

# Messung des Thorium- und Radiumgehaltes von Gesteinen mit dem Proportionalzählrohr

Autor(en): **Begemann, Friedrich**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **27 (1954)**

Heft V

PDF erstellt am: **14.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112525>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Messung des Thorium- und Radiumgehaltes von Gesteinen mit dem Proportionalzählrohr

von Friedrich Begemann.

(16. VIII. 1954.)

### I. Einleitung.

Seit A. O. NIER und Mitarbeiter (Ni 38, 41) bei der massenspektrometrischen Untersuchung von „gewöhnlichem Blei“ Schwankungen der Isotopenverhältnisse feststellten, die weit über das Mass dessen hinausgingen, was infolge etwaiger Isotopentrennung durch natürliche Vorgänge hätte erwartet werden können, ist verschiedentlich eine quantitative Deutung dieser Schwankungen versucht worden (Ger 42; Hol 46, 47, 49; Hou 46, 47, 53; Bu 49; Al 51; Co 52; Ru 54; Gei 54). Dazu wurde ein Bildungsmodell für das „gewöhnliche Blei“ angenommen, dessen eine Voraussetzung ist, das Verhältnis  $U^{238}/Pb^{204}$  habe sich zeitlich nur durch den radioaktiven Zerfall des Urans, nicht aber durch andere, zum Beispiel geothermische Vorgänge geändert.

Da bisher die Isotopenzusammensetzung von Gesteinsblei nur in einem Falle gemessen wurde (He 53), konnte man nur in diesem einen Falle die Übereinstimmung der sich aus den Bleiisotopenverhältnissen ergebenden Werte von  $\mu = U_{\text{heute}}^{238}/Pb^{204}$  (in Atomzahlen) und  $K = (Th^{232}/U^{238})_{\text{heute}}$  mit den direkt durch die zusätzliche Messung des Uran- und Thoriumgehaltes des Gesteins bestimmten Werten prüfen. In allen anderen Fällen ist man darauf angewiesen, die an Bleimineralien massenspektrometrisch bestimmten Werte von  $\mu$  und  $K$  mit denjenigen zu vergleichen, die in den für die Bildung dieser untersuchten Bleimineralien in Frage kommenden Muttergesteinen gemessen werden. Dabei ist eine Nichtübereinstimmung dieser aus den Isotopenverhältnissen des auskristallisierten Bleies ermittelten Werte von  $\mu$  und  $K$  mit den direkt an Gesteinen gemessenen noch kein Beweis dafür, dass dieses Gestein nicht als Muttergestein für das untersuchte Blei in Frage kommt, denn es besteht durchaus die Möglichkeit, dass zum Beispiel wegen der verschiedenen Erodierbarkeit den einzelnen Gesteinskomponenten verschiedenes Gewicht zuzuschreiben ist. Aber auch ohne die Anwen-

derung der Ergebnisse auf die Theorie des „gewöhnlichen Bleies“ ist die Messung des Thorium- und Urangehaltes von Gesteinen von einem gewissen Interesse, um entweder aus dem absoluten Gehalt eines dieser Elemente oder aber besonders aus dem Verhältnis  $K$  ohne die Annahme eines speziellen Modells genetische Zusammenhänge zu erkennen.

Aus beiden Gründen erschien der Aufbau und die Eichung einer Apparatur zweckmässig, die es gestattet, Thorium- und Uranbestimmungen bis zu etwa  $10^{-6}$  g an Gesteinen durchzuführen.

## II. Aufbau und Eichung der Apparatur.

Als Mittelwerte für den Uran- und Thoriumgehalt von Gesteinen findet man etwa die in Tabelle I angegebenen Werte.

**Tabelle 1.**

(Aus K. RANKAMA und TH. G. SAHAMA, „Geochemistry“ 1950.)

	U-Gehalt in $10^{-6}$ g/g	Th-Gehalt in $10^{-6}$ g/g
Granit . . . . .	3,96	13,45
Eruptivgestein . . .	2,61	9,97
Basalt . . . . .	0,83	5,0

Da das Alter aller hier interessierenden Gesteine gross ist im Vergleich zu der grössten Halbwertszeit eines der Zwischenprodukte der Uran- und Thoriumreihe ( $T_{J_0} = 80000 a$ ), kann man die vorhandene Menge eines dieser Zwischenprodukte bestimmen und die damit im radioaktiven Gleichgewicht stehende Menge Uran und Thorium berechnen. Eine weitere Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist die, dass das Gleichgewicht innerhalb der Zerfallsreihen nicht gestört ist.

In beiden Zerfallsreihen ist das für eine solche indirekte Bestimmung der Uran- und Thoriummenge geeignetste Zwischenprodukt die Emanation, da sie als Edelgas ohne chemische Operationen leicht von allen anderen störenden Elementen befreit werden kann (El 04; Ma 04). Doch ist dabei zu beachten, dass direkt eben nur die mit der Emanation im Gleichgewicht stehende Menge Ra bzw. ThX bestimmt wird.

Für die Separation der Emanation gibt es praktisch die folgenden Möglichkeiten:

1. Das feinpulverisierte Gestein wird quantitativ in Lösung gebracht und die in dieser Lösung entstehende Emanation durch einen

die Lösung durchperlenden Gasstrom in die Messanordnung überführt (St 06).

2. Das Gestein wird in geeignet konstruierten Öfen mit entsprechenden Zusätzen (Alkalikarbonate) geschmolzen, wobei von selbst die fast vollständige Austreibung der Emanation erfolgt (Jo 12).

3. Das pulverisierte Gestein wird bis etwa  $2000^{\circ}\text{C}$  erhitzt und die dabei freiwerdende Emanation durch einen Gasstrom in die Ionisationskammer transportiert (Ev 33).

4. Das grobkörnige Gestein wird mit Ammoniumbifluorid in einem Goldgefäß erhitzt, zersetzt sich und gibt dabei die in ihm okkludierte Emanation frei (FØ 41).

Der Nachweis und die quantitative Bestimmung der Emanationsmenge geschieht fast ausschliesslich durch die Messung der  $\alpha$ -Aktivität der Emanationen und ihrer Folgeprodukte. Im allgemeinen dienen dazu Ionisationskammern; hier wurde ein Proportionalzählrohr verwendet.

