}_2^+$ -Ionen und Rekombination von $^{40}\text{Ar}^{++}$ -Ionen ergeben bei Masse 80 eine Störlinie, die mit ihrem extrem breiten Fuß die Kryptonmessung erschwert. Ein hoher Heliumpartialdruck beeinträchtigt die Linearität des Spektrometers. Deshalb wurden durch fraktionierte Adsorption Kr und Xe zunächst von Ar und He abgetrennt. Als Kühlfallen dienten ein leeres U-Rohr aus Glas, ein mit Gasadsorptionskohle gefüllter Glasfinger und ein verschließbarer Metallfinger sehr kleinen Volumens²², der direkt in ein Metallventil eingeschweißt ist. Zunächst wurde der Metallfinger 20 Minuten mit flüssiger Luft gekühlt und dann verschlossen. 100% Xe und 50–90% Kr werden dabei adsorbiert, die übrigen Gase dagegen nicht. Wegen des kleinen Volumens wurde nur wenig He mit eingeschlossen. Es war darauf zu achten, daß der Metallkühlfinger absolut sauber ist. Schon ein unsichtbares Staubkorn kann wie Aktivkohle wirken. Der prozentuale Anteil des ausgefrorenen Kryptons ist bei sehr guter Reinigung und niedrigem Argonpartialdruck am größten, weil unedle Gase und Ar gegenüber Kr konkurrierend wirken. Durch mehrmalige Benutzung des Aufschlußteils als Totvolumen konnte der Heliumpartialdruck beliebig verringert werden.

Zur absoluten Kr-Bestimmung wurde in der Argonfraktion auch Kr^{84} gemessen, Isotopenverhältnisse wurden in der Kr-Xe-Fraktion bestimmt.

Die Kr- und Xe-Messung erfordert sehr gute Reinigung der Proben, weil nicht, wie sonst üblich, Kohlenwasserstoffreste und Wasser ausgefroren werden können. Um sicher zu sein, daß die gemessenen Kr- und Xe-Mengen nicht durch den Argon-Memoryeffekt verfälscht sind, der dann besonders stark auftritt, wenn außer Kr und Xe noch eine größere Menge Ar im Spektrometer ist, kann man während der Messung durch Kühlung der Aktivkohle oder des U-Rohres Kr und Xe

wieder adsorbieren. Diese Gase müssen sich völlig ausfrieren lassen. Nach einer unterbrochenen, nicht vollständigen Adsorption müssen die Isotopenverhältnisse unverändert sein.

Auf eine direkte Eichung von Krypton und Xenon durch Zugabe kalibrierter Standardgasproben wurde verzichtet, um nicht Spektrometer und Aufschlußapparatur zu kontaminieren. Die Eichung erfolgte mit Ar^{40} als Referenzisotop. Die Verhältnisse der Nachweisempfindlichkeiten ε (mV/cm^3): $\varepsilon_{\text{Ar}^{40}}/\varepsilon_{\text{Kr}}$ und $\varepsilon_{\text{Ar}^{40}}/\varepsilon_{\text{Xe}}$ wurden auf zwei unabhängigen Wegen ermittelt:

1. Kleine luftgefüllte Glaskapillaren wurden im Vakuum zerbrochen und die enthaltenen Edelgase gemessen. Aus den gut bekannten Häufigkeiten der Edelgase in Luft^{23, 24} lassen sich die gesuchten Verhältnisse berechnen;
2. Geeichte Proben des Meteoriten Abee dienen als Standard. In guter Übereinstimmung der zwei Methoden ergab sich:

$$\varepsilon_{\text{Ar}}/\varepsilon_{\text{Kr}} = 0,75 \pm 10\%; \quad \varepsilon_{\text{Ar}}/\varepsilon_{\text{Xe}} = 1,32 \pm 10\%.$$

Eine Massenkorrektur innerhalb desselben Gases war nicht erforderlich, wie Messungen von atmosphärischem Krypton und Xenon zeigten.

Es wurden 8 Proben von 0,8 bis 3,7 g Gewicht gemessen. Bei den ersten Messungen wurde vor allem Wert auf die Bestimmung der absoluten Gasgehalte gelegt. Im weiteren wurde dann nur die im Metallkühlfinger eingeschlossene Fraktion zur genauen Bestimmung der Isotopenverhältnisse benutzt.

Der absolute Heliumgehalt wurde an Proben von 1–3 mg gemessen. Die Meßergebnisse der RÖNTGEN-Fluoreszenzanalyse und der massenspektrometrischen Edelgasanalysen zeigen die Tab. 1 bis 5.

Te	$(11,5 \pm 0,5) \%$
K	$(1,57 \pm 0,05) \%$
U	$225 \text{ ppm} \pm 10 \%$
Th/U	~ 1
Se	$790 \text{ ppm} \pm 5 \%$

Tab. 1. Ergebnisse der RÖNTGEN-Fluoreszenzanalyse.

He^3	$< 0,01$	Kr^{84}	$0,017 + 30\%$
He^4	$1930000 \pm 10\%$		$- 10\%$
Ne^{20}	$< 0,01$	Xe^{136}	$0,026 \pm 15\%$
Ne^{21}	$< 0,01$	$\text{Kr}_{\text{Gesamt}}$	$0,034 + 30\%$
Ne^{22}	$< 0,01$		$- 10\%$
Ar^{36}	$\leq 0,23$	$\text{Xe}_{\text{Gesamt}}$	$0,087 \pm 15\%$
Ar^{38}	$\leq 0,05$		
Ar^{40}	$3800 \pm 10\%$		

Tab. 2. Ergebnisse der Edelgasanalyse. Alle Angaben in $10^{-8} \text{ cm}^3/\text{g}$.

²⁰ T. KIRSTEN, Potassium-Argon-Dating, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966, p. 7.

²¹ T. KIRSTEN, D. KRANKOWSKY u. J. ZÄHRINGER, Geochim. Cosmochim. Acta **27**, 13 [1963].

²² J. ZÄHRINGER, persönliche Mitteilung.

²³ E. GLÜCKAUF, Compend. Meteorology (T. F. MALONE Edit.), American Meteorologic Soc., Boston 1951.

²⁴ E. GLÜCKAUF u. G. P. KITT, Proc. Roy. Soc. London **A 234**, 557 [1956].

