

Nanodiamanten in primitiven Meteoriten: Strukturuntersuchungen und Einfluss des Rückstoßes bei β -Zerfällen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Edit Marosits
geboren in Szombathely, Ungarn

Mainz, (2008)

Dekan:

1. Berichtstatter:

2. Berichtstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig, nur unter Verwendung der von mir angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt habe. Diese Dissertation wurde nicht als Prüfungsarbeit für eine andere Prüfung eingereicht und weder die vollständige Arbeit noch ein Teil davon an einer anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegt.

Mainz, 17.07.2008

Édesapámnak és Édesanyámnak,
akik mindig mellettem álltak, mindenben támogattak és
arra tanítottak, hogy elkezdett munkát be is kell fejezni.

Köszönöm.

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Rückstoßeffekten, sowie Ausheizversuche zur Erforschung struktureller Veränderungen und Änderung der Edelgaskonzentrationen und Ausgasungsmuster in meteoritischen Nanodiamanten durchgeführt.

In der ersten Versuchsserie wurden die durch prompte γ -Strahlung bei Neutronenaktivierung von Brom in terrestrische Detonationsdiamanten und durch den β^+ -Zerfall von ^{22}Na in synthetischen und meteoritischen Diamanten verursachten Rückstoßverluste bestimmt. Diese wurden mit theoretischen Verlustwerten, berechnet mit Hilfe der SRIM-Software und der Korngrößenverteilung, verglichen. Im Fall der prompten γ -Strahlung war der Unterschied signifikant. Hierzu können allerdings systematische Unsicherheiten in den gemessenen Verlusten, wie z.B. unbekannte Br-Verteilung innerhalb der Diamanten beigetragen haben. Die Ergebnisse des zweiten Versuchs bei kleineren Rückstoß-Energien, wie sie auch in der Natur vorkommen würden, zeigten dagegen keinen signifikanten Unterschied. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass weder das „Fehlen“ einiger in Supernovae Typ II gebildeter Radionuklide, wie ^{26}Al , ^{44}Ti , in den Diamanten noch die in einem für die Erklärung des Xe-H vorgeschlagenen Modell benötigte frühzeitige Trennung der Vorläuferkerne stabiler Xe-Isotope von den stabilen Xe-Isotopen durch Rückstoßverluste erklärt werden kann.

In der zweiten Versuchsreihe wurden meteoritische Nanodiamantproben bei unterschiedlichen Temperaturen im Vakuum vorgeheizt und danach, um die Heizprodukte zu entfernen, chemisch behandelt. Bei allen Vorheiztemperaturen wurden zwiebelähnliche Strukturen registriert und auch in den nachbehandelten Proben wurden, bedingt durch die wegen Verklumpung der Proben eingeschränkte chemische Behandlung, neben Diamanten unveränderte, oder teilweise zerstörte Umwandlungsprodukte gefunden. Weiterhin wurden Edelgaskonzentrationen und Ausgasungsmuster gemessen, um die durch Vorheizen und chemische Behandlung bedingten Veränderungen im Vergleich zu den Original-Diamanten zu untersuchen. Ein unerwartetes Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass die vorgeheizten und chemisch nachbehandelten Proben deutlich niedrigere Ausbeuten im Vergleich zu den nur vorgeheizten zeigten, was darauf hindeutete, dass die während des Vorheizens entstandenen Umwandlungsprodukte, wie z.B. zwiebelähnliche Strukturen, Edelgase zurückhalten konnten, die später (teilweise) durch chemische Behandlung entfernt wurden.

Abstract

Two sets of experiments were carried out within the framework of this dissertation.

The first concerned recoil loss due to β -decay in nanodiamonds. In one experiment terrestrial nanodiamonds with a Br content of 3 ppm were activated with thermal neutrons, the Br-activity of the diamonds was measured and the recoil loss due to prompt γ -rays was calculated. The measured loss was compared to the loss calculated with the SRIM software using the also determined size distribution of diamonds. The nominal difference was found to be significant. However the systematic uncertainties including the unknown distribution of Br within the diamonds may have added to the difference.

In a second experiment ^{22}Na was implanted into terrestrial and meteoritic nanodiamonds and after sufficient decay time the ^{22}Ne excesses were measured. The amount of implanted ^{22}Na was determined by activity measurement. The inferred radiogenic ^{22}Ne produced during the decay interval corrected for recoil losses –using again the SRIM software for calculating recoil ranges- did not differ significantly from the actually measured ^{22}Ne . The results implicate that neither the “lack” of some radionuclides (e.g. ^{26}Al , ^{44}Ti) formed in Supernovae II, nor the fast separation needed in the model suggested for the Xe-H anomaly can be explained by recoil loss.

In the second series of experiments the effect of pre-annealing of the meteoritic nanodiamonds on their microstructure and noble gas content and release pattern was examined. For this nanodiamonds were annealed at different temperatures and were chemically treated in order to remove heating products. Onions were found in the annealed samples at all temperatures. Intact and partly destroyed onions were also present in chemically treated samples, presumably because the chemical treatment had not been fully effective due to the formation of aggregates. An unexpected outcome of the noble gas measurements was the noble gas retention capacity of the heating products, as inferred from differences in gas content between heated and heated plus chemically treated samples.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Kurzfassung | 5 |
| Abstract | 6 |
| Inhaltsverzeichnis | 7 |
| Abbildungsverzeichnis | 10 |
| Tabellenverzeichnis | 12 |
| 1. Einführung | 13 |
| 1.1 Big Bang und primordiale Nukleosynthese | 13 |
| 1.2. Entwicklung der Sterne | 14 |
| 1.3. Stellare Nukleosynthese | 15 |
| 1.3.1. Fusionsprozesse | 15 |
| 1.3.1.1. Wasserstoffbrennen | 16 |
| 1.3.1.2. Heliumbrennen | 16 |
| 1.3.1.3. Weitere Brennprozesse | 17 |
| 1.3.2. Einfangprozesse | 17 |
| 1.3.2.1. Neutroneneinfangprozesse | 18 |
| 1.3.2.2. Protoneneinfangprozesse | 19 |
| 1.4. Solare Häufigkeiten der Elemente | 20 |
| 1.5. Isotopenanomalien in Meteoriten | 21 |
| 2. Synthetische UDD-Diamanten | 23 |
| 2.1. Herstellungsverfahren | 23 |
| 2.2. Eigenschaften | 23 |
| 2.3. K2-Diamanten | 23 |
| 3. Meteoritische Nanodiamanten | 25 |
| 3.1. "in der Luft befindlich" - die Meteorite | 25 |
| 3.1.1. Klassifizierung der Meteorite | 25 |
| 3.1.2. Allende | 25 |
| 3.1.3. Murchison | 27 |
| 3.2. „Präsolare Körner“ | 27 |
| 3.2.1. Meteoritische Nanodiamanten | 28 |
| 4. Probenvorbereitung | 31 |
| 4.1. K2-Diamanten - Entfernen der Oberflächenverunreinigung | 31 |
| 4.2. Meteoritische Diamanten - Auslösen aus der Meteoritenmatrix | 31 |
| 5. Korngrößenverteilung der K2-Diamanten | 33 |
| 5.1. Ziel der Untersuchung | 33 |
| 5.2. Versuche und Ergebnisse | 33 |

| | |
|--|----|
| 6. Rückstoßeffekt bei Nanodiamanten | 35 |
| 6.1. Ziel der Untersuchung | 35 |
| 6.2. Versuch I | 35 |
| 6.2.1. INAA: Bestimmung des Effektes des Rückstoßes bei prompter γ -Emission | 35 |
| 6.2.1.1. Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse | 35 |
| 6.2.1.2. TRIGA Mark II | 36 |
| 6.2.1.3. Neutronenaktivierung | 36 |
| 6.2.1.4. Versuche und Ergebnisse | 40 |
| 6.2.2. Theoretische Berechnung des Rückstoßverlustes | 45 |
| 6.2.3. Zusammenfassung - Versuch I | 49 |
| 6.3. Versuch II | 49 |
| 6.3.1. Implantierung: Bestimmung des Effektes des Rückstoßes beim β^+ -Zerfall | 49 |
| 6.3.1.1. Thermische Ionisation | 49 |
| 6.3.1.2. Versuchsaufbau: Implantierung | 50 |
| 6.3.1.3. Gammaskopie | 54 |
| 6.3.1.4. Energie- und Effektivitätskalibrierung mit Aktivitätsstandardlösung | 54 |
| 6.3.1.5. Edelgasmassenspektrometrie | 56 |
| 6.3.1.6. Versuche und Ergebnisse | 56 |
| 6.3.2. Theoretische Berechnung des Rückstoßverlustes | 60 |
| 6.3.3. Zusammenfassung - Versuch II | 60 |
| 7. Ausheizversuche an Nanodiamanten | 62 |
| 7.1. Ziel der Untersuchung | 62 |
| 7.2. Vorheizen | 62 |
| 7.3. Entfernen der Ausheizprodukte durch chemische Behandlung | 62 |
| 7.4. Massenverlust | 62 |
| 7.5. Strukturuntersuchungen mit HR-TEM | 63 |
| 7.5.1. HR-TEM | 63 |
| 7.5.2. Diamantstrukturen, thermische Stabilität | 64 |
| 7.5.3. Ergebnisse | 66 |
| 7.5.4. Zusammenfassung - TEM | 73 |
| 7.6. Edelgasmessungen an Original- und an modifizierten Diamantproben | 73 |
| 7.6.1. Edelgasmassenspektrometrie | 73 |
| 7.6.2. Edelgaskomponenten in Nanodiamanten und deren Ausgasungsmuster | 73 |
| 7.6.3. Ergebnisse - Isotopenverhältnisse Xe | 75 |
| 7.6.4. Ergebnisse - Ausgasungssystematik | 78 |
| 7.6.3. Zusammenfassung - Edelgasmessungen | 89 |
| 8. Diskussion | 91 |

| | |
|---------------------------------------|----|
| 8.1. Rückstoßverluste..... | 91 |
| 8.2. Ausheizversuche..... | 93 |
| 9. Zusammenfassung und Ausblick | 94 |
| Literatur | 97 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1.1.: Entstehung des Universums (5)..... | 13 |
| Abbildung 1.2.: Hertzsprung-Russell-Diagramm (6)..... | 15 |
| Abbildung 1.3.: Die mittlere Bindungsenergie pro Nukleon (7) | 16 |
| Abbildung 1.4.: Wasserstoffbrennen (3)..... | 16 |
| Abbildung 1.5.: Nuklidkarte mit Nukleosyntheseprozessen | 18 |
| Abbildung 1.6.: Solare Häufigkeiten der Elemente (13) | 21 |
| Abbildung 3.1.: Klassifizierung der Meteorite (25)..... | 26 |
| Abbildung 3.2.: Übersicht über die stabilen Isotope und deren Entstehungsprozesse in der Umgebung von Xe..... | 30 |
| Abbildung 5.1.: Massenspektrum der K2-Diamanten, vorne mit fraktioniertem Anteil | 33 |
| Abbildung 5.2.: Kumulative Größenverteilung der K2-Diamanten..... | 34 |
| Abbildung 6.1.: Prozessschema bei Neutronenaktivierung..... | 36 |
| Abbildung 6.2.: Reaktionsgleichung von $^{81}\text{Br}(n,\gamma)$ | 36 |
| Abbildung 6.3.: Energieschema von prompten γ -Energien bei durch n-Bestrahlung von ^{81}Br erzeugtem $^{82}\text{Br}^*$ | 37 |
| Abbildung 6.4.: : Zerfallschema von ^{82}Br und $^{82}\text{Br}^m$ | 39 |
| Abbildung 6.5.: γ -Spektrum einer Probe (Zeile 5, Tabelle 6.1.)..... | 42 |
| Abbildung 6.6.: Effekt der Re-Implantierung bei der ^{82}Br -Verteilung | 44 |
| Abbildung 6.7.: ^{82}Br -Verteilung in verschiedenen Proben | 45 |
| Abbildung 6.8.: z_j -Werte vs. Mittelwerte jeweiliger Energiebereiche | 47 |
| Abbildung 6.9.: Implantierungsaufbau I..... | 50 |
| Abbildung 6.10.: Implantierungsaufbau II..... | 51 |
| Abbildung 6.11.: Schaltplan des Implantierungsversuchs..... | 51 |
| Abbildung 6.12.: Reichweite der ^{22}Na -Ionen im Diamant vs. Energie | 52 |
| Abbildung 6.13.: Verteilung von 1 keV ^{22}Na -Ionen in Diamant, berechnet mit SRIM-2003.... | 53 |
| Abbildung 6.14.: Effizienzkurve des Detektors..... | 55 |
| Abbildung 6.15.: Drei-Isotopen-Diagramm von Neon..... | 58 |
| Abbildung 6.16.: Verhältnis der abgegebenen ^{22}Ne -Mengen | 59 |
| Abbildung 6.17.: Zerfallsschema von ^{22}Na | 60 |
| Abbildung 7.1.: Murchison Nanodiamanten,original..... | 66 |
| Abbildung 7.2.: EDXS-Spektrum von Murchison Nanodiamanten | 67 |
| Abbildung 7.3. Allende Nanodiamanten (ausgeheizt 600 °C)..... | 68 |
| Abbildung 7.4.: Murchison Nanodiamanten (600 °C)..... | 68 |
| Abbildung 7.5.: Allende Nanodiamanten (800 °C)..... | 69 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 7.6.: Allende Nanodiamanten (800 °C)..... | 69 |
| Abbildung 7.7.: Allende Nanodiamanten (1000 °C, behandelt)..... | 70 |
| Abbildung 7.8.: Allende Nanodiamanten (1000 °C, behandelt)..... | 71 |
| Abbildung 7.9.: Allende Nanodiamanten (800 °C, behandelt)..... | 71 |
| Abbildung 7.10.: Murchison Nanodiamanten (800 °C, behandelt) | 72 |
| Abbildung 7.11.: Xe-Ausgasungsmuster der Orgueil- Diamanten (50) | 74 |
| Abbildung 7.12.: Drei-Isotopen-Diagramm mit den Xe-Komponenten und Luft-Xe..... | 74 |
| Abbildung 7.13.: Xe-Drei-Isotopen-Diagramm der Allende-Proben | 75 |
| Abbildung 7.14.: Xe-Drei-Isotopen-Diagramm der Murchison-Proben..... | 76 |
| Abbildung 7.15.: ²² Ne-Konzentrationen und -Ausbeuten verschiedener Diamantproben von Allende | 80 |
| Abbildung 7.16.: ²² Ne-Konzentrationen und -Ausbeuten verschiedener Diamantproben von Murchison..... | 81 |
| Abbildung 7.17.: Xe-P3 Konzentrationen (hell) und -Ausbeuten (dunkel) verschiedener Diamantproben von Murchison | 87 |
| Abbildung 7.18.: Xe-HL Konzentrationen (hell) und -Ausbeuten (dunkel) verschiedener Diamantproben von Allende | 88 |
| Abbildung 7.19.: Xe-HL Konzentrationen (hell) und -Ausbeuten (dunkel) verschiedener Diamantproben von Murchison | 88 |
| Abbildung 7.20.: Xe-P3-Verluste bei verschiedenen Temperaturen vorgeheizten, chemisch nachbehandelten Murchison-Proben..... | 89 |
| Abbildung 8.1.: Das Isotopenverhältnis ¹³⁴ Xe/ ¹³⁶ Xe vs. Zeit..... | 92 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|----|
| Tabelle 2.1.: Ergebnisse der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse der K2-Diamanten (B. Spettel) (in Gew. -% und -ppm)..... | 24 |
| Tabelle 6.1.: Messdaten INAA I..... | 41 |
| Tabelle 6.2.: Messdaten INAA II..... | 44 |
| Tabelle 6.3.: Ausschnitt aus der Liste der prompten γ -Quanten bei $^{81}\text{Br}(n, \gamma)$ | 46 |
| Tabelle 6.4.: Reichweite z_j in Diamanten für ^{82}Br mit Energien von 1,1 eV bis 380 eV..... | 47 |
| Tabelle 6.5.: Soll- und Istwerte der Kalibrierlösung QCY48..... | 55 |
| Tabelle 6.6.: Aus den ^{22}Na -Aktivitäten berechnete ^{22}Ne -Mengen..... | 57 |
| Tabelle 6.7.: Gemessene ^{22}Ne -Überschuß in den Diamantproben..... | 57 |
| Tabelle 6.8.: Differenz berechneter und gemessener ^{22}Ne -Werte..... | 59 |
| Tabelle 7.1.: Massenverlust verschiedener Proben..... | 63 |
| Tabelle 7.2.: Isotopenverhältnisse der Edelgaskomponenten in Nanodiamanten (49)..... | 73 |
| Tabelle 7.3.: Xe in Diamantproben von Allende..... | 77 |
| Tabelle 7.4.: Xe in Diamantproben von Murchison..... | 78 |
| Tabelle 7.5.: He in Diamantproben von Allende und Murchison..... | 79 |
| Tabelle 7.6.: Ne in Diamantproben von Allende..... | 82 |
| Tabelle 7.7.: Ne in Diamantproben von Murchison..... | 83 |
| Tabelle 7.8.: Ar in Diamantproben von Allende und Murchison..... | 84 |
| Tabelle 7.9.: Kr in Diamantproben von Allende..... | 85 |
| Tabelle 7.10.: Kr in Diamantproben von Murchison..... | 86 |

1. Einführung

1.1 Big Bang und primordiale Nukleosynthese

Seit jeher beschäftigt die Menschen die Frage: Wie und woher ist alles entstanden? Kam alles aus dem Nichts, „nur so“ zustande?

Nach den heute akzeptierten Theorien (1,2,3,4) entstand unser Universum vor ca. 14 Milliarden Jahren aus einer Singularität heraus, mit dem sogenannten „Urknall“ (Abbildung 1.1., mit freundlicher Genehmigung vom Spektrum Verlag (5)).

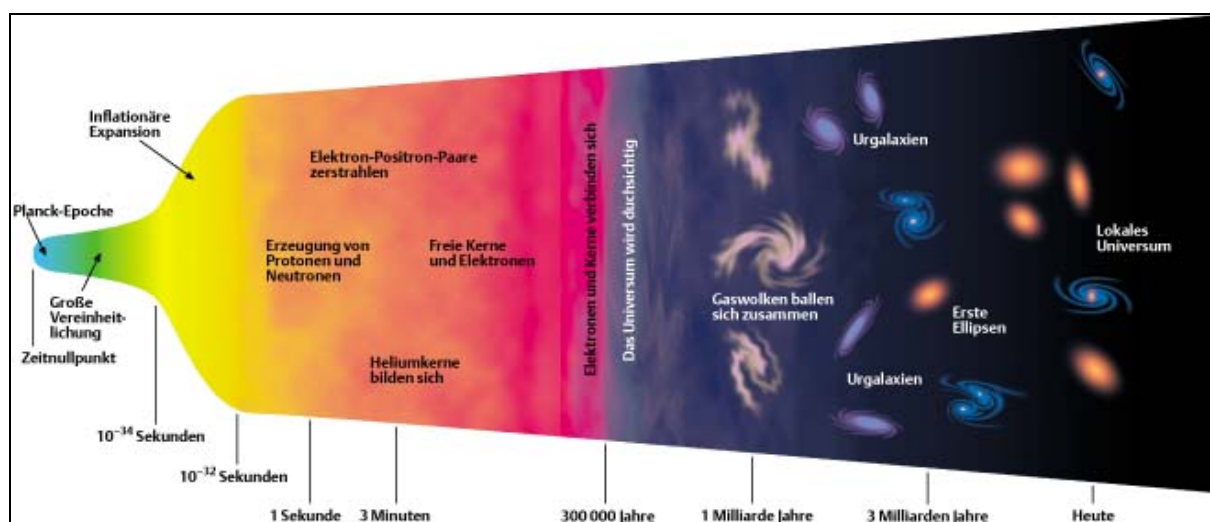


Abbildung 1.1.: Entstehung des Universums (5)

Die heutigen Theorien beschreiben die Vorgänge bis zur Zeit 10^{-43} sec nach dem Urknall zurück. Über den Zeitraum von 0 bis 10^{-43} sec, welcher als Planckära bezeichnet wird, weiß man nur, dass die räumliche Ausdehnung des Universums kleiner als die Planck-Länge ($1,61624 \cdot 10^{-35}$ m) war, so dass über Raum oder Zeit keine Aussagen gemacht werden können. Auch über die GUT-Ära (GUT = Grand Unified Theorie, oder Große Vereinheitlichung) ist nicht viel bekannt. In diesem Zeitraum bildeten sich die ersten Baryonen und auf Grund der Abtrennung, der starken Wechselwirkung wurde eine immense Energie freigesetzt, die zu einer inflationären Expansion führte.

Zwischen 10^{-35} und 10^{-33} sec hat sich demnach das Universum auf das 10^{50} -fache ausgedehnt. Die schnelle Ausdehnung führte zur raschen Abkühlung und Abnahme der Dichte. So konnten sich nach 10^{-33} sec die ersten Quarks und Antiquarks bilden. Die absinkende Temperatur erreichte nach 10^{-6} sec 10^{13} °K und die Quarks bildeten zwischenzeitlich die ersten Hadronen. Mit weiter sinkender Temperatur blieben nur Neutronen, Protonen und deren Antiteilchen übrig. Etwa 10^{-4} sec nach dem Urknall begann

die Leptonenära, in der die meisten der zuvor entstandenen Neutronen und Protonen durch Stöße mit ihren Antiteilchen vernichtet wurden und sich Leptonenpaare, wie das Elektron-Positron-Paar, bildeten.

Im Zeitraum ~ 10 sec bis ~ 3 min nach dem Big Bang sank die Temperatur von etwa 10^9 °K bis auf 10^5 °K und durch Kernfusion entstanden die ersten Atomkerne, wie z.B. ^4He , ^2H , ^3He , ^7Li . Dieser Prozess wird primordiale Nukleosynthese genannt.

Nach weiterer Ausdehnung und Abkühlung, nach ca. 4×10^5 Jahren, bei einer Temperatur von ca. 3000 K, bildeten die Atomkerne mit den Elektronen neutrale Atome, die die Photonen nicht mehr streuten. Dadurch konnten diese sich im Kosmos ausbreiten, das Universum wurde durchsichtig. Während weiterer Expansion entstanden einzelne, räumliche Dichteschwankungen und nach ca. 1 Million Jahren begann die Bildung lokaler Materie-Anhäufungen, Vorläufer späterer Galaxien-Superhaufen. Die Bewegung der Atome in diesen Strukturen führte zu gravitativen Instabilitäten, wodurch Teilbereiche zusammenfielen und der hohe Druck und die hohe Temperatur im Inneren des entstandenen Sterns das „Zünden“ initiierte (Kapitel 1.2. und 1.3.).

1.2. Entwicklung der Sterne

Sterne werden geboren, wenn sich die interstellare Materie soweit zusammengeballt hat, dass nukleares Brennen zünden kann. Man unterscheidet verschiedene, zeitlich (weitgehend) aufeinander folgende Schritte.

Als erstes verbrennt im Zentrum des Sterns, wo Dichte und Temperatur am höchsten sind, Wasserstoff zu Helium. In dieser Zeit befindet sich der Stern auf der Hauptreihe des Hertzsprung-Russel-Diagramms (Abbildung 1.2., mit freundlicher Genehmigung von Max-Planck-Gesellschaft (6)). Dieses wurde ursprünglich von den Astronomen Hertzsprung und Russell erstellt, indem sie den Spektraltyp (entsprechend der Temperatur) und die Leuchtkraft verschiedener Sterne gegeneinander auftrugen.

Ist der Wasserstoff im Zentralbereich weitgehend verbraucht, fängt die nächste Phase, das Kern-Heliumbrennen an, während in einer äußeren Schale noch weiter Wasserstoffbrennen stattfindet. Das Verbrennen von Wasserstoff in einer Schale führt zu Ungleichgewicht und abhängig von der anfänglichen Masse und Massenverlust zur Aufblähung zum Roten Riesen oder Roten Überriesen. Sterne, deren Masse ungefähr so groß wie die unserer Sonne ist, initiieren noch das He-Schalenbrennen, schließlich stoßen sie die äußeren Gasschichten ab, woraus sich ein planetarer Nebel um den zum Weißen Zwerg zusammengefallenen Kern bildet.

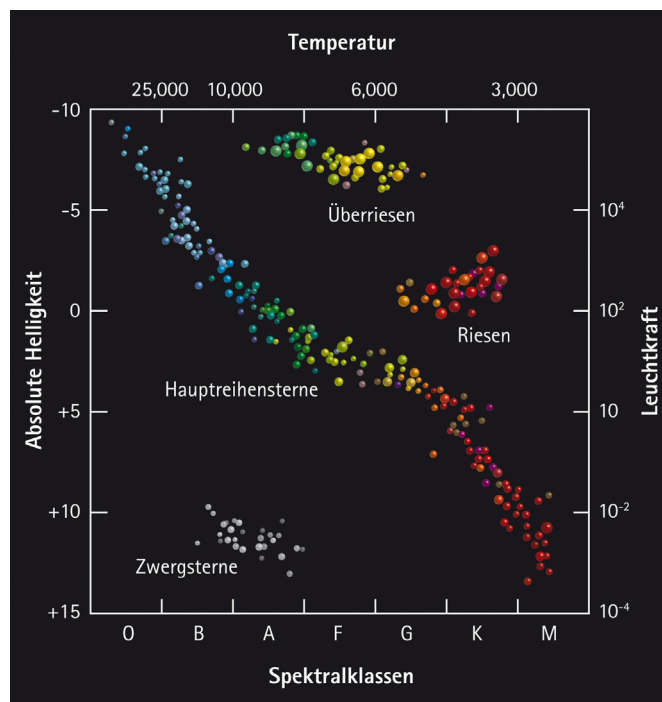


Abbildung 1.2.: Hertzsprung-Russell-Diagramm (6)

Ist der Stern massereicher, verläuft das Wasserstoffbrennen schneller. Der Stern bläht sich zum Überriesen auf und es folgen weitere Kernreaktionen, wobei schwerere Elemente bis zum Eisen gebildet werden. Nach Ablauf dieser Reaktionen implodiert der Kern und die äußeren Gasschichten werden in einer enorm großen Supernovaexplosion abgestoßen. Die meisten dieser Explosionen enden mit Bildung eines Neutronensterns, aber einige, sehr massereiche Sterne enden als Schwarze Löcher.

