

und SCHRÖDER<sup>14</sup> gemacht. Auch die Aufdampfgeschwindigkeit hat einen Einfluß auf die Struktur der Metallschichten<sup>16</sup>. Es ist deshalb wünschenswert, die beiden Parameter Schichtdicke und Aufdampfgeschwindigkeit bei zukünftigen Experimenten genauer zu kontrollieren, als dies bei dem jetzigen Versuchsaufbau möglich war.

Herrn Prof. Dr. E. KAPPLER danke ich für sein förderndes Interesse und für wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Sachmitteln gedankt.

<sup>15</sup> W. BUCKEL, Z. Phys. **154**, 474 [1959].

<sup>16</sup> R. S. SENNOT u. G. D. SCOTT, J. Opt. Soc. Amer. **40**, 203 [1950].

## Über die Existenz einer unbekanntes natürlichen $\alpha$ -Aktivität im 4,3–4,6 MeV-Bereich

H. MEIER, W. ALBRECHT, D. BÖSCHE, W. HECKER, P. MENGE, A. RUCKDESCHEL,  
E. UNGER, G. ZEITLER und E. ZIMMERHACKL

Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg

(Z. Naturforsch. **25 a**, 79–87 [1970]; eingegangen am 15. August 1969)

In vorliegender Arbeit wird nach Diskussion der auf dem Gebiet der natürlichen Radioaktivität offenstehenden Fragen über die bei Aufarbeitung von Platinerzen, speziell von Osmiridium, erhaltenen Ergebnisse berichtet. Die Untersuchungen ergaben, daß in Osmiridiumproben verschiedener Herkunft neben Radionukliden der natürlichen Zerfallsreihen (Konzentration  $< 1$  ppm) eine  $\alpha$ -Aktivität im 4,3–4,6 MeV-Bereich und eine  $\gamma$ -Strahlung bei 200–220 keV auftritt, die sich keinen bekannten Radionukliden zuordnen läßt.

Der mögliche Zusammenhang zwischen dieser aus Osmiridium angereicherten Aktivität und der von verschiedenen Arbeitsgruppen in Erzen und Mineralien (Molybdänglanz u. a.) beobachteten analogen  $\alpha$ -Aktivität im 4,3–4,6 MeV-Bereich wird diskutiert. Auch werden geochemische Effekte erörtert (überhöhte <sup>235</sup>U-, <sup>239</sup>Pu-Gehalte geologischer Proben u. a.), deren wahrscheinliche Verbindung zur 4,3–4,6 MeV- $\alpha$ -Strahlung die Existenz natürlicher Transuranisotope mit einer Ordnungszahl  $Z > 96$  andeutet. Auf die Frage einer Verbindung zwischen der in platinmetallhaltigen Fraktionen gefundenen Aktivität und in der Natur eventuell vorhandenen superschweren Elementen der Eka-Platinmetallgruppe wird ebenfalls eingegangen.

Auf dem Gebiet der natürlichen Radioaktivität konnten seit Entdeckung der Uranspaltung viele damals offenstehende Fragen geklärt werden. So wurde nicht nur der fehlende  $\beta$ -Strahler der Ordnungszahl 87, das Francium<sup>1</sup>, entdeckt, sondern auch die Mehrzahl der im Zusammenhang mit dem Problem der sogen. verbotenen Isobarenpaare erwarteten  $\beta$ -strahlenden Isotope gefunden<sup>2–7</sup>. Auch konnte die letzte Lücke im Bereich der schweren Kerne des Periodensystems durch den Nachweis der  $\alpha$ -strahlenden Isotope des Elements 85 geschlossen werden<sup>8</sup>. Daneben

gelang die Entdeckung mehrerer neuer  $\alpha$ -Strahler (<sup>190</sup>Pt u. a.) mit großen Halbwertszeiten<sup>9–11</sup>, deren Nachweis zu einer systematischen Erfassung der  $\alpha$ -Strahler bei mittleren und schweren Kernen führte (siehe Anm. <sup>11, 12</sup>).

Trotz dieser Entdeckungen (s. Übersicht bei KARLIK<sup>13</sup>), die u. a. auch zur Entwicklung neuer geochronologischer Verfahren führten (s. Übersicht in <sup>14</sup>), sind im Zusammenhang mit dem Problem der Existenz unbekannter natürlicher Strahler noch manche Fragen offen. Beispielsweise zählt hierzu die

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. H. MEIER, Staatl. Forschungsinstitut für Geochemie, D-8600 Bamberg, Concordiastraße 28.

<sup>1</sup> M. PEREY, J. Phys. Radium **10**, 435 [1939].

<sup>2</sup> E. A. MARTELL u. W. F. LIBBY, Phys. Rev. **80**, 977 [1950].

<sup>3</sup> D. E. WATT u. R. N. GLOVER, Phil. Mag. **7**, 105 [1962].

<sup>4</sup> S. N. NALDRETT u. W. F. LIBBY, Phys. Rev. **73**, 487 [1948].

<sup>5</sup> H. HINTENBERGER, W. HERR u. H. VOSHAGE, Phys. Rev. **95**, 1954 [1960].

<sup>6</sup> R. N. GLOVER u. D. E. WATT, Phil. Mag. **2**, 697 [1957].

<sup>7</sup> R. W. PRINGLE, S. STANDIL, H. W. TAYLOR u. G. FRYER, Phys. Rev. **84**, 1066 [1951].

<sup>8</sup> B. KARLIK u. T. BERNERT, Naturwiss. **31**, 298, 492 [1943].

<sup>9</sup> W. PORSCHEN u. W. RIEZLER, Z. Naturforsch. **11 a**, 143 [1956].

<sup>10</sup> W. PORSCHEN u. W. RIEZLER, Z. Naturforsch. **9 a**, 701 [1954].

<sup>11</sup> G. KAUF, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 1640, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen, 1966.

<sup>12</sup> K. S. TOTH u. J. O. RASMUSSEN, Nucl. Phys. **16**, 474 [1960].

<sup>13</sup> B. KARLIK, Nukleonik **3**, 297 [1966].

<sup>14</sup> H. MEIER, Fortschr. Chem. Forsch. **7**, 234 [1966].



ausstehende Bestätigung des von RIEZLER u. a.<sup>15, 16</sup> vermuteten  $\alpha$ -Zerfalls von  $^{196}\text{Hg}$ ,  $^{148}\text{Sm}$  u. a., oder das Problem des doppelten  $\beta$ -Zerfalls der g-g-Isobarenpaare<sup>17-19</sup>. Erwähnt sei außerdem die Suche nach in der Natur vorkommenden Elementen mit in der Größenordnung von  $Z=110-114$  liegenden Ordnungszahlen<sup>20-23</sup>, deren natürliches Vorkommen auf Grund von Berechnungen über die Stabilität superschwerer Kerne<sup>20, 24-32</sup> diskutiert wird.