#### A. Bestimmung des Thoriumgehaltes

Für eine Messung der Th-Emanation kommt von den oben angegebenen Methoden, die Emanation aus dem Gestein in die Messanordnung zu überführen, praktisch nur die erste in Frage. Wegen der relativ kurzen Halbwertszeit von 54,5 s muss laufend das nachentstehende Thoron (Tn) in die Messapparatur überführt werden, und die dazu nötigen konstanten Verhältnisse sind bei den anderen Methoden nur sehr schwer einzuhalten.

Ausserdem hat diese Lösungsmethode den Vorteil, dass die Messungen an derselben Lösung beliebig oft wiederholt werden können, was für spätere Kontrollmessungen unter Umständen sehr wesentlich sein kann.

Die hier benutzte Apparatur war die folgende (Fig. 1): In dem Vorratsgefäß  $F_1$  ( $100\text{ cm}^3$ ) ist die zu messende Gesteins- oder Eichlösung aufbewahrt, in dem Gefäß  $F_2$   $100\text{ cm}^3$  einer reinen  $3\text{ n HCl}$ . Durch die Porzellanfilterstäbchen  $P_1$  und  $P_2$  (Durchmesser 1 cm, mittlere Porengrösse  $10\ \mu$ ) wird das durchströmende Gas (technisches Methan) in vielen kleinen Bläschen durch die Lösungen gepert und nimmt dabei die Emanation mit. Der Gasstrom wird über das Trockenmittel in  $T$  (Natriumhydroxyd in Plätzchenform) in das Zählrohr  $Z$  geleitet und verlässt dieses durch das Puffergefäß  $F_3$  und die Kapillare  $K$ .

Um in dem Zählrohr stets einen konstanten Druck (750 mm Hg) zu haben, wird das Ventil  $V_2$  so eingestellt, dass das Quecksilber-

manometer  $M_1$  den Differenzdruck von 750 mm Hg und dem jeweiligen Atmosphärendruck anzeigt. Die Kapillare  $K$  dient als Strömungswiderstand für das durchströmende Methan, und die Höhendifferenz des Wassermanometers  $M_2$  ist ein Mass für die Durchströmgeschwindigkeit, die durch das Ventil  $V_1$  (Reduzierventil direkt an der Methanflasche) reguliert werden kann. Durch die Leitung  $L$  wird vor Beginn der Messung das Zählrohr mit Methan gefüllt.

Der Dreiweghahn  $H_1$  ermöglicht, das Methan abwechselnd durch die Nulllösung in  $F_2$  oder die zu messende Lösung in  $F_1$  zu leiten, durch entsprechende Stellung von  $H_2$  wird vor Beginn der Messung die Emanation in die Luft geleitet, um die inzwischen nachgewachsene Ra-Emanation zunächst zu entfernen.

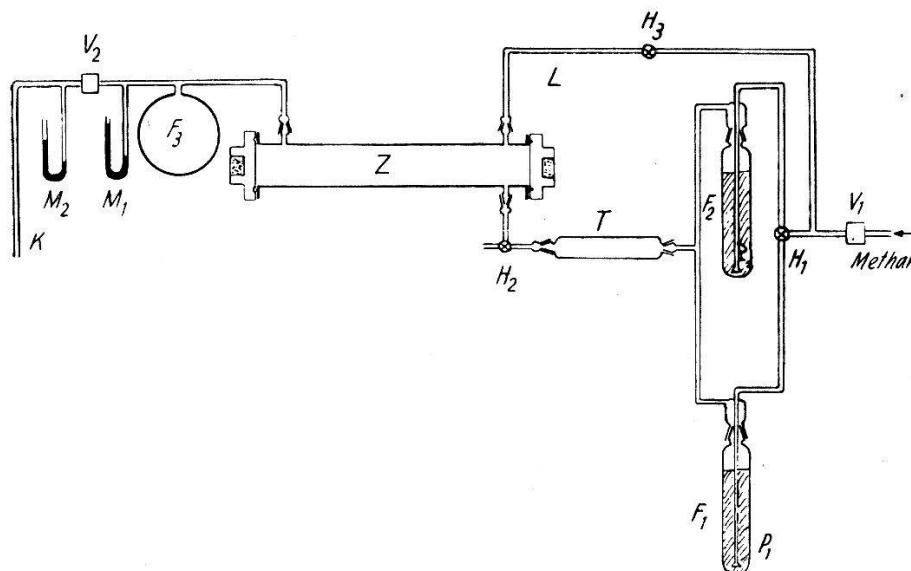


Fig. 1.

Das Zählrohr besteht aus rostfreiem Stahl (Länge 40 cm, Durchmesser 4,2 cm, Dicke des Zähl drahtes  $50 \mu$ ), sein Volumen ist  $550 \text{ cm}^3$ . Als Material für die seitlichen Verschlüsse wurde Plexiglas gewählt, als Dichtungsringe solche aus Blei (Dicke 0,05 mm).

Zu jeder solchen Apparatur gehört eine optimale Durchströmgeschwindigkeit für das die Emanation mit aus der Lösung forttragende Gas. Bei zu kleiner Geschwindigkeit zerfallen die meisten Tn-Atome, bevor sie das Zählrohr erreichen; bei zu grosser Durchströmgeschwindigkeit erst nach Verlassen des Zählrohres.

Es sei  $a$  der Anteil der Tn-Atome, den das durchströmende Methan mit aus der Lösung fortnimmt. Davon wird ein Bruchteil  $N_1$  zerfallen, bevor er in das Zählrohr gelangt, ein Teil  $N_2$  wird im Zählrohr selbst zerfallen und der Rest nach Verlassen des Zählrohres. Wie gross diese einzelnen Anteile sind, hängt von dem Volu-

men bis zum Zählrohr ( $v$ ), dem Zählrohrvolumen ( $V$ ) und der Durchströmgeschwindigkeit ab. Wenn  $\tau$  die Zeit ist, die die Th-Emanation gebraucht, um in das Zählrohr zu gelangen,  $T$  die mittlere Aufenthaltsdauer im Zählrohr (wobei  $\tau/T = v/V$ , wenn man die Zeit von der Bildung des Tn-Atoms bis zu seiner Mitnahme aus der Lösung vernachlässigt) und  $N_0$  die Zahl der in der Zeiteinheit in der Lösung gebildeten Tn-Atome, so ist die Zahl der das Zählrohr erreichenden Atome

$$n_2 = a N_0 e^{-\lambda_{\text{Tn}}\tau}. \quad (1)$$

Im Zählrohr zerfallen

$$N_2 = a N_0 e^{-\lambda_{\text{Tn}}\tau} (1 - e^{-\lambda_{\text{Tn}}T}) \quad (2)$$

Atome.