1.3. Stellare Nukleosynthese

1.3.1. Fusionsprozesse

In den Sternen findet nukleare Fusion der primordialen Elemente zu schwereren Elementen statt. Dieser Prozess ist bis zu 56 atomaren Masseneinheiten exotherm, hat also positive Energiebilanz (2). Die Bildung schwererer Kerne durch Fusion aus leichteren ist endotherm, sie werden also stattdessen durch Teilcheneinfangprozesse gebildet (Abbildung 1.3. mit freundlicher Genehmigung von University of Chicago Press (7)).

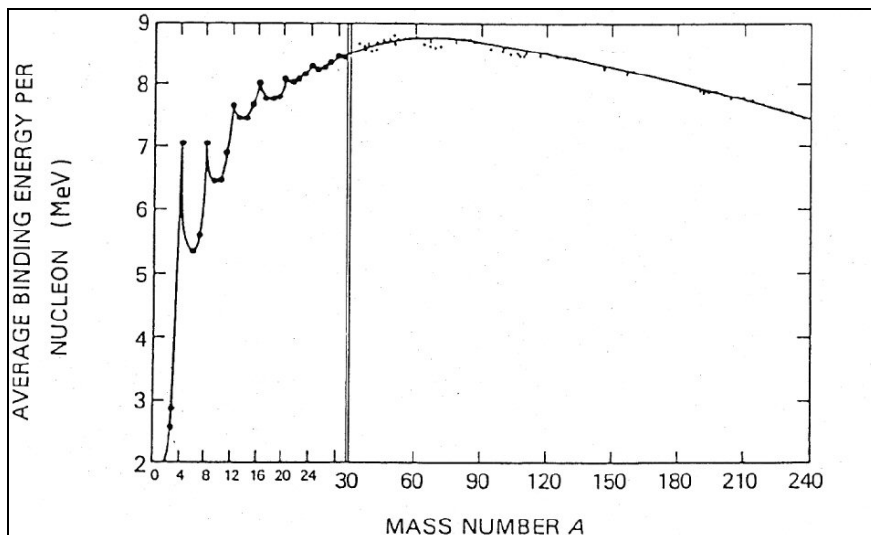


Abbildung 1.3.: Die mittlere Bindungsenergie pro Nucleon (7)

1.3.1.1. Wasserstoffbrennen

Die wichtigsten Brennprozesse, die allen anderen als Ausgangspunkt dienen, sind die p-p-Reaktionsketten, wobei die Wasserstoffatome zu Helium „verbrennen“ (1) (Abbildung 1.4.).

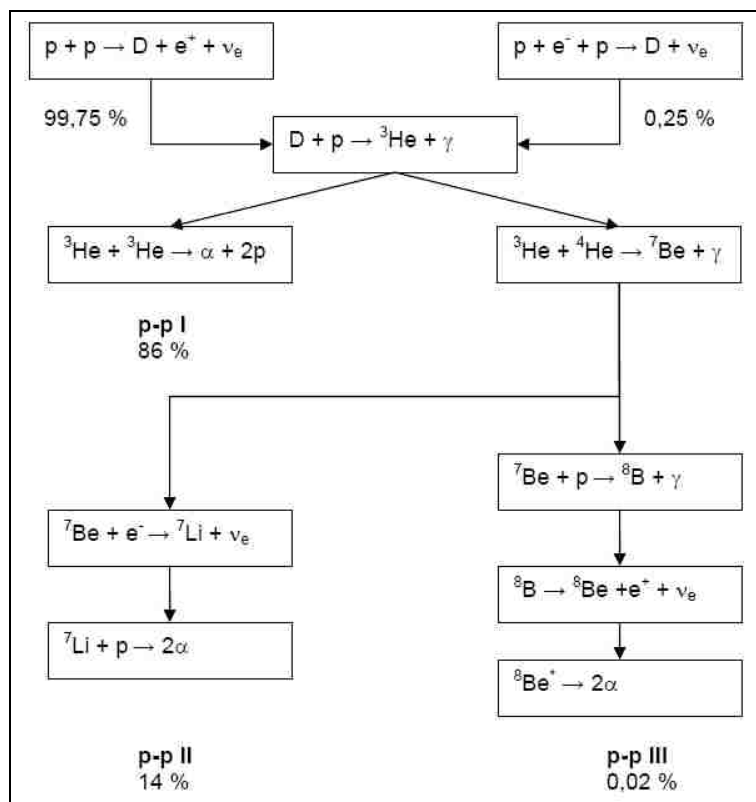


Abbildung 1.4.: Wasserstoffbrennen (3)

1.3.1.2. Heliumbrennen

Ist im Zentrum des Sterns der Wasserstoff weitgehend zu Helium verbrannt und wird durch Kontraktion der Kerns ausreichender Druck und ausreichende Temperatur erreicht, beginnt

das Heliumbrennen und es bildet sich Kohlenstoff. Dieser entsteht bei dem zweistufigen „triple- α -Prozess“, wobei aus zwei α -Teilchen zuerst das instabile ^8Be gebildet wird. Reagiert dieses während seiner Lebensdauer mit einem dritten α -Teilchen, entsteht ^{12}C . Später wenn genügend Kohlenstoff-Atome entstanden sind, wird aus diesen durch weitere Reaktion mit α -Teilchen auch Sauerstoff gebildet (1).

1.3.1.3. Weitere Brennprozesse

Am Ende der Heliumbrennphase enthält der Kern hauptsächlich Kohlenstoff und Sauerstoff. Hat der Stern genügend Masse um weiter zu kontrahieren, werden neue Kernreaktionen angeregt. Dabei wird zuerst das Kohlenstoffbrennen initiiert, wobei aus zwei ^{12}C Kernen ein angeregter ^{24}Mg Compoundkern entsteht, welcher in verschiedene Isotope zerfällt ($^{20}\text{Ne}+\alpha$, $^{23}\text{Na}+p$, $^{16}\text{O}+2\alpha$, usw.). Diese wiederum können durch Reaktion mit den vorhandenen Nukliden die unterschiedlichsten Kerne bilden. Ist die Masse des Sterns größer als 8 Sonnenmassen, setzt nach dem Kohlenstoffbrennen eine erneute Kontraktion ein. Es folgt das Neonbrennen, wobei Photodissoziation eine Rolle spielt. Das ^{20}Ne wird dabei von hochenergetischen γ -Quanten in ^{16}O und ein α -Teilchen gespalten, mit dem dann ein anderer ^{20}Ne -Kern reagiert und ^{24}Mg bildet. Durch α -Einfang an ^{24}Mg wird auch ^{28}Si produziert. Kontrahiert der Stern noch weiter, führt dies zum Sauerstoffbrennen, wobei Silizium im Kern angereichert wird. Durch Siliziumbrennen werden schließlich Elemente bis zum Eisen produziert (2).

Elemente schwerer als Eisen werden praktisch nicht mehr durch Fusionsprozesse gebildet, also müssen die 66 Elemente bis hin zum Uran (und weitere darüber hinaus) durch andere Prozesse entstanden sein.

1.3.2. Einfangprozesse

Die Elemente schwerer als Eisen werden im Wesentlichen durch Einfangprozesse produziert. Die wichtigsten davon sind die Neutroneneinfangprozesse (n,γ). Man unterscheidet zwischen einem langsamen und einem schnellen Prozess. Während der langsame im bzw. nahe zum Tal der β -Stabilität verläuft, ist der schnelle durch multiple Einfänge fern der Stabilität, gefolgt von mehreren, aufeinanderfolgenden β^- -Zerfällen, charakterisiert (Abbildung 1.5.).

Die Produktionsstätte des r-Prozesses konnte bis heute nicht eindeutig festgestellt werden. Die hohen Temperaturen und Neutronendichten, die für diesen Prozesspfad nötig sind, deuten auf explosive Szenarien hin, wie Supernovae Typ II oder Neutronensternverschmelzung.

Um die bekannten r-Prozesshäufigkeiten der Elemente zu erklären ist die Ereignisrate von Supernovae Typ II im Universum hinreichend. Auch die Temperaturen und Dichten während einer Supernova vom Typ II würden einen r-Prozess möglich machen, aber es ist fraglich, ob die Dichte an freien Neutronen hinreichend ist, da theoretisch alle in dem sich bildenden Neutronenstern gebunden sein sollten. Um den nötigen Neutronenstrom zu erreichen, muss ein Teil des Kerns mit der Stoßwelle ausgeworfen werden.

Schreibt man die r-Prozesselemente dem Verschmelzen zweier Neutronensterne (NSM, Neutron Star Merger) zu (9), so wären Temperatur, Dichte, Entropie und Neutronenflüsse zwar hoch genug, aber das bei dieser Verschmelzung entstandene Schwarze Loch würde den größten Teil der gebildeten Nuklide auch verschlingen. Auch ist die Ereignisrate von Neutronensternverschmelzungen im Universum recht gering, so dass schon daher durch diesen Prozess alleine die r-Prozesshäufigkeiten nicht erklärt werden können. Wahrscheinlich tragen beide Prozesse, Neutronensternverschmelzung und Supernovae Typ II, bei.

1.3.2.2. Protoneneinfangprozesse

Es gibt einige stabile Isotope von meist geringer Häufigkeit auf der protonenreichen Seite der Nuklidkarte, die nicht durch r- oder s-Prozess gebildet werden können. Dies deutet darauf hin, dass noch andere Prozesse für die Bildung schwerer Kerne existieren, die nicht auf (n, γ)-Reaktionen basieren (1).

Der rp-Prozess. Ähnlich dem r-Prozess ist auch ein schneller Protonenanlagerungsprozess vorstellbar. Er müsste bei hohen Energien ablaufen damit die Coulomb-Barriere, die ja bei Neutroneneinfang keine Rolle spielt, hier überwunden werden kann. Bei $A=110$ wird die Coulomb-Abstoßung mit Sicherheit zu groß und der Prozesspfad läuft nicht weiter.

Der p-Prozess. Bei großer Protonenzahl in den Kernen, wo die Anlagerung weiterer Protonen praktisch unmöglich ist, können durch Photodissoziation ((γ,p)-, (γ,n)- und (γ,α)-Reaktionen, ggf. mehrfach und mit anschließenden β -Zerfällen) protonenreiche Kerne gebildet werden.

Für diese Prozesse kommen alle Orte mit sehr hohen Temperaturen, Dichten und energiereichen γ -Flüssen in Frage, wie z.B. bestimmte Bereiche einer explodierenden

Supernova oder eines akkretierenden Neutronensterns, oder auch superkritische Akkretionsscheiben.

1.4. Solare Häufigkeiten der Elemente

Goldschmidt publizierte 1938 die ersten Daten über „die kosmischen Häufigkeiten“ der Elemente basierend auf chemischen Daten verschiedener irdischer Gesteine und Meteorite. Er benutzte das Wort „kosmisch“, weil er dachte, dass Meteorite von außerhalb des Sonnensystems kommen und interstellare Materie repräsentieren (10). Ungefähr zur selben Zeit wurden die ersten spektroskopischen Messungen der Sonnenzusammensetzung durchgeführt und es wurde festgestellt, dass sie außer bei leichten/flüchtigen Elementen der Erde ähnelt.

Suess und Urey haben ca. zwanzig Jahre später die ersten solaren Häufigkeitsdaten veröffentlicht, bei denen auch Nukleosyntheseprozesse berücksichtigt wurden (11). In den folgenden Jahren wurden die solaren Häufigkeiten auf Grund weiterer Daten aus Sonnenspektren und der Zusammensetzung primitiver kohligter Chondrite korrigiert. Die Übereinstimmung zwischen beiden liegt bei den meisten Elementen heute innerhalb von $\pm 10\%$ (12). Abbildung 1.6. (mit freundlicher Genehmigung von Cambridge University Press (13)) zeigt die solare Häufigkeitsverteilung der Elemente als Funktion der Massenzahl A . Das häufigste Element, der Wasserstoff, ist in der Verteilung ca. 10^{10} -mal so hoch vertreten wie seltenere, schwere Kerne. Die Verteilung ist so normiert, dass Silizium den Wert 10^6 besitzt. Elemente bis zum Eisen entstanden durch Fusionsprozesse, die schwereren durch Einfangprozesse. Für bestimmte Neutronenzahlen ($N = 28, 50, 82, 126$) ist der Wirkungsquerschnitt für weiteren Neutroneneinfang viel kleiner als bei den benachbarten Kernen. Dies zeigt sich in der Häufigkeitsverteilung, wo diese Nuklide (^{88}Sr , ^{138}Ba , usw.) deutlich häufiger sind als ihre Nachbarn.

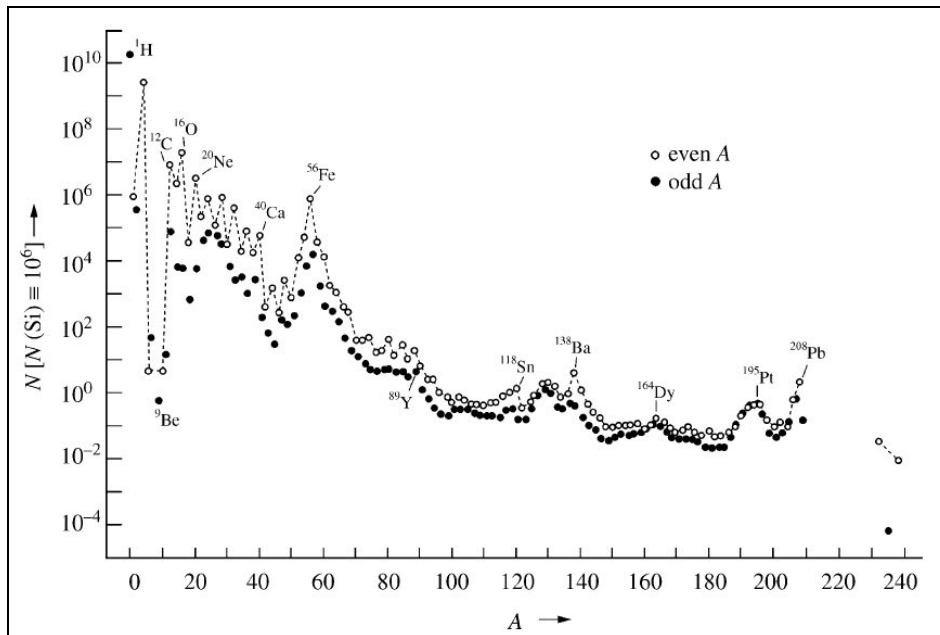


Abbildung 1.6.: Solare Häufigkeiten der Elemente (13)

1.5. Isotopenanomalien in Meteoriten

In den 1960er Jahren ging man davon aus, dass das frühe Sonnensystem eine homogene Zusammensetzung hatte. Die Abweichungen der meteoritischen von den solaren Isotopenverteilungen verschiedener Elemente wurden mit Prozessen wie radioaktivem Zerfall, massenabhängiger Fraktionierung, Wechselwirkungen mit kosmischer Strahlung und Implantation von Teilchen aus dem solaren Wind erklärt.

Den ersten als eindeutig akzeptierten Hinweis über Materie interstellaren Ursprungs in den Meteoriten lieferten die Untersuchungen über Sauerstoffisotopie von Clayton et al (14), die sowohl die Abweichung des $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses als auch des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses vom Standard SMOW (Standard Mean Ocean Water) bestimmten. Die Abweichungen werden in δ -Werten angegeben, wobei:

$$\delta^a\text{O} = \left\{ \left(\frac{[^a\text{O}]}{[^{16}\text{O}]} \right) - \left(\frac{[^a\text{O}]}{[^{16}\text{O}]} \right)_{\text{st}} \right\} / \left(\frac{[^a\text{O}]}{[^{16}\text{O}]} \right)_{\text{st}} \times 1000 \text{ ‰} \quad (a=17,18).$$

Bei terrestrischen und lunaren Proben wurde $\delta^{17}\text{O}/\delta^{18}\text{O} \sim 1/2$ gemessen, welcher Wert dem auf Grund massenabhängiger Fraktionierung erwarteten entspricht. Im Gegensatz dazu wurde in den CAIs (CAI = calcium-aluminum-rich inclusions, feinkörnige weiße Aggregate) kohligter Chondriten (Murchison, Allende) $\delta^{17}\text{O}/\delta^{18}\text{O} \sim 1$ gemessen. Die beobachtete Verarmung in ^{17}O und ^{18}O oder Anreicherung in ^{16}O ist innerhalb des Sonnensystems mit keinem der oben erwähnten Prozesse zu erklären. Dies führte zu der Schlussfolgerung, dass möglicherweise Materie mit anderer Geschichte als unser mittleres Sonnensystem für diese

Anomalie verantwortlich sein könnte (14). Nachkommende Untersuchungen haben (nicht radiogene) Isotopenhäufigkeitsanomalien verschiedener Elemente, unter anderen Elementen des Eisen-Peaks: [Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn] in den CAIs nachgewiesen (15).

Die Tatsache, dass die Anomalien in den CAIs nur im Bereich 10^{-4} bis maximal % waren, führte zu der Schlussfolgerung, dass CAIs nicht echte „Sternenstaub-Körner“ sind, sondern nur beim Kondensieren existierende interstellare Körner eingefangen haben und dadurch eine „Verdünnung“ der Anomalien der letzteren gemessen werden konnte.

Wesentlich größer sind die Abweichungen der isotopischen Zusammensetzung von der solaren für „echte“ präsolare Körner (16). Diese wurden zunächst bei der Suche nach Trägerphasen isotopisch anomaler Edelgase gefunden, die wegen der Seltenheit von Edelgasen in fester Materie bereits in „unreinen“ Separaten deutlich zu sehen waren. Weitere, echte präsolare Körner wurden später zunächst innerhalb der Separate, die die präsolaren Träger der Edelgase enthielten (17) und später auch durch in-situ Suche mit Sekundär-Ionisationsmassenspektrometrie gefunden (z.B. (18)).

Die in dieser Arbeit untersuchten meteoritischen Nanodiamanten sind Träger von anomalen Edelgasen, wobei die Xe-HL-Komponente besonders auffällig ist (Kapitel 3.2.).

2. Synthetische UDD-Diamanten

2.1. Herstellungsverfahren

Synthetische Detonationsdiamanten (UDD-Diamanten) werden durch Detonation einer explosiven Mischung in einem hermetisch abgeschlossenen Tank unter Inertgas-Atmosphäre (N_2 , Ar) hergestellt. Es können verschiedene Ausgangsmischungen verwendet werden, wobei Trinitrotoluol (TNT) mit unterschiedlichen Komponenten vermischt wird, wie z.B. mit Cyclotrimethylentrinitramin (RDX) (19, 20), mit Triaminotrinitrobenzol (TATB), oder mit Nitroguanidin (NIGU) (20). Die sauerstofflose Umgebung im Tank verhindert, dass die Diamanten während der Produktion oxidieren. Nach der Explosion wird das Produkt mit mineralischen Säuren und Perchlorsäure gereinigt um die Diamanten von anderen Kohlenstoffphasen zu trennen (19). Die Effektivität dieser Herstellungsart kann mit der Optimierung der Ausgangsparameter gesteigert werden. Bei höherem Ausgangsdruck z.B. ist die Ausbeute an kondensierten Kohlenstoffphasen höher; zusätzlich enthalten diese einen höheren Diamantanteil. Durch die Änderung der Zusammensetzung des Explosionsgemisches kann auch die Korngrößenverteilung verschoben werden (21).

2.2. Eigenschaften

Die durchschnittliche Größe der UDD-Diamanten liegt bei etwa 2-15 nm (21). Auf Grund des kleinen Durchmessers ist das Verhältnis Oberfläche zu Volumen sehr groß, deshalb wird das Verhalten dieser Diamanten im großen Maße von den vorhandenen Oberflächengruppen beeinflusst. Infrarotspektroskopie-Messungen zeigen verschiedene solche Gruppen, unter anderem -OH, $-CH_x$, -CO, -OH, -CN, -CH (22). Unterschiede in Intensität und auch Form einiger Peaks in Spektren verschiedener Proben sind hauptsächlich auf den Oxidationsgrad der Oberflächen zurückzuführen. Es wurde auch gezeigt, dass chemische Behandlung zwar die Oberflächengruppen teilweise weiteroxidiert, jedoch werden davon einige Gruppen nur teilweise, oder in einer Weise betroffen, die vom Originalzustand abhängt (22).

2.3. K2-Diamanten

Bei den Versuchen wurden K2-Diamanten vom Scientific Research Institute of Technical Physics in Snezhinsk, Russland, verwendet. Der mittlere Durchmesser dieser UDD-Diamanten liegt bei etwa 3-4 nm (23). Sie haben auch die typischen Oberflächengruppen wie -CO, -CN, -N (22). Außerdem enthalten sie herstellungsbedingte Verunreinigungen von

verschiedenen Spurenelementen im ppm-Bereich (Tabelle 2.1., B. Spettel, private Mitteilung).

| Hauptelemente in % | | Fehler in % | | | | | |
|-----------------------|---------|-------------|--|-----------------------|----------|-------------|--|
| Si | < 5,00 | | | | | | |
| Ca | 0,550 | 10 | | | | | |
| Ti | < 0,100 | | | | | | |
| Fe | 0,152 | 3,0 | | | | | |
| Spurenelemente in ppm | | Fehler in % | | Spurenelemente in ppm | | Fehler in % | |
| Na | 93,7 | 4,0 | | J | < 5,00 | | |
| Cl | 1360 | 3,0 | | Cs | < 0,015 | | |
| K | 63,5 | 3,0 | | Ba | 10,9 | 12 | |
| Sc | 0,012 | 7,0 | | La | 0,0822 | 7,0 | |
| Cr | 35,0 | 3,0 | | Ce | 0,13 | 25 | |
| Mn | 3,77 | 3,0 | | Sm | 0,0097 | 10 | |
| Co | 0,350 | 7,0 | | Eu | 0,0015 | 25 | |
| Ni | 14,0 | 20 | | Dy | < 0,0100 | | |
| Cu | 331,0 | 3,0 | | Yb | < 0,0300 | | |
| Zn | 21,3 | 4,0 | | Lu | < 0,0030 | | |
| Ga | 0,036 | 25 | | Hf | 0,0290 | 20 | |
| As | 0,101 | 5,0 | | Ta | < 0,0100 | | |
| Se | < 0,200 | | | W | 1,80 | 4,0 | |
| Br | 3,06 | 3,0 | | Re | < 0,0045 | | |
| Rb | < 1,00 | | | Ir | 5,50E-4 | 20 | |
| Sr | 44,2 | 4,0 | | Pt | < 0,700 | | |
| Mo | 4,20 | 7,0 | | Au | 0,0033 | 10 | |
| Ag | < 0,120 | | | Hg | 0,230 | 15 | |
| In | < 0,012 | | | Th | 0,0240 | 20 | |
| Sn | 20,0 | 20 | | U | 0,180 | 7,0 | |
| Sb | 1,07 | 4,0 | | | | | |

Tabelle 2.1.: Ergebnisse der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse der K2-Diamanten (B. Spettel) (in Gew. -% und -ppm)

3. Meteoritische Nanodiamanten

3.1. "in der Luft befindlich" - die Meteorite

3.1.1. Klassifizierung der Meteorite

Meteorite sind Festkörper aus dem Weltraum, die begleitet von Licht- und Schallerscheinungen auf die Erde herunterfallen. Sie können in 3 Hauptgruppen unterteilt werden: Eisen-, Stein-Eisen- und Steinmeteorite.

Eisenmeteorite bestehen zu mehr als 90 % aus den Ni-Fe-Legierungen Kamazit und Taenit. Diese zeigen bei fein geschliffenen, angeätzten Schnittflächen charakteristische Strukturen, wie Neumannsche Linien oder Widmanstätten'sche Figuren, mit deren Hilfe die Meteorite eindeutig zugeordnet werden können.

Stein-Eisenmeteorite bestehen im Allgemeinen aus jeweils 40-60 % Silikaten und Metallen. Sie werden in zwei Untergruppen eingeteilt. Pallasite sind relativ homogen und enthalten große Olivinkristalle. In Mesosideriten sind Silikate wie Olivin, Pyroxen, Feldspat viel unregelmäßiger verteilt und bilden mit dem feinkörnigen Metall zusammen eine Brekzie.

Steinmeteorite bestehen hauptsächlich aus Silikaten wie Olivin, Pyroxen, Feldspat mit geringem Metallanteil. Abhängig davon ob sie Chondren -kleine Olivin-Pyroxen-Kügelchen-enthalten oder nicht, werden sie in Chondrite und Achondrite unterteilt.

Chondrite sind undifferenzierte Gemische aus Hoch und Tieftemperaturmineralien. Kohlige Chondrite haben in der feinkörnigen Matrix auch bis zu mehrere Prozent Kohlenstoff.

Achondrite wurden durch Schmelzprozesse aus primitivem Material umgewandelt. Typisch für sie sind magmatische Texturen (24). In der Abbildung 3.1. (25) sieht man eine Übersicht über die Klassifizierung.

Die bei den Untersuchungen verwendeten Nanodiamanten wurden aus 2 Meteoriten, aus Allende (Klasse CV3) und Murchison (Klasse CM2) isoliert.

3.1.2. Allende

Der Meteorit Allende fiel am 8. Februar 1969 in der Nähe der kleinen Stadt Pueblito de Allende im Norden von Mexiko. Seine Fragmente haben sich nach ersten Schätzungen auf über 50 Quadratkilometern verteilt (26). Spätere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass das Streufeld und die Menge weit größer waren als anfangs gedacht. Clarke beschreibt in seinem Artikel (27) ein Gebiet von ca. 300 Quadratkilometern und ein bis dahin gesammeltes meteoritisches Material von über 2 Tonnen.