	Tellurid	Atmosphäre
<i>Xenon</i>	[%]	[%]
Xe ¹²⁸	≤ 0,2	1,9
Xe ¹²⁹	14,1	26,4
Xe ¹³⁰	0,5	4,1
Xe ¹³¹	8,9	21,2
Xe ¹³²	20,1	26,9
Xe ¹³⁴	26,0	10,4
Xe ¹³⁶	30,3	8,9
<i>Krypton*</i>		
Kr ⁸²	12,1	11,9
Kr ⁸³	12,3	11,8
Kr ⁸⁴	50,5	58,5
Kr ⁸⁶	25,1	17,8

* Die Summe der Isotope 82, 83, 84 und 86 wurde gleich 100% gesetzt. Der Fehler der Isotopenverhältnisse ein und desselben Gases beträgt ±3%.

Tab. 3. Isotopische Zusammensetzung von Krypton und Xenon im Tellurid. (Zum Vergleich die atmosphärische Zusammensetzung nach NIER.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Gesamt- gehalt im Tellurid	Maximale atmosph. Konta- mination	Spalte 1 minus Spalte 2	Spalt- Xe aus U ²³⁸	Spalt- Xe aus U ²³⁵ *	Spalte 3 minus Spalten 4 und 5	ererbtes Xe atmosph. Zu- sammen- setzung	Spalte 6 minus Spalte 7	n-Ein- fang am Tellur	Xe ¹²⁹ . Über- schuß (ΔXe ¹²⁹)	Doppel- ter β-Zerfall
Xe ¹²⁸	≤ 0,17	0,01	≤ 0,16	—	≤ 0,16	0,09	≤ 0,07	—	—	≤ 0,07
Xe ¹²⁹	12,25	0,16	12,09	≤ 0,12	0,26	11,71	1,29	10,42	2,28	8,14
Xe ¹³⁰	0,43	0,02	0,41	—	0,26	0,41	0,19	0,22	—	0,22
Xe ¹³¹	7,74	0,13	7,61	2,06	0,89	4,66	1,03	3,63	3,63	—
Xe ¹³²	17,47	0,17	17,30	14,66	1,33	1,31	—	—	—	—
Xe ¹³⁴	22,60	0,06	22,54	20,10	2,44	—	0,51	—	—	—
Xe ¹³⁶	26,40	0,05	26,35	24,39	1,96	—	0,43	—	—	—

* Einschließlich Xe¹²⁹ aus I¹²⁹.

Tab. 4. Aufspaltung des Xenons in seine Komponenten. Alle Angaben in 10⁻¹¹ cm³/g.

Diskussion

1. Helium, Neon und Argon

Ebenso wie in anderen irdischen Mineralien konnte auch in der hier untersuchten Probe kein inkludiertes Neon gefunden werden²⁵. Das Ar³⁶/Ar³⁸-Verhältnis entspricht dem von Luftargon, und es lassen sich keinerlei Anzeichen für einen durch Mehrfachspaltung des Urans bewirkten Ar³⁸-Überschuß finden, wie er von GERLING²⁶ vermutet wurde. Ar³⁶ diene zur Berechnung der Luftkorrektur des radiogenen Argons, die weniger als 1,8% beträgt. Im übrigen wurden He⁴ und Ar⁴⁰ als radiogene Zerfallsprodukte von U bzw. Th und K gedeutet.

Mit den Zerfallskonstanten

$$\lambda_a(\text{U}^{238}) = 1,54 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1};$$

$$\lambda_a(\text{U}^{235}) = 9,76 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1};$$

$$\lambda_a(\text{Th}^{232}) = 4,99 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1};$$

$$\lambda_\beta(\text{K}^{40}) = 4,74 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1};$$

$$\lambda_K(\text{K}^{40}) = 0,583 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$$

erhält man das K-Ar-Alter $t_{\text{KAr}} = 0,53 \times 10^9 \text{ a} \pm 12\%$ und das U/Th-He⁴-Alter $t_{\text{UHe}} = 0,55 \times 10^9 \text{ a} \pm 25\%$. Aus der guten Übereinstimmung dieser Alter wird für die weitere Diskussion das Alter der Probe mit $0,54 \times 10^9 \text{ a}$ angesetzt.

²⁵ T. KIRSTEN, Dissertation, Heidelberg 1964.

²⁶ E. K. GERLING u. J. A. SHUKOLJUKOV, Geokhimiya 7, 608 [1959].

2. Xenon

Die isotopische Zusammensetzung des Xenons im Tellurerz ist von der Zusammensetzung atmosphärischen Xenons völlig verschieden. Zur Deutung fassen wir das Xenon als Mischung der folgenden Komponenten auf, auf die sogleich im einzelnen eingegangen werden soll.

1. Atmosphärische Oberflächenkontamination nach dem Ar^{36} -Gehalt,
2. Spontanspaltung von U^{238} ,
3. Neutroneninduzierte Spaltung von U^{235} ,
4. Eingebautes Xenon atmosphärischer Zusammensetzung,
5. Xe aus Neutronenanlagerung an Tellur,
6. Xe^{129} -Überschuß,
7. Doppelter β -Zerfall von Te^{130} .

Nicht berücksichtigt werden:

1. Der spontane Zerfall von Th^{232} . Die Halbwertszeit dieses Zerfalls ist mindestens 10^5 -mal größer als die der spontanen U^{238} -Spaltung²⁷.
2. Durch schnelle Neutronen ($E > 1 \text{ MeV}$) an Th^{232} und U^{238} ausgelöste Spaltungen. Der Fluß an Neutronen dieser Energie ist zu klein¹¹.
3. Spontane Spaltung des U^{235} wird ebenfalls gegenüber der Spaltung des U^{238} vernachlässigt, weil die Halbwertszeit mehr als zwanzigmal größer ist als die des U^{238} ²⁸.
4. α -induzierte Spaltung. Sie ist wegen des hohen COULOMB-Walles der schweren Kerne ebenfalls zu vernachlässigen.
5. Von kosmischer Strahlung ausgelöste Spaltungsreaktionen. Das Erz stammt aus einer tiefliegenden Mine. Außerdem wurde kein He^3 gefunden.
6. Spontanspaltung von Bi^{209} . Dieser Prozeß ist noch nicht bestätigt und kann hier vernachlässigt werden.

a) Spaltxenon:

Spalte 1 in Tab. 4 enthält für jedes Xenonisotop die im Tellurid gemessenen Mengen in $10^{-11} \text{ cm}^3/\text{g}$. Aus dem Ar^{36} -Gehalt und den atmosphärischen Edel-

gashäufigkeiten^{23, 24, 29} berechnet sich die maximale atmosphärische Kontamination (Spalte 2). Spalte 2 wird von Spalte 1 subtrahiert und ergibt Spalte 3.

