

Über den Urangehalt der Steinmeteorite und deren „Alter“

Von F. HERNEGGER* und H. WÄNKE

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. 12 a, 759—762 [1957]; eingegangen am 26. Juli 1957)

Herrn Professor F. A. PANETH zum 70. Geburtstag

Mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse wurde der Urangehalt dreier Chondrite bestimmt. Die erhaltenen Werte sind nur wenig voneinander verschieden und liegen bei ungefähr $1 \cdot 10^{-8}$ g U/g. Nebenbei ergab sich aus unseren Analysen für die Konzentration des Bariums in Chondriten ein mittlerer Wert von $3,5 \cdot 10^{-6}$ g Ba/g. Für zwei der von uns untersuchten Meteorite lagen bereits Bestimmungen des Heliumgehaltes vor. Unter der Annahme einer Thoriumkonzentration in dreifacher Höhe der Urankonzentration konnten wir für diese beiden Meteorite ein nach der Heliummethode bestimmtes Alter von 3,6 bzw. $3,8 \cdot 10^9$ Jahren angeben.

Besonders in den letzten Jahren ist eine Reihe von Arbeiten über den Urangehalt sowohl von Eisen als auch von Steinmeteoriten bekannt geworden¹⁻⁹. Leider stimmen die von den verschiedenen Autoren gefundenen Werte nur selten überein; es scheint beinahe, als gäbe jede Methode ihre eigenen Werte. Zweifellos ist die Bestimmung der ungewöhnlich kleinen Uranmengen, wie sie in den Meteoriten vorkommen, ein außerordentlich schwieriges Problem.

Wir haben in Tab. 1 die wichtigsten dieser Arbeiten zusammengestellt. Wie man sieht, liegen bei den Eisenmeteoriten die von REED und TURKEVICH⁸ gefundenen oberen Grenzwerte wesentlich tiefer als die Werte der anderen Autoren. Bei allen Bestimmungen solch extrem kleiner Uranmengen spielt natürlich die Gefahr der Verunreinigung der Proben eine ganz besondere Rolle; solche zusätzlichen „Uranquellen“ sind nicht nur in den Reagenzien, sondern auch in den zur Analyse verwendeten Glasgeräten zu suchen. Die Gefahr der Verunreinigung der Proben ist bei der von REED und TURKEVICH verwendeten Methode der Neutronenaktivierung zweifellos am geringsten, ja man möchte sagen, daß sich hier Verunreinigungen, insbesondere bei Proben von Eisenmeteoriten, deren Oberfläche nach der Bestrahlung leicht nochmals gereinigt werden kann, mit fast hundertprozentiger Sicherheit ausschließen lassen.

Zweck der vorliegenden Arbeit sollte es sein festzustellen, welche Ergebnisse man mit der Neutronenaktivierungsmethode bei der Untersuchung von Steinmeteoriten erhält, bzw. ob es bei Steinmeteoriten mit ihrem gegenüber den Eisenmeteoriten sicherlich wesentlich höheren Urangehalt möglich ist, Übereinstimmung mit den anderen Methoden, insbesondere mit der von HERNEGGER und KARLIK¹⁰ entwickelten fluorimetrischen Methode und mit der Methode der Isotopenverdünnung³, zu erzielen. Wir haben daher zu unseren Untersuchungen zwei Meteorite ausgewählt, bei denen bereits Bestimmungen des U-Gehaltes nach der fluorimetrischen Methode vorlagen. Unsere Proben stammten überdies von denselben Stücken der beiden Meteorite, von denen auch die früher verwendeten Proben herrührten. Bei dem dritten der von uns untersuchten Meteorite handelt es sich um den erst kürzlich gefallenen Meteoriten Breitscheid.

Die von SMALES¹¹ angegebene und REED und TURKEVICH erstmalig auf Meteorite angewendete Methode zur Uranbestimmung beruht auf der neutroneninduzierten Spaltung von Uran 235. Bei der Spaltung dieses Urankerns entsteht mit einer Ausbeute von 6,3% das Bariumisotop 140. Barium 140 ist β -aktiv und zerfällt mit einer Halbwertszeit von 12,8 Tagen in das ebenfalls β -aktive Lanthanisotop 140, welches

* Als Gast am Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz; ständige Anschrift: Institut für Radiumforschung und Kernphysik, Wien.