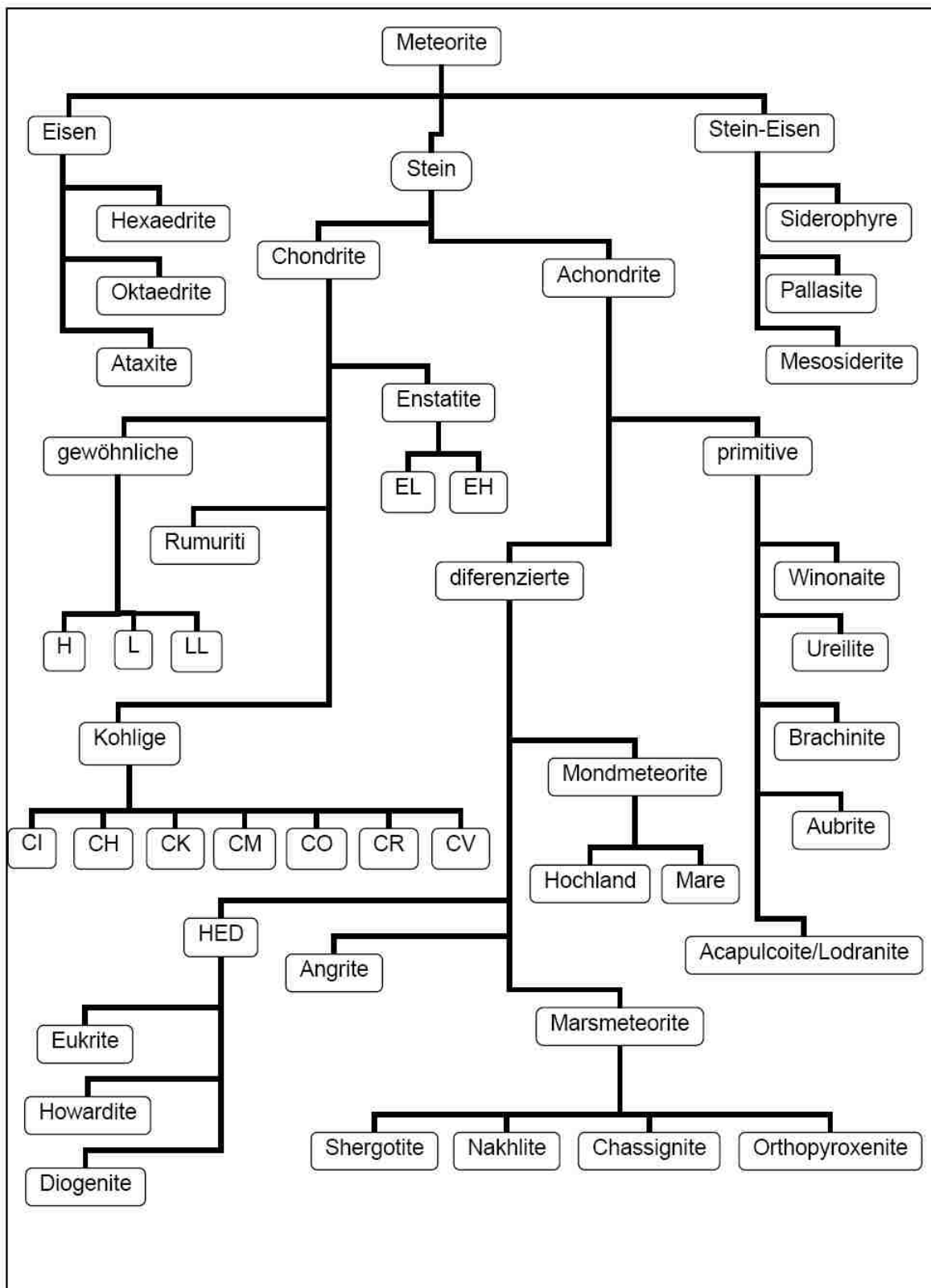


Abbildung 3.1.: Klassifizierung der Meteorite (25)

Der Meteorit Allende gehört zu den CV3 Meteoriten. Die Hauptkomponenten sind: (a) Matrixmaterial (ca. 57 %), (b) Chondren (ca. 34 %) und (c) weiße Aggregate (ca. 9 %). Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zeigten, dass das Matrixmaterial hauptsächlich aus eisenreichem Olivin besteht (27). Die Chondren können auf Grund ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung in 2 Gruppen eingeordnet werden: (a) Mg-reiche Chondren und (b) Ca-, Al-reiche Chondren (27). Die feinkörnigen weißen Aggregate, sog. CAIs (calcium-aluminum-rich-inclusions) enthalten Ca-, Al-reiche Minerale, unter anderem Spinell, Herzynit, Gehlenit, Anorthit, Perowskite und verschiedene Clinopyroxene, wie Diopsid, Ferroaugit, oder Fassait (28).

3.1.3. Murchison

Am 28. September 1969 ist in der Umgebung der kleinen Stadt Murchison, ca. 80 km östlich von Melbourne in Australien, ein Meteoritenschauer beobachtet worden. Einige hundert Stücke des Meteoriten haben sich auf mehreren Quadratkilometern verteilt (29).

Auf Grund mineralogischer Untersuchungen (30) und chemischer Analysen (31) wurde der Meteorit Murchison als kohligter Chondrit Typ CM2 klassifiziert. Er zeigt in seiner Zusammensetzung große Ähnlichkeiten mit dem Meteoriten Murray (31). Er enthält 77 % schwarzes Matrixmaterial, welches hauptsächlich aus Schichtsilikaten der Serpentinegruppe besteht (30). Röntgenuntersuchungen deuten auf Chamosit hin, obwohl einige Bulk-Häufigkeitswerte für z.B. Fe, Al, Mg für Ferroantigorit sprechen (30). Die schwarze Farbe der Matrix lässt sich durch den Anteil an amorphem Kohlenstoff, organischen Komponenten und Sulfiden erklären (30). Die restlichen 23 % des Meteoriten sind verschiedene Einschlüsse in der Matrix. Sie werden in vier Gruppen aufgeteilt: (a) Einzelkristalle und Kristallfragmente, (b) „weiße Einschlüsse“, (c) Chondren und (d) Fragmente von anderen Meteoritentypen, wahrscheinlich C3 Chondriten (30).

3.2. „Präsolare Körner“

Auf der Suche nach der Phase, die für die in den primitiven Meteoriten bereits früher entdeckte, aber weniger beachtete, Xe-Anomalie (32) verantwortlich sein sollte, gelang es Lewis et al. 1987 aus der Kohlenstoffphase von Allende die ersten sog. „präsolaren Körner“, die Nanodiamanten, zu isolieren (33). Sie wurden „präsolare“ genannt, weil die in ihnen enthaltenen Isotopenhäufigkeitsanomalien auf Entstehung vor der Zeit unseres Sonnensystems hindeuten. Nach den Diamanten wurden noch eine Reihe anderer präsolare Minerale gefunden, wie SiC (34), Graphit (35), Hibonit (36), Silikate (37), usw.

3.2.1. Meteoritische Nanodiamanten

Die Nanodiamanten sind die häufigsten unter den bisher identifizierten präsolaren Körnern. Die Konzentration kann abhängig von der Metamorphosegeschichte des Meteoriten bis zu 0,15 % betragen (38). Bei Bestimmung des mittleren Durchmessers und der Korngrößenverteilung der Diamanten liefern verschiedene Untersuchungsmethoden, wie Elektronenmikroskopie (HR-TEM; 39,40) und MALDI-TOF-MS (41,42) ähnliche Ergebnisse. Die Diamanten haben eine lognormale Verteilung und einen mittleren Durchmesser von etwa 2,6 nm.

Sie enthalten neben dem Hauptbestandteil Kohlenstoff Spuren von unter anderem N, O, H, Sr, Ba und all die verschiedenen Edelgase, deren isotopische Anomalien letztendlich zur Entdeckung der Diamanten führten.

Die Kohlenstoffisotopie mit $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C} = \{([\text{C}^{13}]/[\text{C}^{12}]) - ([\text{C}^{13}]/[\text{C}^{12}])_{\text{st}}\} / ([\text{C}^{13}]/[\text{C}^{12}])_{\text{st}} \times 1000 \text{ ‰}$) zwischen -32 ‰ und -38 ‰ (43,44) liegt im Rahmen nicht unüblicher Variationen im Sonnensystem. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass dies von einer - zurzeit nicht nachweisbaren - Vermischung verschiedener Populationen herrührt, wobei die einzelnen Populationen anomale Isotopie haben könnten (45). Diese Theorie wird nicht nur durch das komplexe Verbrennungsverhalten von Kohlenstoff unterstützt (44), sondern auch durch die in den Diamanten enthaltene Stickstoffkomponente, welche bei der Gesamtmenge mit $\delta^{15}\text{N} \sim -130 \text{ ‰}$ bis -199 ‰ eine Verarmung in ^{15}N zeigt (46). Beim Verbrennen können in verschiedenen Temperaturstufen Werte bis zu -360 ‰ gemessen werden (44). Der in den Diamanten enthaltene Wasserstoff (10-40 Atom-%) ist in Deuterium angereichert. Virag et al. fanden Werte von $+180 \text{ ‰}$ bis $+284 \text{ ‰}$ für Diamanten den Meteoriten Allende und Murray (43).

Entstehung der Nanodiamanten. Es gibt zwei grundlegende Hypothesen zum Entstehungsprozess der Diamanten. Sie könnten durch Kondensationsprozesse, ähnlich dem isotropischen CVD Industrieprozess, aus der Gasphase entstanden sein (47). Clayton et al. beschreiben einen Prozess, wobei im Verlauf einer Supernovaexplosion eines Sterns zweiter Generation die kohlenstoffhaltige Helium-Brennschale sich mit der Wasserstoff-Brennschale (enthält C, N) vermischt. In dieser Umgebung entstehen dann die Diamanten durch isotrope Kondensation (47). Dagegen vertreten Tielens et al. die Theorie, dass die Diamanten bei Kollisionen schon bestehender Graphit-, Kohlenstoff-Körner mit anderen Staubkörnern, durch Schockprozess, anisotrop formiert wurden (48).

Um etwas Genaueres über die Entstehungsumstände der meteoritischen Nanodiamanten sagen zu können, wurde deren Mikrostruktur mit der von Detonationsdiamanten (UDD) und Diamanten aus CVD-Synthese (CVD) bei niedrigem Druck verglichen (40). In allen drei

Fällen findet man neben der kubischen Form (3C) auch Lonsdaleit, die hexagonale (2H) Form. Die Lonsdaleithäufigkeit (1-3 %) in der meteoritischen Probe zeigt gute Übereinstimmung mit der von CVD-Diamanten, während sie bei UDD's etwa dreimal so hoch ist. Die Verhältnisse charakteristischer Strukturen bei meteoritischen Diamanten, wie z.B. von Einzelkristallen zu „twins“ (Zwillingen), oder „startwings“ zu „twins“ sind ebenfalls ähnlich wie bei CVD-Diamanten. Dies deutet darauf hin, dass die meteoritischen Nanodiamanten, wenn vielleicht auch nicht vollständig, so doch zum großen Teil bei niedrigem Druck unter isotropen Bedingungen entstanden sind (40).

Edelgase. Die in den Nanodiamanten enthaltenen Edelgase (hauptsächlich das Xe) können in drei Komponenten aufgeteilt werden. Diese haben unterschiedliche elementare und isotopische Zusammensetzung und werden beim Heizen im Vakuum bei verschiedenen Temperaturen freigesetzt. Als erstes wird zwischen 200 und 900 °C die in ihrer Isotopenzusammensetzung fast „normale“ „P3“ Komponente frei, dann die sog. HL-Fraktion bei 1100-1600 °C, welche verglichen mit der solaren, in den leichten und schweren Isotopen angereichert ist. Als letztes wird die „P6“ Komponente bei noch höheren Temperaturen freigesetzt, wobei sie nicht eindeutig von der „HL“ Komponente getrennt werden kann (49,50).

HL-Komponente. Untersucht wurde in dieser Arbeit vorwiegend die HL-Komponente (Kapitel 7.6.). Sie ist angereichert in den leichten (Xe-L) und schweren (Xe-H) Isotopen des Xe (49,49). Ihr Ursprung ist bis heute nicht eindeutig geklärt. Eine der aktuellen Entstehungstheorien für diese Komponente ist die Produktion in einer Supernovaexplosion, wobei die leichten Isotope ($^{124,126}\text{Xe}$) im p-Prozess, die schweren ($^{134,136}\text{Xe}$) im r-Prozess produziert und anschließend vermischt wurden. Da das Verhältnis ^{134}Xe zu ^{136}Xe in Xe-H nicht dem vom reinen r-Prozess entspricht, wurde dieses Model später mit einem mini-r-Prozess angepasst (51).

Eine andere Möglichkeit, die HL-Anomalie zu erklären geht von der Annahme aus, dass Xe-H eigentlich das normale r-Prozess-Xenon ist und das abweichende Verhältnis ^{134}Xe zu ^{136}Xe durch chemische Fraktionierung und dadurch frühzeitige Trennung des Xenons von Mutterkernen zustande kam (52). Der r-Prozess produziert in Sekunden neutronenreiche Nuklide, die in einer Reihe von β -Zerfällen in stabile Endprodukte zerfallen (siehe Kapitel 1.3.2.1.). Auf Grund verschiedener Halbwertzeiten ($T_{1/2}$) hängt das Verhältnis ^{134}Xe zu ^{136}Xe von dem Zeitpunkt der chemischen Trennung von den Mutterkernen (Te, I) ab.

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----------|--|----------|----------|----------|-------------|-------------|----------|----------|----------|-------------|-------------|----------|-------------|----------|--|
| Ba | | | | | | | 130 P | | 132 P | | 134 S | 135 R, s | 136 S | 137 S, r | 138 S | |
| Cs | | | | | | | | | | | 133 R, s | | | | | |
| Xe | | | 124 P | | 126 P | | 128 S, p | 129 R | 130 S | 131 R | 132 R, s | | 134 R | | 136 R | |
| I | | | | | | | 127 R | | | | | | | | | |
| Te | 120 P | | 122 S | 123 S | 124 S | 125 R, s | 126 R, s | | 128 R | | 130 R | | | | | |

Abbildung 3.2.: Übersicht über die stabilen Isotope und deren Entstehungsprozesse in der Umgebung von Xe

Abbildung 3.2. zeigt eine Übersicht über die stabilen Isotope und deren Entstehungsprozesse in der Umgebung von Xe (53). Tragen zu der Häufigkeit eines Isotops mehrere Prozesse signifikant bei, so wurde der dominante in Großbuchstaben angegeben.

Implantierungsmechanismen. Wie kam die Edelgaskomponente in die Diamanten? Nach Clayton et al. (51) fand in der Umgebung einer Supernova (siehe oben) eine chemisch nicht selektive Ionen-Implantierung der Xe-HL Komponente in die bereits kondensierten Diamanten statt. Verchovsky et al. (54) haben, um die Implantierungsenergie zu bestimmen, Modelberechnungen durchgeführt. Sie haben festgestellt, dass mit 1,6 keV die für die Xe-HL-Komponente benötigte Energie deutlich niedriger ist, als die für die P3-Komponente (2,4 keV). Die Energie für die P6-Komponente liegt zwischen den beiden. Diese Ergebnisse deuten auf mindestens drei Implantierungsereignisse hin (55).

Eine Alternativerklärung bieten Blake et al. (56) an. Sie beschreiben einen Prozess, wobei das Einfangen der Edelgase beim Aufbau der Kristallstruktur durch Schockprozesse erfolgte. Werden die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen (40) mitberücksichtigt, wonach neben dem Hauptanteil, der unter isotropen Umständen entstanden ist, auch, möglicherweise durch Schockprozess entstandene Diamanten vorhanden sind, so ist auch ein Prozess, der beide Mechanismen kombiniert, möglich.

4. Probenvorbereitung

4.1. K2-Diamanten - Entfernen der Oberflächenverunreinigung

Die K2-Diamanten haben, wie schon in Kap. 2.3. beschrieben, herstellungsbedingte elementare Verunreinigungen im ppm-Bereich (Tabelle 2.1). Für einige unserer Untersuchungen wurden die K2-Proben vorgereinigt. Dazu wurden jeweils 10 mg Diamanten mit 0,5 ml 2M HNO₃ im Ultraschallbad 16 Minuten lang dispergiert, abzentrifugiert (11300 g, 10 min) dann zweimal mit H₂O gewaschen, die Lösung abzentrifugiert und abgenommen.

4.2. Meteoritische Diamanten - Auslösen aus der Meteoritenmatrix

Die Isolation der Diamanten folgte Methoden aus der Literatur (57,58). Als erstes wurde ein Stück Meteorit in einem eisernen Mörser zerkleinert und jeweils 15 g wurden in Tefloneinsätze von Parr-Bomben gefüllt. Die Proben wurden dann zunächst mehrere Tage lang mit konz. HCl (32 %) behandelt. Morgens wurden sie mit jeweils 30 ml Säure versetzt, über Nacht stehen gelassen und am nächsten Morgen wurde dann der obere Teil der Lösung vorsichtig abpipettiert. Dies wurde wiederholt bis die Lösung keine oder eine nur sehr leichte gelbliche Farbe zeigte. Anschließend wurden die Proben abwechselnd mit einer Mischung von konz. HCl-HF und konz. HCl behandelt. Um das Lösen von Silikaten, Metallen und Sulfiden zu beschleunigen, wurden die Tefloneinsätze in die Aufschlussbomben eingesetzt, die Bomben zusammengeschraubt und über Nacht zuerst bei 80 °C, später dann bei 120 °C in den Ofen gestellt. Nachdem die Lösung nicht mehr gelb verfärbt war, wurden die Proben mit verdünnter HCl gewaschen und eingetrocknet. Um den auch teilweise durch den vorherigen Schritt produzierten elementaren Schwefel zu entfernen, wurden die getrockneten Reste mit CS₂ versetzt, eine Stunde lang im unbeheizten Ultraschallbad dispergiert, über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tag die Lösung vorsichtig abpipettiert. Dies wurde wiederholt bis die Lösung keine Verfärbung hatte.

Um einen Teil des amorphen Kohlenstoffs bzw. oxidierbaren Kohlenstoffverbindungen zu entfernen, wurden die Proben dann eingetrocknet, mit einem K₂Cr₂O₇-H₂SO₄ Gemisch versetzt und bei 80 °C in den Trockenschrank gestellt. Solange die ursprünglich rote Lösung von violett bis schwarz verfärbt wurde, was darauf hindeutete, dass Cr(VI) zu Cr(III) reduziert und dadurch Kohlenstoff in Form von CO₂ entfernt wurde, wurde die verfärbte Lösung abpipettiert, die Proben mit konz. H₂SO₄ ausgespült und dieser Schritt wiederholt. Danach wurden die übriggebliebenen Bodensätze mit verdünnter HCl gewaschen.

Der nächste Schritt war, die Diamanten aus den Resten zu isolieren. Dafür wurden sie mit verdünnter Ammoniaklösung (pH=9-10) versetzt, 30 min lang im eisgekühltem Ultraschallbad

dispergiert und 33 min mit 2478 g zentrifugiert. Danach wurde der obere, die Diamanten enthaltende Teil der Flüssigkeit vorsichtig in ein Spitzglas pipettiert. Dies wurde 10-15mal wiederholt. Die gesammelte Lösung wurde mit HCl angesäuert und, um die Ausfällung der Diamanten zu beschleunigen, für mehrere Stunden bei 60 °C in den Trockenschrank gestellt. Anschließend wurde abzentrifugiert und die unten abgesetzten Diamanten herauspipettiert. Die Schritte Ansäuern, Trockenschrank und Zentrifugieren wurden wiederholt bis keine Diamanten mehr abzentrifugiert werden konnten.

Die so isolierten Diamantproben konnten noch Verunreinigungen in Form von Graphit und anderen Kohlenstoffverbindungen haben. Um diese zu entfernen wurden die Proben wieder in Teflonbehälter umgefüllt, eingetrocknet, mit 50-100 µl konz. HClO₄ versetzt und langsam abgeraucht. Die Behandlung mit Perchlorsäure wurde mehrmals durchgeführt. Zwischenzeitlich wurden die Proben mit verdünnter HCl gewaschen. Am Ende wurden die Diamanten mit Salzsäure, danach mit H₂O mehrmals gewaschen und zentrifugiert.

In einigen Fällen war die Trennung mit Ammoniaklösung erfolglos, weil die Proben einen relativ hohen Anteil an amorphem Kohlenstoff und Graphit aufwiesen. Hier wurden die Proben vorsichtig mit HClO₄ solange abgeraucht, bis sie die schwarze Farbe verloren hatten. Dann wurden die Diamanten mit Salzsäure und mit H₂O mehrmals gewaschen und zentrifugiert. Erst danach wurden die Diamanten mit Ammoniak abgetrennt.

Die Diamanten wurden, um übriggebliebene Verunreinigungen erfassen zu können, mit Hilfe von J. Huth mehrmals (Partikelchemie, MPI für Chemie) unter einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FESEM Leo® 1530, mit GEMINI Feldemissionssäule, gekoppelt mit EDX-System Oxford®) untersucht und die Reinigungsschritte bis zu der gewünschten Sauberkeit wiederholt.

5. Korngrößenverteilung der K2-Diamanten

5.1. Ziel der Untersuchung

Um die bei den Untersuchungen terrestrischer Nanodiamanten (Kapitel 6.) beobachteten Rückstoßeffekte im Hinblick auf die meteoritischen Diamanten interpretieren zu können, war es notwendig deren Größenverteilung zu kennen. Hierzu wurde diese mit Hilfe von MALDI-TOF-MS (matrixunterstützte Laser-Desorptions-Ionisation gekoppelt mit Flugzeitmassenspektrometrie) bestimmt. Das Gerät und die Messmethode wurden von J. Maul (59) detailliert beschrieben.

5.2. Versuche und Ergebnisse

100 bis 200 μg Diamanten wurden mit reinem (Milli-Q) Wasser auf Stahlprobenhalter aufgetragen und eingetrocknet. Bei den Messungen wurde ein Stickstofflaser ($\lambda \sim 337 \text{ nm}$) in der Nähe der Ablationsschwelle verwendet. Für jedes Spektrum wurden an 12 Positionen, mit einem Spot von jeweils 30 μm , 50 Messungen vorgenommen (42, 59). In Abbildung 5.1. sind die Mittelwerte über jeweils 2000 Masseneinheiten gezeigt.

Die K2-Diamanten haben eine den in (42) untersuchten UDD-Diamanten „CH7“, als auch den meteoritischen Nanodiamanten nicht unähnliche asymmetrische Massenverteilung (Abbildung 5.1.).

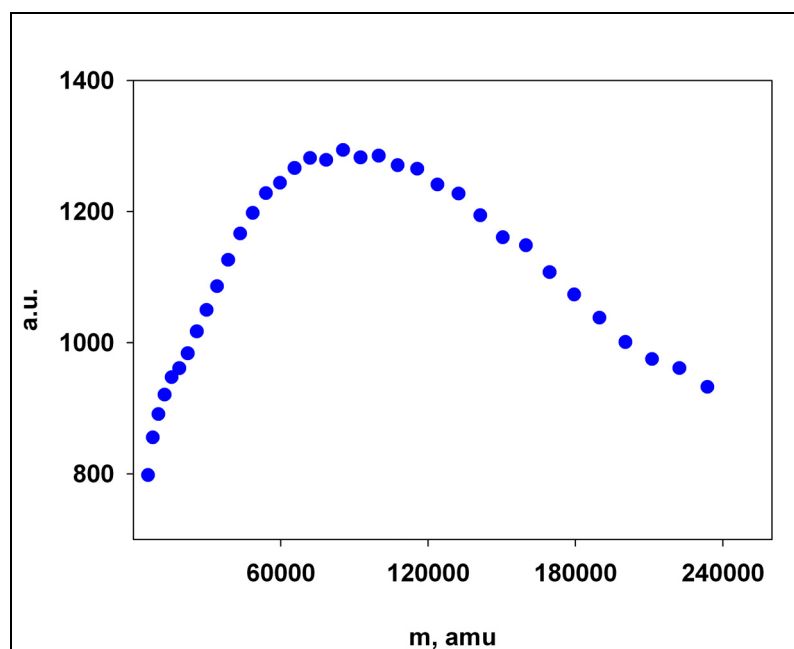


Abbildung 5.1.: Massenspektrum der K2-Diamanten, vorne mit fraktioniertem Anteil

Der mittlere Durchmesser wurde in der Annahme ermittelt, dass die Diamanten kugelförmig sind und eine mittlere Dichte von $\rho = 3520 \text{ kg/m}^3$ haben (60). Der so errechnete Wert von $\sim 4,1 - 4,2 \text{ nm}$ (siehe Abbildung 5.2.) gleicht dem der „CH7“ UDD-Diamanten aus (42).

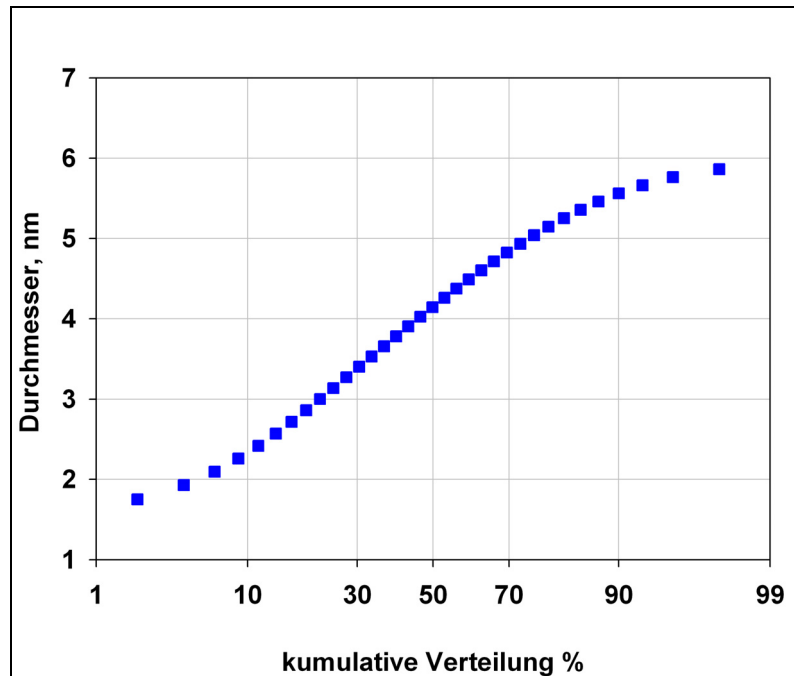


Abbildung 5.2.: Kumulative Größenverteilung der K2-Diamanten

Allerdings kann das Massenspektrum der K2-Diamanten nicht so gut mit einer lognormalen Verteilung gefittet werden wie es bei anderen Diamanten in (42) der Fall ist. Die Ursache dafür könnte in einer während der Ablation aufgetretenen „Fraktionierung“ der Körner liegen. Hierunter ist zu verstehen, dass eine zu hohe Laserleistung dazu geführt haben könnte, dass den Körnern so viel Energie zugeführt wurde, dass sie dadurch in Bruchstücke „zerplatzten“. Dies könnte sowohl zur Verformung des eigentlichen Massenspektrums, als auch zur Erscheinung eines Extrapeaks bei ganz kleinen Massen geführt haben.