Weil sich die $\text{Xe}^{134}/\text{Xe}^{136}$ -Verhältnisse für neutroneninduzierte Spaltung ($= 1,25$ ^{30, 31}) und für spontane U^{238} -Spaltung ($= 0,83$ ^{5, 11}) stark unterscheiden, können nun die Mengen an $\text{Xe}_{(\text{U}^{238})}^{134}$, $\text{Xe}_{(\text{U}^{238})}^{136}$ und $\text{Xe}_{(\text{U}^{235})}^{136}$ berechnet werden. Hieraus lassen sich dann auch die entsprechenden Spaltanteile der anderen Isotope berechnen, wobei wieder die Daten von WETHERILL⁵, SHUKOLJUKOV¹¹, WANLESS und THODE³⁰ sowie von PURKAYASTHA und MARTIN³² benutzt wurden. Spalte 4 in Tab. 4 zeigt das Spaltxenon aus U^{238} , Spalte 5 das Spaltxenon aus U^{235} . Der Anteil des letzteren am gesamten Spaltxenon beträgt 10%. Nach SHUKOLJUKOV¹¹ kann der Anteil der neutroneninduzierten Spaltung an der Bildung von Xe in uranhaltigen Mineralen bis zu 30% betragen.

Nun läßt sich das U-Xe-Alter des Minerals berechnen nach der Formel:

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha} \cdot \ln \left[1 + \frac{\text{Xe}_{(\text{U}^{238})}^{136} \cdot \lambda_\alpha}{\text{U}_0^{238} \cdot y_{136} \cdot \lambda_s} \right]$$

Dabei ist λ_α die Zerfallskonstante des α -Zerfalls von U^{238} , λ_s die Zerfallskonstante der Spontanspaltung des U^{238} , y_{136} der Prozentsatz der zu Xe^{136} führenden Spaltungen an allen Spaltungen, $\text{Xe}_{(\text{U}^{238})}^{136}$ die Anzahl der Xe^{136} -Atome aus U^{238} pro Gramm Tellurid und U_0^{238} die Anzahl der U^{238} -Atome zur Zeit $t = 0$. Für U_0^{238} gilt $\text{U}_0^{238} = 0,993 \times U_t e^{\lambda_\alpha t}$, wobei U_t die heute in 1 Gramm Tellurid enthaltene Anzahl an Uranatomen angibt. $\text{Xe}_{(\text{U}^{238})}^{136}$ ist hier $6,56 \times 10^9$, y_{136} ist nach⁵ gleich 0,06, $U_t = 5,7 \times 10^{17}$ und λ_α ist gleich $1,54 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$. Für λ_s wird der Wert von SEGRÉ²⁸ $\lambda_s = 8,66 \times 10^{-17} \text{ a}^{-1}$ verwendet.

Das Uran-Xenon-Alter ist dann $t_{\text{UXe}} = 1,56 \times 10^9 \text{ a} \pm 25\%$. Dieses Alter unterscheidet sich deutlich von den übereinstimmenden K-Ar- und U/Th-He⁴-Altern.

Es ist ausgeschlossen, daß die Zerfallskonstante um einen Faktor drei falsch ist. Die von acht verschiedenen Autoren mit unterschiedlichen Methoden gemessenen Werte für λ_s liegen zwischen 6,7 und $11,9 \times 10^{-17} \text{ a}^{-1}$ (Zusammenstellung in³³), so daß der richtige Wert innerhalb der Grenzen ($9,3 \pm 2,6$)

²⁷ G. N. FLEROV, D. S. KLOCHKOV, V. S. SKOBKIN u. V. V. TEBENTYEV, Dokl. Akad. Nauk SSSR **118**, 69 [1958].

²⁸ E. SEGRÉ, Phys. Rev. **86**, 21 [1952].

²⁹ A. O. NIER, Phys. Rev. **79**, 450 [1950].

³⁰ R. K. WANLESS u. H. G. THODE, Can. J. Phys. **33**, 541 [1955].

³¹ J. PRAWITZ u. J. RYDBERG, Acta Chem. Scand. **12**, 369 [1958].

³² B. C. PURKAYASTHA u. G. R. MARTIN, Can. J. Chem. **34**, 293 [1956].

³³ E. K. GERLING u. J. A. SHUKOLJUKOV, Das absolute Alter geologischer Formationen, 22. Sitzg. Inter. Geologenkongr., Moskau 1964, p. 350.

$\times 10^{-17} \text{ a}^{-1}$ erwartet werden darf. SEGRÈS Wert kommt dem Mittelwert am nächsten, und der Fehler ist sicher nicht größer als 30%. Die Differenz zwischen U-Xe-Alter einerseits sowie K-Ar- und U-He-Alter andererseits muß also andere Ursachen haben.

Zwei Erklärungen sind möglich: Entweder die Probe hat Argon und Helium verloren und allein das U-Xe-Alter ist auf Grund der viel kleineren Diffusionskonstanten des Xenons ein wahres Alter. Oder aus der Probe wurde zum Zeitpunkt ihrer letzten Entgasung zwar alles He und Ar ausgetrieben, aber nicht alles Xe, d. h. die Probe wurde vor $0,54 \times 10^9 \text{ a}$ nicht vollständig entgast.

Gegen die erste Möglichkeit spricht die gute Übereinstimmung von K-Ar- und U/Th-He⁴-Altern. Bei Diffusionsverlusten sollte das K-Ar-Alter größer sein als das U/Th-He⁴-Alter. Darum wird der Annahme, daß die Probe „altes“ Xenon enthält, der Vorzug gegeben. Da unabhängig vom Spaltxenon in der weiteren Diskussion eine ähnliche Schlußfolgerung gezogen wird, soll die weitere Behandlung dieses Punktes etwas später erfolgen.