In Figur 2 ist für verschiedene Verhältnisse  $\tau/T$  die Zahl der im Zählrohr zerfallenden Tn-Atome als Funktion der Aufenthaltsdauer im Zählrohr ( $T$ ) aufgetragen, die ihrerseits gegeben ist durch das

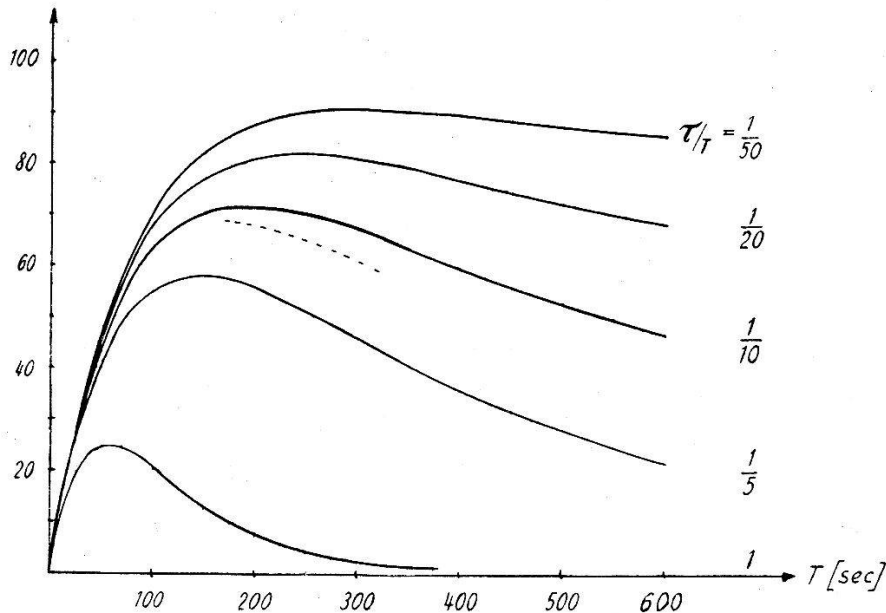


Fig. 2.

Zählrohrvolumen und die Durchströmgeschwindigkeit. Die zu jedem durch die Apparatur vorgegebenen Verhältnis  $v/V$  gehörige optimale Durchströmgeschwindigkeit kann daraus abgelesen werden. Es empfiehlt sich aus zwei Gründen, mit dieser optimalen Durchströmgeschwindigkeit zu arbeiten. Einmal ist dort der Zähleffekt am grössten, und zum anderen ist der Zähleffekt dann relativ unempfindlich gegen Schwankungen der Durchströmgeschwindigkeit.

Die gestrichelt gezeichnete Kurve wurde experimentell für die in dieser Arbeit benutzte Apparatur bestimmt. Die Höhendifferenz des Wassermanometers betrug 55 mm; selbst Schwankungen von



$\pm 2$  mm würden bei dem hier gewählten Arbeitspunkt die Zahl der im Zählrohr zerfallenden Tn-Atome nur um 0,5% ändern. In Wirklichkeit aber können die Schwankungen im Dauerbetrieb stets kleiner als  $\pm 1$  mm Wassersäule gehalten werden.

Von der Anzahl  $N_2$  der im Zählrohr zerfallenden Tn-Atome wird wieder nur ein bestimmter Bruchteil registriert werden, der bei fest vorgegebenen geometrischen Dimensionen des Zählrohres nur eine Funktion der Zählspannung und der Diskriminatoreinstellung des Proportionalverstärkers ist. Andererseits zerfällt die Th-Emanation in das ebenfalls  $\alpha$ -strahlende ThA, das sich auf der Zählrohrwand sammeln, dort zerfallen und den Zähleffekt vergrössern wird. Ein zeitlicher Anstieg des Zähleffektes ist dadurch jedoch nicht zu erwarten, da das ThA wegen seiner kurzen Halbwertszeit von 0,158 s praktisch sofort im Gleichgewicht mit der Th-Emanation steht.

Dagegen wird bei lange dauernden Messungen der Zähleffekt langsam wegen des mit einer Halbwertszeit von 10,6 h nachentstehenden ThB ansteigen, das zwar selbst nur ein  $\beta$ -Strahler ist, aus dem aber das  $\alpha$ -aktive ThC bzw. ThC' (Halbwertszeit 60,5 min) nachentsteht.

Auch die Zahl der registrierten Zerfälle des ThA und ThC bzw. ThC' wird wieder von der Zählspannung und der Empfindlichkeit des Verstärkers abhängen.

Als günstigste Zählbedingungen, das heisst als die Bedingungen, bei denen die Genauigkeit der Messung bei konstanter Messdauer am grössten ist, stellte sich eine Zählspannung von 4600 Volt und eine Diskriminatorvorspannung von 20 Volt heraus, und zwar für den ganzen in Frage kommenden Bereich für das Verhältnis Zähleffekt/Nulleffekt, denn natürlich hängt auch letzterer von den Zählbedingungen ab. Alle weiteren Messungen wurden bei diesen Bedingungen durchgeführt. (Der Diskriminatorvorspannung von 20 Volt entspricht eine Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen im Zählrohr von etwa 1 cm.)

Da der Nulleffekt ziemlich empfindlich von der Trocknung des Gasstromes abhängt, das Trockenmittel aber nach einigen Stunden ausgewechselt werden muss, wurden die Messungen so durchgeführt, dass zunächst 30 min Nulleffekt gemessen wurde ( $H_1$  in Fig. 1 so gestellt, dass das Methan durch  $F_2$  strömt), dann eine Stunde die zu messende Lösung und nach einer Pause von 10 min (um das Tn im Zählrohr zerfallen zu lassen) wieder 30 min Nulleffekt. Damit ist man sicher, die gleichen Trocknungsbedingungen und konstanten Nulleffekt zu haben.