Im folgenden wird nun über Ergebnisse diskutiert, die möglicherweise mit der Frage der Existenz natürlicher Radionuklide hoher Ordnungszahl in Zusammenhang gebracht werden können. Die Ausgangspunkte der 1961 begonnenen Untersuchungen waren dabei: Einmal die 1960 von I. und W. NODDACK<sup>33</sup> diskutierte Wahrscheinlichkeit, daß eine in Platinerzen, vor allem im Osmiridium, gefundene natürliche Radioaktivität auf Eka-Platinmetalle zurückzuführen sei. Zum anderen eine unter Bezugnahme auf allgemeine Auswirkungen der magischen Protonen- und Neutronenzahlen durchgeführte Überlegung und Extrapolation, die eine im Gegensatz zu benachbarten Elementen hohe Stabilität der Elemente mit einer Ordnungszahl  $Z$  etwa zwischen 108 und 112 und einer Neutronenzahl  $N=184$ , d. h. im Gebiet der Eka-Platinmetalle, anzeigt<sup>34</sup>.

## I. Versuchsdurchführung

### I. Chemische Aufarbeitung

Die Aufarbeitung der Osmiridiumproben verschiedener Herkunftsländer (Afrika, Australien) und Fundorte erfolgte nach dem in Abb. 1 vereinfacht dargestellten Schema. Es wurden dabei jeweils einige Gramm Osmiridium mit  $\text{NaOH}$  und  $\text{NaNO}_3$  in einem Silbertiegel bei  $700^\circ\text{C}$  mehrmals aufgeschlossen, der

Rückstand von der Aufschlußlösung abgetrennt und im Wasserstoffstrom reduziert. Während durch Destillation mit  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaBrO}_3$  aus der Aufschlußlösung osmium- und rutheniumhaltige Fraktionen anfielen, wurde der mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  von Ag gereinigte Aufschlußrückstand vor dem zu Ir- und Pt-Fraktionen führenden  $\text{NaCl}-\text{Cl}_2$ -Aufschluß u. a. wie folgt weiterverarbeitet: vorsichtiges, mehrtägiges Rückfließen mit  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ , Fällung bei  $p_{\text{H}}=7$  und Reduktion im Wasserstoffstrom (Fraktion Ir 11).

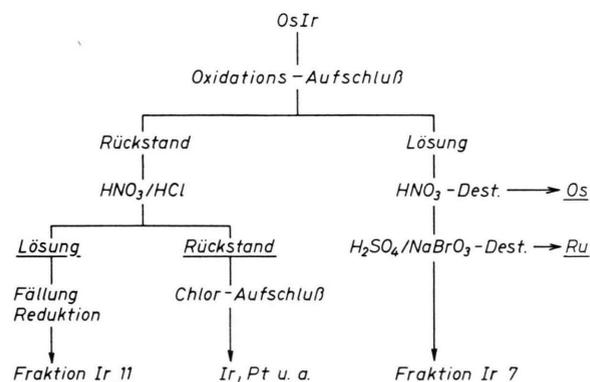


Abb. 1. Vereinfachtes Schema der Osmiridium-Aufarbeitung.

Allein die Radioaktivität der so gewonnenen iridiumhaltigen Fraktionen Ir 11, die eine gewisse Analogie zu einer von anderen Autoren beschriebenen, ungeklärten Aktivität aufweist, wird in dieser Arbeit diskutiert. Von der Besprechung der zur Weiterverarbeitung der verschiedenen Fraktionen angewandten Verfahren (Extraktion, Ionenaustausch, Papierchromatographie, Elektrophorese u. a.), die bei den platinmetallhaltigen Proben teilweise erst nach Durchführung grundlegender Untersuchungen

<sup>15</sup> W. PORSCHEN u. W. RIEZLER, Z. Naturforsch. **8a**, 502 [1953].

<sup>16</sup> M. KARRAS, Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A VI 65 [1960].

<sup>17</sup> C. A. LEVINE, A. GHIORSO u. G. T. SEABORG, Phys. Rev. **77**, 296 [1950].

<sup>18</sup> N. TAKAOKA u. K. OGATA, Z. Naturforsch. **21a**, 84 [1966].

<sup>19</sup> E. YE. BERLOVICH u. YU. N. NOVIKOV, Phys. Letters **19**, 668 [1966].

<sup>20</sup> S. G. NILSSON, S. G. THOMPSON u. C. F. TSANG, Phys. Letters **28B**, 458 [1969].

<sup>20a</sup> S. G. THOMPSON, APS Meeting, Miami, Nov. 25-27, 1968.

<sup>21</sup> J. J. WESOLOWSKI, W. J. R. JEWELL u. F. GUY, Phys. Letters **28B**, 544 [1969].

<sup>22</sup> G. N. FLEROV u. V. P. PERELYGIN, At. Energ. USSR **26**, 520 [1969].

<sup>23</sup> G. HERRMANN u. K. E. SEYB, Naturwiss. **56**, 590 [1969].

<sup>24</sup> W. D. MYERS u. W. J. SWIATECKI, Nucl. Phys. **81**, 1 [1966].

<sup>25</sup> H. MELDNER, Phys. Rev. **178**, 1815 [1969]; Ark. Fys. **36**, 593 [1967].

<sup>26</sup> V. A. CHEPURNOV, Yadern. Fiz. **6**, 955 [1967].

<sup>27</sup> G. T. SEABORG, Ann. Rev. Nucl. Sci. **18**, 53 [1968].

<sup>28</sup> U. MOSEL u. W. GREINER, Z. Phys. **217**, 256 [1968].

<sup>29</sup> W. GREINER, Umschau **1969**, 365.

<sup>30</sup> W. M. STRUTINSKI u. K. A. MUSYTSCHKA, Beitr. Intern. Konf. für Physik der schweren Ionen, Dubna, 13.-19. Okt. 1966, II, D 7-3548, S. 51.

<sup>31</sup> K. A. MUSYTSCHKA, Phys. Letters **28B**, 539 [1969].

<sup>32</sup> U. MOSEL u. W. GREINER, Z. Phys. **222**, 261 [1969].

<sup>33</sup> I. u. W. NODDACK, Angew. Chem. **72**, 278 [1960].