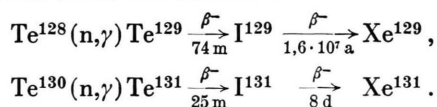
b) Xenon aus Tellur:

a) Allgemeines

Nach Subtraktion des Spaltxenons (Spalten 4 und 5 in Tab. 4) von Spalte 3 erhält man Spalte 6. Der Xe¹³²-Überschuß kann auf die Streuung der Spaltxenonverhältnisse zurückgehen. Um aber jeder fehlerhaften Deutung des noch verbleibenden Restxenons aus dem Wege zu gehen, soll die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß es sich um eine zusätzliche Komponente atmosphärischer Zusammensetzung handelt. Die Ursache könnte die stärkere Adsorptionsneigung des Xe im Vergleich zum Ar sein (selektive Adsorption). Spalte 7 gibt für alle Isotope die Größe dieser eventuellen Komponente an.

Spalte 8 ist die Differenz von Spalte 6 und 7.

Wir betrachten zunächst Xe¹³¹ und Xe¹²⁹. INGRAM und REYNOLDS¹⁸ fanden in einem Tellurmineral einen Überschuß an Xe¹²⁹ und Xe¹³¹. Hier liegt ein ähnlicher Fall vor. Da bei der Analyse von Spaltxenon aus Monazit kein solcher Überschuß gefunden wurde (z. B. ¹¹), ist es eindeutig, daß er an Tellur gebunden ist. Der Überschuß kann durch folgende Reaktionen zustande kommen:



Die Neutronen stammen dabei aus der spontanen Uranspaltung und aus (α,n)-Reaktionen.

Die Wirkungsquerschnitte der beiden Reaktionen wurden von SEREN et al.³⁴ am Reaktor zu

$$\sigma_{128,n} = 0,15 \text{ b} \quad \text{bzw.} \quad \sigma_{130,n} = 0,22 \text{ b}$$

bestimmt. Dem so ermittelten Verhältnis $\sigma_{128,n}/\sigma_{130,n} = 0,68$ steht ein Verhältnis $(\text{Xe}^{129}/\text{Xe}^{131})_{\text{Überschuß}} = 2,87$ gegenüber. Berücksichtigt man noch die etwas verschiedenen Isotopenhäufigkeiten von Te¹²⁸ (31,8%) und Te¹³⁰ (34,5%), so ergäbe sich aus der Probe ein Verhältnis $\sigma_{128,n}/\sigma_{130,n} = 3,11$. Hieraus folgt, daß nur ein Teil des Xe¹²⁹ auf diesem Wege gebildet worden sein kann. Es wird hier angenommen, daß der gesamte Xe¹³¹-Überschuß aus Tellur entstand. Danach wird die auf dem gleichen Wege gebildete Menge Xe¹²⁹ mit dem Wirkungsquerschnittsverhältnis 0,68 berechnet. Es ergeben sich folgende Mengen:

$$\begin{aligned} \text{Xe}_{\text{Te}}^{131} &= 3,63 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{g}; \\ \text{Xe}_{\text{Te}}^{129} &= 2,28 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (Spalte 9)}, \end{aligned}$$

verbleibender Überschuß an

$$\text{Xe}^{129} = 8,14 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{g} \text{ (Spalte 10)}.$$

Dieser Anteil soll im folgenden ΔXe^{129} genannt werden. Ohne die durch Spalte 7 bewirkte Korrektur lauten die entsprechenden Zahlen:

$$\begin{aligned} \text{Xe}_{\text{Te}}^{131} &= 4,66 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{g}; \\ \text{Xe}_{\text{Te}}^{129} &= 2,92 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{g}; \\ \Delta\text{Xe}^{129} &= 8,79 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{g}. \end{aligned}$$

Einen ähnlichen Xe¹²⁹-Überschuß fanden auch TAKAOKA und OGATA in einem japanischen Tellurerz¹⁹.

Das Xe¹²⁹ kann dadurch erklärt werden, daß von dem Zeitpunkt an, an dem das Erz nicht mehr entgast wurde, noch eine beträchtliche Menge I¹²⁹ enthalten war, das dann mit einer Halbwertszeit von $1,6 \times 10^7 \text{ a}$ in Xe¹²⁹ zerfallen ist. Eine solche Menge I¹²⁹ könnte besonders dann vorgelegen haben, wenn der Neutronenfluß früher höher war als heute. Die Bildung von Xe¹²⁹ aus Te¹²⁸ wurde durch die große Halbwertszeit des Zwischenproduktes I¹²⁹ verzögert, während das Xe¹³¹ aus Te¹³⁰ praktisch sofort entstand und mit ausgetrieben wurde. Daraus kann nach dem Abschluß einer teilweisen Entgasung der Probe ein Xe¹²⁹-Überschuß resultieren. Es ist wahr-

³⁴ L. SEREN, H. N. FRIEDLÄNDER u. S. H. TURKEL, Phys. Rev. **72**, 888 [1947].

scheinlich, daß das Tellur früher mit wesentlich mehr Uran vergesellschaftet war. Eine große Menge Fission-Xenon wurde während dieser Zeit gebildet. Hiernach kam es zur hydrothermalen Erzausscheidung, d. h. zur Entmischung von U und Te. Nach der Abkühlung des Tellurerzes blieb nur ein Rest Spaltxenon in der Probe und bildet den heute gefundenen Überschuß. Das durch den hohen Neutronenfluß im uranreichen System produzierte Xe^{129} und Xe^{131} wurde in gleichem Grade reduziert, so daß das früher gebildete Xe^{131} im wesentlichen verloren ging. Da die Bildung von Xe^{129} durch das Isotop I^{129} mit einer Halbwertszeit von $1,6 \times 10^7$ a verzögert wird, entstand nach Abkühlung der Probe der ΔXe^{129} -Überschuß. Eine Darstellung dieser schematisierten Deutung ist in Abb. 1 gegeben.

β) Eine Möglichkeit zur Deutung der Absolutwerte (Erläuterung zu Abb. 1)

Die Abbildung soll zeigen, daß unter den gegebenen Annahmen, die die komplizierten Verhältnisse bei der Bildung hydrothermalen Erzminerale natürlich nur vereinfacht und idealisiert wiedergeben, die gemessenen Absolutmengen und Isotopenhäufigkeiten resultieren können (Der Anteil an Xe atmosphärischer Zusammensetzung wird hier nicht diskutiert und ist vom gemessenen Gesamtgehalt zu subtrahieren).