¹ W. J. ARROL, R. B. JACOBI u. F. A. PANETH, *Nature*, Lond. **149**, 235 [1942].

² A. L. DAVIS, *Amer. J. Sci.* **248**, 107 [1950].

³ K. F. CHACKETT, J. GOLDEN, E. R. MERCER, F. A. PANETH u. P. REASBECK, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1**, 3 [1951].

⁴ C. PATTERSON, H. BROWN, G. TILTON u. M. INGRAM, *Phys. Rev.* **92**, 1234 [1953].

⁵ J. C. DALTON, J. GOLDEN, G. R. MARTIN, E. R. MERCER u. S. C. THOMSON, *Geochim. Cosmochim. Acta* **3**, 272 [1953].

⁶ J. C. DALTON u. S. J. THOMSON, *Geochim. Cosmochim. Acta* **5**, 74 [1954].

⁷ J. C. DALTON, Thesis, University of Durham 1953.

⁸ G. W. REED u. A. TURKEVICH, *Nature*, Lond. **176**, 794 [1955].

⁹ I. E. STARIK u. M. M. SCHATZ, *Dokl. Akad. Nauk USSR. Geochem.* (Nr. 2), 19 [1956].

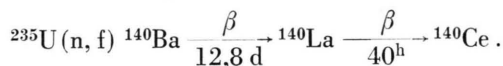
¹⁰ F. HERNEGGER u. B. KARLIK, *S.-B. Akad. Wiss. math.-naturw. Kl., Abt. II a* **144**, 217 [1935].

¹¹ A. A. SMALES, *Analyst* **77**, 778 [1952].

Name des Meteoriten	Typ	Uran in 10 ⁻⁸ g/g	Methode	Autoren s. Anm.
Mittelwert aus 6 Eisen- meteoriten	Eisen	0,7	Radon	1
Cumberland	Chondrit	1,0	} Radon	2
Shaw	Achondrit	4,8		
Mittelwert aus 7 Eisen- meteoriten	Eisen	0,33		
Beddgelert	Chondrit	10,8	Fluoreszenz	3
Norton Country	Achondrit	1,0	Isotopenverdünnung	4
Modoc	Chondrit	1,1		
San Martin	Eisen	0,77	Fluoreszenz	5
Toluca	Eisen	0,52	"	
Tocopilla	Eisen	0,72	"	
Muonionalusta	Eisen	0,18	"	
Bethany (Havard)	Eisen	0,78	Fluoreszenz	6
Carbo	Eisen	0,57	"	
Savik	Eisen	0,23	"	
Akaba	Chondrit	0,84	Fluoreszenz	7
Tamarugal	Eisen	<0,014	Neutronenaktivierung	8
Thunda	Eisen	<0,018		
Mittelwert aus 4 Eisen- meteoriten	Eisen	11,59	Neutronenaktivierung	9
Mittelwert aus 3 Chondriten		11,7	Fluoreszenz	
	Chondrit	24,4	Neutronenaktivierung	
		25,0	Fluoreszenz	

Tab. 1.

mit einer Halbwertszeit von 40 Stunden in das stabile Cer 140 übergeht.



Leider entsteht aus dem im natürlichen Barium mit einer Häufigkeit von 0,1% enthaltenen Bariumisotop 130 unter Neutroneneinfang das aktive Bariumisotop 131, welches mit einer der dem ^{140}Ba sehr ähnlichen Halbwertszeit von 11,6 Tagen unter K-Einfang in das Cäsiumisotop 131 übergeht. Letzteres ist wieder instabil und geht unter K-Einfang in das stabile Xenon 131 über.

Eine Unterscheidung der beiden Bariumisotope sollte zwar mit Hilfe von Absorptionsversuchen auf Grund ihrer sehr verschiedenen Strahlungen und auch aus den unterschiedlichen Zerfallskurven (infolge der verschiedenen Halbwertszeiten ihrer Tochterisotope) möglich sein, jedoch nur, wenn beide Aktivitäten mit einer zumindestens annähernd vergleichbaren Intensität auftreten.