6. Rückstoßeffekt bei Nanodiamanten

6.1. Ziel der Untersuchung

Wie schon in Kapitel 3.2.1. beschrieben, weisen die meteoritischen Nanodiamanten verschiedene Isotopenhäufigkeitsanomalien auf. Ziel der folgenden Untersuchungen war es zu bestimmen, ob der Rückstoß bei β -Zerfällen radioaktiver Vorläuferkerne aus der Nukleosynthese eine Erklärung für die niedriger als erwartete Häufigkeit einer Reihe von Tochterkernen in den Diamanten sein könnte.

In einem Vorversuch (Kapitel 6.2.) wurden UDD-Diamanten dazu mit thermischen Neutronen im Reaktor aktiviert und der Effekt des durch prompte γ -Strahlung entstandenen Rückstoßes auf die Häufigkeit der Zerfallsprodukte der so produzierten Kerne in den Körnern untersucht. Als geeignetes Element für diese Untersuchungen bot sich das als Spurenelement in den UDD-Diamanten vorhandene Br (~3 ppm; Tabelle 2.1.) an. Die gemessenen Werte wurden mit theoretischen, mit Hilfe der im Kapitel 5. beschriebenen Korngrößenverteilung berechneten Werten verglichen.

Im Rahmen der zweiten Untersuchung (Kapitel 6.3.) wurde der Rückstoßverlust bei kleineren Energien, wie er sich auch in der Natur abspielen würde, untersucht. Zu diesem Zweck wurde der über β^+ -Zerfall in das stabile ^{22}Ne zerfallende, radioaktive Vorläuferkern ^{22}Na sowohl in die UDD-Diamanten K2 als auch in meteoritische Nanodiamanten implantiert. Der nach einer hinreichenden Wartezeit für den Zerfall mit Edelgasmassenspektrometrie gemessene ^{22}Ne -Gehalt der Proben wurde mit theoretischen Werten verglichen.

6.2. Versuch I.

6.2.1. INAA: Bestimmung des Effektes des Rückstoßes bei prompter γ -Emission

6.2.1.1. Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse

INAA ist eine Methode um Haupt- und Spurenelemente im ppm bis ppb-Bereich zu bestimmen. Es werden Proben durch Bestrahlung mit Neutronen im Reaktor aktiviert und beim Zerfall wird die charakteristische γ -Strahlung gemessen. Zu den Vorteilen gegenüber anderen Methoden der Spurenelementbestimmung gehört, dass es wenig bis gar keiner Probenvorbereitung bedarf und dass der Matrixeffekt sehr gering ist. Nachteilig ist, dass die zu messenden Spurenelemente höhere Wirkungsquerschnitte haben müssen als die Matrixelemente, dass die Halbwertszeit in einem praktikablen Bereich liegen muss und dass bei der Handhabung der aktivierten, radioaktiven Proben natürlich Vorsicht geboten ist. Für

die Aktivierung der Proben wurde der TRIGA Mark II Reaktor im Institut für Kernchemie, Universität Mainz, benutzt.

6.2.1.2. TRIGA Mark II

Der TRIGA Mark II ist ein leichtwassergekühlter, zirkonhydroxid-moderierter Reaktor mit Brennelementen aus mit ^{235}U (20 %) angereichertem Uran. Die mögliche Dauerleistung beträgt 100 kW bei einem thermischen Neutronenfluss von max. $4 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2\text{s}$.

6.2.1.3. Neutronenaktivierung

Durch Beschuss eines Atomkerns mit thermischen Neutronen im Reaktor entsteht im allgemeinen ein instabiler, angeregter „Compoundkern“, welcher nach sehr kurzer Zeit (10^{-16} - 10^{-19} sec) durch prompte γ -Strahlung in einen stabileren Zustand übergeht. Ist der entstandene Kern radioaktiv, so zerfällt er dann über β -Zerfall (Teilchenemission, charakteristische γ -Strahlung) in einen stabilen Produktkern (Abbildung 6.1.).

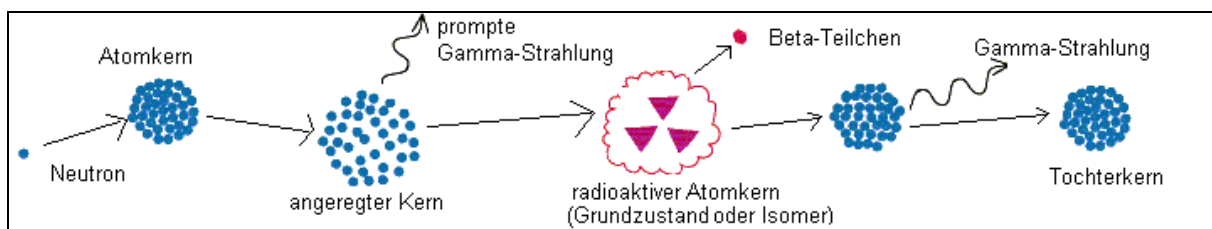


Abbildung 6.1.: Prozessschema bei Neutronenaktivierung

In einer Versuchsreihe wurden auf verschiedene Weise vorbereitete Br-haltige UDD-Diamantproben im Reaktor mit Neutronen bestrahlt.

Das natürliche Brom hat zwei stabile Isotope, ^{79}Br und ^{81}Br . Bei den Messungen wurde das aus ^{81}Br entstandene Isotop ^{82}Br ($T_{1/2} = 35,282 \text{ h}$) verwendet, weil die Halbwertszeit des anderen durch Neutronenaktivierung erzeugten Isotops ^{80}Br zu kurz war ($T_{1/2} = 17,6 \text{ min}$).

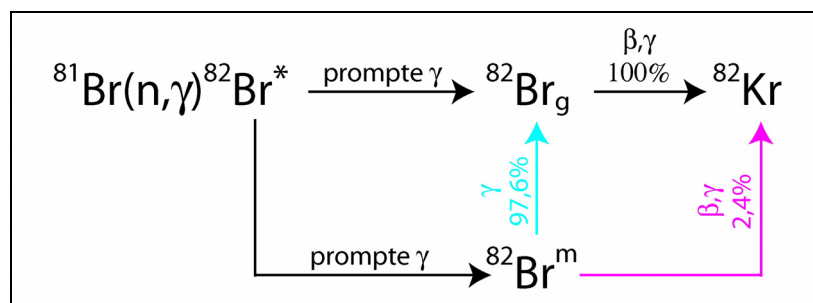


Abbildung 6.2.: Reaktionsgleichung von $^{81}\text{Br}(n,\gamma)$

Der durch Bestrahlung entstandene Zwischenkern $^{82}\text{Br}^*$ (Abbildung 6.2.) mit einem Energieüberschuss von 7,59 MeV geht durch Abgabe von prompten γ -Quanten in den $^{82}\text{Br}^m$ Isomierzustand oder in den ^{82}Br Grundzustand über.

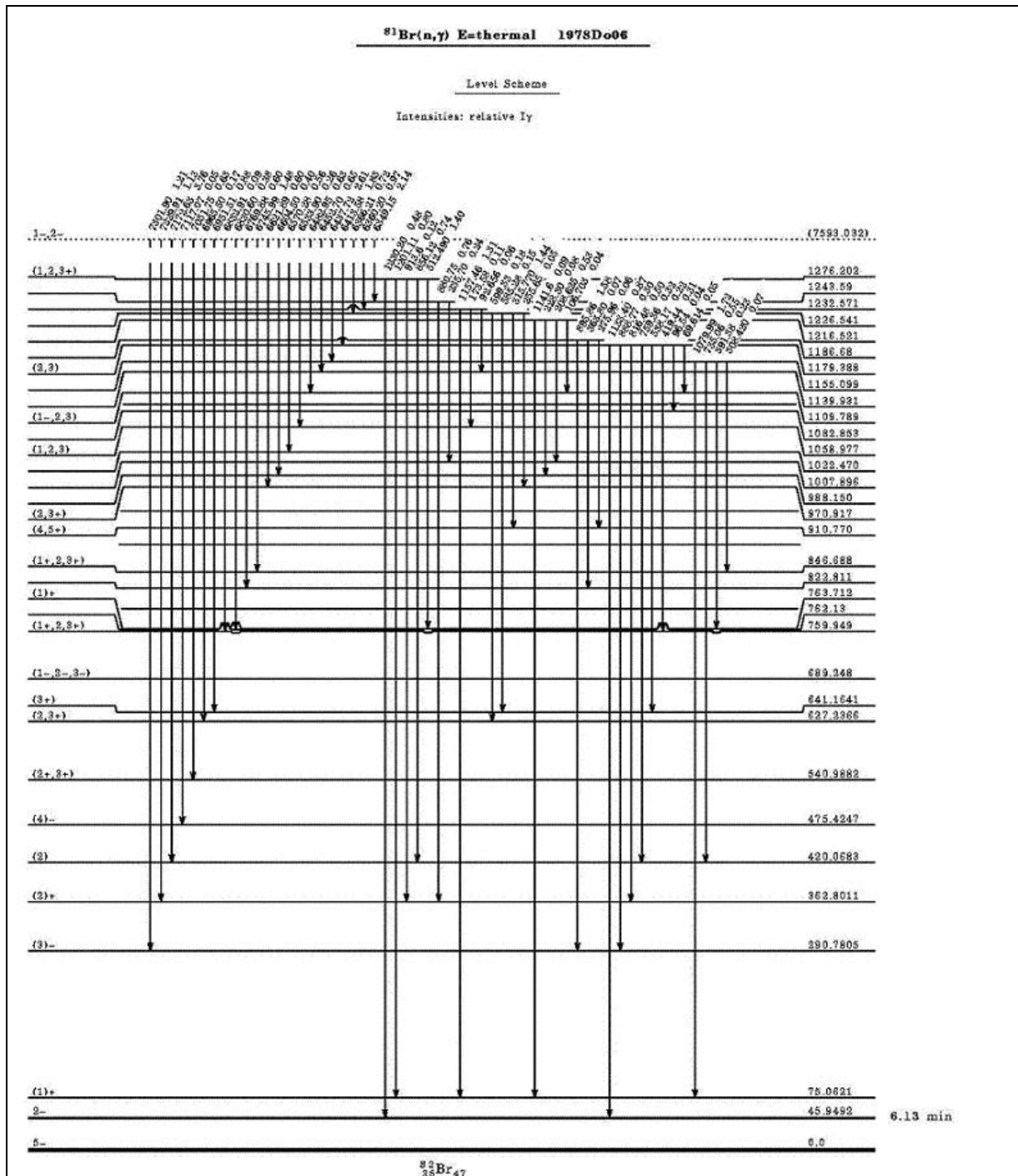


Abbildung 6.3.: Energieschema von prompten γ -Energien bei durch n-Bestrahlung von ^{81}Br erzeugtem $^{82}\text{Br}^*$

In der Abbildung 6.3. (61) ist ein Ausschnitt aus dem Niveauschema der durch $^{82}\text{Br}^*$ emittierten prompten γ -Energien zu sehen.

Beim Emittieren der prompten γ -Strahlung übernimmt dem Energieerhaltungssatz entsprechend der emittierende Kern Rückstoßenergie (Gleichung 6.1.) und wird sich mit dieser in dem Wirtsdiamanten bewegen.

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2} \quad (6.1.)$$

Abhängig von der γ -Energie und der Größe der Diamanten kann der Rückstoß dazu führen, dass der Br-Kern den Diamanten verlässt. Der Effekt kann nachgewiesen werden, wenn Diamanten in Suspension bestrahlt werden und während des anschließenden β -Zerfalls die Aktivität von $^{82}\text{Br}_g$ sowohl in den Diamanten als auch in der abgetrennten Lösung gemessen wird.

Der Grundzustand mit einem Wirkungsquerschnitt von $\sigma = 0,24$ barn wird zwar direkt nur im geringem Maße bevölkert, aber 97,6 % der Isomerkern ($\sigma = 2,4$ barn) gehen über Emission von 45,96 keV γ -Quanten auch in den Grundzustand über. Nur ein kleiner Teil (2,4 %) des Isomers $^{82}\text{Br}^m$ zerfällt direkt über β -Zerfall in das stabile ^{82}Kr (Abbildung 6.4.) (62). Die Halbwertszeit des Isomers beträgt 6,13 min.

Der so vom Isomerenübergang teilweise mitbevölkerte Grundzustand mit einem Gesamtwirkungsquerschnitt von 2,58 barn zerfällt über β -Zerfall und die dabei emittierte charakteristische γ -Strahlung wird im Detektor nachgewiesen.

Die Messungen wurden, mit Hilfe der wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiter des Instituts für Kernchemie in Mainz, mittels eines HPGe-Detektors der Firma Ortec[®] durchgeführt. Während der Messungen wurde von der Datenerfassungssoftware (Intergamma 5.1. von Intertechnique) eine Energie-Kalibrierung (Kanal gegen Energie) automatisch durchgeführt.

Eine Effektivitätskalibrierung wurde bei diesen Messungen nicht vorgenommen, da für die Fragestellung der Absolutgehalt von Br irrelevant war und es nur auf die Häufigkeiten relativ zur Originalprobe ankam.

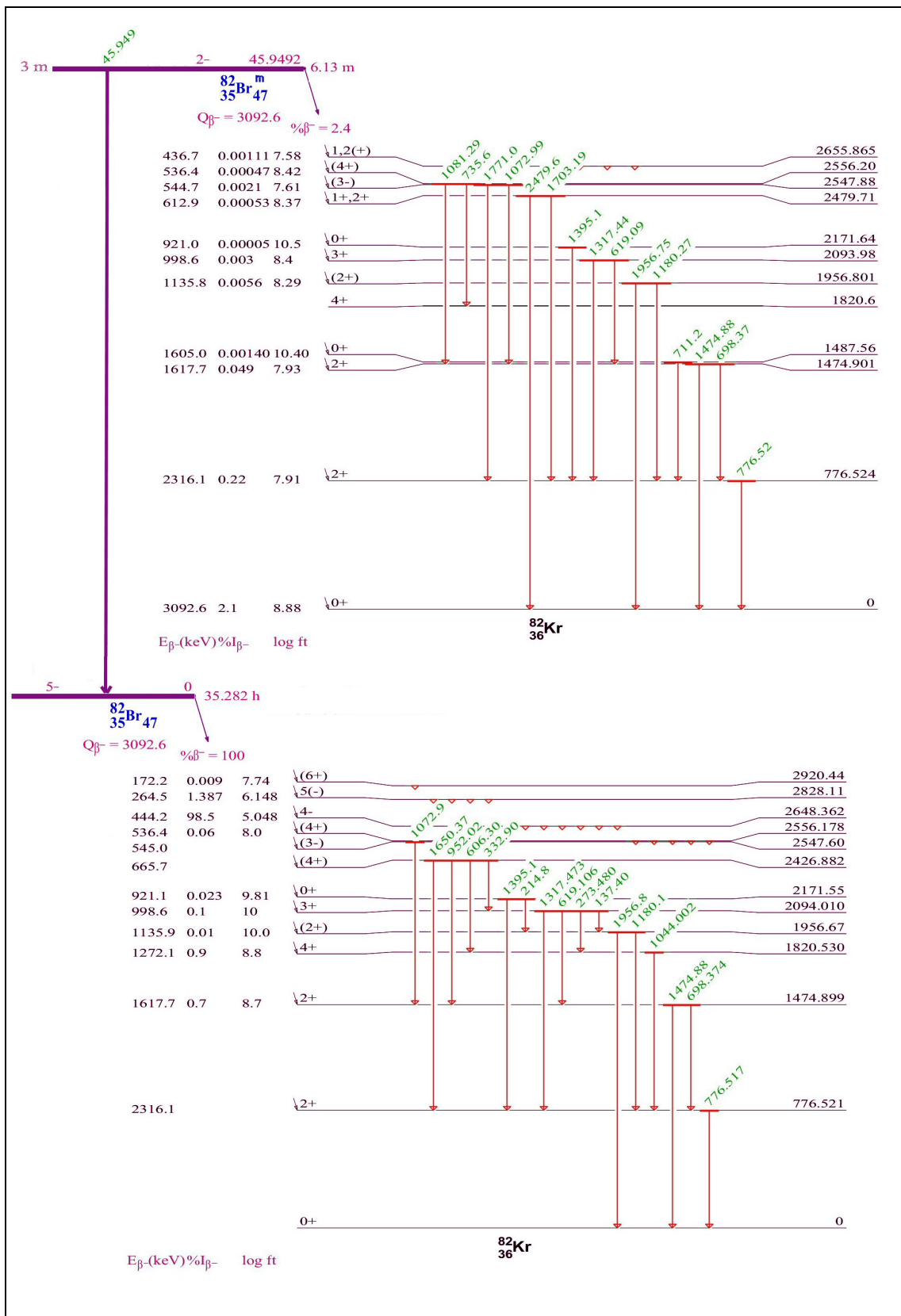


Abbildung 6.4. : Zerfallschema von ^{82}Br und $^{82}\text{Br}^m$

6.2.1.4. Versuche und Ergebnisse

Jeweils 10 mg Diamanten wurden in 5 ml-Bestrahlungsgefäßen im Karussell des TRIGA MARK II 6 Stunden lang bei einem Neutronenfluss von 7×10^{11} n/cm²s bestrahlt. Nach verschiedener Nachbehandlung wurden die Aktivitäten gemessen und aus den Spektren die Fläche des Peaks bei 776,5 keV ermittelt. Diese von ⁸²Kr beim Übergang vom 2⁺ Zustand in den Grundzustand emittierte γ -Energie (Abbildung 6.4.) hat mit 83,4 % unter allen für diesen β -Zerfall charakteristischen γ -Quanten die höchste Intensität.

Die Konzentration von Br kann mit Hilfe von Gleichung 6.2. berechnet werden:

$$c_{\text{Br}} = \frac{\Sigma_{^{82}\text{Br},776\text{KeV}} \cdot M_{\text{Br}}}{\eta_{^{81}\text{Br}} \cdot \varepsilon_{776\text{keV}} \cdot \frac{Y_{776\text{keV}}^{^{82}\text{Br}}}{100} \cdot (\sigma \cdot \phi_{\text{Th}} + I \cdot \phi_e) \cdot F_{^{82}\text{Br}}(t_i, t_d, t_m) \cdot \alpha_{776\text{keV}} \cdot N_A \cdot m} \quad (6.2.)$$

wobei F der Zeitfaktor ist:

$$F_{^{82}\text{Br}}(t_i, t_d, t_m) = (1 - e^{-\lambda t_i})(e^{-\lambda t_d})(1 - e^{-\lambda t_m}) \quad (6.3.)$$

- c_{Br} Konzentration von Br in der Probe (g/g);
- Σ Anzahl der Ereignisse, Peakfläche;
- M_{Br} Molargewicht von Br;
- η Isotopenhäufigkeit des Mutterkerns;
- ε Effektivität des Detektors bei 776 keV;
- Y Yield der γ -Emission in %;
- σ Wirkungsquerschnitt für (n, γ);
- ϕ_{Th} Thermischer Neutronenfluss;
- I Epithermisches Resonanzintegral für (n, γ);
- ϕ_e Epithermischer Neutronenfluss;
- α Gefäßfaktor, beinhaltet Geometriefaktor und materialabhängigen Absorptionskoeffizienten;
- N_A Avogadro-Zahl;
- m Probenmasse;
- λ Zerfallskonstante;
- t_i Bestrahlungszeit;
- t_d Zerfallszeit (zwischen Bestrahlung und Messung);
- t_m Messzeit.

Gleichung 6.2. kann umgeschrieben werden:

$$K \cdot c_{\text{Br}} = \frac{\sum {}^{82}\text{Br}_{776\text{keV}}}{F_{{}^{82}\text{Br}}(t_i, t_d, t_m)} \quad (6.4.)$$

K beinhaltet nur Parameter oder Konstanten, die bei diesen Messungen gleich waren, oder deren Unterschiede vernachlässigt werden konnten:

$$K = \eta_{{}^{81}\text{Br}} \cdot \varepsilon_{776\text{keV}} \cdot \frac{Y_{{}^{82}\text{Br}}}{100} \cdot (\sigma \cdot \phi_{\text{Th}} + I \cdot \phi_e) \cdot \frac{m \cdot N_A}{M_{\text{Br}}} \cdot \alpha_{776\text{keV}} \quad (6.5.)$$

So mussten, um miteinander verglichen werden zu können, die Peakflächenwerte nur mit dem Zeitfaktor korrigiert werden.

Netto 100 %-Wert. Tabelle 6.1. zeigt die Kc_{Br} Werte für leere Bestrahlungsgefäße und für trocken oder in Suspension bestrahlte, mit oder ohne Gefäß gemessene, Diamanten.

| | Probenbeschreibung | Bestrahlung | Messung | Kc_{Br} |
|---|--------------------|------------------------|------------------------------|----------------------|
| 1 | leeres Gefäß | trocken, leer | | 4,14E+05 |
| 2 | ausgespültes Gefäß | trocken, mit Diamanten | | 4,67E+05 |
| 3 | Diamanten | trocken | mit Gefäß | 1,16E+06 7,47E+05 |
| 4 | Diamanten | trocken | mit Gefäß | 9,95E+05 5,81E+05 |
| 5 | Diamanten | trocken | mit Gefäß | 1,28E+06 8,67E+05 |
| 6 | Diamanten | trocken | umgespült, ohne Gefäß, 1 St. | 5,16E+05 |
| 7 | Diamanten | trocken | umgespült, ohne Gefäß, 2 St. | 5,60E+05 |
| 8 | Diamanten | in Suspension | umgespült, ohne Gefäß | 8,15E+05 |

Tabelle 6.1.: Messdaten INAA I.

Es musste zuerst der Netto 100 %-Wert für die Diamanten bestimmt werden um die in den verschiedenen Proben gemessenen Br-Konzentrationen relativ zueinander angeben zu können. Dafür wurden Diamantproben im Bestrahlungsgefäß trocken bestrahlt und zusammen mit Gefäß gemessen. Aus diesen Werten („Brutto“-Werte) wurde der durch die Messung eines leer bestrahlten Gefäßes ermittelte Gefäß-Blindwert (Zeile 1) abgezogen, wobei eine Schwankung der Br-Konzentrationen verschiedener Gefäße nicht ausgeschlossen werden kann. Diese Berechnung geschah in der Annahme, dass durch

Nicht-Öffnen des Gefäßes jeglicher Verlust, sei es wegen Rückstoßes oder Handlings, vermieden werden konnte.

In Zeile 3, 4, 5 wurden neben den gemessenen Werten (schwarz) diese blank-korrigierten Werte in blau eingetragen. Diese sind die höchsten „Netto“-Werte in der Tabelle, was die Hypothese unterstützt, dass bei nach der Bestrahlung behandelten Proben (Zeilen 6 und 7) gemessene niedrigere Werte wahrscheinlich auf Verluste bei der Handhabung, z.B. beim Pipettieren, oder auf nicht vollständiges Umfüllen aus dem Bestrahlungsgefäß zurückgeführt werden können.

Die Unterschiede zwischen den Werten in den Zeilen 3 bis 5 können durch eine Verzerrung des Signal/Rausch Verhältnisses auf Grund unterschiedlicher Zerfallszeiten bis zur Messung entstanden sein. Die Proben, die gleich nach Bestrahlungsende gemessen wurden, haben ein deutlich ungünstigeres (niedrigeres) Verhältnis vom Peakmaximum zu Untergrund, z.B. ca. 1,2 in Abbildung 6.5. (der 776,5 keV Peak ist rot schattiert). Hierdurch wurde das genaue Ablesen der Peakfläche erschwert, was zu einem systematischen Fehler geführt haben kann.

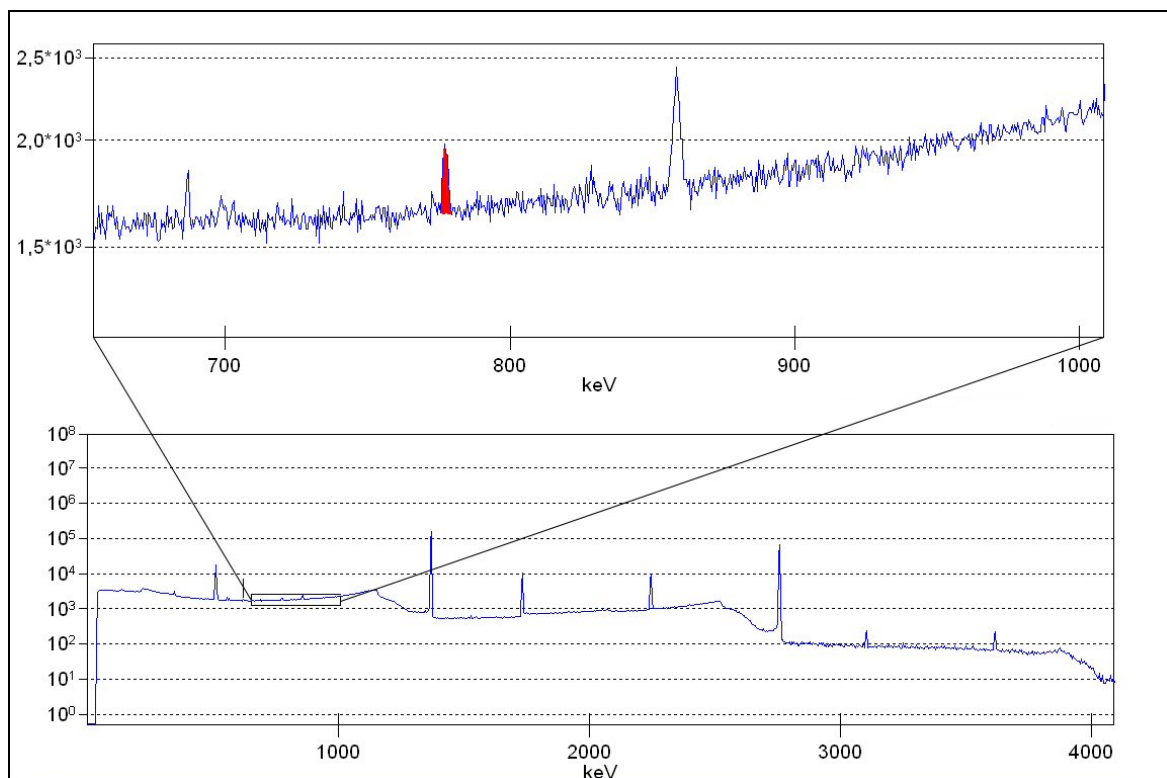


Abbildung 6.5.: γ -Spektrum einer Probe (Zeile 5, Tabelle 6.1.)