Wenn man annimmt, daß keine Trennung von Te und I^{129} stattfand, kann aus dem ΔXe^{129} -Überschuß und der Halbwertszeit des I^{129} zunächst die Produktionsrate berechnet werden, mit der im undifferenzierten System I^{129} gebildet wurde (90 Atome/g Tellurid und Jahr). Dabei ist angenommen, daß der I^{129} -Zerfall im Gleichgewicht mit der Neuproduktion stand, d. h. daß das Zeitintervall Δt , welches die Zeitdauer von der Abschließung des undifferenzierten Materials bis zur Differenzierung von U und Te vor 540 Millionen Jahren angibt, größer war als 5×10^7 a. Es soll nun Δt als U-Xe¹³⁶-Alter berechnet werden. Dabei ist

$$\text{Xe}_{\text{Spalt}}^{136} \text{ während } \Delta t = (\text{Xe}_{\text{Spalt, gemessen}}^{136} - \text{Xe}_{\text{n}}^{136}) \cdot F$$

[$\text{Xe}_{\text{n}}^{136}$: Spaltxenon, das in den letzten 540 Millionen Jahren entstand, F : Entgasungsfaktor, $F = (\text{Xe-Gehalt vor der Entgasung})/(\text{Xe-Gehalt nach der Entgasung})$].

Für den Urangehalt ist zu nehmen:

$$\text{U}_{\text{n}}^{238} \cdot \exp\{\lambda_{\alpha} \cdot \Delta t\} \cdot G$$

[$\text{U}_{\text{n}}^{238}$: Urangehalt vor $0,54 \cdot 10^9$ a, hier 243 ppm, G : Abreicherungsfaktor, $G = (\text{Urangehalt vor der Entmischung})/(\text{Urangehalt im Tellurid nach der Entmischung})$].

Da der Neutronenfluß näherungsweise linear mit dem Urangehalt geht, gilt für G :

$$G = P_{\text{Te, a}}^{129} / P_{\text{Te, n}}^{129}$$

($P_{\text{Te, a}}^{129}$: Produktionsrate von Xe^{129} bzw. I^{129} aus Te^{128} vor der Entmischung, $P_{\text{Te, n}}^{129}$: Produktionsrate von Xe^{129} bzw. I^{129} aus Te^{128} nach der Entmischung).

Es gilt:

$$P_{\text{Te, n}}^{129} = \text{Xe}_{\text{Te, gemessen}}^{129} \cdot (1 - k) / t.$$

($\text{Xe}_{\text{Te, gemessen}}^{129} = 2,28 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{g}$, $t = 0,54 \times 10^9 \text{ a}$). k ist der Faktor:

$$k = \text{Xe}_{\text{Te, ererbt}}^{129} / \text{Xe}_{\text{Te, gemessen}}^{129}.$$

F berechnet sich aus der Beziehung

$$P_{\text{Te, a}}^{129} \cdot \Delta t = F \cdot \text{Xe}_{\text{Te, gem.}}^{129} \cdot k.$$

k ist eine vorläufig unbekannte Zahl zwischen 0 und 1 und dient als Parameter.

Die Altersgleichung hat Lösungen für Δt nur für k zwischen 0 und 0,73. Die Lösungen für $k < 0,6$ scheiden aus, weil die zugehörigen Alter größer als $2,8 \times 10^9$ a und damit unplausibel sind.

Für k von 0,6 bis 0,73 entsprechend Δt von 0 bis $2,8 \times 10^9$ a lassen sich also die Isotopengehalte auf dem vorgeschlagenen Weg realisieren. Am Beispiel $k = 0,7$, entsprechend $\Delta t = 0,78 \times 10^9$ a, wird dies in der Abbildung anschaulich gemacht. Die Abbildung zeigt den Verlauf der Xe^{129} -, Xe^{131} - und Xe^{136} -Konzentrationen für die einzelnen Komponenten und für die Summe jedes Isotops in Abhängigkeit von der Zeit. Zur Zeit $t = 0,54 \times 10^9$ a wurde Uran um den Faktor G (hier 270, s. u.) abgereichert und das damals vorhandene Xenon um den Faktor F (hier 170, s. u.) verringert.

Δt läßt sich nicht berechnen, wohl aber G , da für alle in Frage kommenden Δt der Faktor k und damit G nur unwesentlich geändert werden. Mit $k = 0,7$ ist $G = 272$, d. h. der Urangehalt vor der Entmischung war 6,6%.

Der Entgasungsfaktor F ist annähernd proportional Δt ; wenn man die mögliche kleine Änderung von k vernachlässigt, gilt: $F = 2,2 \times 10^{-8} \text{ a}^{-1} \cdot \Delta t$. Im Beispiel ist F gleich 170, d. h. nur 0,6% des vorhandenen Xenons wurden vom Tellurid festgehalten. Mit dem wahrscheinlichsten Wert für k (0,7) wird die jetzige Produktionsrate $P_{\text{Te, n}}^{129} = 0,34$ Atome Xe^{129} bzw. I^{129} /Jahr und Gramm Tellurid.