Die Meteoritproben wurden in kompakten Stücken von 1–5 g in getrennten und unter Vakuum abgeschmolzenen Quarzphiolen in Harwell mit einem

Neutronenfluß von etwa 10^{12} Neutronen/cm² sec 14 Tage lang bestrahlt.

Bei der Halbwertszeit des Bariums 140 von 12,8 Tagen war es möglich, die bestrahlten Proben nach ihrer Rückkehr von Harwell zunächst jeweils einige Tage „abkühlen“ zu lassen. Die bestrahlten Meteoritproben wurden dann nach Zertrümmern der Quarzphiolen mit verdünnter Salzsäure oberflächlich abgewaschen, wieder getrocknet, pulverisiert und unter Zugabe von 100 mg Barium als Träger mit Flußsäure + Salzsäure aufgeschlossen. Dabei blieb auch noch nach mehrmaligem Abrauchen ein geringer unlöslicher Rückstand zurück; dieser wurde abfiltriert und mit Na_2CO_3 unter Zusatz von etwas KNO_3 aufgeschlossen, anschließend mit Wasser ausgezogen; die ungelösten Karbonate wurden in Salzsäure gelöst**, und diese Lösung wurde mit dem ersten Filtrat vereinigt und das Barium als Sulfat

** Auch nach dem Aufschluß blieben bei allen Proben geringe Spuren unlöslich, sie wurden abfiltriert und blieben für die Urananalysen unberücksichtigt. Diese ungelösten Anteile besaßen eine sehr hohe spezifische Aktivität, die, wie sich aus der Analyse des γ -Spektrums ergab, dem Iridiumisotop 192 zuzuschreiben ist.

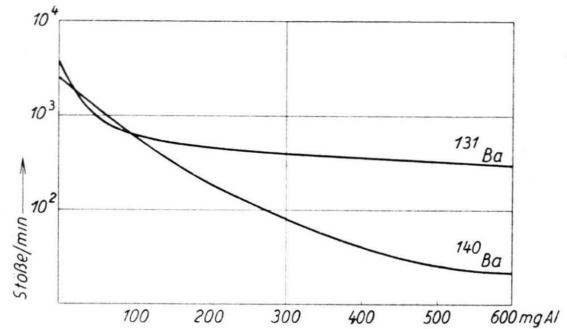
mit 20% Schwefelsäure ausgefällt. Bei den nun folgenden Reinigungsoperationen zur Abtrennung aller Fremdaktivitäten haben wir uns eng an die von SMALES¹⁰ angegebene Vorschrift gehalten. Das ausfallende Bariumsulfat wurde abfiltriert und dann mit Na_2CO_3 aufgeschlossen, BaCO_3 abfiltriert und sulfatfrei gewaschen, anschließend wieder in Salzsäure gelöst, und schließlich mit Äther-Salzsäure BaCl_2 ausgefällt. Diese Chloridfällung wurde insgesamt noch viermal wiederholt, die letzten drei Fällungen unter Zugabe von je 1 mg Lanthan und Strontium als Rückhalteträger. Zwischen Fällung 2 und 3 wurde eine zusätzliche Lanthanabtrennung sowie eine Abscheidung von Tellur und Jod eingeschoben. Nach der letzten BaCl_2 -Fällung wurde der Niederschlag wieder in Wasser gelöst, 1 mg Lanthan und 1 mg Eisen wurden zugegeben und die Hydroxyde mit überschüssigem Ammoniak ausgefällt. Aus dem Filtrat wurde schließlich das Barium wieder als Sulfat ausgefällt, der Niederschlag durch eine Glasfilternutsche auf ein gewogenes Blaubandfilter filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und bei 120°C getrocknet, anschließend zur Ausbeutebestimmung gewogen und schließlich mit einem GEIGER-MÜLLER-Zähler gezählt. Die Rückausbeute des Bariums betrug stets etwa 85%.