Schwankungen zwischen den Werten können teilweise zusätzlich auch auf unterschiedliche Geometriefaktoren zurückgeführt werden. Wird ein Teil der Probe beim Einwiegen oder bei der Bestrahlung unbeabsichtigt an der Wand des Bestrahlungsgefäßes verteilt, so befindet

es sich dadurch während der Messung nicht direkt vor dem Detektor, was den gemessenen Wert zu tieferen Werten verfälscht.

Wegen der ungünstigen Messbedingungen bei der Probe in Zeile 4 wurde für den Netto 100 %-Wert der Diamanten das Mittel der „Netto“-Werte der Zeilen 3 und 5 angenommen ($8,07E+05$).

Bei der Probe in den Zeilen 6 und 7 handelt es sich um die gleiche wie in Zeile 4. Diese Messungen wurden nach der Messung mit Gefäß durchgeführt, wozu die Diamanten umgespült wurden. Das ausgespülte Gefäß (Zeile 2) und die Diamanten wurden dann getrennt gemessen (Zeilen 6 und 7). Probenreste sind mögliche Erklärung dafür, dass der Wert für das gespülte „leere“ Gefäß (Zeile 2) höher liegt als der für das wirklich leere (Zeile 1). In den Zeilen 6 und 7 sind die Werte für den Diamanten-Anteil der Probe in Zeile 4. Die Ergebnisse wurden bei verschieden langer Messzeit erhalten, wobei durch längere Messung die Zählstatistik verbessert wurde. Die längere Messzeit führt dazu, dass der statistische Fehler kleiner wird, in diesem Fall 10,2 % bei der kürzeren und 7,7 % bei der längeren Messung. Dadurch können Peakflächen genauer abgelesen werden und so liegt die Summe von gespültem Gefäß und Diamanten (Zeilen 2 und 7) näher an den „Brutto“-Werten anderer Proben (Zeilen 3, 5) als die von Zeilen 2 und 6. Innerhalb der statistischen Fehler stimmen die beiden Messungen jedoch überein. Dass die Summe der Zeilen 2 und 7 mit $1,03E+06$ höher ist als der für die gleiche Probe ursprünglich gemessene „Brutto“-Wert (Zeile 4), kann durch den bereits oben diskutierten Fehler wegen ungünstigem Peakhöhe-zu-Hintergrund-Verhältnis bei der Probe 4 erklärt werden. Zeile 8 zeigt eine Probe, die in Suspension bestrahlt, umpipettiert und gemessen wurde. Der „Netto“-Wert für die Suspension ist nahe an den Werten in den Zeilen 3 und 5, was darauf hindeutet, dass es hier beim Handling wenig bis gar keinen Verlust gab.

Suspendierte Diamanten. Tabelle 6.2. zeigt in den Zeilen 1 bis 4 Diamantproben, die um den Rückstoßverlust zu bestimmen, in Ammoniaklösung als Suspension bestrahlt wurden. Hierbei macht man sich die Eigenheit der Nanodiamanten zu Nutze, in leicht alkalischer Lösung ein Kolloid zu bilden (57). Ist die Suspension hinreichend verdünnt, verhindert dies die Re-Implantation von durch Rückstoß emittierten Kernen in benachbarte Diamanten, was im Falle von trockenem, dicht gepackten Pulver passiert.

Nach Bestrahlungsende wurden die Suspensionen mit 32 % HCl angesäuert, abzentrifugiert und Diamanten und „Lösungsanteil“ getrennt gemessen. In den Zeilen 7, 8, 9 sind 3 Proben, die wie die anderen in der Tabelle als Suspension in Ammoniak bestrahlt wurden, aber zuvor, um Brom von der Oberfläche der Diamanten zu entfernen, mit HNO_3 gewaschen wurden (Kapitel 4.1.). Um die Br-Menge in den Waschlösungen direkt zu bestimmen wurden auch diese bestrahlt. In der letzten Spalte sind die berechneten Nettogesamtwerte

angegeben. Die roten Zahlen in den Zeilen 5 und 10 sind die Durchschnittswerte der jeweiligen Fraktionen, wobei die Werte in Zeile 4 nicht mit einbezogen wurden, da in diesem Fall die Peakfläche im Spektrum des Diamantenanteils wegen eines Nachbarpeaks (772,9 keV, ^{187}W) nur sehr ungenau bestimmt werden konnte.

| | Kc _{Br} Waschlösung | Kc _{Br} Diamantenanteil | Kc _{Br} Lösungsanteil | Summe Kc _{Br} |
|----|------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 1 | | 9,20E+04 | 5,76E+05 | 6,68E+05 |
| 2 | | 8,94E+04 | 5,02E+05 | 5,92E+05 |
| 3 | | 1,10E+05 | 5,49E+05 | 6,59E+05 |
| 4 | | 4,19E+04 | 5,51E+05 | 5,93E+05 |
| 5 | | 9,72E+04 | 5,42E+05 | 6,39E+05 |
| 6 | | 1,78E+05 | 4,10E+05 | 5,89E+05 |
| 7 | 8,11E+04 | 1,42E+05 | 3,52E+05 | 5,75E+05 |
| 8 | 1,57E+05 | 1,06E+05 | 4,37E+05 | 6,81E+05 |
| 9 | 8,83E+04 | 1,44E+05 | 4,44E+05 | 6,76E+05 |
| 10 | 1,09E+05 | 1,31E+05 | 4,11E+05 | 6,50E+05 |

Tabelle 6.2.: Messdaten INAA II.

Die Probe in Zeile 6 wurde im Gegensatz zu denen in den Zeilen 1 bis 4 trocken bestrahlt, dann erst mit Lösung aufgenommen. Die Diamanten wurden durch Ansäuern und anschließendes Zentrifugieren vom „Lösungsanteil“ getrennt und anschließend wurden beide gemessen.

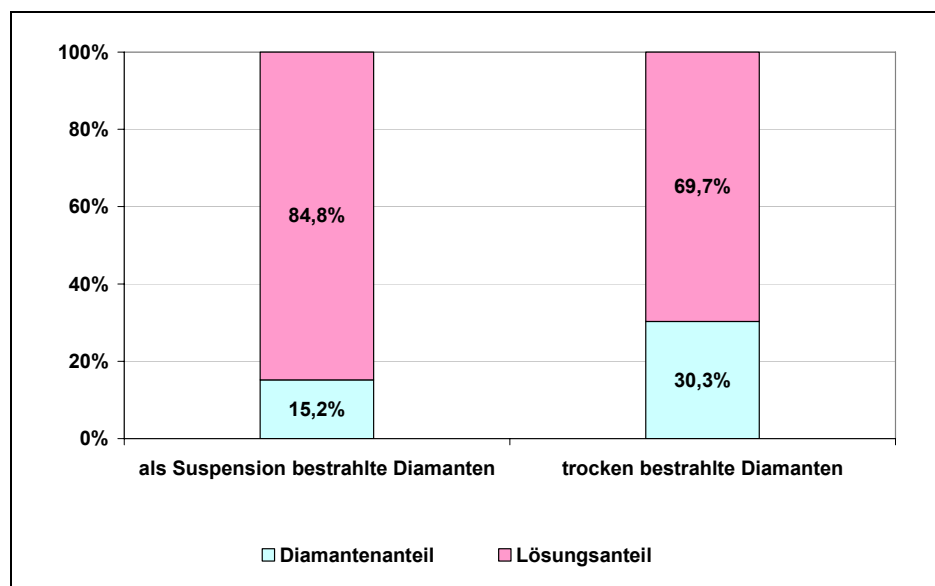


Abbildung 6.6.: Effekt der Re-Implantierung bei der ^{82}Br -Verteilung

Abbildung 6.6. zeigt die Verteilungen zwischen Diamanten und „Lösungsanteil“ (ohne Berücksichtigung der Verluste) aus den Durchschnittswerten (Zeile 5) und den Werten aus

Zeile 6. Der ^{82}Br -Gehalt der trocken bestrahlten Diamanten liegt mit ca. 30 % im Vergleich zu den in Suspension bestrahlten mit 15 % deutlich höher, was durch Re-Implantierung zwischen den Körnern erklärt werden kann.

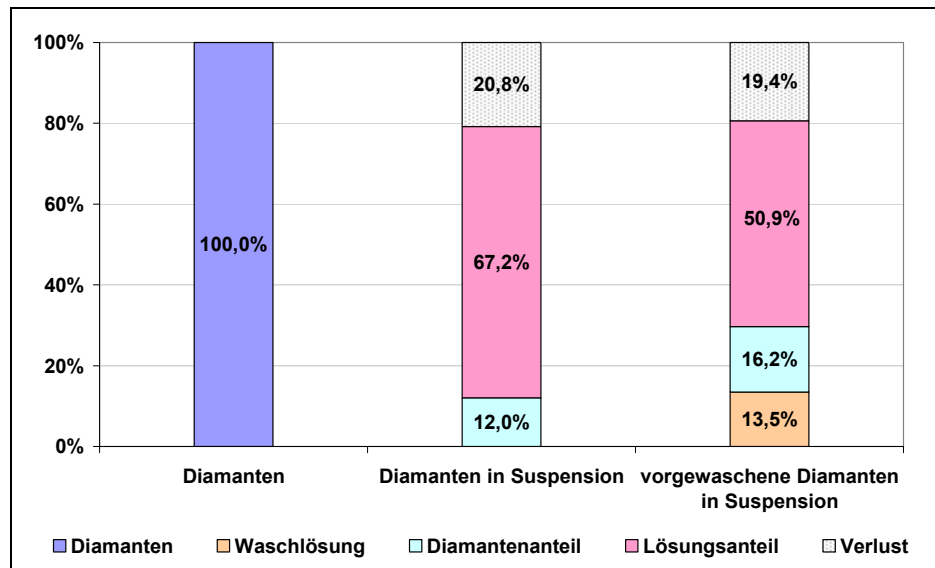


Abbildung 6.7.: ^{82}Br -Verteilung in verschiedenen Proben

Die in Abbildung 6.7. dargestellte Verteilung ergibt sich aus dem Vergleich der Durchschnittswerte aus den Zeilen 5 und 10 mit dem Netto 100 %-Wert. Die summierten Mittelwerte der Suspensionen zeigen auf Grund der Handhabung einen Verlust von ca. 19 % (Experiment mit Waschlösung) bzw. ca. 21 % (Experiment ohne Waschlösung).

Die Br-Aktivität ist mit ca. 64-67 % (bezogen auf den Netto 100 %-Wert von $8,07\text{E}+05$ der verlustfreien Diamanten) fast ausschließlich in der Flüssigphase einschließlich Waschlösung enthalten. Die Waschlösung mit Salpetersäure enthält ca. 14 % von der Oberfläche der Diamanten abwaschbarem Brom. Bei diesen Proben enthält der „Lösungsanteil“ der Suspension dementsprechend weniger, ca. 51 % der ^{82}Br -Aktivität. Wird der durch Handhabung entstandene Verlust außer Acht gelassen und berücksichtigt man nur das Verhältnis zwischen Diamanten und Lösung, so liegt der Verlust auf Grund des prompten γ -Rückstoßes bei 80-85 %.

6.2.2. Theoretische Berechnung des Rückstoßverlustes

Um zu sehen wie weit die in Kapitel 6.2.1.4. beschriebenen Ergebnisse berechneten Modellwerten entsprechen, wurde der theoretisch erwartete Verlust berechnet. Dazu wurden als erstes die entsprechenden Rückstoßenergien (E_R) gemäß Gleichung 6.1. unter Verwendung der vollständigen Liste prompter γ -Strahlen aus (61) ermittelt. Tabelle 6.3. ist

ein Ausschnitt aus dieser Liste mit den Energien (keV) und deren Intensität (Häufigkeit der Linie pro 100 Neutroneneinfangprozesse).

| E_γ ; Intensität | E_γ ; Intensität | E_γ ; Intensität | E_γ ; Intensität | E_γ ; Intensität | E_γ ; Intensität |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 7546,83; 0,85 | 6360,20; 0,97 | 363,80; 0,07 | 280,75; 0,05 | 201,16; 0,08 | 124,07; 0,08 |
| 7517,68; 0,28 | 6357,13; 0,20 | 356,73; 0,57 | 278,36; 0,95 | 200,92; 0,10 | 118,77; 0,07 |
| 7428,65; 0,05 | 6349,15; 2,14 | 353,12; 0,07 | 277,20; 0,06 | 195,07; 0,06 | 116,31; 0,10 |
| 7408,53; 0,07 | 6345,78; 0,26 | 350,38; 0,46 | 275,96; 0,06 | 194,46; 0,06 | 114,72; 0,06 |
| 7301,90; 1,21 | 6319,36; 0,21 | 349,23; 0,19 | 264,43; 2,30 | 193,69; 0,15 | 113,71; 0,13 |
| 7229,91; 1,13 | 6267,69; 0,05 | 347,98; 0,24 | 255,65; 0,05 | 191,57; 0,09 | 112,80; 0,06 |
| 7172,63; 3,76 | 6222,16; 1,47 | 346,99; 0,49 | 250,21; 1,28 | 184,64; 2,10 | 109,84; 0,11 |
| 7117,07; 0,05 | 6209,77; 0,19 | 345,01; 8,80 | 245,55; 0,25 | 181,54; 0,06 | 109,14; 0,11 |
| 7051,75; 0,63 | 6116,47; 0,88 | 339,88; 0,77 | 244,83; 9,70 | 178,16; 0,06 | 106,70; 0,04 |
| 6965,50; 0,17 | 6104,24; 3,03 | 336,35; 0,07 | 243,41; 0,15 | 173,58; 0,11 | 102,77; 0,06 |
| 6951,51; 0,88 | 6059,61; 0,08 | 334,86; 0,21 | 242,16; 0,06 | 172,53; 0,09 | 96,54; 0,04 |
| 6869,16; 0,05 | 6053,50; 0,06 | 329,76; 0,43 | 240,20; 0,12 | 171,20; 0,05 | 92,66; 0,06 |
| 6832,91; 0,09 | | 318,79; 0,10 | 236,42; 0,09 | 160,32; 0,11 | 88,09; 0,06 |
| 6830,60; 0,38 | 397,13; 0,74 | 316,85; 0,62 | 235,70; 0,24 | 157,57; 0,07 | 86,54; 0,07 |
| 6769,88; 0,60 | 395,42; 0,23 | 315,77; 1,44 | 232,82; 0,23 | 151,80; 0,12 | 85,27; 0,07 |
| 6745,99; 1,48 | 393,60; 0,28 | 310,62; 0,08 | 228,30; 0,08 | 148,21; 0,05 | 81,83; 0,07 |
| 6621,89; 0,60 | 391,38; 0,23 | 309,57; 0,06 | 226,45; 0,03 | 146,91; 0,07 | 72,03; 0,07 |
| 6604,50; 0,40 | 389,18; 0,07 | 308,42; 0,07 | 225,22; 0,44 | 146,50; 0,07 | 69,61; 0,05 |
| 6570,28; 0,56 | 388,29; 0,07 | 305,73; 0,08 | 221,10; 0,57 | 143,83; 0,14 | 68,99; 0,08 |
| 6533,90; 0,26 | 385,58; 0,09 | 300,60; 0,08 | 219,92; 0,16 | 140,20; 0,05 | 68,14; 0,04 |
| 6482,95; 0,63 | 380,25; 0,16 | 296,37; 0,29 | 217,06; 0,09 | 135,82; 0,05 | 57,27; 0,24 |
| 6452,70; 0,65 | 379,97; 0,33 | 295,22; 0,28 | 215,75; 0,06 | 133,55; 0,07 | 50,83; 0,18 |
| 6437,72; 2,61 | 377,45; 0,25 | 290,35; 0,12 | 211,65; 0,09 | 131,77; 0,06 | 48,31; 0,11 |
| 6422,95; 0,23 | 376,68; 0,23 | 287,74; 16,80 | 208,63; 0,53 | 130,66; 0,05 | 45,95; 0,24 |
| 6413,58; 1,83 | 374,12; 0,99 | 284,55; 0,09 | 207,25; 0,08 | 128,20; 0,08 | 45,48; 0,18 |
| 6403,42; 0,16 | 371,49; 0,32 | 283,54; 0,13 | 205,51; 0,06 | 127,29; 0,09 | 29,11; 18,30 |
| 6366,21; 0,72 | 369,58; 0,46 | 282,41; 0,25 | 203,83; 0,09 | 124,90; 0,04 | |

Tabelle 6.3.: Ausschnitt aus der Liste der prompten γ -Quanten bei $^{81}\text{Br}(n, \gamma)$

Die Gesamtliste beinhaltet mehr als 700 Linien, wobei nicht alle in die Zerfallskade (Abbildung 6.3.) eingeordnet werden können. Die intensitätsgewichtete Gesamtenergie ist auch so niedriger als der Energieüberschuss von 7,59 MeV des Zwischenkerns, was bedeutet, dass die Liste nicht vollständig ist.

Mit der Software SRIM-2003.26 (63) wurden unter Verwendung der ermittelten E_R -Werte von 0,005 bis 378 eV die Reichweiten (z_i) für ^{82}Br in Diamanten berechnet. Es wurde mit Diamantendichte 3520 kg/m^3 und ^{82}Br -Masse 81,91 amu gerechnet. Da die kleinste, bei

SRIM einstellbare Energie 1 eV ist, wurden nur die Reichweiten für den E_R -Bereich von 1,1 bis 380 eV ermittelt (Tabelle 6.4.).

| E_R , eV | z_j , nm | E_R , eV | z_j , nm | E_R , eV | z_j , nm | E_R , eV | z_j , nm | E_R , eV | z_j , nm |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 1,1 | 0,1 | 3,5 | 0,2 | 13 | 0,3 | 40 | 0,5 | 150 | 0,8 |
| 1,2 | 0,1 | 3,7 | 0,2 | 14 | 0,3 | 45 | 0,5 | 160 | 0,9 |
| 1,3 | 0,1 | 4,0 | 0,2 | 15 | 0,3 | 50 | 0,5 | 170 | 0,9 |
| 1,4 | 0,1 | 4,5 | 0,2 | 16 | 0,3 | 55 | 0,6 | 180 | 0,9 |
| 1,5 | 0,1 | 5,0 | 0,2 | 17 | 0,4 | 60 | 0,6 | 200 | 0,9 |
| 1,6 | 0,1 | 5,5 | 0,2 | 18 | 0,4 | 65 | 0,6 | 225 | 1,0 |
| 1,7 | 0,1 | 6,0 | 0,2 | 20 | 0,4 | 70 | 0,6 | 250 | 1,0 |
| 1,8 | 0,1 | 6,5 | 0,2 | 22,5 | 0,4 | 80 | 0,6 | 275 | 1,1 |
| 2,0 | 0,1 | 7,0 | 0,2 | 25 | 0,4 | 90 | 0,7 | 300 | 1,1 |
| 2,3 | 0,2 | 8,0 | 0,3 | 27,5 | 0,4 | 100 | 0,7 | 325 | 1,2 |
| 2,5 | 0,2 | 9 | 0,3 | 30 | 0,4 | 110 | 0,7 | 350 | 1,2 |
| 2,7 | 0,2 | 10 | 0,3 | 32,5 | 0,5 | 120 | 0,8 | 375 | 1,2 |
| 3,0 | 0,2 | 11 | 0,3 | 35 | 0,5 | 130 | 0,8 | 380 | 1,2 |
| 3,2 | 0,2 | 12 | 0,3 | 37,5 | 0,5 | 140 | 0,8 | | |

Tabelle 6.4.: Reichweite z_j in Diamanten für ^{82}Br mit Energien von 1,1 eV bis 380 eV

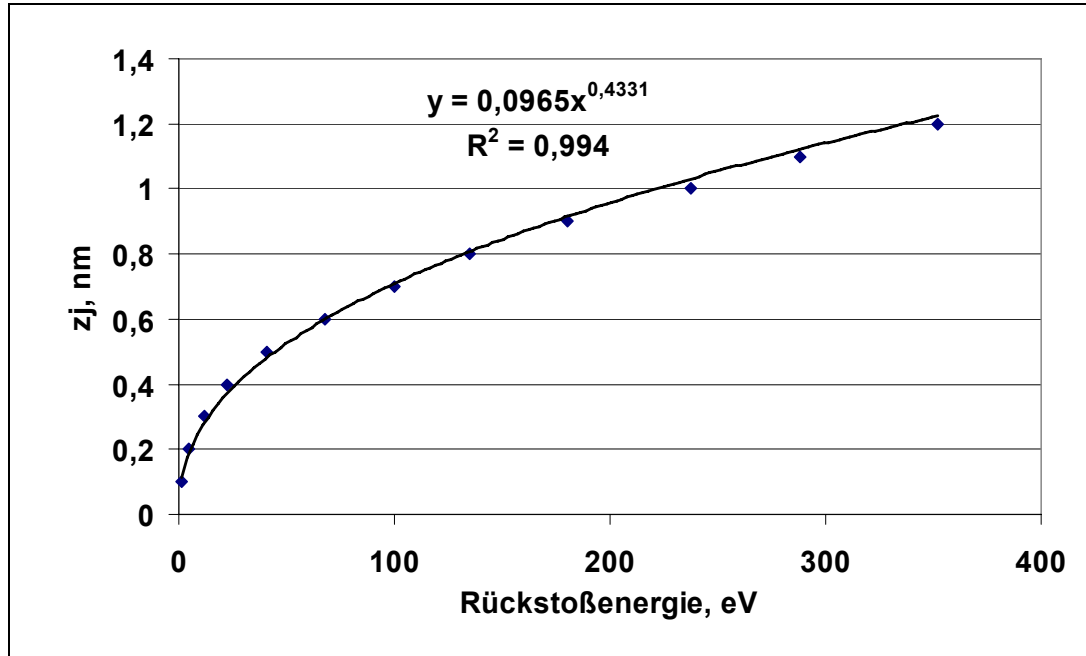


Abbildung 6.8.: z_j -Werte vs. Mittelwerte jeweiliger Energiebereiche

Die erhaltenen Werte wurden dann gegen die jeweiligen Energiemittelwerte aufgetragen und mit den Parametern der gefitteten Potenzfunktion (Abbildung 6.8.) die z_j -Werte sowohl innerhalb des Bereiches ausgerechnet, als auch für Energiewerte außerhalb des Bereichs

extrapoliert. Diese z_j -Werte und die Korngrößenverteilung (Kapitel 5.) wurden verwendet um den theoretischen Verlust (V_{th}) zu berechnen (Gleichung 6.6.).

$$V_{th} = \sum_i \sum_j (w_{r_i} \times w_{\gamma_j} \times (1 - f_{ij})) \quad (6.6.)$$

Wobei f , der im Korn verbleibende Anteil der Atome folgendermaßen berechnet wird (64):

$$f_{ij} = 1 - \left(\frac{3z_j}{4r_i^3} \right) \times \left(r_i^2 - \frac{z_j^2}{12} \right), \text{ wenn } z_j < 2r_i \text{ und}$$

$$f_{ij} = 0, \text{ wenn } z_j > 2r_i;$$

w_{r_i} Häufigkeit der Körner mit Radius r_i ;

w_{γ_j} Häufigkeit der γ_j -Linie;

z_j Reichweite;

r_i Kornradius.

Mit Hilfe dieser Funktion (Gleichung 6.6.) wurde ein theoretischer Verlust von 48 % berechnet. Dieser Wert ist deutlich niedriger als der gemessene Verlust von 80 - 85 %.

Einer der Gründe dafür könnte sein, dass die mit SRIM berechneten z_j -Werte im Nanometerbereich ungenau sind. Es werden nur Werte in Einheiten von ganzen Å (0,1 nm) angegeben, dadurch ergibt sich der gleiche z_j -Wert für mehrere verschiedene Energien (Tabelle 6.4.). Dass in diesen Energiebereichen die Mittelwerte genommen wurden (Abbildung 6.8.) und so mit den Parametern der gefitteten Funktion die Reichweiten für alle Energien ausgerechnet wurden, könnte die Ungenauigkeit erhöht haben. Allerdings sollte dies wohl nur für die niedrigsten Energien von Bedeutung sein, die selten vorkommen und daher wenig Einfluss auf den Gesamtverlust haben.

Weiterhin und wie schon früher erwähnt, beschreibt die für die Berechnung verwendete prompte γ -Linien-Kaskade den Zerfall nicht vollständig. Dies trägt mit Sicherheit dazu bei, dass der berechnete Verlust zu niedrig ausfällt. Die gewichtete Summe der bekannten γ -Energien ist um 996 keV (13 %) niedriger als der Energieüberschuss des zunächst gebildeten angeregten Zwischenkerns. Addiert man den Effekt einer zusätzlichen Emission eines einzelnen γ -Quants dieser Energie, so erhöht sich der erwartete Rückstoßverlust auf ca. 56 %. Wird diese Energie allerdings auf mehrere Quanten aufgeteilt so wird der berechnete Verlust höher. Die Erklärung dafür liegt in der Form der Kurve im Energie-Reichweite-Diagramm (Abbildung 6.8.). Die Krümmung dieser Potenzfunktion verursacht eine Verzerrung; je kleiner die Energie ist desto größer ist die Abweichung von einer linearen Funktion zu höheren Werten. Bei Emission der fehlenden 996 keV in Form von 99,6 keV-

Quanten erhöht er sich der Rückstoßverlust auf 59 %, bei Emission von 0,996 keV-Quanten auf 69 %.

Eine weitere Ursache für einen Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Werten kann natürlich auch darin liegen, dass die Annahme, dass die Körner kugelförmig sind und dass das Br in ihnen homogen verteilt ist, nicht erfüllt ist.

6.2.3. Zusammenfassung - Versuch I.

Es wurde der durch prompten γ -Strahlung bei Neutronenaktivierung von Brom verursachte Rückstoßverlust aus terrestrischen Nanodiamanten bestimmt. Der bei den Versuchen beobachtete Verlust (80-85 %) und der berechnete theoretische Verlust (48 %) wurden miteinander verglichen. Der nominelle Unterschied zwischen diesen Werten ist signifikant, was die Vermutung nahe legt, dass der Verlust im Nanometer-Bereich nur ungenau berechnet werden konnte (unvollständiges γ -Spektrum). Andererseits beinhaltet der experimentelle Wert ebenfalls systematische Unsicherheiten (vor allem Br-Verteilung in den Diamanten). Ist der Unterschied in der Tat signifikant, so können aus diesen Ergebnissen Rückschlüsse auf die meteoritischen Nanodiamanten gezogen werden.