Maßstabverhältnis
170 : 1

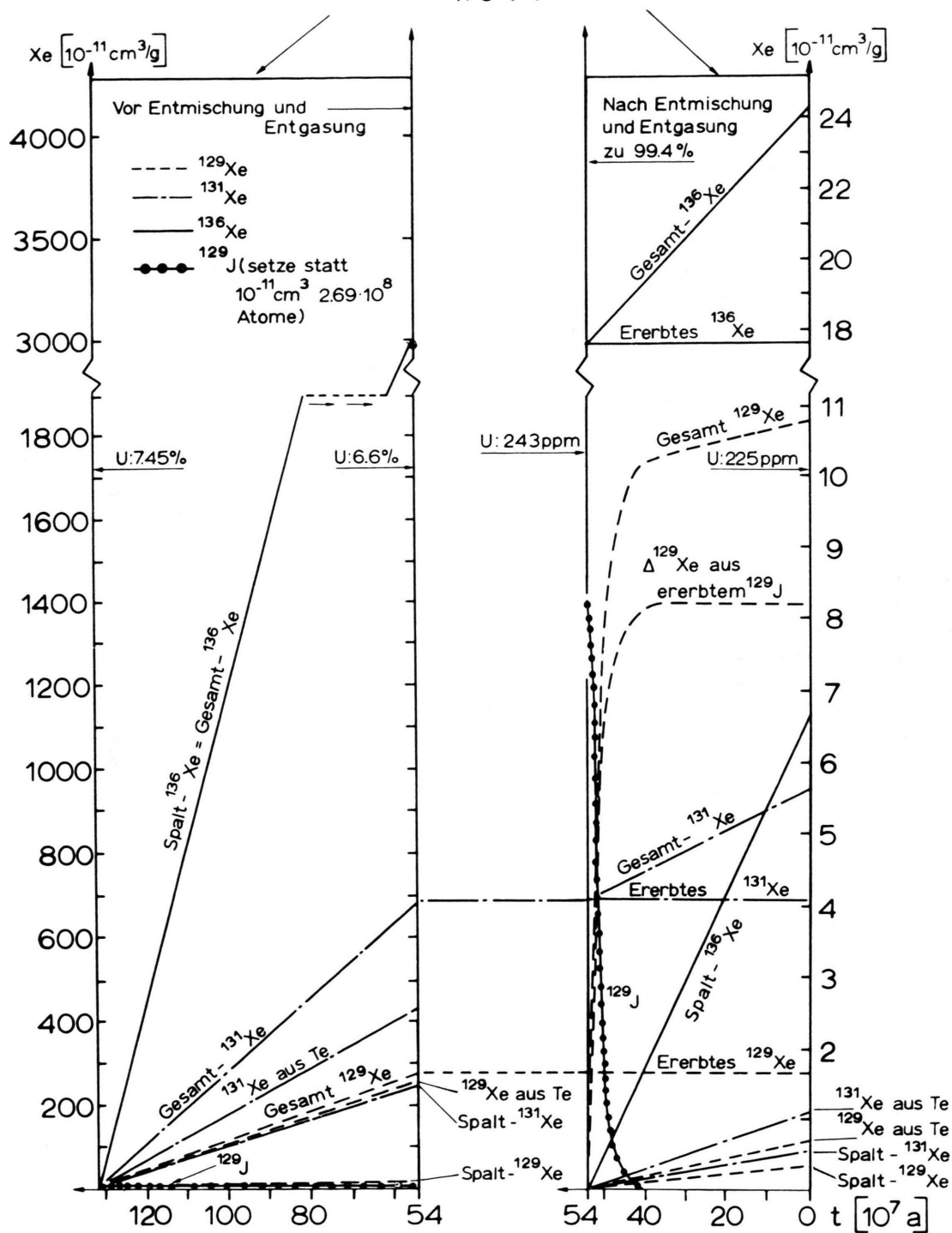


Abb. 1. Erläuterungen siehe Text. Die Linie „Erebttes ^{136}Xe “ ist bis zum linken Teil der Abbildung zu verlängern.

Aus dem Wirkungsquerschnitt für den Neutroneneinfang am Te^{128} und dem Tellurgehalt folgt aus dieser Produktionsrate ein jetziger Fluß von $0,4 \times 10^{-3} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$. Diesen Fluß erhält man aus dem Urangehalt der Probe, wenn die Neutronen eine Diffusionsstrecke von 40 cm durchlaufen (Pro U^{238} -Spontanspaltung werden nach $^{28} 2,2$ Neutronen emittiert. Es wird hier angenommen, daß alle Neutronen thermisch werden). Die Produktionsrate an Neutronen in der Probe ist $3,4 \times 10^{-6} \text{ n/g sec}$. Eine Mächtigkeit von 40 cm ist für ein Tellurerz durchaus plausibel. Die Abschätzung ist jedoch nur vereinfachend, weil erstens (α, n)-Reaktionen an leichten Kernen nicht berücksichtigt werden und zweitens die Neutronenabsorption vernachlässigt wurde. Es werden aber etwa 30% aller Neutronen eingefangen, wenn man der Probe einen mittleren Einfangsquerschnitt von 500 mb zuspricht (Hauptabsorber sind Co^{59} , 37 b, 100% natürliche Isotopenhäufigkeit; Te^{124} , 7 b, 4,6% Isotopenhäufigkeit; Ti^{48} , 8 b, 74%; K^{39} , 2,2 b, 93% und Pb^{207} , 0,72 b, 23%).

γ) Geologische Interpretation

Eine mehr realistische, dafür aber nur qualitative Betrachtung muß den tatsächlichen Gegebenheiten bei der Mineralformation mehr Rechnung tragen. Tellurerze werden normalerweise im hydrothermalen Migrationsprozeß gebildet. Anfangs liegt ein mehr oder weniger abgeschlossenes System vor, in dem die Metalle im flüssigen Zustand, der sogenannten hydrothermalen Lösung, vorliegen. Eine hohe Urankonzentration dieses Systems ist in völliger Übereinstimmung mit den geochemischen Vorstellungen. Sowohl Uran als auch Tellurerze entstehen neben anderen als zeitlich aufeinanderfolgende Differentiationsprodukte der gleichen hydrothermalen Lösung³⁵. So werden in unmittelbarer Nachbarschaft der Tellurlagerstätten Uranerze gefunden. Es sind z. B. von Boliden Uranerze bekannt^{18, 36}, in Katanga und am Athabascasee wurden Tellurerze erst als Folge der Uranprospektierung gefunden³⁵.

Die während des Bestehens der hydrothermalen Lösung entstehenden Edelgase (radioaktiver Zerfall, neutroneninduzierte Kernreaktionen) gehören neben anderen leichtflüchtigen Bestandteilen dem gesamten System als gemeinsame Gasphase an. Als erste Differentiationsstufe kristallisierten die Uran-

minerale³⁵. Dabei wird die Urankonzentration der Restschmelze um mehrere Größenordnungen verringert. Telluride bilden nach einigen anderen Metallen die letzte Mineralisationsstufe. Bei der Kristallisation werden geringe Teile der anwesenden Gasphase in das Kristallgitter eingebaut. Dieser Einbau erfolgt in Silikatschmelzen proportional zum äußeren Partialdruck der Gaskomponenten und unterscheidet sich zwischen He und Xe um etwa einen Faktor 20, d. h. bei gleichem Partialdruck wird etwa 20-mal mehr He eingebaut als Xe²⁵. Es ist anzunehmen, daß für hydrothermale Lösungen die Verhältnisse ähnlich liegen. Bei der Kristallisation des Tellurids werden also sowohl He^4 , Ar^{40} als auch Spalt-Kr und -Xe sowie Xe^{129} und Xe^{131} eingebaut. Während der folgenden Periode langsamer Abkühlung (Größenordnung 10^6 a) ist die Temperatur noch so hoch, daß die eingebauten Gase durch Diffusion größtenteils wieder verloren gehen (Temperatur). Man kann dann verstehen, daß heute praktisch kein ererbtes He^4 und Ar^{40} mehr gefunden wird (Alterskonkordanz). Demgegenüber wurde Xe nicht vollständig ausgetrieben, weil seine Diffusionskonstante kleiner ist als die der leichten Edelgase. Es ist auch möglich, daß die größere Adsorptionsneigung des Xe eine Rolle gespielt hat.