Zusammen mit den Meteoritproben haben wir auch Uranstandards in Form von einigen mg U_3O_8 sowie 10 mg BaCO_3 bestrahlt. Die Uranstandards wurden unter Zugabe von 50 mg Barium in Salpetersäure gelöst, und die Lösung wurde auf 100 ml aufgefüllt. Zur Herstellung der eigentlichen Vergleichspräparate wurden stets entsprechende Mengen aus dieser Lösung abpipettiert, weiteres Barium wurde zugesetzt und einem ähnlichen Trennungsgang, wie wir ihn bei den Meteoritproben angewendet haben, unterworfen. Ferner haben wir stets versucht, zum eigentlichen Vergleich nur Standards mit derselben BaSO_4 -Trägermenge, wie sie die Meßprobe enthielt, zu verwenden, um Verfälschungen durch verschiedene Selbstabsorption auszuschalten.

Für Absorptionsvergleiche wurde aus obiger Uranlösung ein etwas stärkeres Barium 140-Präparat hergestellt. Andererseits wurde das bestrahlte BaCO_3 in Salzsäure gelöst, entsprechend verdünnt, weiteres Barium sowie Cäsium (als Rückhalteträger) zugesetzt und Barium als Sulfat ausgefällt. Dieses Präparat enthielt nun das aktive Bariumisotop 131, dessen Strahlung wir mit der Strahlung des Bariumisotops 140 vergleichen wollten. Abb. 1 gibt die Ab-

sorptionskurven der Strahlung der beiden Bariumisotope wieder.

Messungen unserer Meßproben mit entsprechenden Al-Absorbern (später Plexiglasabsorbern) ergaben sofort, daß es sich bei den aus den bestrahlten Meteoritproben isolierten Bariumpräparaten um ein Gemisch der Strahlungen von Barium 140 und Barium 131 handelte. Nur im Falle des Meteoriten Beddgelert ergab sich die Strahlung zu fast 100% dem Barium 140 zugehörig. Bei den beiden anderen von uns untersuchten Proben war es durch einfache Absorptionsversuche möglich, die Strahlungen der beiden aktiven Bariumisotope auseinander zu halten,



da glücklicherweise beide Aktivitäten in unserer Zählordnung in etwa gleicher Intensität auftraten.

Somit erhielten wir für die Meteorite Breitscheid und Akaba, sozusagen als Nebenprodukt, auch einen Wert für ihren Bariumgehalt (s. Tab. 2).

Name des Meteoriten	Uran in 10^{-8}g/g	Barium in 10^{-6}g/g
Akaba	0,9	4,8
Beddgelert	2,8	—
Breitscheid	1,5	2,5

Tab. 2.

Ein Vergleich mit den nach der Fluoreszenz-methode gefundenen Uranwerten gibt bei dem Meteoriten Beddgelert eine Diskrepanz um etwa einen Faktor 4, hingegen herrscht für den Urangehalt des „Akaba“ recht gute Übereinstimmung.

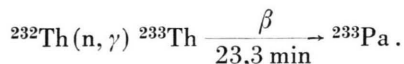
Auch ergibt sich mit den von uns gemessenen Urangehalten von Steinmeteoriten eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den von PATTERSON und Mitarbeitern⁴ durch Isotopenverdünnung gewonnenen Werten.

Bezüglich der Analysen anderer Autoren, die teilweise mehr als zehnmal höhere Uranwerte finden, möchten wir sagen, daß ein Zuviel an Uran durch Verunreinigungen nur allzu leicht möglich ist, und solche Verunreinigungen bei direkter chemischer Abtrennung des Urans aus den Meteoriten nur bei äußerster Sorgfalt zu vermeiden sind, hingegen Verluste bei der Aktivierungsmethode nur sehr schwer zu erklären sind. Die von STARIK und SCHATZ sowohl nach der Fluoreszenzmethode als auch nach der Neutronenaktivierungsmethode aufgefundenen hohen Uranwerte ($24,4 \cdot 10^{-8}$ g U/g) erklären sich unserer Ansicht nach ebenfalls durch während der Analyse eingeschleppte Verunreinigungen. Bei der von diesen Autoren angewendeten Neutronenaktivierungsmethode erfolgt die Bestrahlung erst nach der Extraktion des Urans aus den Proben, sie unterliegt damit allen auch für andere Methoden angeführten Fehlerquellen.

Wir neigen daher zu der Ansicht, daß die großen Unterschiede in den Urangehalten der Steinmeteorite, vor allem in der Gruppe der Chondrite, nicht reell, sondern auf Meßfehler zurückzuführen sind. Der tatsächliche Urangehalt der Chondrite scheint nur wenig zu variieren und im Mittel bei ca. 10^{-8} g U/g Met. zu liegen.