6.3. Versuch II.

6.3.1. Implantierung: Bestimmung des Effektes des Rückstoßes beim β^+ -Zerfall

6.3.1.1. Thermische Ionisation

In dieser Untersuchungsreihe wurde das radioaktive Vorläuferisotop ^{22}Na in UDD-Diamanten implantiert um den Rückstoßverlust beim β^+ -Zerfall zu untersuchen.

Implantiert wurde das Natrium als positives Ion, welches durch thermische Ionisation aus $\text{NaCl}_{(f)}$ erzeugt wurde. Elemente mit niedrigem Ionisationspotential wie z.B. Alkalimetalle, können, aufgetragen auf ein Filament mit höherer Austrittsarbeit, durch Heizen effektiv ionisiert werden. Wenn die Teilchen lange genug auf der heißen Oberfläche verweilen und dadurch ein thermisches Gleichgewicht entsteht, kann P_i , (die Ionisationswahrscheinlichkeit) mit der Langmuir-Saha-Gleichung beschrieben werden (65):

$$P_i = \frac{n_i}{n_i + n_0} = \left(1 + \frac{g_0}{g_i} \times \exp\left(\frac{e \times (IP_i - \phi)}{k \times T}\right) \right)^{-1} \quad (6.7.)$$

n_i Anzahl der Ionen;

n_0 Anzahl der Atome;

g_0 statistisches Gewicht des atomaren Zustandes;

- g_i statistisches Gewicht des ionisierten Zustandes, bei Alkalimetallen: $g_i/g_0 = 0,5$;
 e Elektronenladung;
 IP_i Ionisierungspotential;
 ϕ Austrittsarbeit des Filamentmaterials;
 k Boltzmannkonstante;
 T Temperatur der Filamentoberfläche ($^{\circ}\text{K}$).

Bei der Versuchsreihe wurden Pt-Filamente verwendet, weil die Austrittsarbeit von Pt ($\phi = 5,32 \text{ eV}$) höher ist als das Ionisierungspotential von Na ($IP_{\text{Na}} = 5,138 \text{ eV}$).

6.3.1.2. Versuchsaufbau: Implantierung

Der Aufbau des Versuches, sowie dessen Optimierung erfolgte zunächst mit stabilem Natrium. Das Filament mit der eingetrockneten Na-haltigen Lösung wurde zusammen mit den Diamanten auf einer Kupferplatte an einen Flansch geschraubt (Abbildung 6.9.).

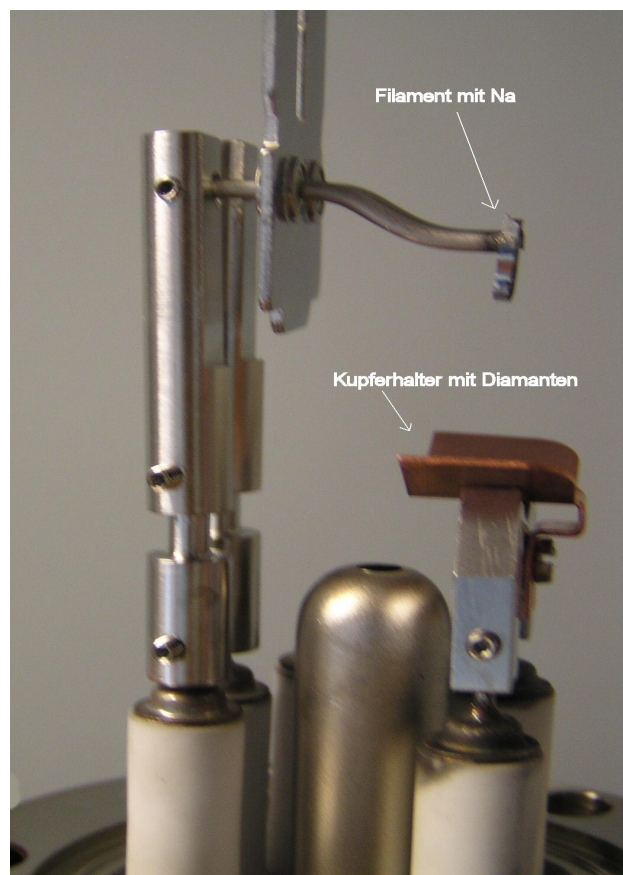


Abbildung 6.9.: Implantierungsaufbau I.

Der Flansch wurde in ein T-Rohr eingebaut und im geschlossenen System wurde Vakuum erzeugt ($< 10^{-6} \text{ mbar}$) (Abbildung 6.10.).

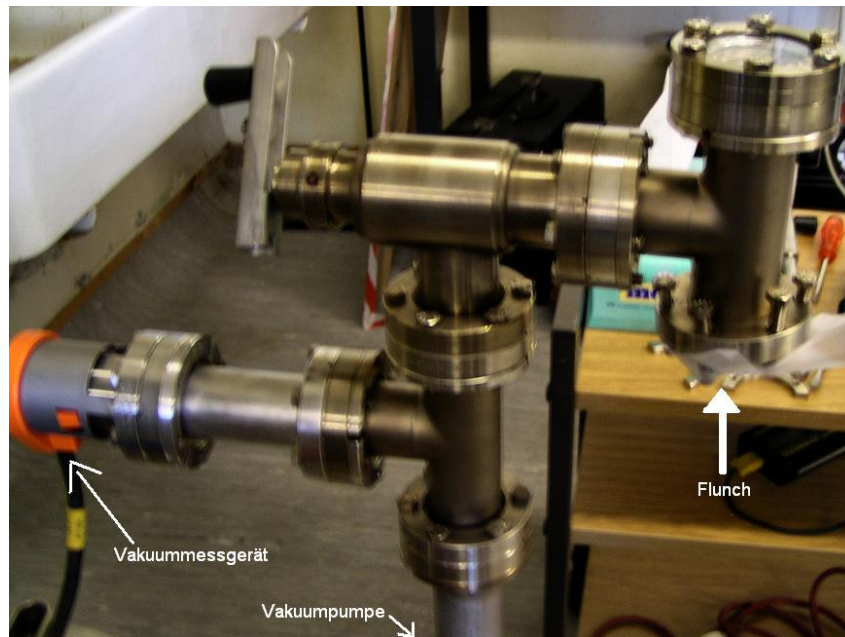


Abbildung 6.10.: Implantierungsaufbau II.

Der elektrische Schaltplan des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 6.11. dargestellt. Das Filament wurde mit Hilfe eines programmierbaren Netzteils unter Vakuum geheizt um die Na-Ionen zu erzeugen.

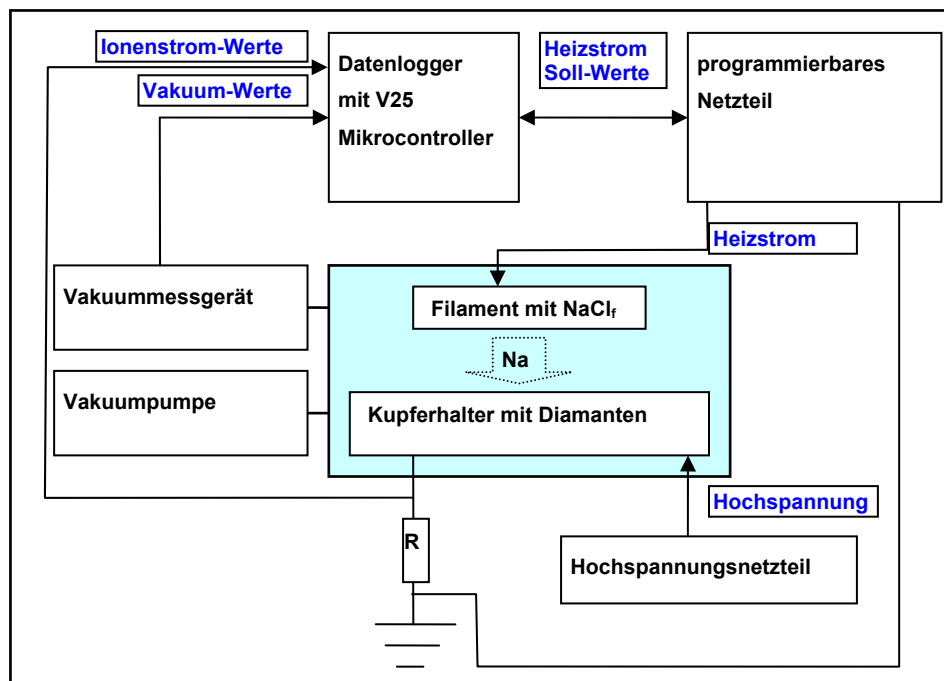


Abbildung 6.11.: Schaltplan des Implantierungsversuchs

Die durch thermische Ionisation erzeugten Na-Ionen wurden, um genügend Energie für die Implantierung zu haben, durch einen Spannungsunterschied zwischen Filament und den

Diamanten beschleunigt. Mit Hilfe der Software SRIM-2003.26 (63) wurden Modellberechnungen durchgeführt um die erforderliche Energie zu bestimmen.

Abbildung 6.12. zeigt die Abhängigkeit der mittleren Reichweite der ^{22}Na -Ionen von der Energie. Die Vierecke markieren die mittleren Durchmesser künstlicher (grau) bzw. meteoritischer Diamanten (blau) (39,40,41,42).

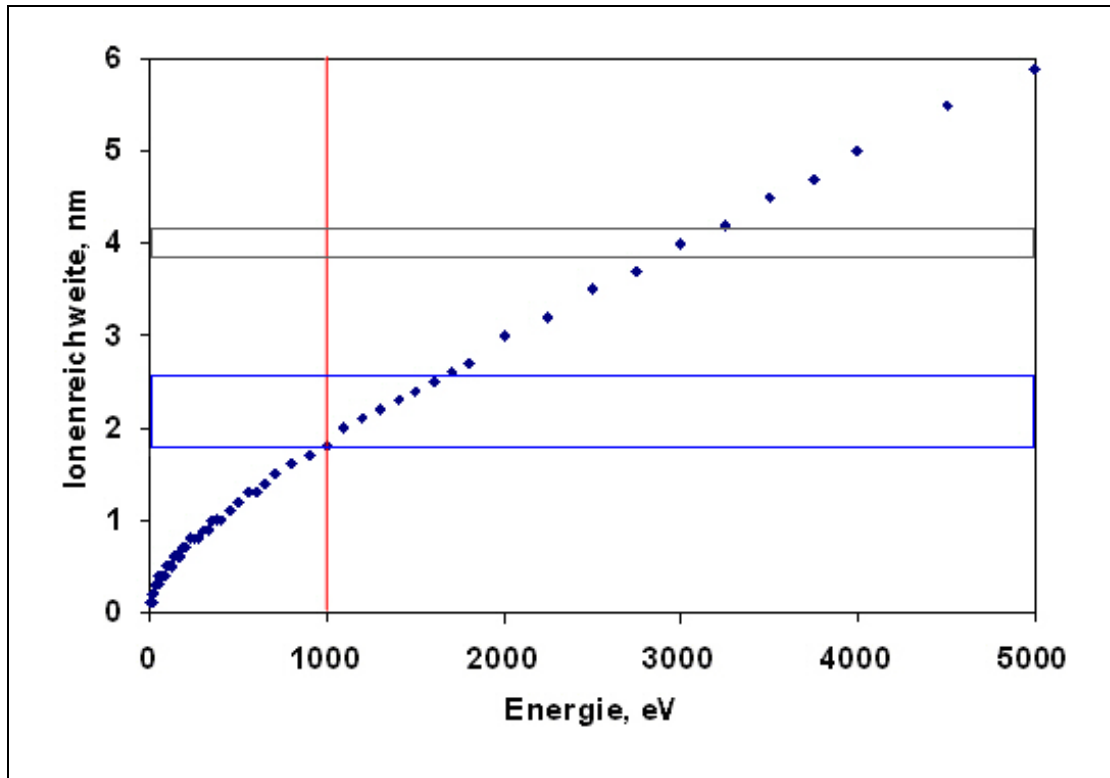


Abbildung 6.12.: Reichweite der ^{22}Na -Ionen im Diamant vs. Energie

Allerdings streuen die tatsächlichen Reichweiten einzelner Ionen beträchtlich um den Mittelwert. Eine Berechnung von resultierenden Verteilungen mit SRIM-2003 zeigt, dass für diese Energie die Na-Ionen weitgehend in die Diamanten implantiert werden und auch einigermaßen homogen verteilt sind. Abbildung 6.13. zeigt ein typisches Resultat, mit der Diamanttiefe auf der x-Achse und die Streuung der implantierten ^{22}Na -Ionen auf y-Achse bei theoretischem Eintrittswinkel = 0. Grau eingezeichnet sind die mittleren Korngrößen künstlicher (grau) und meteoritischer Diamanten (blau) (39,40,41,42).

In der Praxis ist jedoch die Eintrittsfläche vom Ionenstrahl größer als die Diamanten und dadurch variiert die Verteilung eigentlich nur entlang der dargestellten x-Achse.

Um eine hohe Implantationseffektivität zu haben, sollte eine möglichst hohe Energie ausgewählt werden, wobei die Reichweite den mittleren Durchmesser nicht überschreiten sollte. Bei diesen Versuchen wurden die ^{22}Na -Ionen mit 1000 eV implantiert.

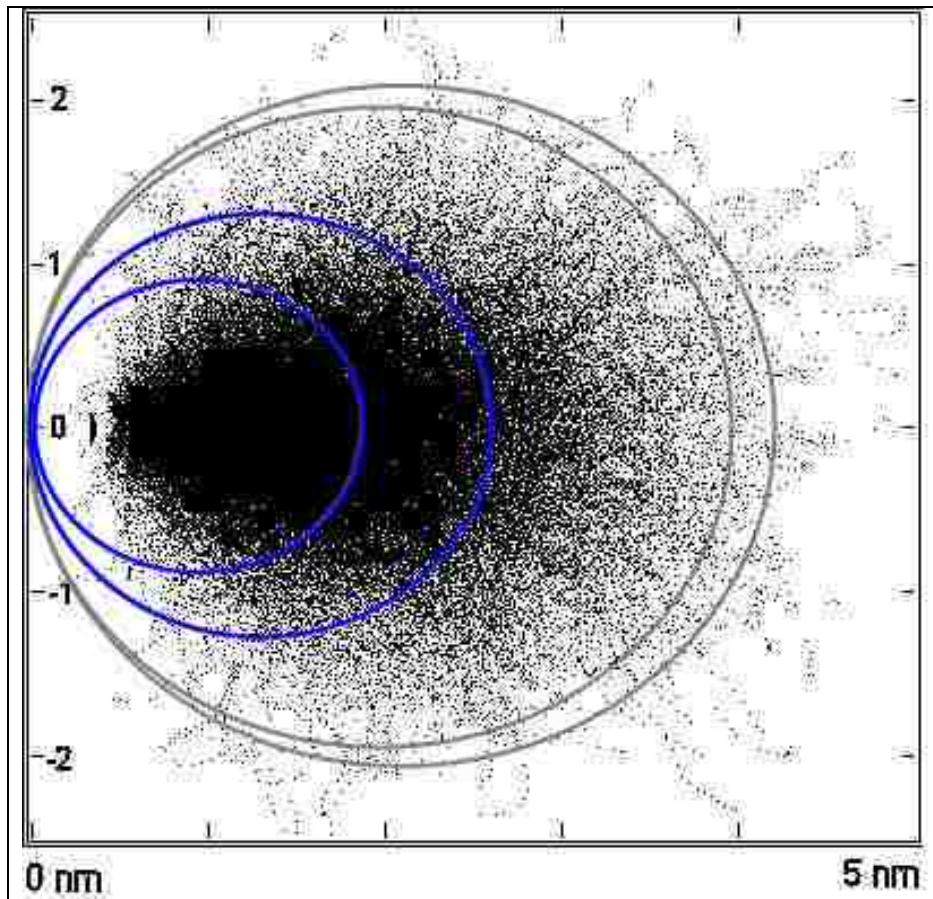


Abbildung 6.13.: Verteilung von 1 keV ^{22}Na -Ionen in Diamant, berechnet mit SRIM-2003

Der Versuch wurde so aufgebaut, dass der durch die Kupferplatte fließende Strom, welcher dem Fluss der erzeugten Ionen entspricht, gemessen werden konnte.

Die Heizstrom-Steuerung erfolgte durch Programmierung der V25 Mikrocontroller Karte in einem Datenlogger. Als Steuerungskriterium wurde die Vakuümänderung im System ausgewählt. Dabei wurde der Vakuüm-Maximumwert so eingestellt, dass das Aufheizen des Filaments weder zu schnell noch zu langsam geschah. Geschieht dieses zu schnell, besteht nämlich die Gefahr, dass die eingetrocknete Probe vom Filament ablättert. Geschieht es zu langsam, verdampft ein zu hoher Anteil des Natriums bei niedriger Temperatur als Atome anstelle von Ionen (Gleichung 6.7.). Außerdem dauert in diesem Fall der Versuch zu lange, wodurch auch im Vakuum die in der Nähe auf der Kupferplatte befindlichen Diamanten erhitzt werden können. Die Automatisierung erleichterte die Optimierung des Systems. Die Entfernung zwischen Filament und Kupferplatte wurde so eingestellt, dass es möglichst keine Überschläge gab. Verschiedene Lösungszusätze wie Aquadag (Fa. Acheson, 18 Gew.-% kolloidaler Graphit in Wasser) und Silikagel-Lösung (Fa. Merck, 13,5 Gew.-% SiO_2 , 71,5 Gew.-% H_2O , 15 Gew.-% CH_3OH) wurden erprobt um die Verweildauer der Atome auf der Filamentoberfläche zu verlängern und dadurch die Effektivität der Ionisierung zu

erhöhen. Als brauchbare Methode erwies sich das Auftragen von 1 μl Silikagel-Lösung und die Verwendung einer Salzmenge mit 0,2 μg Na. Dies war nicht zu viel für das Auftragen auf das Filament und genügte dennoch um einen messbaren Ionenstrom zu erzeugen. Für die Implantierung des radioaktiven ^{22}Na wurde die $^{22}\text{NaCl}$ -Lösung (Fa. GE Healthcare, Amersham) mit der entsprechenden Menge an stabilem $^{23}\text{NaCl}$ versetzt um die gleichen Bedingungen zu haben.

6.3.1.3. Gammaskopie

Der während der Versuche gemessene Ionenstrom ist ein Maß des Produktes von Ionisierungseffizienz und der Effizienz, mit der die Ionen die Kupferplatte erreichen. Allerdings werden dabei alle Ionen (auch andere als Na, falls vorhanden) registriert. Auch müssen nicht alle Ionen, die die Kupferplatte erreicht haben, zwangsmäßig in die Diamanten implantiert werden. Ein Teil der Na-Ionen wurde in der Tat nur auf der Oberfläche der Diamanten deponiert und konnte später in der Waschlösung nachgewiesen werden. Wegen eventueller nicht gleichmäßiger Bedeckung der Cu-Platte mit Diamanten wurde mit Sicherheit auch ein Teil der Ionen in die Platte implantiert.

Um die tatsächlich implantierte Menge zu bestimmen wurde daher die ^{22}Na -Aktivität der Diamanten bestimmt. Das ^{22}Na zerfällt mit einer Halbwertszeit von $T_{1/2} = 2,603$ a über β^+ -Zerfall in das stabile ^{22}Ne und die dabei emittierte charakteristische γ -Strahlung wird im Detektor nachgewiesen. Die Messungen wurden, mit Hilfe der wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiter des Instituts für Kernchemie in Mainz, mittels eines HPGe-Detektors der Firma Ortec[®] durchgeführt. Die gemessenen Spektren wurden mit Hilfe der Datenerfassungs- und Analysesoftware GENIE 2000 V3.0, 2004 der Fa. Canberra Industries ausgewertet.

6.3.1.4. Energie- und Effektivitätskalibrierung mit Aktivitätsstandardlösung

Um die Absolutmenge der ^{22}Na -Aktivität in den Proben bestimmen zu können wurden bei dem Detektor Energie- und Effektivitätskalibrierung vorgenommen.

Durch die Energiekalibrierung erhält man eine eindeutige Zuordnung der Kanäle des Vielkanal-Analysators zu den Energiewerten; die Effizienz eines Detektors gibt an welcher Bruchteil der einfallenden Gamma-Quanten gezählt wird. Es ist eine energieabhängige, mathematische Funktion, mit dessen Hilfe die absoluten Aktivitäten berechnet werden.

Die Kalibrierung wurde mit der Multigamma-Standardlösung QCY48 der Fa. Amersham durchgeführt. Tabelle 6.5. zeigt die Soll- und Istwerte der Kalibrierlösung nach Kalibrierung mit derselben. Die angegebenen Fehler sind $\pm 2 \sigma$.

| Radioaktives Nuklid | Gammalinie (keV) | Sollwert (Zertifikat) | | Istwert (Messwert) | | Abweichung (%) |
|---------------------|------------------|-----------------------|------------|--------------------|------------|----------------|
| | | Aktivität (Bq) | Fehler (%) | Aktivität (Bq) | Fehler (%) | |
| Americium-241 | 59,54 | 83,04 | 2,6 | 80,77 | 5,2 | -2,7 |
| Cadmium-109 | 88,03 | 460,79 | 6,2 | 458,73 | 7,5 | -0,4 |
| Cobalt-57 | 122,1 | 18,27 | 1,5 | 18,35 | 2,7 | 0,5 |
| Cer-139 | 165,9 | 22,46 | 1,4 | 22,65 | 2,4 | 0,8 |
| Quecksilber-203 | 279,2 | 65,80 | 1,4 | 65,9 | 3,5 | 0,2 |
| Zinn-113 | 391,7 | 86,35 | 4,0 | 86,15 | 3,3 | -0,2 |
| Strontium-85 | 514,0 | 105,68 | 2,5 | 106,58 | 2,7 | 0,9 |
| Cäsium-137 | 661,6 | 79,27 | 1,9 | 81,21 | 2,6 | 2,5 |
| Yttrium-88 | 898,0 | 175,18 | 1,6 | 172,38 | 2,2 | -1,6 |
| Cobalt-60 | 1173 | 88,06 | 1,5 | 87,84 | 2,1 | -0,2 |
| Cobalt-60 | 1333 | 88,14 | 1,5 | 89,09 | 2,4 | 1,1 |
| Yttrium-88 | 1836 | 174,01 | 1,4 | 174,31 | 2,9 | 0,2 |

Tabelle 6.5.: Soll- und Istwerte der Kalibrierlösung QCY48

Die Effizienzkurve der Kalibrierung ist in der Abbildung 6.14. dargestellt. Die Effektivität bei der ^{22}Na -Linie (1274,5 keV) liegt bei ca. 2 %.

Eine Geometriefaktorkalibrierung wurde nicht vorgenommen, da alle Proben in gleicher Entfernung zum Detektor und im gleichen Gefäß mit gleicher Lösungsmenge wie die Kalibrierungslösung gemessen wurden.

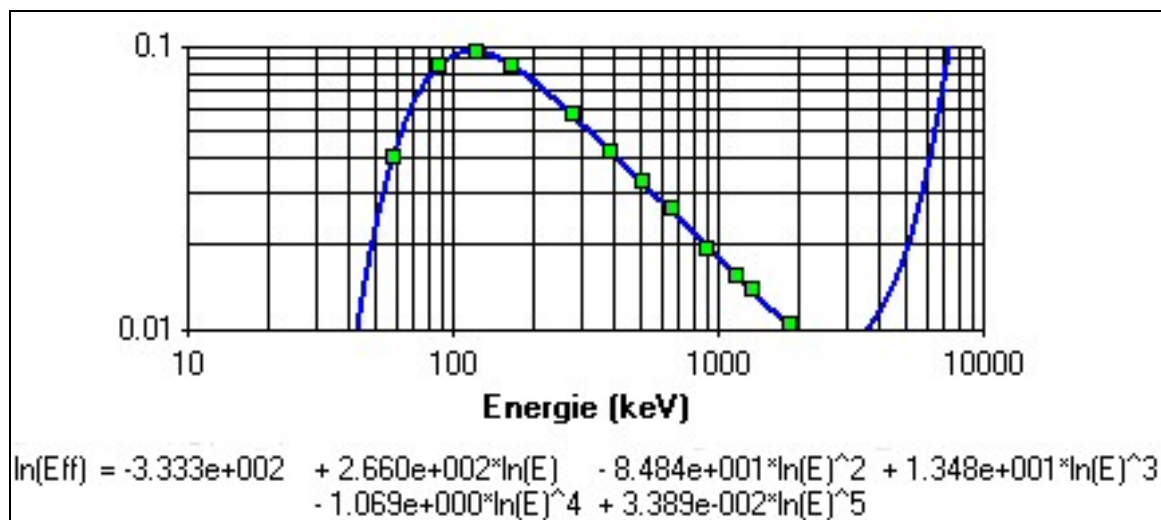


Abbildung 6.14.: Effizienzkurve des Detektors

Die gemessene ^{22}Na -Aktivität in den Diamanten wurde später als Ausgangswert (= 100 %) genommen um den durch Rückstoß verlorenen Anteil zu berechnen, nachdem die Menge des in den Diamanten durch Zerfall des ^{22}Na entstandenen und nicht durch Rückstoß verlorenen ^{22}Ne mit Edelgasmassenspektrometrie bestimmt wurde.

6.3.1.5. Edelgasmassenspektrometrie

Nach entsprechender Zerfallszeit für das ^{22}Na wurde der in den Diamanten verbliebene Anteil der Tochterkerne mit dem Edelgasmassenspektrometer MAP 215 bestimmt. Der ^{22}Ne -Gehalt der Proben wurde als die Summe von drei Temperaturschritten, Pyrolyse bei 600 °C, Verbrennen bei 600 °C, und Verbrennen bei 900 °C gemessen.