Mit weiter sinkender Temperatur begann dann die Speicherung der im Tellurmineral neu entstehenden Gasisotope einschließlich des Xe^{129} aus dem langsam zerfallenden I^{129} , das auf Grund seiner großen chemischen Aktivität in allen Mineralisationsphasen die Hauptminerale begleitet haben wird.

δ) Weitere Argumente für die gegebene Deutung

Die hier vertretene Auffassung, daß der Hauptteil des Xe^{129} - und Xe^{131} -Überschusses nicht durch langdauernde zeitabhängige Prozesse entstanden ist, sondern einen Formationseinschluß darstellt, findet ihre Bestätigung, wenn man die Alternativlösungen diskutiert und dabei die Resultate, die an anderen Proben erhalten wurden, mit einbezieht:

1. *Alternative:* Die Überschüsse entstanden aus Reaktionen, die durch Neutronen und α -Teilchen aus dem Erz selbst ausgelöst wurden:

Der das Wirkungsquerschnittsverhältnis

$$\sigma_{n,\gamma}(\text{Te}^{128})/\sigma_{n,\gamma}(\text{Te}^{130})$$

³⁵ N. D. SINDEWA, *Mineralogy and Types of Deposits of Selenium and Tellurium*. Interscience Publish., Wiley & Sons, New York 1964.

³⁶ H. STRUNZ, *Mineralogische Tabellen*, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1949, p. 118.

übersteigende ΔXe^{129} -Überschuß kann nicht erklärt werden. Auch wenn (α, n) -Reaktionen am Tellur hierzu beitragen, ändert sich daran nichts, weil das $\text{Xe}^{129}/\text{Xe}^{131}$ -Verhältnis im Xenon aus der α -Bestrahlung von Tellur genau wie das Verhältnis der Neutroneneinfangquerschnitte etwa 0,6 ist (siehe Abb. 31 der Arbeit von MERRIHUE³⁷). Außerdem müßten Xe^{131} -Überschuß und $\text{Xe}_{\text{Spalt}}^{136}$ korreliert sein, weil Spaltxenon ein Integral über Urangehalt und Zeit, also auch über den internen totalen Neutronenfluß darstellt. Während aber unsere Probe etwa 150-mal mehr Spaltxenon enthält als die Probe von INGRAM und REYNOLDS¹⁸, enthält sie dreimal weniger Xe^{131} -Überschuß. Dieser Faktor erklärt sich genau aus den unterschiedlichen Tellurgehalten (11,5 gegenüber 33%).

2. *Alternative*: Die Überschüsse entstanden bei der Spaltung von U^{238} und Th^{232} durch schnelle Neutronen aus benachbarten Uranlagern.

Der ΔXe^{129} -Überschuß kann nicht erklärt werden. Daran ändert auch der in diesem Fall erhöhte Fluß an schnellen Neutronen ($E > 1 \text{ MeV}$) nichts. Das $\text{I}^{129}/\text{Xe}^{131}$ -Ausbeuteverhältnis ist zwar für die neutroneninduzierte Spaltung von U^{238} oder Th^{232} höher als für Spontanspaltung oder U^{235} -Spaltung durch thermische Neutronen, aber es ist immer noch < 1 ³⁸.

Unabhängig davon müßte auch in dem hier diskutierten Fall eine Proportionalität von Urangehalt in der Probe und Xe^{131} -Überschuß existieren. Unter 1. wurde aber gezeigt, daß eine solche Korrelation nicht existiert.

Schließlich liefert noch eine Ausbeuteabschätzung selbst für den Fall, daß die Probe von mächtigen Uranlagern umgeben war, nur vernachlässigbare Absolutmengen an Xe^{131} und Xe^{129} aus neutroneninduzierter Spaltung von U^{238} und Th^{232} .

3. *Alternative*: Bildung von Xe^{129} durch μ -Mesonen. Wenn der das Wirkungsquerschnittsverhältnis $\sigma_{n,\gamma}(\text{Te}^{128})/\sigma_{n,\gamma}(\text{Te}^{130})$ überschreitende ΔXe^{129} -Überschuß durch die Reaktion $\text{Te}^{130} (\mu^-, n, \beta^-, \beta^-, \beta^-)$ Xe^{129} gebildet würde, müßte er unabhängig von den durch n-Einfang an Te^{128} und Te^{130} gebildeten Xe^{129} .

und Xe^{131} -Überschüssen sein, weil es aus Intensitätsgründen ausgeschlossen ist, daß (μ^-, n) -Reaktionen die Hauptneutronenquelle in der Probe bilden. Ein Vergleich unserer Probe mit den Proben von INGRAM und REYNOLDS¹⁸ sowie TAKAOKA und OGATA¹⁹ zeigt aber, daß das Verhältnis $\Delta\text{Xe}^{129}/\text{Xe}^{131}$ -Überschuß nur um den Faktor 2 variiert, während sich die ΔXe^{129} -Absolutmengen bis zu einem Faktor 750 unterscheiden. ΔXe^{129} - und Xe^{131} -Überschuß sind also korreliert. Das bliebe dann unverständlich, weil Mesonenfluß und Urangehalt der Probe nichts miteinander zu tun haben. Vielmehr bestätigt die relative Konstanz des Verhältnisses $\Delta\text{Xe}^{129}/\text{Xe}^{131}$ -Überschuß eine gemeinsame Ursache für die Bildung von ΔXe^{129} und Xe^{131} -Überschuß, und diese gemeinsame Ursache ist der Urangehalt des undifferenzierten Systems, durch den proportional zu Xe^{131} auch I^{129} gebildet wird. Damit erklärt sich auch, daß die absoluten Überschüsse (normiert für gleichen Tellurgehalt) an Proben des gleichen Lagers übereinstimmen, sich von Lager zu Lager aber unterscheiden.