Ausserdem wurde geprüft, ob sich an dem Porzellanfilterstäbchen  $P_1$  Th oder eines seiner Folgeprodukte bis zum Tn absetzt und da-

durch die folgenden Messungen verfälscht. Dazu wurde zunächst in  $F_1$  eine Th-Lösung gemessen, dann beide Vorratsgefäße  $F_1$  und  $F_2$  mit der gleichen  $3 n$  HCl gefüllt und das Methan abwechselnd durch  $F_1$  und  $F_2$  geperlt und der Nulleffekt gemessen. Es war keinerlei Unterschied feststellbar.

Bei dieser abwechselnden, zeitlich kurz aufeinanderfolgenden Messung von Effekt und Nulleffekt ist das oben schon erwähnte langsame Nachentstehen und damit auch nur langsame Wiederabklingen des ThB-ThC-ThC' zu berücksichtigen, was sich als eine langsame Erhöhung des Nulleffektes bemerkbar macht. Da die Messungen der Eichlösungen und der Gesteinslösungen jedoch in gleicher Weise durchgeführt werden, kann dadurch das Messergebnis nicht verfälscht werden.

Bei welchen Zählbedingungen und mit welcher Durchströmgeschwindigkeit man auch arbeitet, stets geht in den Zähleffekt der Bruchteil  $a$  der in der Zeiteinheit aus der Lösung mitgenommenen Emanationsatome ein. Dieser Entemanierungsfaktor  $a$  kann auch

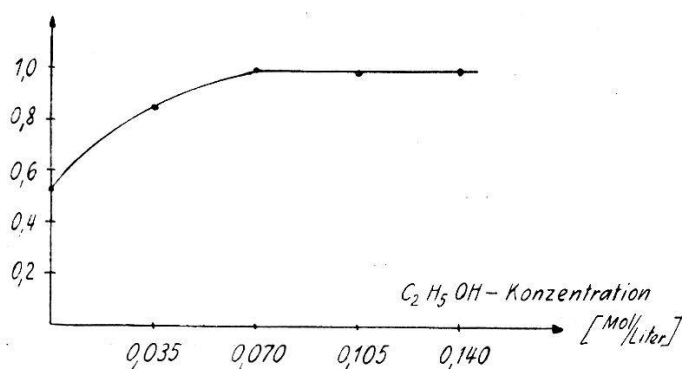


Fig. 3.

theoretisch nie gleich 1 sein, denn die Verteilung der Emanation in Flüssigkeit und Gasphase hängt ab von ihrer Löslichkeit in beiden sowie von dem Verhältnis der Volumina. Ob man bei fester Durchströmgeschwindigkeit des Methans den theoretisch möglichen Wert von  $a$  erreicht, hängt von der Grösse der Gasbläschen ab. Dabei zeigte sich, dass ein kleiner Zusatz von Äthylalkohol zu der zu messenden Lösung ( $0,5 \text{ cm}^3$  in  $100 \text{ cm}^3$  HCl) die Grösse der Bläschen herab- und den Entemanierungsfaktor wesentlich heraufsetzt. (In Fig. 3 ist – normiert auf den Sättigungswert – der Zähleffekt als Funktion des Alkoholzusatzes aufgetragen.)

Ein  $26,5 \pm 1 a$  altes (Mai 54) reines Thoriumnitrat diente als Ausgangssubstanz für die Eichlösungen. Bis zum Zeitpunkt der Herstellung des Nitrats war das Thorium im Gleichgewicht mit allen



seinen Folgeprodukten, zu diesem Zeitpunkt aber wurde es vom  $\text{MsThI}$  getrennt.

Dieses Th-Nitrat wurde in HCl aufgelöst und an einem Teil der Lösung eine quantitative Th-Bestimmung durch Überführen des Nitrats in das Oxyd und Wägung des geglühten Oxyds durchgeführt. Aus dem Rest der Lösung wurden durch Verdünnung mit 3 n HCl die zur Eichung verwendeten Lösungen ( $100 \text{ cm}^3$ ) hergestellt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Die in Spalte 2 angegebenen Werte von „Th-Äquivalent Tn“ sind berechnet aus dem wirklichen Th-Gehalt der Lösungen, multipliziert mit 0,91. Dieser Faktor trägt der Tatsache Rechnung, dass sich in den 26,5 Jahren das Gleichgewicht zwischen Th und  $\text{RdTh}$  noch nicht vollständig wieder eingestellt hat. Er ist berechnet aus der Gleichung

$$\frac{\lambda_{\text{Tn}} N_{\text{Tn}}(t)}{\lambda_{\text{Th}} N_{\text{Th}}} = 1 - \frac{\lambda_{\text{RdTh}}}{\lambda_{\text{RdTh}} - \lambda_{\text{MsThI}}} (e^{-\lambda_{\text{MsThI}} t} - e^{-\lambda_{\text{RdTh}} t}) \quad (3)$$

(Ableitung der Gleichung für das Nachentstehen des zweiten Folgeproduktes siehe etwa ST. MEYER und E. SCHWEIDLER, „Radioaktivität“.) Für die Zerfallskonstanten wurden die folgenden Werte eingesetzt:  $\lambda_{\text{RdTh}} = 0,365 a^{-1}$ ;  $\lambda_{\text{MsThI}} = 0,103 a^{-1}$ .

In Spalte 3 sind die angegebenen Fehler nur die statistischen, wobei berücksichtigt ist, dass nicht alle registrierten Zerfälle statistisch voneinander unabhängig sind.

**Tabelle 2.**

Eichlösung	Th-Äquival. Tn ( $10^{-6} \text{ g/}$ $100 \text{ cm}^3$ )	Registr. Zerfälle min	Registr. Zerfälle min $10^{-6} \text{ g Th}$
Th A I, 1	194,7	$36,0 \pm 0,7$	0,185
Th A I, 2	646	$125,4 \pm 0,8$	0,194
Th A I, 3	349	$69,2 \pm 0,8$	0,198
Th A II,1	154,7	$28,2 \pm 0,6$	0,182
Th A II,2	137,4	$25,8 \pm 0,6$	0,188
Th A II,3	547	$109,2 \pm 1,1$	0,200

Als Mittelwert für die „spezifische Aktivität“ ergibt sich somit für diese Apparatur

$$N_{\text{Th}}^* = (0,191 \pm 0,004) \frac{\text{registr. Zerfälle}}{\text{min} \cdot 10^{-6} \text{ g Th}}.$$

Definiert man als Nutzeffekt das Verhältnis von registriertem Zähleffekt/Zahl der in der Lösung entstehenden Tn-Atome, so ist dieser Nutzeffekt  $\eta = 0,77$ .