<sup>34</sup> Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie; Bericht vom 1. 10. 1962, S. 160 ff. (unveröffentlicht).

möglich waren (siehe z. B. <sup>35–39</sup> und künftige Veröffentlichungen), soll deshalb hier abgesehen werden. Das Schema der zur extraktiven Anreicherung der Aktivität von Fraktion Ir 11 benutzten Methode ist jedoch in Abb. 2 skizziert, um einen Einblick in die Arbeitsweise zu geben. Angemerkt sei in diesem Zusammenhang, daß durch die abweichende Zusammensetzung der Osmiridiumproben verschiedener Fundorte eine für die  $\alpha$ -spektrometrische Präparierung wichtige Anpassung der Versuchsbedingungen an die Begleitelemente erforderlich wird. Hierfür sind gegebenenfalls gesonderte extraktive, papierchromatographische oder Ionenaustauscher-Trennungen (z. B. zur Entfernung von Eisen, Nickel, Rhodium, Platin) einzuschalten.

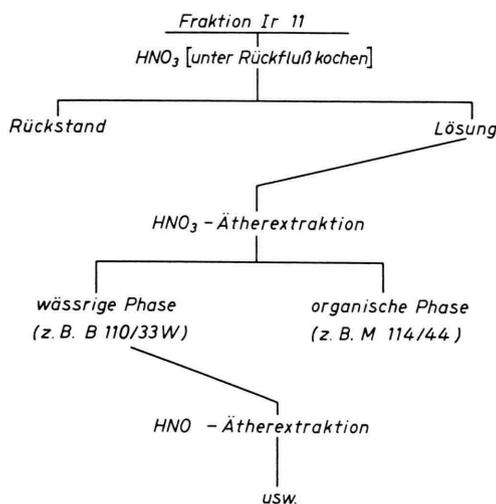


Abb. 2. Vereinfachtes Schema der extraktiven Anreicherung der Fraktion 11\*.

Zur Herkunft der bei den Ergebnissen des III. Abschnitts angeführten Spektren: Präparat M 11/36 ist die Fraktion Ir 11 der 36. Versuchsserie (Reihe M) (s. Schema der Abb. 1); Präparat B 110/33w stammt von der Aufarbeitung der Fraktion Ir 11 der 33. Versuchsserie (Reihe B), die entsprechend

dem Schema der Abb. 2 durchgeführt wurde; Präparat B 11/16 D von einer mehrstufigen Ionenaustauschertrennung der Fraktion Ir 11 der 16. Versuchsserie (Reihe B) an Dowex 1  $\times$  8.

## 2. Messung der Radioaktivität

Für die Prüfung der Radioaktivität der verschiedenen Aufarbeitungsfraktionen wurden folgende Geräte eingesetzt:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Messung mit Methandurchflußzähler FHT 650 D und D 1, beide mit Antikoabschirmung;  $\alpha$ -Spektroskopie mit Halbleiterdetektor D 18 P 50/200 und Impulshöhenanalysator SA 40;  $\gamma$ -Spektroskopie mit Scintiblock Typ 76 SEPF 76 und Impulshöhenanalysator Scintiskop Modell 553.

Bei Diskussion des Meßproblems darf nicht übersehen werden, daß die Untersuchung der bei den einzelnen Trennschritten meist pulverförmig anfallenden Präparate problematisch ist. So wird die Messung einer  $\beta$ -Aktivität in den von NODDACK<sup>33</sup> beschriebenen Fraktionen durch einen u. a. von der Ordnungszahl abhängigen Matrixeffekt derart gestört, daß Versuche zur Klärung der NODDACKSchen  $\beta$ -Strahler des Osmiridiums vorerst zurückgestellt werden mußten.

Bei Messung der  $\alpha$ -Strahlung steht man dem schwierigen Problem der Präparierung gegenüber, da es auch nach Mikrotrennungen durch Extraktion, Ionenaustausch, Papierchromatographie usw. selbst bei Einhaltung spezieller Bedingungen schwierig ist, annähernd ideale Schichten zu erhalten, ein Problem, mit dessen Lösung sich schon viele Arbeiten befaßt haben (siehe u. a. <sup>40, 41a, 41b</sup>). Die Prüfung der Möglichkeit einer Identifizierung von nicht ideal präparierten  $\alpha$ -Strahlern geringer Aktivität ergab nun aber ein für die Untersuchungen günstiges Ergebnis: Aus den in den Abb. 3 und 4 gezeigten Spektren, die von einer mit 75  $\mu$ g Eisen in  $\text{NH}_4\text{OH}$  durchgeführten und auf Milliporfilter abfiltrierten Mitreißfällung des Americiums (Abb. 3) bzw. von einer in aufgeschlämmter Pulverform angefallenen, uranhaltigen

<sup>35</sup> H. MEIER, E. ZIMMERHACKL, W. ALBRECHT, D. BÖSCHE, W. HECKER, P. MENGE, A. RUCKDESCHEL, E. UNGER u. G. ZEITLER, *Mikrochim. Acta* **1969**, 557, 573.

<sup>36</sup> H. MEIER, A. RUCKDESCHEL, E. ZIMMERHACKL, W. ALBRECHT, D. BÖSCHE, W. HECKER, P. MENGE, E. UNGER u. G. ZEITLER, *Mikrochim. Acta* **1969**, 852.

<sup>37</sup> H. MEIER, E. ZIMMERHACKL, W. ALBRECHT, D. BÖSCHE, W. HECKER, P. MENGE, A. RUCKDESCHEL, E. UNGER u. G. ZEITLER, *Mikrochim. Acta* **1969**, 1070.

<sup>38</sup> H. MEIER, A. RUCKDESCHEL, W. ALBRECHT, D. BÖSCHE, W. HECKER, P. MENGE, E. UNGER, G. ZEITLER u. E. ZIMMERHACKL, *J. Chromatogr.* **44**, 362 [1969].

<sup>39</sup> H. MEIER, R. DIEBERG, E. ZIMMERHACKL, W. ALBRECHT, D. BÖSCHE, W. HECKER, P. MENGE, A. RUCKDESCHEL, E. UNGER u. G. ZEITLER, *Mikrochim. Acta* **1970**, im Druck.

<sup>40</sup> K. H. KÖNIG, *Atompraxis* **9**, 364 [1963].

<sup>41a</sup> D. E. WATT u. D. RAMSDEN, *High Sensitivity Counting Techniques*, Pergamon Press, Oxford-London-New York 1964.

<sup>41b</sup> L. YAFFE, *Ann. Rev. Nuclear Sci.* **12**, 153 [1962].

\* A n m. b. d. K o r r. :  $\text{HNO}_3$ -Ätherextraktion.

Aufarbeitungsfraktion stammen (Abb. 4), ist beispielsweise abzulesen, daß auch bei nichtidealen, schwach aktiven Präparaten (nur 3 Imp./Std.)  $\alpha$ -spektroskopische Untersuchungen möglich sind.

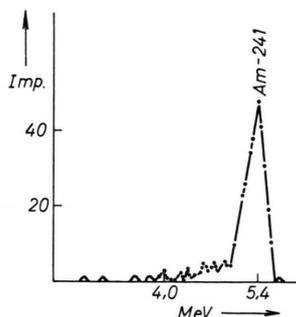


Abb. 3.  $\alpha$ -Spektrum des  $^{241}\text{Am}$  (Mitreibfällung des  $^{241}\text{Am}$ , s. Text). Aktivität:  $34 \pm 6$  Imp./Std., Aufnahmedauer: 10 Std.