6.3.1.6. Versuche und Ergebnisse

Die Optimierungsversuche beim Implantierungsaufbau wurden mit K2-Diamanten durchgeführt. Diese wurden, um mögliche Oberflächenverunreinigungen zu entfernen, im Ultraschallbad zweimal mit 0,1 M HCl, dann mit H_2O gewaschen, abzentrifugiert (11300 g, 20 min) und die Lösungen abgenommen. Die meteoritischen Nanodiamanten wurden nach dem Auszug aus den Meteoriten (Kapitel 4.2.) ohne weitere Reinigungsschritte verwendet.

Alle Diamantproben wurden für die Implantierung mit Ammoniaklösung (pH=10) aufgenommen, auf einen zu diesem Zweck hergestellten Kupferhalter aufgetragen und im Trockenschrank (120 °C, 1 St.) getrocknet. Nach der Implantierung wurden die Diamanten von der Kupferplatte mit 0,1 M HCl heruntergespült (Ultraschallbad, 15 min), noch einmal mit HCl, dann mit H_2O gewaschen, zentrifugiert (11300 g, 1 St.) und die Lösungen abgenommen. Die Diamanten wurden danach mit Ammoniaklösung zur Kolloidbildung aufgenommen. Nach Messen der ^{22}Na -Aktivität wurde bis zur Messung des ^{22}Ne , durch Behandlung im Ultraschallbad (alle 4 Stunden, für 5 min) der kolloidale Zustand aufrecht erhalten, d.h. ein Ausfallen der Diamanten verhindert. Um genauere Ergebnisse zu erhalten wurden die ^{22}Na -Aktivitäten der Proben auch kurz vor der Edelgasmessung bestimmt.

Das implantierte ^{22}Na und sein Tochterkern ^{22}Ne . Tabelle 6.6. zeigt die in den Diamantproben tatsächlich gemessene, auf das Ende der Implantation bezogenen ^{22}Na -Aktivitäten (Spalte 2), welche als Ausgangswerte genommen wurden um die theoretische Menge des während des Zeitraums bis zur Edelgasmessung produzierten ^{22}Ne mit Hilfe von Gleichung 6.8. berechnen zu können.

$$V_{^{22}\text{Ne}} = \frac{A_{^{22}\text{Na}}(t_v) \times (1 - \exp(-\lambda_{^{22}\text{Na}} \times (t_m - t_v)))}{\lambda_{^{22}\text{Na}} \times N_{\text{Av}}} \times 22,4 \times 1000 \quad (6.8.)$$

$V_{^{22}\text{Ne}}$ ^{22}Ne aus dem Zerfall von ^{22}Na , in cm^3 bei Normalbedingungen (ccSTP);

$A_{^{22}\text{Na}}(t_v)$ Aktivität der implantierten ^{22}Na -Menge beim Ende des Versuches;

$\lambda_{^{22}\text{Na}}$ Zerfallskonstante vom ^{22}Na ;

$(t_m - t_v)$ Zerfallszeitraum (zwischen Ende des Versuches und Edelgasmessung);

N_{Av} Avogadrozahl.

| | ^{22}Na -Aktivität (Bq) | | Zerfallszeit (Tage) | berechn. ^{22}Ne (ccSTP) | |
|------|----------------------------------|------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| K2-1 | 53,49 | $\pm 1,41$ | 119,08 | 1,95E-11 | $\pm 0,05\text{E-}11$ |
| K2-2 | 6,48 | $\pm 1,20$ | 794,22 | 1,26E-11 | $\pm 0,23\text{E-}11$ |
| K2-3 | 34,24 | $\pm 1,70$ | 120,08 | 1,29E-11 | $\pm 0,06\text{E-}11$ |
| K2-4 | 9,04 | $\pm 1,77$ | 795,07 | 1,75E-11 | $\pm 0,34\text{E-}11$ |
| K2-5 | 8,55 | $\pm 1,80$ | 797,99 | 1,66E-11 | $\pm 0,35\text{E-}11$ |
| A-1 | 4,47 | $\pm 1,05$ | 749,17 | 8,64E-12 | $\pm 0,20\text{E-}11$ |
| A-2 | 16,11 | $\pm 1,88$ | 792,30 | 2,99E-11 | $\pm 0,35\text{E-}11$ |
| M | 9,28 | $\pm 1,56$ | 797,70 | 1,80E-11 | $\pm 0,30\text{E-}11$ |

Tabelle 6.6.: Aus den ^{22}Na -Aktivitäten berechnete ^{22}Ne -Mengen

Nach entsprechender Zerfallszeit wurde durch Messungen im Edelgasmassenspektrometer der tatsächliche Gehalt an aus dem Zerfall des implantierten ^{22}Na entstandenen ^{22}Ne dieser Diamantproben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.7. zusammengefasst. Die Proben K2-1 bis K2-5 sind K2-Detonationsdiamanten. Die Proben A-1, A-2 sind Nanodiamanten aus dem Allende Meteoriten, M ist eine Probe aus Murchison Diamanten.

| | 600°C, Pyrolyse | 600°C, Verbrennen | 900°C, Verbrennen | gem. ^{22}Ne -Überschuß (ccSTP) (Σ 1-3) | |
|------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---|-----------------------|
| K2-1 | 0,73E-11 | 1,27E-11 | 0,30E-11 | 2,29E-11 | $\pm 0,06\text{E-}11$ |
| | $\pm 0,04\text{E-}11$ | $\pm 0,03\text{E-}11$ | $\pm 0,04\text{E-}11$ | | |
| K2-2 | 0,17E-11 | 0,95E-11 | 0,28E-11 | 1,40E-11 | $\pm 0,03\text{E-}11$ |
| | $\pm 0,01\text{E-}11$ | $\pm 0,03\text{E-}11$ | $\pm 0,01\text{E-}11$ | | |
| K2-3 | 0,42E-11 | 0,50E-11 | 0,42E-11 | 1,33E-11 | $\pm 0,15\text{E-}11$ |
| | $\pm 0,14\text{E-}11$ | $\pm 0,05\text{E-}11$ | $\pm 0,04\text{E-}11$ | | |
| K2-4 | 0,21E-11 | 1,46E-11 | 0,16E-11 | 1,84E-11 | $\pm 0,04\text{E-}11$ |
| | $\pm 0,01\text{E-}11$ | $\pm 0,04\text{E-}11$ | $\pm 0,01\text{E-}11$ | | |
| K2-5 | 0,20E-11 | 1,13E-11 | 0,25E-11 | 1,58E-11 | $\pm 0,04\text{E-}11$ |
| | $\pm 0,01\text{E-}11$ | $\pm 0,03\text{E-}11$ | $\pm 0,01\text{E-}11$ | | |
| A-1 | 0,01E-11 | < 2,80E-11 | 0,74E-11 | < 3,6E-11 | |
| | $\pm 0,11\text{E-}11$ | | $\pm 0,93\text{E-}11$ | | |
| A-2 | 1,17E-11 | 0,98E-11 | 0,26E-11 | 2,48E-11 | $\pm 0,44\text{E-}11$ |
| | $\pm 0,04\text{E-}11$ | $\pm 0,37\text{E-}11$ | $\pm 0,25\text{E-}11$ | | |
| M | 0,28E-11 | < 1,30E-11 | 0,20E-11 | < 1,7E-11 | |
| | $\pm 0,13\text{E-}11$ | | $\pm 0,19\text{E-}11$ | | |

Tabelle 6.7.: Gemessene ^{22}Ne -Überschuß in den Diamantproben

Im Gegensatz zu den künstlichen enthalten die meteoritischen Diamanten beträchtliche Mengen an natürlichem Neon (z.B. 1176×10^{-5} ccSTP/g für Allende (49), 1089×10^{-5} ccSTP/g für Murchison (66)). Dies zeigt sich klar in einem Drei-Isotopen-Diagramm, in dem $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ gegen $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ aufgetragen ist (Abbildung 6.15.). Neon aus den K2-Diamantproben liegt in der Nähe von 0/0, enthält also nur geringe Mengen an natürlichem Neon und ist vom radiogenen Ne aus dem ^{22}Na -Zerfall dominiert. Die Zusammensetzung des Neons der meteoritischen Proben wird dagegen durch das radiogene Neon nur geringfügig verändert. Deshalb konnte bei den Proben A-1 und M die durch Implantierung eingebrachte ^{22}Ne -Menge nicht nachgewiesen werden. Diese 2 Proben wurden nicht weiter betrachtet.

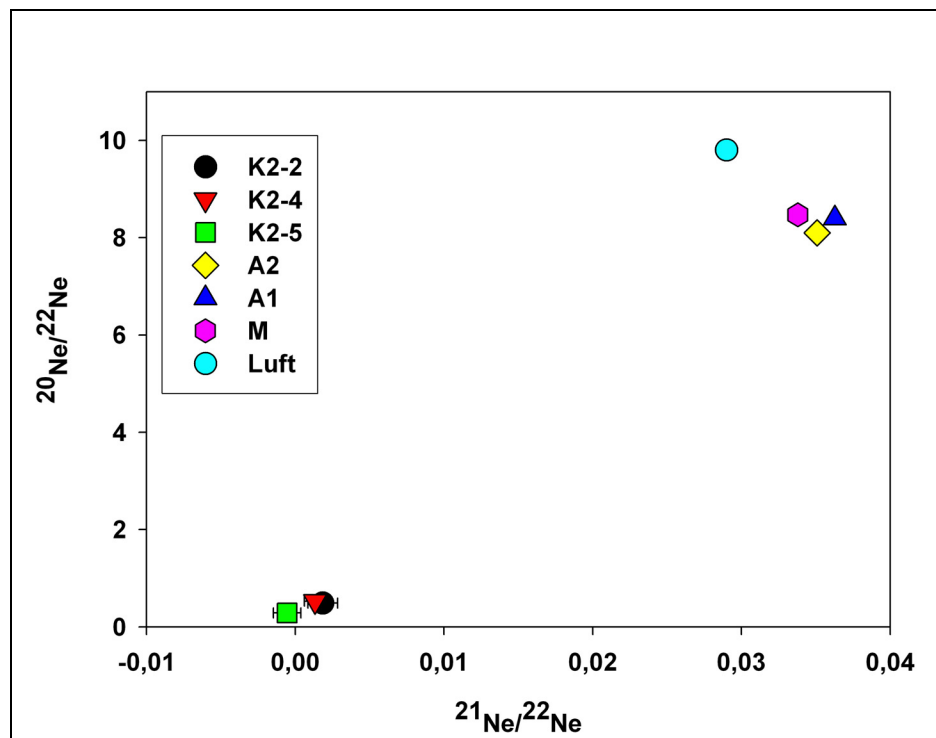


Abbildung 6.15.: Drei-Isotopen-Diagramm von Neon

Abbildung 6.16. zeigt das Verhältnis der abgegebenen radiogenen ^{22}Ne -Mengen in den verschiedenen Temperaturschritten. Die K2 Proben, die für verhältnismäßig kurze Zeit (~100 Tage) aufbewahrt wurden (K2-1, K2-3) zeigen bei der Pyrolyse eine anteilmäßig hohe Gasabgabe (~32%), welche dem bei gleicher Temperatur abgegebenen Anteil an implantiertem Argon in (67) ähnelt. Diejenigen K2 Proben, die länger (über 2 Jahre) gelagert wurden (K2-2, K2-4, K2-5) haben dagegen beim ersten Heizschritt eine deutlich niedrigere Gasabgabe (~12%).

Eine der Ursachen für diesen Unterschied kann darin liegen, dass die Gefäße der länger in Suspension gehaltenen Diamanten in Laufe der Zeit von der Ammoniaklösung angegriffen wurden. Das zeigte sich durch Trübung und weiße Verfärbung der Suspensionen. Um zu

gewährleisten, dass nur die in den Diamanten befindliche ^{22}Ne -Menge gemessen wird, wurden die Proben nach der Lagerung mit HClO_4 abgeraucht um eventuelle organische Verunreinigungen zu entfernen. Außerdem führte dies möglicherweise dazu, dass an oder in der Nähe der Oberfläche befindliches Ne dadurch entfernt wurde.

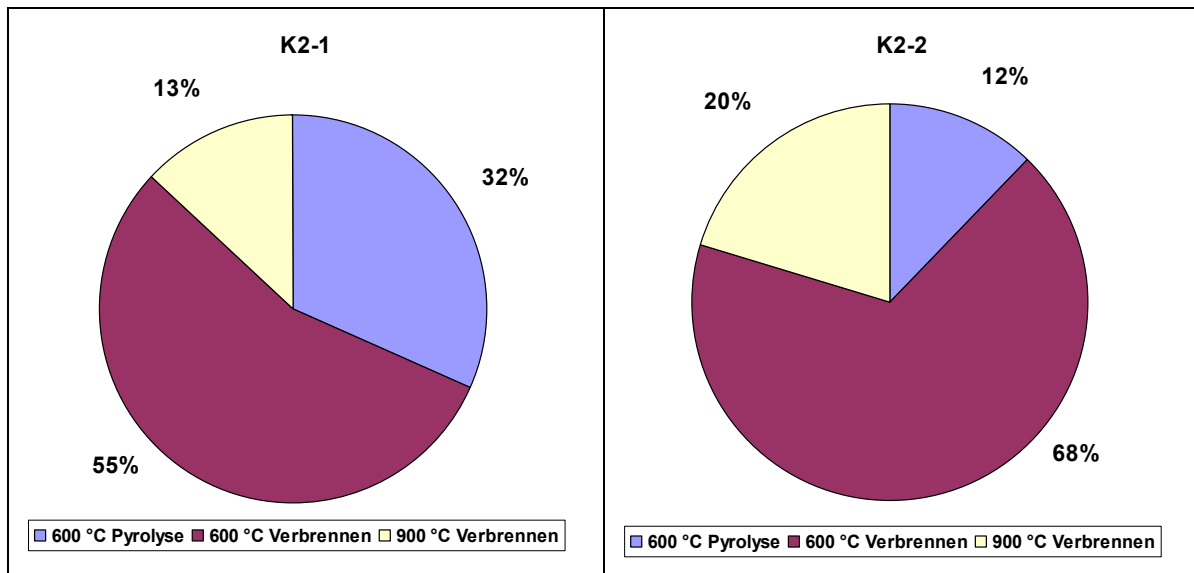


Abbildung 6.16.: Verhältnis der abgegebenen ^{22}Ne -Mengen

Die Differenz der berechneten ^{22}Ne -Mengen (Tabelle 6.6.) zu den gemessenen Werten (Tabelle 6.7.) ist in Tabelle 6.8. zusammengefasst.

| | gerechn. ^{22}Ne (ccSTP) | | gem. ^{22}Ne -Überschuß (ccSTP) | | Differenz (%) | |
|------|-----------------------------------|------------|--|------------|---------------|---------|
| | | | | | | |
| K2-1 | 1,95E-11 | ± 0,05E-11 | 2,29E-11 | ± 0,06E-11 | +17,00 | ± 4,40 |
| K2-2 | 1,26E-11 | ± 0,23E-11 | 1,40E-11 | ± 0,03E-11 | +11,71 | ± 20,91 |
| K2-3 | 1,29E-11 | ± 0,06E-11 | 1,33E-11 | ± 0,15E-11 | +2,51 | ± 12,63 |
| K2-4 | 1,75E-11 | ± 0,34E-11 | 1,84E-11 | ± 0,04E-11 | +4,94 | ± 20,69 |
| K2-5 | 1,66E-11 | ± 0,35E-11 | 1,58E-11 | ± 0,04E-11 | -5,22 | ± 20,07 |
| A-2 | 2,99E-11 | ± 0,35E-11 | 2,48E-11 | ± 0,44E-11 | -17,06 | ± 17,77 |

Tabelle 6.8.: Differenz berechneter und gemessener ^{22}Ne -Werte

Erklärt werden können die höheren gemessenen als überhaupt implantierten ^{22}Ne -Mengen, also der „negative Verlust“, zum einen durch die unzureichende Entfernung von nach der Implantierung an den Oberflächen der Diamanten gebundenen Na-Ionen. In diesem Fall würde diese Na-Menge in dem Aufbewahrungszeitraum der Diamanten in Suspension in die Lösung übergehen, wobei es möglich ist, dass ein Teil des entstandenen Neons durch Rückstoß in die Diamanten implantiert wurde. Diese Theorie wird unterstützt durch den Vergleich der ersten Aktivitätsmessungen direkt nach der Implantierung mit den Messwerten

unabhängiger Absolut-Methoden (Gammaskopie, Edelgasmassenspektrometrie) berechnet wurden, beinhalten dementsprechend systematische Unsicherheiten der Größenordnung $\sim 10\%$. Eine weitere Unsicherheit liegt in der möglicherweise unhomogenen Verteilung des implantierten ^{22}Na (siehe Abbildung 6.13.).

Es kann jedoch festgestellt werden, dass die Unterschiede zwischen gemessenen und theoretischen Verlustwerten weder bei den K2-Diamanten ($V_{\text{gem}} < 25\%$, $V_{\text{th}} = 13\%$) noch bei den Allende Diamanten ($V_{\text{gem}} < 35\%$, $V_{\text{th}} = 25\%$) signifikant sind.

Es gibt daher kein Anzeichen dafür, dass in diesem Energiebereich die SRIM Software die Reichweite (z_j) unterschätzen würde.

7. Ausheizversuche an Nanodiamanten

7.1. Ziel der Untersuchung

Wie schon in Kapitel 3.2. beschrieben, enthalten meteoritische Nanodiamanten, obwohl ihr $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ Verhältnis annähernd solar ist (44), charakteristische Edelgasisotopenanomalien, wie die Komponenten P3, HL und P6 (49). Die Tatsache, dass diese bei verschiedenen Temperaturen abgegeben werden, deutet auf unterschiedliche Herkunft hin.

In dieser Versuchsreihe wurde an Hand einiger, bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum vorgeheizten Proben untersucht, wie sich Gesamtgaskonzentration und Ausgasungsmuster ändern (Kapitel 7.6) und ob diese Änderungen durch den auf Grund des Vorheizens auftretenden Massenverlust und die strukturellen Veränderungen der Diamanten erklärt werden können (Kapitel 7.5.).

7.2. Vorheizen

Die aus den Meteoriten (Allende, Murchison) ausgelösten Diamanten (Kapitel 4.2.) wurden aus wässriger Lösung in kleine Quarzgefäße überführt und eingetrocknet. Sie wurden bis zur Massenkonstanz im Exsikkator aufbewahrt und gewogen. Dann wurden sie in Vakuum bei verschiedenen Temperaturen (600 °C, 800 °C, 1000 °C) ausgeheizt. Anschließend wurden sie wieder in den Exsikkator gestellt. Die Heizversuche wurden, um den Massenverlust und damit die thermische Stabilität terrestrischer und meteoritischer Diamanten miteinander vergleichen zu können, auch mit den UDD-Diamanten durchgeführt.

7.3. Entfernen der Ausheizprodukte durch chemische Behandlung

Die vorgeheizten Proben wurden chemisch behandelt mit dem Ziel entstandene Zwiebelstrukturen, Graphit und amorphen Kohlenstoff zu entfernen. Dazu wurden die Proben zuerst mehrere Tage lang mit HClO_4 abgeraucht, dann wurden sie mehrmals mit HCl und mit H_2O gewaschen und getrocknet.

7.4. Massenverlust

Bestimmt wurde der Massenverlust bei allen Proben, sowohl nach dem Heizen, als auch der Gesamtverlust, chemische Behandlung inbegriffen.

| Proben | Temperatur | Heizverlust % | Gesamtverlust % |
|-----------|------------|---------------|-----------------|
| K2 | 600 °C | 7,6 | 17,2 |
| | 800 °C | 13,7 | 22,4 |
| | 1000 °C | 14,8 | 64 |
| Allende | 600 °C | 15,4 | 18,4 |
| | 800 °C | 20,2 | 35 |
| | 1000 °C | 21,7 | 46,6 |
| Murchison | 600 °C | 15,6 | 27,2 |
| | 800 °C | 22,7 | 38 |
| | 1000 °C | 26,1 | 52 |

Tabelle 7.1.: Massenverlust verschiedener Proben

Der Massenverlust nahm, wie erwartet, sowohl bei den UDD-Diamanten, als auch bei den meteoritischen Nanodiamanten mit steigender Temperatur zu. Die Heizverluste der K2-Diamanten waren bei allen 3 Temperaturen deutlich kleiner als die der meteoritischen Proben. Das stimmt mit den Ergebnissen von Butenko et al. (68) überein, wonach bei gleicher Temperatur kleinere Diamanten schneller umgewandelt werden.

In den meteoritischen Proben bildeten sich mit steigender Temperatur immer fester zusammenklebende Aggregate. Bei den Detonationsdiamanten war dieser Vorgang nicht so ausgeprägt, stattdessen wurden die Proben mit steigender Temperatur sichtbar dunkler.

Die spätere Handhabung der Proben wurde weiterhin dadurch erschwert, dass die Proben mit höheren Ausheiz-Temperaturen, auf Grund des höheren amorphen Kohlenstoffgehalts, statisch aufladbar waren.

Das Dispergieren nach dem Heizen der K2 Proben war im Gegensatz zu den meteoritischen Proben effektiv. Die Lösungen der K2 Proben mit höheren Ausheiz-Temperaturen nahmen eine schwarze Färbung an, welches ein eindeutiges Zeichen für eine größere Menge nicht zusammengeklebten amorphen Kohlenstoff ist. Die K2 Proben konnten ohne Probleme mit HClO_4 abgeraucht werden.

Bei den Gesamtverlustwerten der meteoritischen Diamanten muss erwähnt werden, dass die späteren TEM-Untersuchungen (Kapitel 7.5.) zeigten, dass auf Grund der nicht auseinander dispergierbaren Aggregate nicht alle Heizprodukte entfernt werden konnten. Die Daten können daher nur richtungweisend sein.

7.5. Strukturuntersuchungen mit HR-TEM

7.5.1. HR-TEM

Die Abkürzung HR-TEM steht für hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie. Elektronenmikroskope funktionieren ähnlich wie Lichtmikroskope, jedoch ist die

Auflösungsgrenze nicht durch die Wellenlänge des sichtbaren Lichts begrenzt. Die Proben werden mit Elektronen aus der Elektronenoptik durchleuchtet. Mit den an den Atomen im Kristallgitter elastisch gebeugten Elektronen werden durch ein magnetisches Linsensystem die Struktur bzw. die Netzebenen der Probe abgebildet.

Zusätzlich können Informationen über die elementare Zusammensetzung durch die an den Atomen inelastisch gebeugten Elektronen, deren Verlustenergie für jedes Element charakteristisch ist (Energieverlust-Spektroskopie), oder durch die bei der Ionisierung der Atome der Probe mit den Elektronen entstandenen Röntgenphotonen (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) gewonnen werden.

Die Strukturuntersuchungen der oben aufgeführten Proben wurden mit Hilfe von T.L. Daulton (Center for Materials Innovation, Washington University in St. Louis) unter einem Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop (JEOL JEM-2100F, mit Schottky Feldemissions-Kathode, Punktauflösung bis zu 0,23 nm) durchgeführt.

7.5.2. Diamantstrukturen, thermische Stabilität

Der Diamant ist eine bei Normalbedingungen metastabile Modifikation von Kohlenstoff, die im kubischen Kristallsystem kristallisiert. Die Kohlenstoffatome sind mit anderen 4 Atomen gleichwertig verbunden und bilden im Raum einen Tetraeder mit dem größtmöglichen Winkel von $109,5^\circ$. Neben der kubischen gibt es auch noch eine hexagonale Form von Diamant, den sogenannten Lonsdaleit. Der Gitterabstand der kubischen Diamanten beträgt 0,206 nm (Netzebenen [111]), der vom hexagonalen Diamant 0,219 nm ([001]), der für Graphit zum Vergleich 0,335 nm ([002]).

Der genaue Gitteraufbau der Diamanten hängt stark von deren Entstehungsumständen ab. Daulton et al. (40) haben bei vergleichenden Untersuchungen künstlicher (UDD und CVD) und meteoritischer Nanodiamanten charakteristische Mikrostrukturen, wie z.B. Kristalle mit perfekter Diamantstruktur oder verschiedene Zwillingsstrukturen identifiziert.

Die Zwillingsbildung kann durch Störungen in der regulären Stapelsequenz der Atome induziert (Wachstumswillinge) oder später durch äußere Umstände, wie z.B. Druckwelle verursacht werden (Umwandlungswillinge). Die einfachste Zwillingsstruktur beruht auf der Spiegelung an einer Atomschicht, die gleichzeitig auch die Verwachsungsebene genannt wird. Zwillinge mit übereinstimmenden Zwillings- und Verwachsungsebenen werden Kontaktzwillinge, die restlichen mit unregelmäßigen Verwachsungsgrenzen und irregulären Zwillingssebenen Durchdringungswillinge genannt. Zwillinge mit mehr als 1 Zwillingssebene sind die sog. Mehrfachzwillinge. Diese werden in zwei Kategorien unterteilt: lineare, mit zu einander parallel verlaufenden Verwachsungsebenen, und nicht lineare Mehrfachzwillinge (linear, nonlinear multiple twins). Lineare Strukturen dominieren bei UDD's, und deuten damit auf anisotropische Entstehung mit bevorzugter Wachstumsrichtung hin (40).

Zu einer speziellen Kategorie der nichtlinearen Strukturen gehören die zyklischen Verzwilligungen, darunter der bei Diamanten bekannteste, pseudopentagonale Fünfling, der Sternenzwilling (startwin) bestehend aus 5, an 4 Verwachsungsebenen sternenförmig zusammengewachsenen, Komponenten. Untersuchungen zeigten (40), dass kleinere Sternenzwillinge (von 18 bis 94 Å aus der Allende Nanodiamantprobe) keine zusätzlichen Verwachsungen zeigen, wohingegen bei den größeren eine komplexe Verzwilligung der Komponenten beobachtet werden konnte. Dies deutet darauf hin, dass sie nur bis zu einer bestimmten Größe stabil sind. Nichtlineare Zwillingsstrukturen, darunter auch die Sternenzwillinge wurden bevorzugt in CVD Diamanten gefunden (40) und deuten auf isotropische Entstehung hin. Aus dem Verhältnis von linearen zu nichtlinearen Zwillingsstrukturen in meteoritischen Diamantproben lassen sich Rückschlüsse auf deren Entstehungsumstände ziehen (40).