Der bei der spezifischen Aktivität angegebene Fehler setzt sich zusammen aus dem mittleren quadratischen Fehler der in Spalte 4 gegebenen Werte, dem Fehler, der durch die Ungenauigkeit im Alter des Th-Nitrats bedingt ist sowie dem Fehler in der Bestimmung des Th-Gehaltes der Eichlösungen. Für die Berechnung des letzteren ist die Abwesenheit von Seltenen Erden in dem Th-Nitrat vorausgesetzt, das heisst angenommen, dass das gewogene  $\text{ThO}_2$  tatsächlich reines  $\text{ThO}_2$  ist.

Für die Berechnung des Th-Gehaltes der Gesteinslösungen ist noch abzuschätzen, wie gross der Einfluss der ebenfalls aus der Lösung mitgenommenen Ra- und Ac-Emanationen auf den Tn-Zähleffekt ist. (Die Halbwertszeiten sind  $T_{\text{Rn}} = 3,825 d$  und  $T_{\text{An}} = 3,92 s$ .) Nimmt man dazu ein Verhältnis  $\text{Th}/\text{U} = 3$  an, so ist die Zahl der in der Lösung in der Zeiteinheit entstehenden Rn-Atome etwa gleich der der Tn-Atome. Nimmt man ausserdem gleichen Entemanierungsfaktor  $a$  für die beiden Emanationen an, so ist das Verhältnis der Zahl der im Zählrohr zerfallenden Rn-Atome zu der Zahl der im Zählrohr zerfallenden Tn-Atome

$$\frac{n_{\text{Rn}}^*}{n_{\text{Tn}}^*} = \frac{e^{-\lambda_{\text{Rn}}\tau} (1 - e^{-\lambda_{\text{Rn}}T})}{e^{-\lambda_{\text{Tn}}\tau} (1 - e^{-\lambda_{\text{Tn}}T})} = \frac{\lambda_{\text{Rn}}T}{e^{-\lambda_{\text{Tn}}\tau} (1 - e^{-\lambda_{\text{Tn}}T})}. \quad (4)$$

Für unseren speziellen Fall ist dieser Wert etwa  $6 \cdot 10^{-4}$ . Selbst bei Berücksichtigung der Tatsache, dass bei der Ra-Emanation zwei Folgeprodukte (im Gegensatz zu nur einem bei der Th-Emanation) gezählt werden, ist also für normale Werte des Verhältnisses  $\text{Th}/\text{U}$  eine rechnerische Korrektur nicht nötig. Für extrem kleine Werte von  $K$  kann sie einfach durchgeführt werden.

Da das Aktivitätsverhältnis von  $\text{AcU}/\text{U}^{238}$  4,6% ist und wir für die Abschätzung des Rn-Anteils am Zähleffekt der Tn etwa gleiche Aktivität von  $\text{U}^{238}$  und Th angenommen haben, ist das Verhältnis der in der Zeiteinheit in der Lösung entstehenden Atome der Actiniumemanation (An) zur Zahl der entstehenden Tn-Atome ebenfalls 4,6%. Das Verhältnis der Zahl der im Zählrohr zerfallenden An-Atome zur Zahl der im Zählrohr zerfallenden Tn-Atome ist dann analog zu (4), wenn man wieder gleiches  $a$  für An und Tn annimmt

$$\frac{n_{\text{An}}^*}{n_{\text{Tn}}^*} = \frac{e^{-\lambda_{\text{An}}\tau} (1 - e^{-\lambda_{\text{An}}T})}{e^{-\lambda_{\text{Tn}}\tau} (1 - e^{-\lambda_{\text{Tn}}T})} 4,6 \cdot 10^{-2} = \frac{e^{-\lambda_{\text{An}}\tau}}{e^{-\lambda_{\text{Tn}}\tau} (1 - e^{-\lambda_{\text{Tn}}T})} 4,6 \cdot 10^{-2}. \quad (5)$$

Dieser Wert ist für die hier benutzte Apparatur  $< 2 \cdot 10^{-3}$ .

### B. Bestimmung des Radiumgehaltes

Die Bestimmung des Ra-Gehaltes geschieht an denselben Lösungen, deren Th-Gehalt bestimmt wurde. Da die Halbwertszeit der Radiumemanation (und nur diese wird gemessen)  $T = 3,825 d$  ist, kommt für die Messung der Rn nicht das kontinuierliche Durchströmen in Frage, denn dabei sollte die Aufenthaltsdauer der Emanation im Zählrohr von derselben Größenordnung sein wie ihre Halbwertszeit.

Die Apparatur wurde deshalb etwas modifiziert (Fig. 4). Zunächst wird durch die in  $F$  ( $100 \text{ cm}^3$ ) aufbewahrte Lösung etwa eine Stunde lang kräftig Methan geblasen, um sämtliche darin befindliche Ema-

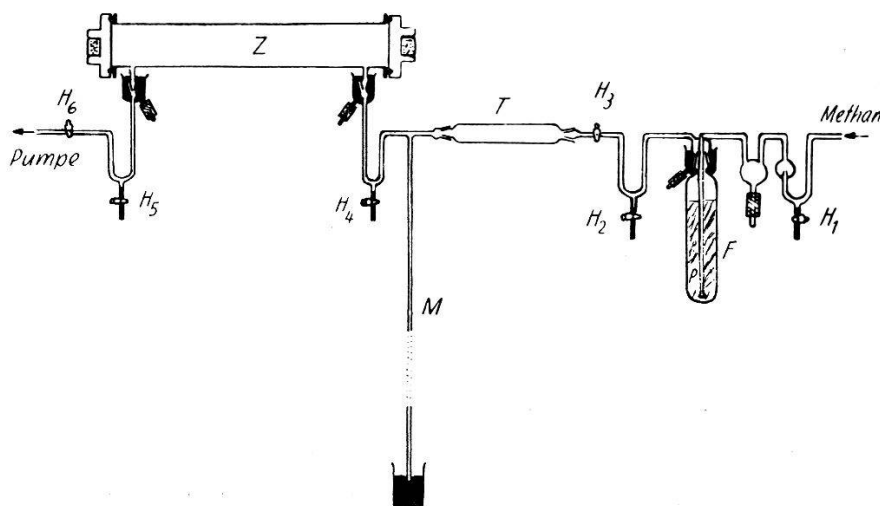


Fig. 4.