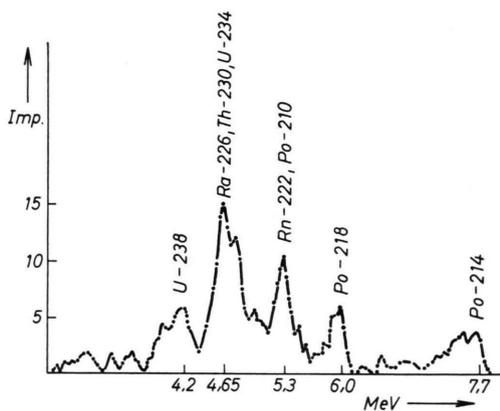


Abb. 4.  $\alpha$ -Spektrum der Aufarbeitungsfraktion B 1a/ $\text{H}_2\text{O}/38$ . Aktivität:  $3 \pm 0,4$  Imp./Std. Aufnahmedauer: 140 Stunden.

## II. Ergebnisse und Diskussion

Die Prüfung der Radioaktivität der Osmiridiumproben verschiedener Herkunft brachte folgende Ergebnisse:

1. Im Osmiridium (und auch in Platinerzkonzentraten) sind Nuklide der Uranreihe und in geringem Maße auch der Thoriumreihe vorhanden. Die  $\gamma$ - und  $\alpha$ -spektrometrische Analyse angereicherter aktiver Komponenten beweist dies. Die Konzentrationen liegen dabei in Osmiridiumproben je nach Herkunft zwischen  $10^{-2}$  ppm und maximal 1 ppm.

2. Eine Kontamination des Osmiridiums mit bekannten, bei Kernwaffentests freigesetzten künstlichen Radionukliden (z. B. mit  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{102}\text{Rh}$ -Tracer u. a.), die in Erzen und technischen Aufarbeitungsprodukten zu einer merklichen Verseuchung führen kann<sup>42</sup>, war nicht feststellbar. Auch konnten Radionuklide, die unter der Einwirkung kosmischer Strahlung entstehen und deren Einlagerung in Gesteinen bekannt ist (s. z. B. <sup>14, 43, 44</sup>), nicht nachgewiesen werden.

3.  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Linien zeigen an, daß in den Osmiridiumproben neben der für die Zerfallsreihen charakteristischen Radioaktivität eine nicht einzuordnende Aktivität vorhanden ist. Für die in den Fraktionen Ir 11 (s. Abb. 1) gefundene Aktivität gilt dabei:

a) In den Fraktionen liegt eine nicht identifizierbare, überhöhte  $\gamma$ -Aktivität im 200 – 220 keV-Bereich vor. Abbildung 5 zeigt ein entsprechendes Spektrum, das sich auch bei Berücksichtigung eventueller An-

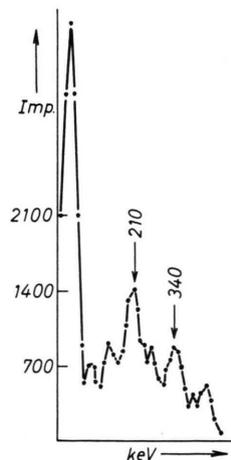


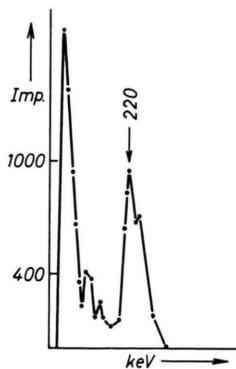
Abb. 5.  $\gamma$ -Spektrum des Präparats M 11/44. Gesamtaktivität:  $516 \pm 74$  Imp./Std., Aufnahmedauer: 96 Stunden.

reicherungen von zu den Reihen gehörenden Radionukliden nicht erklären läßt. Besonders deutlich wird diese Überhöhung aus dem Differenzspektrum der Abb. 6 ersichtlich. Die Zuordnung zur Thoriumreihe ( $^{212}\text{Pb}$ ) kann ausgeschlossen werden, da der in diesem Fall erforderliche  $\alpha$ -Peak bei 8,8 MeV ( $^{212}\text{Po}$ ) fehlt.

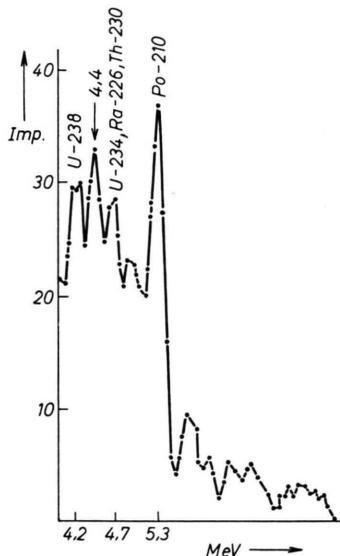
<sup>42</sup> H. MEIER, G. ZEITLER, W. HECKER, W. ALBRECHT, D. BÖSCHE, P. MENGE, A. RUCKDESCHEL, E. UNGER u. E. ZIMMERHACKL, wird veröffentlicht.

<sup>43</sup> H. ISRAËL, Naturwiss. Rundschau **18**, 307 [1965].

<sup>44</sup> D. LAL u. B. PETERS, in: Handbuch der Physik, Band 46/2, Kosmische Strahlung II, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1967, S. 551 – 612.

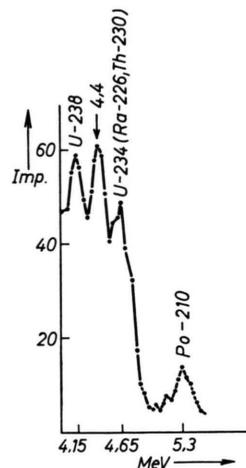
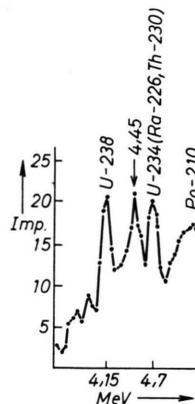
Abb. 6. Differenz- $\gamma$ -Spektrum (M 11/2+9-Pechblende).

b) In den Fraktionen wird eine nicht unter die bekannten Radionuklide einzuordnende  $\alpha$ -Aktivität im 4,3–4,6 MeV-Bereich gemessen, wofür Abb. 7 als Beispiel angeführt sei.