Weitere Analysen werden notwendig sein, um dieses Ergebnis zu festigen.

Um Altersbestimmungen nach der Heliummethode ausführen zu können, ist neben der Kenntnis des Urangehaltes auch noch die Kenntnis des Thoriumgehaltes des betreffenden Materials erforderlich. Waren bisher die Urananalysen der Meteorite ziemlich unverlässlich, so gilt das in noch stärkerem Maße für die Thoriumanalysen. Es wäre daher außerordentlich wünschenswert, auch im Falle des Thoriums sichere Analyseverfahren zu entwickeln. Wie wir schon beim Uran gesehen haben, besitzen die Methoden der Neutronenaktivierung gegenüber allen anderen Methoden große Vorteile. Eine solche Neutronenaktivierungsmethode ist beim Thorium prinzipiell durchaus möglich, und zwar auf Grund der Reaktion



Das so entstehende Protaktinium 233 ist ein β -Strahler, dessen Halbwertszeit von 27,4 Tagen bei weitem

ausreicht, um diese Aktivität abzutrennen und zu messen. Auch ist diese Methode durchaus empfindlich genug, um kleinste Thoriummengen von 10^{-8} g und weniger bestimmen zu können. Wie wir durch Vorversuche feststellen konnten, ergaben 10^{-8} g Th nach 14-tägiger Bestrahlung im Reaktor mit 10^{12} n/cm² sec in unserer Zählordnung eine Aktivität von 400 Stößen/min.

Eine gewisse Schwierigkeit ergibt sich aus der Tatsache, daß man beim Protaktinium kein stabiles Isotop als Träger zur Verfügung hat, daher kann man hier auch die chemische Ausbeute des Trennverfahrens nicht in der üblichen Art bestimmen. Letztere Schwierigkeit konnten wir jedoch durch Zusatz des α -strahlenden Protaktiniums 231 leicht umgehen. Die Strahlungen von Protaktinium 231 und Protaktinium 233 sind durch Absorber sehr leicht auseinander zu halten, und somit kann hier Protaktinium 231 vorteilhaft auch als Indikator fungieren. (Pa 231 haben wir uns aus Pechblende, vollkommen frei von allen anderen radioaktiven Elementen, hergestellt.) Leider gelang es uns nicht, Protaktinium aus bestrahlten Meteoritproben völlig frei von Fremdkaktivität zu bekommen, auch blieb die über das zugesetzte Protaktinium 231 gemessene Ausbeute immer ziemlich gering. Somit war es uns bisher nicht möglich, einigermaßen gesicherte Thoriumwerte zu erhalten.

Bei zweien der von uns auf ihren Urangehalt untersuchten Meteorite lagen bereits Bestimmungen des Heliumgehaltes vor¹². Mit einer angenommenen Thoriumkonzentration in der dreifachen Höhe der Urankonzentration ergab sich für Akaba ein Alter von $3,8 \cdot 10^9$ Jahren (THOMSON und MAYNE¹³ fanden für denselben Meteoriten nach der Kalium-Argon-Methode ein Alter von $3,6 \cdot 10^9$ Jahren) und für Beddgelert von $3,6 \cdot 10^9$ Jahren. Selbstverständlich handelt es sich hier um ein sogenanntes Mindestalter, da sich ein evtl. Entkommen von Helium nicht mit Sicherheit ausschließen läßt.

Herrn Prof. F. A. PANETH danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit, einer von uns (F. HERNEGGER) dankt Herrn Prof. F. A. PANETH für die ihm im Max-Planck-Institut für Chemie gewährte außerordentliche Gastfreundschaft.

Frau Dr. E. VILCEK danken wir für viele wertvolle Hinweise, Fräulein I. SCHÜLER sei für ihre Mithilfe an dieser Arbeit herzlichst gedankt.

¹² P. REASBECK u. K. I. MAYNE, Nature, Lond. 176, 186 [1955].

¹³ S. J. THOMSON u. K. I. MAYNE, Geochim. Cosmochim. Acta 7, 169 [1955].