nation zu entfernen. Dann werden die Hähne  $H_1$  und  $H_2$  geöffnet und die mit ihnen verbundenen Quecksilberniveaufässer so weit gehoben, dass in beiden U-Rohren das Quecksilber einige Zentimeter steigt und so die Lösung von der Umgebung absperrt. Nach einer definierten Zeit (mindestens eine Halbwertszeit der Ra-Emanation) wird das Zählrohr  $Z$  bis zum Hahn  $H_3$  evakuiert, der Hahn  $H_6$  geschlossen, die Quecksilberniveaufässer an  $H_1$  und  $H_2$  gesenkt (das Quecksilber bleibt über den Hähnen),  $H_1$  und  $H_2$  geschlossen,  $H_3$  geöffnet und die in der Lösung inzwischen nachgewachsene Emanation durch das Methan über das Trockenmittel in  $T$  in das Zählrohr  $Z$  transportiert. Der jeweilige Druck kann an dem Manometer  $M$  abgelesen werden. Durch die zu entemanierende Lösung in  $F$  wird solange Methan geblasen (etwa 15 min), bis der Druck im Zählrohr  $70 \text{ cm Hg}$  beträgt. Dann werden die Hähne  $H_4$  und  $H_5$  geöffnet und die mit ihnen verbundenen Quecksilbergfässer gehoben, bis die jetzt

im Zählrohr befindliche Emanation wieder durch Quecksilber von der Umgebung abgesperrt ist. Diese Art des Verschlusses ist nötig, da alle organischen Dichtungsmittel die Emanation sehr stark lösen, und ihre Verwendung das Messergebnis verfälschen würde. (Bei der Bestimmung des Th-Gehaltes nach der kontinuierlichen Durchströmmethode ist diese Quecksilberdichtung nicht unbedingt notwendig, da dort die Diffusion gegenüber der Strömung keine Rolle spielt.)

Als Zählbedingungen wurden dieselben wie bei der Th-Emanation gewählt, das heisst 4600 Volt Zählspannung und 20 Volt Diskriminatorvorspannung.

Der zeitliche Verlauf des Zähleffektes wurde jeweils etwa eine Halbwertszeit lang verfolgt. Aus dem anfänglichen Anstieg kann der Beitrag des RaC bzw. RaC' zum Zähleffekt berechnet werden. (Das RaA mit einer Halbwertszeit von 3,05 min ist praktisch schon zu Beginn der Messung im radioaktiven Gleichgewicht mit der Emanation.) Nach 5 h ist das „laufende Gleichgewicht“ zwischen Rn, RaA und RaC bzw. RaC' praktisch erreicht, und der Zähleffekt fällt dann mit der Halbwertszeit der Ra-Emanation ab. Aus diesem Abfall wurde der Anfangswert der Aktivität zur Zeit  $t = 0$  extrapoliert.

Um den Nulleffekt möglichst genau zu kennen, wurde dieser vor und nach den Messlösungen einige Stunden zur Kontrolle gezählt. Die endgültige Berechnung wurde in der folgenden Weise durchgeführt: Von dem registrierten Zähleffekt wird ein solcher konstanter Nulleffekt subtrahiert, dass bei der durch die sich so ergebenden Punkte gelegten Exponentialfunktion (mit der vorgegebenen Halbwertszeit der Ra-Emanation) die Summe der Fehlerquadrate zum Minimum wurde.

Die Radium-Eichlösungen wurden aus einer Normal-Radium-Lösung [NRL Nr. 5004, enthaltend  $(3,94 \pm 0,08) 10^{-9}$  g Radium und etwa 36 mg Ba in HCl) durch Verdünnen mit 3 n HCl (3,7 mg BaCl<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup> als Träger) hergestellt.

Es wurden zunächst zwei Eichlösungen geeigneter Aktivität hergestellt (siehe Tabelle 3). Durch entsprechende Wahl der Zeit  $t_A$ , während der man die Emanation in der Ra-Lösung nachentstehen lässt, kann man den jeweiligen Rn-Gehalt der Lösung (Ra-Äquivalent Rn) zu Beginn der Messung ausserdem noch in gewissen Grenzen variieren. Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen dieser Ra-Eichlösungen zeigt Tabelle 3.

Die in Spalte 3 angegebenen Werte sind berechnet aus dem tatsächlichen Ra-Gehalt der Lösungen (Spalte 2), multipliziert mit

dem Faktor  $\alpha = 1 - e^{-\lambda_{\text{Rn}} t_A}$ , der das Nichtabwarten des Ra-Rn-Gleichgewichtes in der Lösung berücksichtigt.

Die in Spalte 5 angeführten Werte beziehen sich auf Abwarten des Gleichgewichtes, das heisst  $t_A = \infty$ .

**Tabelle 3.**

Eichlösung	Ra-Gehalt ( $10^{-11}$ g)	Ra-Äquival. Rn ( $10^{-11}$ g/ 100 cm <sup>3</sup> )	$\left(\frac{\text{Reg. Zerfälle}}{\text{min}}\right)_{t=0}$	$\left(\frac{\text{Reg. Zerfälle}}{\text{min} \cdot \text{g Ra}}\right)_{t=\infty}$
Ra I, 1	6,39	4,18	$100,4 \pm 5$	$2,40 \cdot 10^{12}$
Ra I, 1	6,39	3,27	$76,2 \pm 3$	$2,33 \cdot 10^{12}$
Ra I, 2	1,28	1,065	$32,8 \pm 2$	$3,08 \cdot 10^{12}$
Ra I, 2	1,28	0,982	$31,5 \pm 2$	$3,21 \cdot 10^{12}$

Als Mittelwert für die „spezifische Aktivität“ der Ra-Eichlösungen ergibt sich somit für diese Apparatur

$$N_{\text{Ra}}^* = (2,75 \pm 0,23) 10^{12} \frac{\text{registrierte Zerfälle}}{\text{min} \cdot \text{g Ra}}.$$

Definiert man auch hier den Nutzeffekt als Zahl der registrierten Zerfälle/Zahl der in der Lösung im Gleichgewicht zerfallenden Rn-Atome (beides bezogen auf die Zeiteinheit), so ist er  $\eta = 1,24$ .