Abb. 7.  $\alpha$ -Spektrum des Präparats M 11/36. Gesamtaktivität:  $29 \pm 2$  Imp./Std., Aufnahmedauer: 48 Stunden.

c) Durch Anwendung papierchromatographischer, säulenchromatographischer und extraktiver Verfahren (s. Schema der Abb. 2) ließ sich die durch  $\gamma$ -Linien bei 200–220 keV und durch  $\alpha$ -Peaks bei 4,3–4,6 MeV charakterisierte Aktivität anreichern. Als Beispiele sind in den Abb. 8 und 9 zwei der bei den Anreicherungsversuchen erhaltenen  $\alpha$ -Spektren angeführt.

Angemerkt sei, daß die angeführten Peaks sowohl bei Wiederholungsmessungen als auch bei Präparaten von Parallelaufarbeitungen der gleichen Ausgangssubstanz auftreten.

Abb. 8.  $\alpha$ -Spektrum des Präparats B 110/33 W. Gesamtaktivität:  $34 \pm 2$  Imp./Std. (Extraktionsaufarbeitung, s. Abb. 2), Aufnahmedauer: 70 Stunden.Abb. 9.  $\alpha$ -Spektrum (Ausschnitt) des Präparats B 11/16 D. Aktivität:  $22 \pm 3$  Imp./Std. (Aufarbeitung durch Ionenaustausch), Aufnahmedauer: 21 Stunden.

### III. Diskussion

#### 1. Vergleich mit bekannten $\alpha$ -Strahlern des 4,3–4,6 MeV-Energiebereichs

Die Diskussion einer Zuordnung der bei Aufarbeitung des Osmiridiums gefundenen  $\alpha$ -Aktivität im 4,3–4,6 MeV-Bereich führt zu folgenden Ergebnissen:

1. Die beobachtete Aktivität kann nicht auf bekannte, durch  $\alpha$ -Linien im 4,3–4,6 MeV-Bereich gekennzeichnete Radionuklide zurückgeführt werden. Der Vergleich mit den im interessierenden Energiebereich bekannten  $\alpha$ -Linien (s. <sup>45</sup>) zeigt beispiels-

<sup>45</sup> J. C. POSE, Actinides Rev. 1, 55 [1967].

weise, daß die meisten Linien auf  $^{235}\text{U}$  zurückgehen, das jedoch wegen seiner geringen Häufigkeit und Halbwertszeit nur mit etwa 4% an der Gesamtaktivität der Uranisotope beteiligt ist. CHERDYNTSEV und Mitarbeiter<sup>46, 47</sup> berichteten wohl über das Vorhandensein natürlicher Uranproben mit überhöhtem  $^{235}\text{U}$ -Gehalt. Die höchsten Anreicherungen mit einem 1,5-fachen des natürlichen  $^{235}\text{U}$ : $^{238}\text{U}$ -Verhältnisses liegen aber zu niedrig, um die beobachteten Linien durch  $^{235}\text{U}$  erklären zu können. Außerdem müßten stärkere  $^{235}\text{U}$ -Linien in den Uranfraktionen (s. z. B. Abb. 10) auftreten.

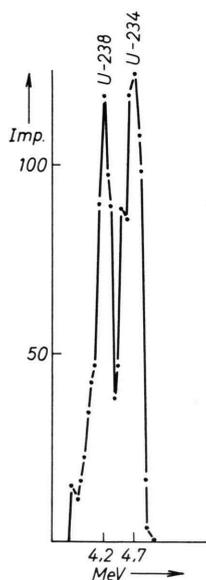
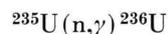


Abb. 10.  $\alpha$ -Spektrum des Präparats M 114/44 (Auftrennung s. Abb. 2). Gesamtaktivität:  $70 \pm 5$  Imp./Std., Aufnahmedauer: 1290 Minuten.

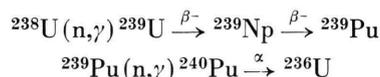
2. Neben  $^{235}\text{U}$  sind auch Radionuklide ohne langlebige Muttersubstanz auszuschließen, die eine Halbwertszeit im Minuten- bzw. Sekundenbereich besitzen. Zu diesen zählen Isotope der Selten Erden, wie z. B. Holmium, Dysprosium und Erbium. Zur Erklärung können auch keine Radionuklide angenommen werden, deren  $\alpha$ -Linien im 4,3 – 4,6 MeV-Energiebereich mit sehr intensiven Linien oberhalb 4,8 MeV gekoppelt sind.

Es entfallen somit für die Diskussion  $^{209}\text{Po}$  (4,88 MeV, 99,4%),  $^{229}\text{Th}$  (4,84 MeV, 58%),  $^{227}\text{Ac}$  (4,94 und 4,95 MeV, 87%),  $^{233}\text{U}$  (4,82 MeV, 84%),  $^{231}\text{Pa}$  und  $^{237}\text{Np}$ .

3.  $^{236}\text{U}$  (4,49 MeV), dem u. a. im Zusammenhang mit der thermischen Geschichte der Erde Bedeutung zugeschrieben wird<sup>48</sup>, kann wegen der Halbwertszeit von  $2,39 \cdot 10^7$  Jahren ebenfalls als Ursache der gemessenen Strahlung ausgeschlossen werden. Auch die Nachbildung über die Prozesse

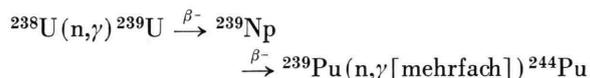


bzw.



ist wegen der geringen Häufigkeit des  $^{235}\text{U}$ -Isotopes und wegen des langwierigen Aufbauprozesses des  $^{240}\text{Pu}$  wenig wahrscheinlich (s. auch Abb. 10).

4. Die Halbwertszeit von  $7,6 \cdot 10^7$  Jahren<sup>49</sup> spricht gegen  $^{244}\text{Pu}$  (4,58 MeV), da bei einer primordialen Häufigkeit von  $4,4 \cdot 10^{-8}$  g/g heute höchstens noch  $4 \cdot 10^{-24}$  g/g auf der Erde vorhanden sein könnten<sup>50</sup>. Über einen Aufbau aus  $^{238}\text{U}$  nach



finden sich Hinweise in<sup>51</sup>. Für die Bildung nachweisbarer Mengen von  $^{244}\text{Pu}$ , dem im Zusammenhang mit der Erforschung der Frühgeschichte unseres Sonnensystems große Aufmerksamkeit geschenkt wird<sup>52</sup>, dürfte dieser Aufbau aber nicht in Frage kommen.

5. Eine Vortäuschung der beobachteten  $\alpha$ -Peaks durch präparierungsbedingte Linienschiebungen, für die eventuell selektiv aus den Zerfallsreihen abgetrennte Isotope  $^{230}\text{Th}$  und  $^{226}\text{Ra}$  verantwortlich gemacht werden könnten, wird auf Grund von zahlreichen unter analogen Matrixbedingungen durchgeführten Testmessungen (s. auch Abb. 3 und<sup>53</sup>) unwahrscheinlich. Eine Linienschiebung, die in ihrer Größenordnung in das fragliche Gebiet führt, konnte bisher nicht beobachtet werden.