c) Xenon aus dem doppelten β -Zerfall:

Falls der Überschuß an Xe^{130} (Xe^{130} aus Spalte 6 in Tab. 4 ohne die Korrektur von Spalte 7) aus dem doppelten β -Zerfall von Te^{130} stammt, läßt sich daraus und aus dem Alter der Probe sowie dem Te^{130} -Gehalt die Halbwertszeit des Zerfalls berechnen. Es ergibt sich $T_{1/2} = 6,2 \times 10^{20} \text{ a}$ in guter Übereinstimmung mit TAKAOKA und OGATA¹⁹, die auf ähnliche Weise $8,2 \times 10^{20} \text{ a}$ erhielten. Wird die Korrektur des in Spalte 7 angegebenen Xenons berücksichtigt, so ergibt sich $T_{1/2} = 12 \times 10^{20} \text{ a}$.

Die Diskussion des hier gefundenen Xe^{130} -Überschusses erfolgt zusammen mit Daten, die an anderen Proben erhalten wurden, in der Arbeit von KIRSTEN, GENTNER und SCHAEFFER⁴⁰. Alle Prozesse, welche außer dem $\beta\beta$ -Zerfall zum Xe^{130} -Überschuß beitragen könnten, werden dort ausführlich besprochen. Es wird gezeigt, daß der doppelte β -Zerfall wirklich stattfindet. Die theoretischen Schlußfolgerungen, die sich daraus ergeben, werden in der angeführten Arbeit ebenfalls diskutiert.

³⁷ C. M. MERRIHUE, J. Geophys. Res. **71**, 263 [1966].

³⁸ Spaltxenon aus der Bestrahlung von U^{238} mit schnellen Neutronen hat die Zusammensetzung $\text{Xe}^{136}:\text{Xe}^{134}:\text{Xe}^{132}:\text{Xe}^{131}:\text{Xe}^{129} = 5,49:6,19:4,40:3,00:0$ ³⁹. Die I^{129} -Ausbeute wurde dabei nicht gemessen. Systematische Fortsetzung zeigt aber, daß die I^{129} -Ausbeute kleiner ist als die Xe^{131} -Ausbeute. Analoges gilt für Th^{232} .

³⁹ T. KENNETT u. H. G. THODE, Can. J. Phys. **35**, 969 [1957].

⁴⁰ T. KIRSTEN, W. GENTNER u. O. A. SCHAEFFER, Massenspektrometrischer Nachweis von $\beta\beta$ -Zerfallsprodukten, Z. Phys. **202**, 273 [1967].

Der positive Nachweis des doppelten β -Zerfalls von Xe^{128} gelang in unserem Experiment nicht, es erscheint aber aussichtsreich, auf diesem Wege weiter danach zu suchen.

3. Krypton

Die Aufspaltung des Kryptons in seine Komponenten unter Benutzung der isotopischen Zusammensetzung von Spaltkrypton aus U^{238} (l. c. 5) ergibt einen Spaltanteil, einen Anteil atmosphärischer Zusammensetzung und einen Überschuß an Kr^{82} und Kr^{83} . Der Anteil atmosphärischer Zusammensetzung ist knapp viermal so groß wie die maximale atmosphärische Kontamination, die sich aus dem Ar^{36} -Gehalt ergibt. Tabelle 5 zeigt das Ergebnis der Aufspaltung des Kryptons in seine Komponenten quantitativ.

Das durch Spontanspaltung von U^{238} entstandene Krypton besteht zu 85% aus Kr^{86} , entsprechend $3,44 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{g}$. Berechnet man die durch Spaltung erzeugte Menge Kr^{86} aus dem $\text{Xe}_{(\text{U}^{238})}^{136}$ -Gehalt und dem Verhältnis der Spaltausbeuten von Xe^{136} (6%) und $\text{Kr}_{\text{gesamt}}$ (0,91%)⁵, so erhält man in recht guter Übereinstimmung damit $3,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Das überschüssige Kr atmosphärischer Zusammensetzung ($20,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{g}$) läßt einen Formations-einschluß bzw. unvollständige Entgasung vermuten.

Krypton atmosphärischer Zusammensetzung wurde bereits in Meteoriten⁴¹ und in irdischen Mineralen²⁵ gefunden.

Unter der Annahme, daß der gesamte Kr^{82} -Überschuß aus dem doppelten β -Zerfall von Se^{82} stammt, würde man aus dem Selengehalt der Probe (790 ppm) und der Isotopenhäufigkeit des Se^{82} (9,2%) eine Halbwertszeit von 10^{18} a erhalten. Dieser Schluß erscheint jedoch verfrüht, weil der Anteil atmosphärischen Kryptons so groß ist, daß die Korrektur eine große Unsicherheit mit sich bringt. Aus diesen Ergebnissen kann deshalb für die Halbwertszeit des Zerfalls $\text{Se}^{82} \xrightarrow{\beta-\beta^-} \text{Kr}^{82}$ nur die untere Grenze $T_{1/2} \geq 10^{18}$ a angegeben werden. Inzwischen gelang es uns jedoch, in einer besser geeigneten Probe auch den $\beta\beta$ -Zerfall des Se^{82} nachzuweisen⁴⁰. In der zitierten Arbeit wird auch eine ausführliche Diskussion aller anderen möglichen Ursachen des hier gefundenen Kr^{82} -Überschusses gegeben.

Der Kr^{83} -Überschuß kann auf die Reaktionen $\text{Se}^{80}(\alpha, n)\text{Kr}^{83}$ und $\text{Se}^{82}(n, \gamma)\text{Se}^{83} \xrightarrow{\beta^-} \text{Br}^{83} \xrightarrow{\beta^-} \text{Kr}^{83}$ zurückgehen. Auch dieser Überschuß wird in⁴⁰ ausführlicher diskutiert.

Anerkennungen: Wir danken Herrn Prof. Dr. P. RAMDOHR für die Beschaffung der Probe und Herrn Priv.-Doz. Dr. J. ZÄHRINGER für anregende Diskussionen.

⁴¹ D. KRUMMENACHER, C. H. MERRIHUE, R. O. PEPIN u. J. H. REYNOLDS, *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 231 [1962].