Der bei der spezifischen Aktivität angegebene Fehler setzt sich aus dem mittleren quadratischen Fehler der in Spalte 5 angegebenen Werte und dem Fehler der Normal-Radium-Lösung zusammen.

Für die Berechnung des Ra-Gehaltes der Gesteinslösungen ist hier umgekehrt wie bei der Th-Bestimmung der Anteil der Tn und An am Zähleffekt abzuschätzen. Dazu machen wir die gleichen Annahmen wie dort, das heisst wir setzen gleiche Aktivität von Th und U<sup>238</sup> und gleiche Entemanierungsfaktor für die drei Emanationen voraus.

Lässt man die Emanationen eine Halbwertszeit der Ra-Emanation lang anwachsen, so ist das Verhältnis der in der Lösung vorhandenen Tn-Atome zur Zahl der Rn-Atome

$$\frac{N_{\text{Tn}}(t)}{N_{\text{Rn}}(t)} = \frac{1 - e^{-\lambda_{\text{Tn}} t}}{1 - e^{-\lambda_{\text{Rn}} t}} \cdot \frac{N_{\text{Tn}}(\infty)}{N_{\text{Rn}}(\infty)} = 3,3 \cdot 10^{-4}. \quad (6)$$

Diese Tn-Atome zerfallen sehr schnell in das ThB, das seinerseits nach einigen Stunden mit seinen  $\alpha$ -strahlenden Folgeprodukten ThC



und ThC' im Gleichgewicht steht. Nach 5 Stunden ist dann das Aktivitätsverhältnis

$$\frac{n_{\text{Tn}}^*}{n_{\text{Rn}}^*} = \frac{1}{4} \frac{\lambda_{\text{ThB}} N_{\text{ThB}}(0) e^{-\lambda_{\text{ThB}} t}}{\lambda_{\text{Rn}} N_{\text{Rn}}(0) e^{-\lambda_{\text{Rn}} t}} = \frac{1}{4} \frac{\lambda_{\text{ThB}}}{\lambda_{\text{Rn}}} 3,3 \cdot 10^{-4} e^{-\lambda_{\text{ThB}} t} = 5 \cdot 10^{-4}. \quad (7)$$

Der Faktor 1/4 ist darauf zurückzuführen, dass aus der Th-Reihe nur ein Folgeprodukt höchstens zur Hälfte gezählt wird, in der Ra-Reihe aber einmal die Emanation ganz und ausserdem noch zwei Folgeprodukte ebenfalls zur Hälfte. (Dieser Faktor hängt nur unwesentlich von der noch registrierten Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen im Zählrohr ab.)

Für die Ac-Emanation zeigt eine analoge Rechnung, dass ihr Anteil an der Aktivität schon nach 3 Stunden kleiner ist als  $10^{-5}$ .

Selbst bei den ersten für die Extrapolation der Rn-Anfangsaktivität benutzten Messpunkten (nach 5 Stunden) ist somit der Einfluss der Tn und An für normale Werte des Verhältnisses Th/U schon zu vernachlässigen, für extrem hohe Werte kann korrigiert bzw. mit der Messung später begonnen werden.

### III. Ergebnisse.

Zunächst wurden zwei Cotunnite vom Vesuv auf ihren Gehalt an Radium und Radiothor untersucht. Diese Cotunnite (reines  $\text{PbCl}_2$ ) sind Sublimationsprodukte vulkanischer Fumarolen. Ihre massenspektrometrisch bestimmten Bleiisotopenverhältnisse  $\text{Pb}^{206}/\text{Pb}^{204}$  und  $\text{Pb}^{208}/\text{Pb}^{204}$  zeigen insofern eine Anomalie, als sie im Vergleich zu anderen jungen europäischen Bleitypen zu hoch liegen (Be 54). Die in diesem Cotunnit nachgewiesene RaD-E-F-Aktivität (Za 07, Be 54) legt jedoch die Vermutung nahe, dass dieser Überschuss an  $\text{Pb}^{206}$  und  $\text{Pb}^{208}$  durch eine Vermischung von „gewöhnlichem Blei“ mit „radiogenem Blei“ entstanden ist. Da auch ein Überschuss an  $\text{Pb}^{208}$  gemessen wurde, sollte versucht werden, ein Element der Th-Reihe zu finden und damit direkt nachzuweisen, dass in der Muttersubstanz der Cotunnite auch Thorium enthalten ist. Darüber hinaus sollte versucht werden, das Th/U-Verhältnis in der Muttersubstanz zu ermitteln. Das in der geringen uns zur Verfügung stehenden Menge Ausgangssubstanz vorhandene RdTh – falls überhaupt vorhanden (siehe Tabelle 4) – reicht nicht aus, eine diesbezügliche Aussage zu machen. Auf eine weitere Herabsetzung der unteren Grenze in der Angabe des „Th-Äquivalentes RdTh“, das heisst derjenigen Th-Menge, die mit der nachgewiesenen RdTh-Menge im



radioaktiven Gleichgewicht steht, wurde deshalb verzichtet. Ein weiterer Versuch an einer grösseren Menge Ausgangssubstanz konnte wegen Mangel an Material nicht durchgeführt werden.

Sodann wurden zwei Granite auf ihren Gehalt an Thorium und Radium untersucht. Aus letzterem lässt sich unter der Annahme des radioaktiven Gleichgewichts zwischen UI und Ra (siehe Einleitung) die Gleichgewichtsmenge UI und damit der Urangehalt des Gesteins berechnen.

Die Ergebnisse zeigt ebenfalls Tabelle 4.

**Tabelle 4.**

	Substanz- menge (g)	Th-Gehalt ( $10^{-6}$ g/g)	Ra-Gehalt ( $10^{-12}$ g/g)	U-Gehalt ( $10^{-6}$ g/g)	K
Cotunnit A. . .	0,051	$\leq 60$	—	—	—
Cotunnit C. . .	0,076	$\leq 70$	32 $\pm$ 4	—	—
Mittagfluhgranit	4,840	46,5 $\pm$ 1,3	8,4 $\pm$ 0,8	25,2 $\pm$ 0,25	1,84
Brockengranit .	10,000	10,3 $\pm$ 0,4	2,17 $\pm$ 0,2	6,5 $\pm$ 0,6	1,58

(Die genauen Bezeichnungen der untersuchten Granitproben sind: Mittagfluhgranit, saure Facies; am Kontakt mit Schiefer; Kabelstollen K.W.O bei 3200 m; A M 921; Brockengranit, Durchschnitt Schierke.)