<sup>46</sup> V. V. CHERDYNTSEV, E. A. ISABAEV, YU. A. SURKOV, D. P. ORLOV u. E. P. USATOV, *Geokhimiya* **1960** (Nr. 4), 373.

<sup>47</sup> V. V. CHERDYNTSEV, D. P. ORLOV, E. A. ISABAEV u. V. I. IVANOV, *Geokhimiya* **1961** (Nr. 10), 840.

<sup>48</sup> D. V. ROSENBLATT, *Phys. Rev.* **91**, 1474 [1953].

<sup>49</sup> H. DIAMOND u. R. F. BAMES, *Phys. Rev.* **101**, 1064 [1956].

<sup>50</sup> P. R. FIELDS, A. M. FRIEDMAN, J. MILSTED, J. LERNER, C. M. STEVENS, D. METTA u. W. K. SABINE, *Nature* **212**, 131 [1966].

<sup>51</sup> W. KUNZ u. J. SCHINTLMEISTER, *Tabellen der Atomkerne*, Bd. 2, Akademie-Verlag, Berlin 1959, S. 1031–1055.

<sup>52</sup> R. L. FLEISCHER, P. P. PRICE u. R. M. WALKER, *J. Geophys. Res.* **70**, 2703 [1965].

<sup>53</sup> A. FUJITA, T. MATSUNAMI u. T. MAMURO, *Ann. Rep. Rad. Cent. Osaka Pref.* **8**, 37 [1967].

## 2. Literaturhinweise über eine unbekannte $\alpha$ -Aktivität im 4,3–4,6 MeV-Bereich

Die Diskussion läßt erkennen, daß die im Osmiridium gefundene  $\alpha$ -Strahlung des 4,3–4,6 MeV-Bereichs nicht mit bekannten  $\alpha$ -Strahlern identifiziert werden kann. Bemerkenswerterweise finden sich nun in der Literatur verschiedene Hinweise, die ebenfalls das Vorhandensein einer ungeklärten  $\alpha$ -Aktivität im entsprechenden Energiebereich anzeigen:

1. Reichweitemessungen mit Hilfe von Ionisationskammern, die an Präparaten verschiedener Herkunft (Zinkerze, Bleierze, Zwischenprodukte von metallurgischen Aufarbeitungsprozessen u. a.) durchgeführt wurden, ergaben zwischen 1,8 cm und 2,9 cm liegende, nicht auf die Strahler der natürlichen Zerfallsreihen rückführbare Werte<sup>54–59</sup>. Während analog gemessene geringere Reichweiten von 1,1 cm mit der  $\alpha$ -Strahlung des Samariums erklärt werden konnten<sup>60</sup>, ist die Frage der für die längeren Reichweiten verantwortlichen Radionuklide immer noch unbeantwortet. Interessanterweise entspricht der von GYSAE u. a.<sup>58, 59</sup> gemessenen Reichweite von 2,9 cm eine  $\alpha$ -Energie in der Größenordnung von 4,5 MeV.

2. Untersuchungen an pleochroitischen Höfen ergaben Ringdurchmesser, die sich nicht auf Einschlüsse von  $\alpha$ -Strahlern der natürlichen Zerfallsreihen zurückführen ließen<sup>61–69</sup>. Manche dieser Höfe, die zum Teil Energiewerten bis über 8,78 MeV (<sup>212</sup>Po) entsprechen, dürften bereits ausgestorbenen  $\alpha$ -Strahlern zuzuordnen sein<sup>66–68</sup>. Möglicherweise deuten die über 5 MeV liegenden Höfe auch auf bisher unbekannt Radionuklide hoher Ordnungszahl hin. Die durch Durchmesser von 13,6  $\mu$  gekennzeichneten Höfe<sup>69</sup> stehen jedoch wahrscheinlich mit der

ungeklärten  $\alpha$ -Aktivität im 4,3–4,6 MeV-Bereich in Zusammenhang, da der beobachtete Ringdurchmesser einer  $\alpha$ -Strahlung der Energie von etwa 4,5 MeV entspricht.

3. Von CHERDYNTSEV und Mitarbeitern<sup>70–72</sup>, die sich seit etwa 1960 mit dem Problem der Existenz natürlicher Transurane befassen, wird ebenfalls über das Vorhandensein einer im 4,3–4,6 MeV-Bereich liegenden, ungeklärten  $\alpha$ -Aktivität berichtet und darüber hinaus eine mit dieser Strahlung vorhandene  $\gamma$ -Aktivität zwischen 90 und 250 keV<sup>70</sup> erwähnt. Die interessierende  $\alpha$ -Aktivität wurde dabei in zahlreichen geologischen Proben wie Molybdänit, Magnetit, Sphen, Apatit u. a. nach chemischer Aufarbeitung festgestellt. Auf Grund der an Molybdänit erhaltenen Ergebnisse führten CHERDYNTSEV und Mitarbeiter<sup>70</sup> die  $\alpha$ -Strahlung auf <sup>247</sup>Cm zurück. Die nunmehr mit  $1,64 \cdot 10^7$  Jahren weitgehend gesicherte Halbwertszeit<sup>73</sup> sowie die theoretisch bei 5,18 MeV bzw. höchstens 4,93 MeV zu erwartende  $\alpha$ -Zerfallsenergie des <sup>247</sup>Cm<sup>74, 75</sup> sprechen jedoch gegen diese jetzt auch von CHERDYNTSEV<sup>76</sup> aufgegebene Annahme. Auch brachte die Suche nach <sup>247</sup>Cm in Lanthanidenkonzentraten kein Ergebnis<sup>77</sup>.

Bei der  $\alpha$ -spektroskopischen Untersuchung von aus Granit stammenden Thorit- und Huttonitmineralien wurde von CHERRY, RICHARDSON und ADAMS<sup>75, 78, 79</sup> ebenfalls ein nicht in die Zerfallsreihen einzuordnender Peak bei 4,4 MeV beobachtet.

## 3. Zum Zusammenhang zwischen 4,3–4,6 MeV- $\alpha$ -Energie und superschweren Elementen

Der im 4,3–4,6 MeV-Bereich liegenden  $\alpha$ -Strahlung kommt im Zusammenhang mit der Diskussion

<sup>54</sup> H. ZIEGERT, Z. Phys. **46**, 668 [1928].

<sup>55</sup> G. DIECK, Z. Phys. **90**, 71 [1934].

<sup>56</sup> J. SCHINTLMEISTER, Sitz.-Ber. Österr. Akad. Wiss. **144 II a**, 475 [1935]; **145 II a**, 449 [1936].

<sup>57</sup> B. GYSAE u. H. KORSCHING, Z. Naturforsch. **2 a**, 475 [1947].

<sup>58</sup> B. GYSAE, Z. Naturforsch. **5 a**, 530 [1950].

<sup>59</sup> A. BRUKL, F. HERNEGGER u. H. HILBERT, Sitz.-Ber. Österr. Akad. Wiss. **160 II a**, 129 [1951].

<sup>60</sup> J. G. ORTNER u. J. SCHINTLMEISTER, Wiener Ber. **143**, 411 [1934].

<sup>61</sup> J. JOLY, Nature **109**, 517 [1922]; Proc. Roy. Soc. London **102 A**, 682 [1923].

<sup>62</sup> J. JOLY, Naturwiss. **12**, 693 [1924].

<sup>63</sup> C. MAHADEVAN, Indian J. Phys. **1**, 445 [1927].

<sup>64</sup> G. H. HENDERSON u. L. G. TURNBULL, Proc. Roy. Soc. London **145 A**, 582 [1934].

<sup>65</sup> G. H. HENDERSON, Phys. Rev. **45**, 216 [1934]; Proc. Roy. Soc. London **173 A**, 250 [1939].

<sup>66</sup> E. WIMAN, Bull. Geol. Inst. Uppsala **23**, 1 [1930].

<sup>67</sup> H. HIRSCHI, ORNL-tr-702.

<sup>68</sup> R. V. GENTRY, Appl. Phys. Letters **8**, 65 [1966].

<sup>69</sup> R. V. GENTRY, Earth Planetary Sci. Letters **1**, 453 [1966].

<sup>70</sup> V. V. CHERDYNTSEV u. V. F. MIKHAILOV, Geokhimiya **1963** (Nr. 1), 1.

<sup>71</sup> V. V. CHERDYNTSEV, V. L. ZVEREV u. G. J. KISLITSINA, Isv. Akad. Nauk SSR, Geol. Ser. **4**, 17 [1967].

<sup>72</sup> V. V. CHERDYNTSEV, V. L. ZVEREV, V. M. KUYTISOV u. G. I. KISLITSINA, Geokhimiya **1968** (Nr. 4), 395.

<sup>73</sup> P. R. FIELDS, A. M. FRIEDMAN, J. LERNER, D. METTA u. R. SJOBLOM, Phys. Rev. **131**, 1249 [1963].

<sup>74</sup> B. M. FOREMAN u. G. T. SEABORG, J. Inorg. Nucl. Chem. **7**, 305 [1958].

<sup>75</sup> R. D. CHERRY, K. A. RICHARDSON u. J. A. S. ADAMS, Nature **202**, 639 [1964].

<sup>76</sup> V. V. CHERDYNTSEV, L. V. KAZACHEVSKIY, L. D. SULERZHITSKIY u. Y. A. KUZ'MINA, Geokhimiya **1965** (Nr. 10), 1257.

<sup>77</sup> G. W. WETHERILL, W. F. LIBBY u. G. W. BARTON, J. Geophys. Res. **69**, 1603 [1964].

<sup>78</sup> K. A. RICHARDSON, Ph. D. Thesis, Rice University 1963.

<sup>79</sup> J. A. S. ADAMS, Oak Ridge Techn. Inform. Extension Serv. Paper No. TID-18 456, February 1963.

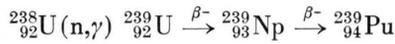
über die Existenz superschwerer Kerne aus folgenden Gründen Bedeutung zu:

1. Theoretische Abschätzungen der Zerfallsenergie<sup>23, 80, 81</sup> zeigen, daß die zu erwartende  $\alpha$ -Zerfallsenergie von Kernen der Ordnungszahl  $Z = 106 - 110$  und der Neutronenzahl  $N \approx 184$  an die hier gefundenen Werte heranreicht.

2. Radiogeochemische Untersuchungen geologischer Proben, in denen die bei 4,3 – 4,6 MeV liegende  $\alpha$ -Strahlung festgestellt wurde, geben Hinweise dafür, daß die  $\alpha$ -Aktivität des 4,3 – 4,6 MeV-Bereichs möglicherweise einem oder mehreren Strahlern der Ordnungszahl  $Z > 96$  zugeordnet werden kann. Die zu dieser Annahme führenden experimentellen Befunde sind:

a) Der Nachweis einer im Vergleich zum  $^{238}\text{U}$  relativ hohen Konzentration des  $^{235}\text{U}$  in verschiedenen Mineralien<sup>82–87, 46</sup>. Dieser Überschuß, der in Osmiridiumproben aus meßtechnischen Gründen bisher noch nicht bestimmt werden konnte, beträgt z. B. in Magnetit und in jüngeren Molybdänitproben bis zu  $(45 \pm 5)\%$ <sup>86</sup>.

b) Ein nicht durch Neutroneneinfang entsprechend der Reaktion<sup>87–91, 76</sup>



erklärbarer hoher  $^{239}\text{Pu}$ -Gehalt geologischer Proben, der zu einer bis um den Faktor  $10^7$  reichenden Erhöhung des gewöhnlich in der Größenordnung von  $10^{-12}$  liegenden  $^{239}\text{Pu} : ^{238}\text{U}$ -Verhältnisses führt<sup>71, 76, 88–90, 92, 93</sup>.

In Magnetit, Apatit, Molybdänit und anderen Mineralien findet man beispielsweise Werte des  $^{239}\text{Pu} : ^{238}\text{U}$ -Verhältnisses in einer Größenordnung von  $10^{-7}$ <sup>76</sup> bzw.  $10^{-5}$ <sup>72</sup>. Für Osmiridium sind noch keine quantitativen Aussagen möglich. Es wird jedoch eine  $\alpha$ -Aktivität bei 5,15 MeV gefunden (siehe

Abb. 11), die auf das Vorhandensein von  $^{239}\text{Pu}$  hinweist. Über das Vorkommen von  $^{239}\text{Pu}$  in der Natur sowie über die Frage des  $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$ -Verhältnisses natürlicher Proben soll gesondert berichtet werden.

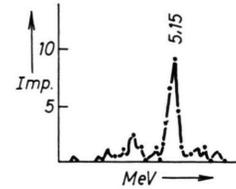
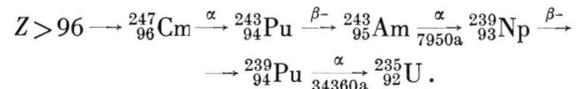


Abb. 11.  $\alpha$ -Spektrum des Präparats M 115 B/44. Gesamtaktivität:  $3 \pm 0,7$  Imp./Std., Aufnahmedauer: 1160 Minuten.

c) der  $\alpha$ -spektroskopische Nachweis von  $^{243}_{95}\text{Am}$  in geologischen Proben<sup>70</sup>.