Die in Spalte 5 angegebenen Werte für den Urangehalt der Gesteine geben den gesamten Urangehalt ( $U^{238} + U^{235}$ ). Der Umrechnungsfaktor zwischen dem Ra-Gehalt und dem U-Gehalt ist  $3,0 \cdot 10^6$ .

Die in Spalte 3 der Tabelle angegebenen Werte für den Th-Gehalt der Cotunnite sind „Th-Äquivalent RdTh“.

Für den Mittagfluhgranit liegt bereits eine Analyse des Th- und U-Gehaltes vor (Hi 24). Die dort angegebenen Werte sind  $2,1 \cdot 10^{-5}$  g Th/g Gestein und  $3,6 \cdot 10^{-5}$  g U/g Gestein.

Als Aufschlussverfahren, um das Gestein quantitativ in Lösung zu bringen, wurde das folgende gewählt:

Das feinpulverisierte Gestein wird 2–3mal mit Flußsäure und Perchlorsäure abgeraucht und bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und zentrifugiert. Die in Wasser unlösliche grau-schwarze Komponente des Rückstandes wird getrocknet, mit der 4–5fachen Menge Soda gut vermischt und etwa 30 min lang geglüht. Der erkaltete Schmelzkuchen wird mit Salz-

säure zersetzt, die noch vorhandene Kieselsäure durch nochmaliges Abrauchen mit Flußsäure und Perchlorsäure verflüchtigt, der sich restlos in verdünnter Salzsäure lösende Rückstand aufgenommen und mit dem ersten Teil der Lösung vereinigt. Die Lösung wird dann eingeeengt, das sich ausscheidende Kaliumperchlorat abzentrifugiert, durch Glühen in KCl verwandelt, wieder zugefügt und die Lösung mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt.

Sämtliche chemischen Operationen werden in Platingefäßen ausgeführt, deren Inaktivität geprüft wurde.

Meinen besonderen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. F. G. HOUTERMANS aussprechen, der das Thema der Arbeit stellte und sie durch ständige Diskussionen und Ratschläge förderte.

Ferner danke ich ganz besonders Herrn Dr. J. GEISS für viele praktische Ratschläge und wertvolle Diskussionen.

Den Herren Dr. W. BUSER und P. GRAF danke ich für die Herstellung der Granitlösungen sowie für ihre Hilfe bei der Herstellung der Thorium-Eichlösung.

Zu Dank verpflichtet bin ich ferner den Herren Prof. Dr. H. HUTTENLOCHER und Dr. TH. HÜGI, Bern, für die Überlassung der Mittagfluhgranitprobe, den Herren Prof. Dr. C. W. CORRENS und Dr. K. H. WEDEPOHL, Göttingen, für den untersuchten Brockengranit sowie Dr. E. PICCIOTTO, Brüssel, für gelegentliche Diskussionen.

Herr Dr. MINDER, Radiuminstitut Bern, stellte mir freundlicherweise das für die Thorium-Eichlösung verwendete Th-Nitrat zur Verfügung, Herr Dr. FRÄNZ, Physikalisch-Technische Bundesanstalt in Braunschweig, die Normal-Radium-Lösung.

#### Literaturverzeichnis.

- Al 51 R. A. ALPHER und R. C. HERMAN, Phys. Rev. **84**, 1111 (1951).  
 Be 54 F. BEGEMANN, J. GEISS, F. G. HOUTERMANS und W. BUSER, Nuovo Cimento **11**, 663 (1954).  
 Bu 49 E. C. BULLARD und J. P. STANLEY, Veröff. Finn. geodät. Inst. **36**, 33 (1949).  
 Co 52 C. B. COLLINS, R. M. FARQUAR und R. D. RUSSEL, Phys. Rev. **88**, 1275 (1952); Canad. J. Phys. **31**, 402 (1953).  
 El 04 J. ELSTER und H. GEITEL, Phys. Z. **5**, 11, 321 (1904).  
 Ev 33 R. D. EVANS, Rev. Sci. Instr. **4**, 223 (1933).  
 Fø 41 E. FØYN, E. GLEDITSCH und I. T. ROSENQUIST, Amer. J. Sci. **239**, 805 (1941).  
 Gei 54 J. GEISS, Z. Naturf. **9a**, 218 (1954).  
 Ger 42 S. K. GERLING, Dokl. Akad. Nauk SSSR. **34**, 282 (1942).

- He 53 D. C. HESS, H. BROWN, M. G. INGRAM, C. PATTERSON und G. TILTON, Nat. Bur. Stand. Circular **522**, 183 (1953).
- Hi 24 H. HIRSCHI, Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt. **4**, 64 (1924).
- Hol 46 A. HOLMES, Nature **157**, 680 (1946).
- Hol 47 A. HOLMES, Nature **159**, 127 (1947).
- Hol 49 A. HOLMES, Nature **163**, 453 (1949).
- Hou46 F. G. HOUTERMANS, Naturwissenschaften **33**, 185 (1946).
- Hou47 F. G. HOUTERMANS, Z. Naturf. **2a**, 322 (1947).
- Hou53 F. G. HOUTERMANS, Nuovo Cimento **10**, 1623 (1953).
- Jo 12 J. JOLY, Phil. Mag. [6] **22**, 134 (1912).
- Ma 04 H. MACHE, Wien. Ber. **113**, 1329 (1904).
- Ni 38 A. O. NIER, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1571 (1938).
- Ni 41 A. O. NIER, R. W. THOMPSON und B. F. MURPHEY, Phys. Rev. **60**, 112 (1941).
- Ru 54 R. D. RUSSEL, R. M. FARQUAR, G. L. CUMMING und J. T. WILSON, Trans. Amer. Geophys. Union **35**, 301 (1954).
- St 06 R. J. STRUTT, Proc. Roy. Soc. [A] **77**, 472 (1906).
- Za 07 F. ZAMBONINI, Rend. r. Accad. Linc. **1907**, 975.
-