Die  $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{243}\text{Am}$  betreffenden geochemischen Effekte wurden in geologischen Materialien festgestellt, die eine  $\alpha$ -Aktivität im 4,3 – 4,6 MeV-Energiebereich aufwiesen. Es liegt deshalb die Annahme nahe, daß der (die) für die 4,3 – 4,6 MeV-Aktivität verantwortliche(n) Strahler mit diesen geochemischen Effekten zusammenhängt. Pu-, Np-, Am- oder Cm-Isotope können dabei als direkte Ursache der ungeklärten  $\alpha$ -Aktivität ausgeschieden werden. Eine Erklärung würde jedoch in Übereinstimmung zu CHERDYNTSEV<sup>70</sup> das Vorhandensein eines natürlichen Strahlers mit  $Z > 96$  geben, der unter Einbeziehung von Radionukliden hoher Ordnungszahl in die nachgewiesenen Transuranisotope sowie  $^{235}\text{U}$ , etwa der folgenden Reihe entsprechend, zerfällt:



Die Aufspaltbarkeit der unbekanntenen 4,3 – 4,6 MeV- $\alpha$ -Aktivität in mehrere Linien (4,36 MeV; 4,42 MeV und 4,52 MeV<sup>70</sup>) und die durch pleochroitische Höfe

<sup>80</sup> S. G. NILSSON, Univ. California (Berkeley) Rept. UCRL-18 355-Rev., p. 76 [1968].

<sup>81</sup> H. MELDNER u. G. HERRMANN, Z. Naturforsch. **24** a, 1429 [1969].

<sup>82</sup> V. V. CHERDYNTSEV, L. I. SHMONIN, N. S. STRASHNIKOV u. O. L. ASANOVA, Byulleten' Komissii po opredeleniyu absoljutnogo vozrasta geologicheskikh formatsii **2**, 40 [1957].

<sup>83</sup> V. V. CHERDYNTSEV u. E. A. ISABAEV, Sb. nauchn. rabot Kazanskogo Univ. Optika, Yadernyye protsessy, Nr. 2, 37 [1960].

<sup>84</sup> Yu. A. SURKOV, A. A. VOROBTEV, A. A. KOROLEV u. V. D. VILENSKII, At. Energ. USSR **9**, 477 [1960].

<sup>85</sup> V. V. CHERDYNTSEV u. E. A. ISABAEV, in: Scientific Investigations, Kazakh State University, S. 37 [1960].

<sup>86</sup> V. V. CHERDYNTSEV, D. P. ORLOV, E. A. ISABAEV u. V. I. IVANOV, Geokhimiya **1961** (Nr. 10), 840.

<sup>87</sup> V. V. CHERDYNTSEV, U. KH. ASYLBAEV, D. P. ORLOV, L. I. SHMONIN, E. A. ISABAEV u. N. B. KADYROV, Geokhimiya **1961** (Nr. 8), 650.

<sup>88</sup> G. T. SEABORG u. M. L. PEARLMAN, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1571 [1948].

<sup>89</sup> C. A. LEVINE u. G. T. SEABORG, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3278 [1951].

<sup>90</sup> I. E. STARIK, A. P. RATNER, M. A. PASKVIK u. F. L. GINZBURG, Geokhimiya **2**, 142 [1957].

<sup>91</sup> R. TSALETKA u. A. V. LAPITSKII, Russian Chem. Rev. **29**, 684 [1960].

<sup>92</sup> D. F. PEPPARD, M. H. STUDIER, M. V. GERGEL, G. W. MASON, J. C. SULLIVAN u. J. F. MECH, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2529 [1951].

<sup>93</sup> V. L. ZVEREV, Radiokhimiya **10**, 116 [1968].

gegebenen Hinweise über weitere, unbekannte natürliche  $\alpha$ -Strahler mit über 5 MeV liegenden Zerfallsenergien würden mit dieser, mehrere (auch kurzlebige) Transuranisotope voraussetzenden Hypothese im Einklang sein. Die von CHERDYNTSEV und Mitarbeitern<sup>72</sup> beschriebene chemische Ähnlichkeit eines der Strahler mit Osmium (Flüchtigkeit in  $\text{HNO}_3$  u. a.) und die Zuordnung zu  $Z=108$ <sup>94</sup> sowie der hier geführte Nachweis einer 4,3–4,6 MeV-Radioaktivität in iridium- (und platin)haltigen Aufarbeitungsfractionen des Osmiridiums steht außerdem mit Berechnungen über die Stabilität superschwerer Kerne im Einklang. Nach diesen Berechnungen sollte ja gerade bei den superschweren Elementen im Bereich der Ordnungszahl  $Z=110$ , d. h. im Bereich des den Platinmetallen chemisch ähnlichen Eka-Pt ( $Z=110$ ), Eka-Ir ( $Z=109$ ) und Eka-Os ( $Z=108$ ), ein Stabilitätsmaximum des Spontan- und  $\alpha$ -Zerfalls liegen<sup>20, 24–32, 80, 81</sup>.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der in Osmiridumaufarbeitungen auftretenden unbekannt

$\alpha$ -Aktivität des 4,3–4,6 MeV-Bereichs für die Diskussion der Frage des natürlichen Vorkommens von Transuranisotopen Bedeutung zukommt. Zur Klärung der angeschnittenen Probleme sind jedoch folgende Untersuchungen wesentlich: Prüfung weiterer geologischer Proben auf eine analoge  $\alpha$ -Aktivität im 4,3–4,6 MeV-Bereich (und auf eine  $\gamma$ -Strahlung bei 200–220 keV), fortsetzende Anreicherung und verbesserte Präparierung der in den Osmiridium-Aufarbeitungsfractionen gefundenen unbekannt Aktivität sowie die entscheidende Identifizierung der für die 4,3–4,6 MeV- $\alpha$ -Strahlung verantwortlichen Elemente möglichst durch Nachweis der Ordnungszahl (s. hierzu<sup>95</sup>).

Das Bundesministerium für Verteidigung hat die Arbeit in dankenswerter Weise durch Bereitstellung von Mitteln wesentlich gefördert. Für Zuwendungen danken wir auch dem Fonds der Chemischen Industrie. Bei Herrn Dr. F. BITTNER bedanken wir uns für wichtige russische Übersetzungsarbeiten.

<sup>94</sup> V. V. CHERDYNTSEV u. a., zit. in *New Scientist* 1969, No. 7, 7; nach<sup>23</sup>.

<sup>95</sup> H. MEIER, W. ALBRECHT, G. ZEITLER, D. BÖSCHE, W. HECKER, P. MENGE, A. RUCKDESCHEL, E. UNGER u. E. ZIMMERHACKL, *Mikrochim. Acta* 1970, im Druck.