Diamanten sind bei niedrigem Druck thermisch instabil und können durch Heizen in verschiedene andere Strukturen umgewandelt werden. Kwon et al. (69) haben auf Grund der von ihnen durchgeführten Berechnungen die Bildung von Diamantkern-Graphitschale-Strukturen beschrieben. Butenko et al. (68) haben bei Detonationsdiamanten die Bildung zwiebelähnlicher Strukturen beobachtet, wobei die Umwandlungstemperatur eine Abhängigkeit von der Korngröße zeigte. Diamanten kleiner als 2 nm wurden schon bei $T \sim 1420$ °K umgewandelt, solche von 5-6 nm Größe erst später, bei 1920 °K oder höher. Die Morphologie der zwiebelähnlichen Strukturen ist vielfältig. Sie können aus mehreren konzentrischen Ringen bestehen oder auch nicht kugel- sondern polyederförmig sein. Nach Qiao et al. (70) liegt der Abstand zwischen den äußeren Schalen nah dem Gitterabstand von Graphit (0,335 nm), wogegen die inneren Schichten gequetscht werden und dadurch deren Abstand kleiner ist (0,324 nm). Qiao et al. vertreten die Meinung, dass die Form der Schalen von der des umgewandelten Diamanten abhängt, weil die Umstrukturierung von außen nach innen verläuft. Nakazawa et al. (71) dagegen beschreiben die Bildung von Polyeder-Formen als einen Wachstumsprozess sowohl von innen als auch von außen.

Kuznetsov et al. (72) haben untersucht, was passiert, wenn die Diamanten in Inert-Atmosphäre (Argongas, 1 bar) statt im Vakuum geheizt werden. Wie nach früheren Studien erwartet, führte das Heizen im Vakuum zur Bildung zwiebelähnlicher Strukturen, wogegen bei den unter Ar-Atmosphäre geheizten Proben auch graphitische Bandstrukturen beobachtet wurden.

Ziel unserer Untersuchungen war es die Veränderung der Struktur der meteoritischen Nanodiamanten auf Grund thermischer Behandlung zu erforschen, sowie die Effektivität der chemischen Aufbereitung zum Entfernen der Heizprodukte zu überprüfen.

7.5.3. Ergebnisse

Für die Untersuchungen wurden die Diamantproben in einem Isopropanol-Wasser-Gemisch (1:1) im Ultraschallbad dispergiert, auf Kupfernetze (Durchmesser: 3,05 mm, 400 mesh) mit amorphem Kohlenstofffilm aufgetragen und im Trockenschrank bei 85 °C eine Stunde lang getrocknet.

Verglichen wurden die original aus den Meteoriten Allende und Murchison isolierten Nanodiamanten sowohl mit den nur vorgeheizten, als auch mit den vorgeheizten und chemisch nachbehandelten Proben.

Original-Diamanten. Trotz der Bemühungen beim Beladen der Kupfernetze die Diamanten möglichst isoliert aufzutragen, verklumpte sich der größte Teil dieser Proben beim Eintrocknen (Abbildung 7.1.).

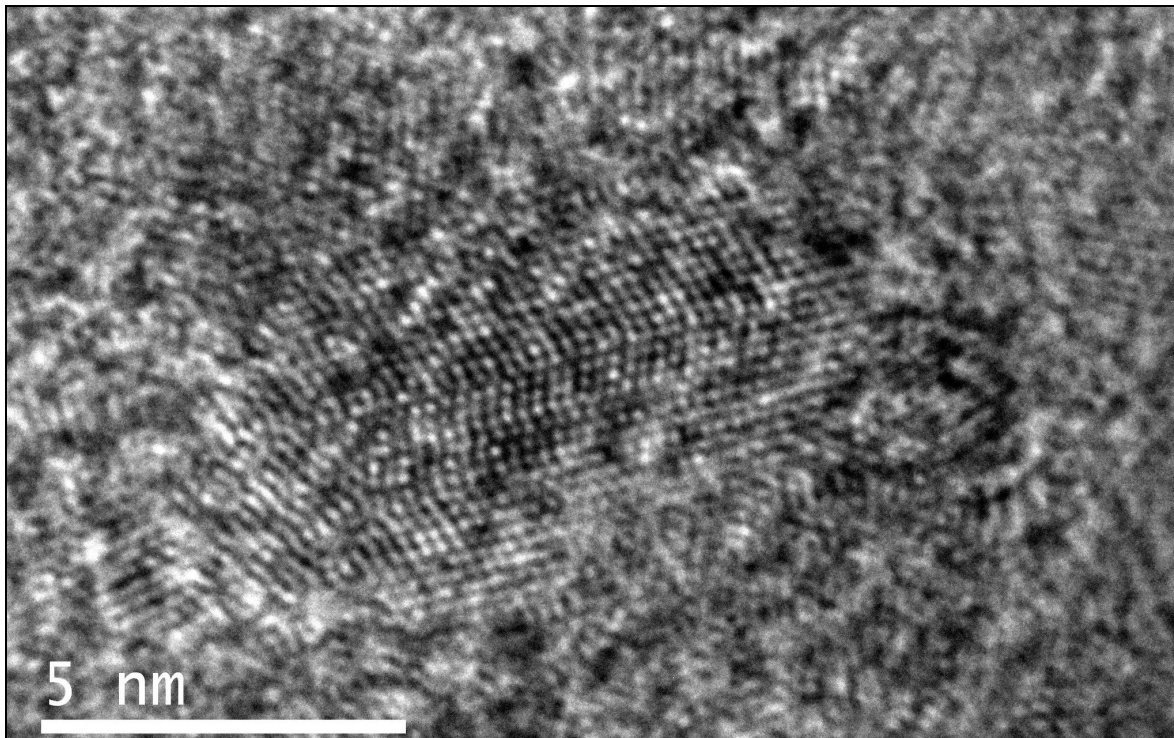


Abbildung 7.1.: Murchison Nanodiamanten,original

Dies erleichterte einerseits die Untersuchungen, weil die an den Rändern oder auf der Oberfläche der Agglomerate haftenden Diamanten, die für die Strukturanalyse im richtigen Winkel lagen, durch das Fokussieren des Elektronenstrahls nicht bewegt und nicht aus dem richtigen Winkel verdreht wurden. Andererseits wurde die Korngrößenbestimmung einzelner Kristalle erschwert. In diesen Proben wurden fast ausschließlich Diamanten, wie bei Daulton et al. (40) beschrieben, sowohl einfache „twins“, als auch „startwins“ gefunden. Das

Häufigkeitsverhältnis dieser Strukturen zu bestimmen war auf Grund der Aggregatbildung nicht zuverlässig möglich.

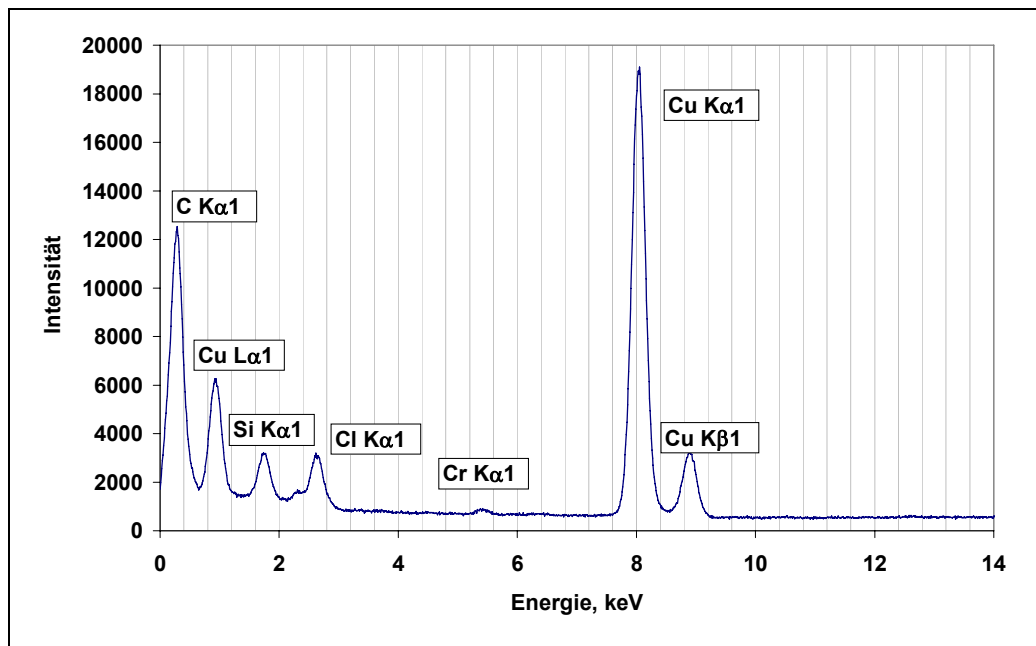


Abbildung 7.2.: EDXS-Spektrum von Murchison Nanodiamanten

Neben den Diamanten gab es in den Proben, wie das EDXS-Spektrum (aufgenommen im Elektronenmikroskop JEOL 2000FX Pioneer, in St. Louis, mit der freundlichen Unterstützung von T. L. Daulton) zeigt (Abbildung 7.2.), auch Spuren von Silizium, Chlor und Chrom was auf die unvollständige Trennung und Reinigung bei der Isolierung der Diamanten aus den Meteoriten zurückzuführen ist. Die Cu-Linien wurden durch das Kupfernetz verursacht.

Ausgeheizte Diamanten. Bei diesen Proben war nach dem Heizen das Auffinden isoliert liegender Diamanten, oder auch erwarteter Heizprodukte, wie z.B. Zwiebelstrukturen, dadurch erschwert, dass sich während des Heizprozesses große, zusammenhängende „Brocken“ bildeten, die auch im Ultraschallbad nicht dispergiert werden konnten. Deshalb wurden die dünnen Ränder dieser Aggregate untersucht. Bei allen Proben wurden sowohl unveränderte Diamanten als auch zwiebelähnliche Formen gefunden.

Abbildung 7.3. zeigt bei 600 °C ausgeheizte Allende Nanodiamanten. Neben unveränderten Diamanten sind auch kleinere Zwiebelstrukturen deutlich zu erkennen, wie sie, wahrscheinlich als Folge des Heizens, ein zusammenhängendes Aggregat bilden.

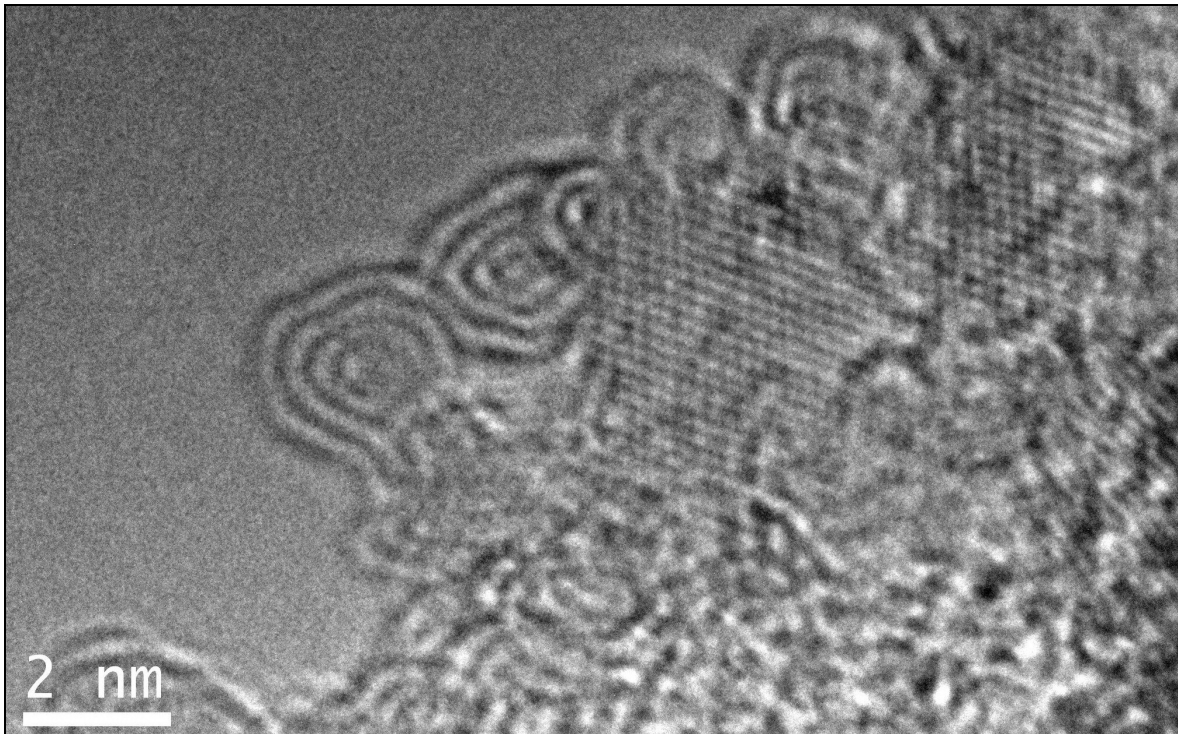


Abbildung 7.3. Allende Nanodiamanten (ausgeheizt 600 °C)

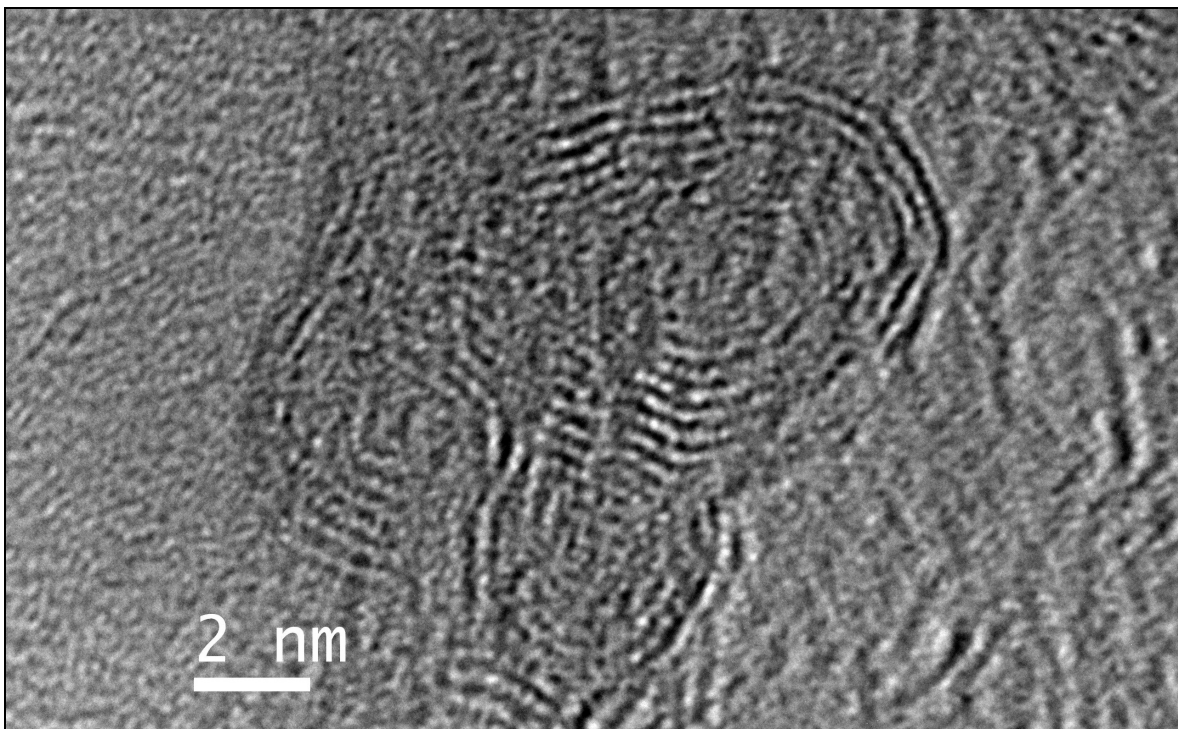


Abbildung 7.4.: Murchison Nanodiamanten (600 °C)

Abbildung 7.4. zeigt zwiebelähnliche Strukturen mit konzentrischen Ringen und einer leeren, oder unstrukturierten Mitte in einer Probe von bei 600 °C ausgeheizten Murchison

Nanodiamanten. Laut Kuznetsov et al. (73) entstehen solche zusammengewachsenen Strukturen aus Diamantaggregaten.

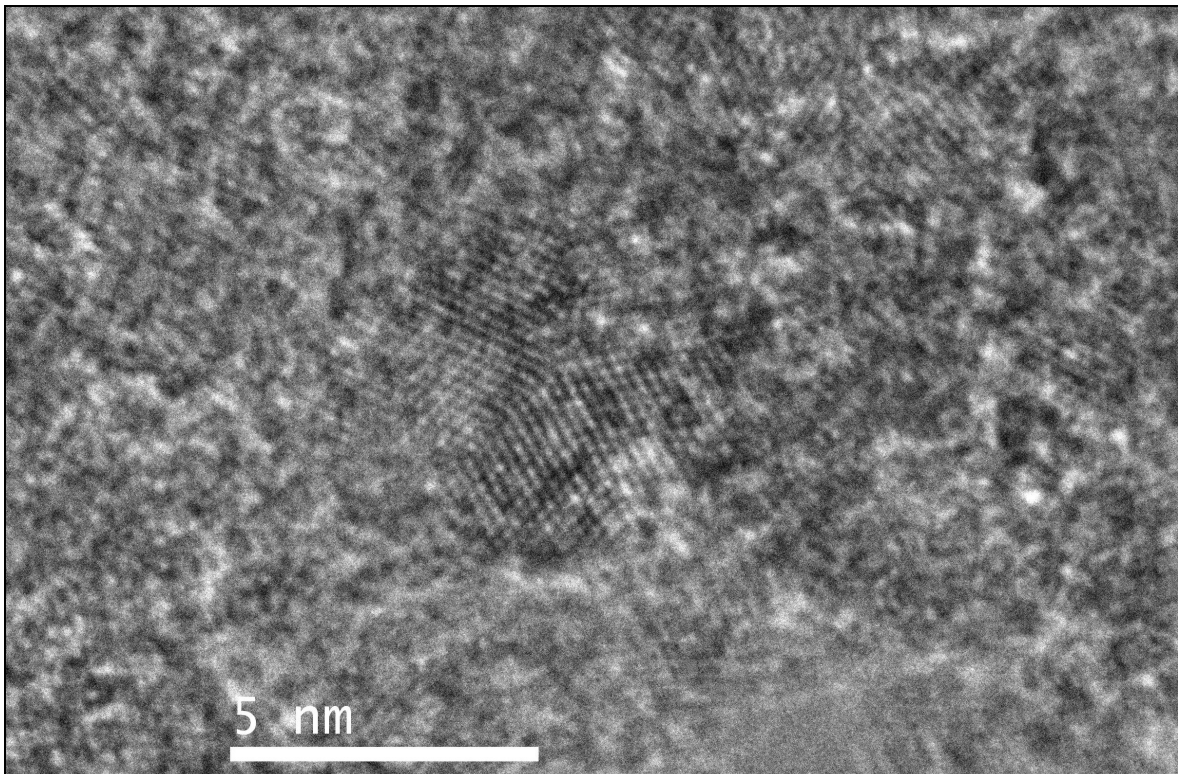


Abbildung 7.5.: Allende Nanodiamanten (800 °C)

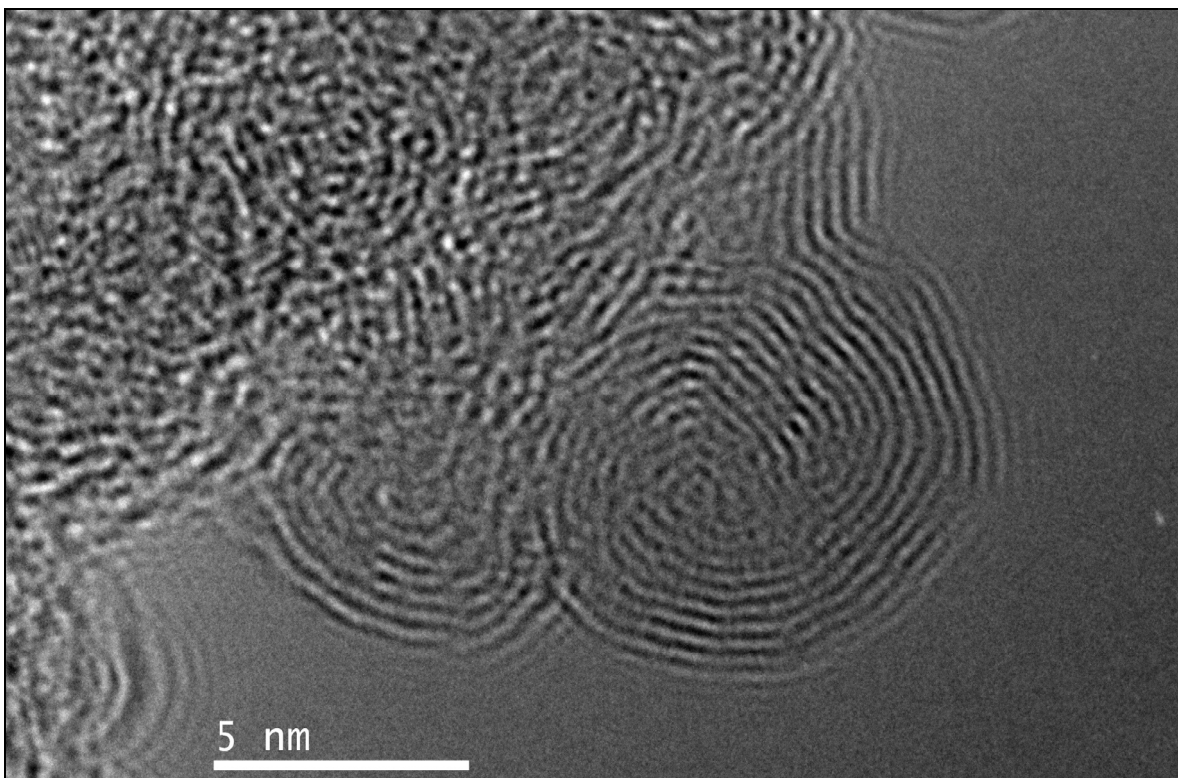


Abbildung 7.6.: Allende Nanodiamanten (800 °C)

Auch bei allen anderen, bei 800 °C und 1000 °C geheizten Proben wurden sowohl vollständig erhaltene Diamanten, (wie z.B. „startwin“ in Abbildung 7.5.) als auch zwiebelähnliche Strukturen (Abbildung 7.6.) gefunden.

Ausgeheizte und chemisch behandelte Diamanten. Ziel der chemischen Behandlung war alle Heizprodukte, wie z.B. amorphen Kohlenstoff und Zwiebelstrukturen, aufzulösen um eine reine Diamantprobe zu erhalten.

Bei der mikroskopischen Untersuchung der behandelten Proben wurde festgestellt, dass das wiederholte Abrauchen mit HClO_4 nicht ausreichend war um alle Nicht-Diamantphasen zu entfernen. Die Hauptursache dafür war die sehr starke Aggregatbildung während des Heizprozesses. Die Aggregate teils aus Diamanten, aus gerade entstandenen zwiebelähnlichen Strukturen, aus amorphem Kohlenstoff und Graphit haften so stark aneinander, dass das Dispergieren im Ultraschallbad wenig bis keine Wirkung zeigte. Dadurch waren nur die Oberflächen und Ränder der Aggregate chemisch angreifbar. Deshalb wurden auch hier bevorzugt die Ränder und Oberflächen größerer Agglomerate untersucht. Es wurden sowohl unveränderte (Abbildung 7.7.), als auch teilweise zerstörte zwiebelähnliche Strukturen und amorpher Kohlenstoff (Abbildung 7.8) gefunden.

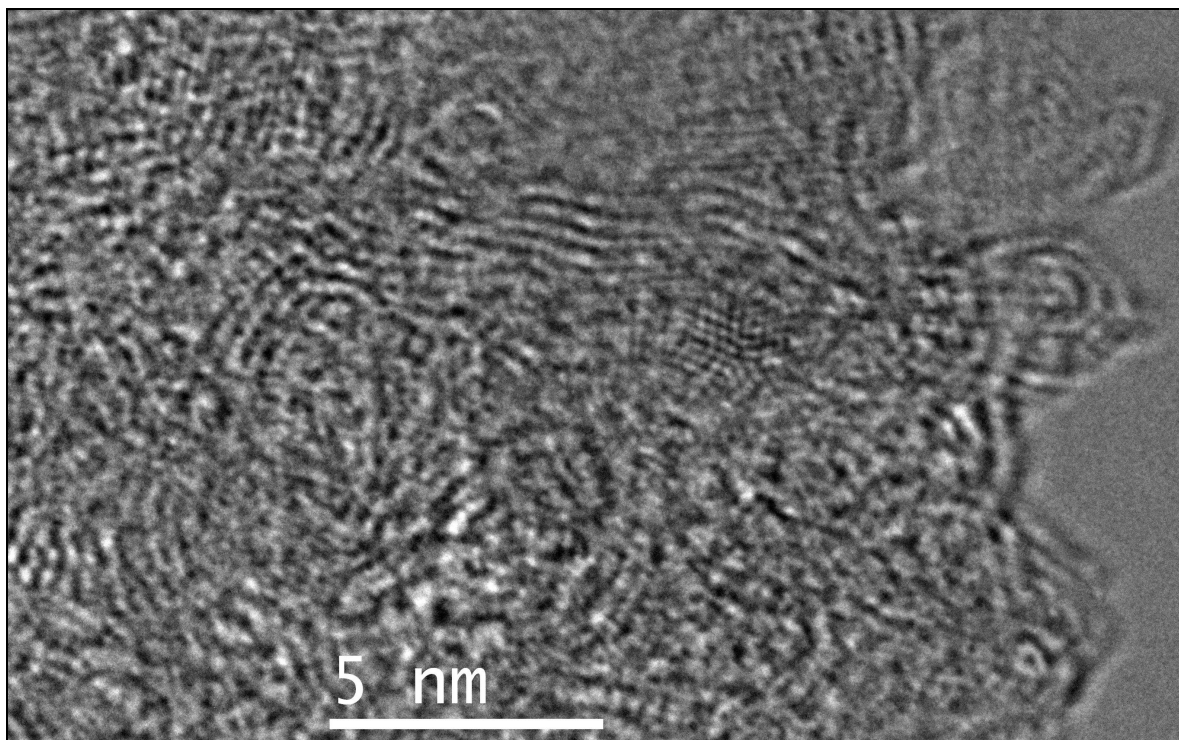


Abbildung 7.7.: Allende Nanodiamanten (1000 °C, behandelt)

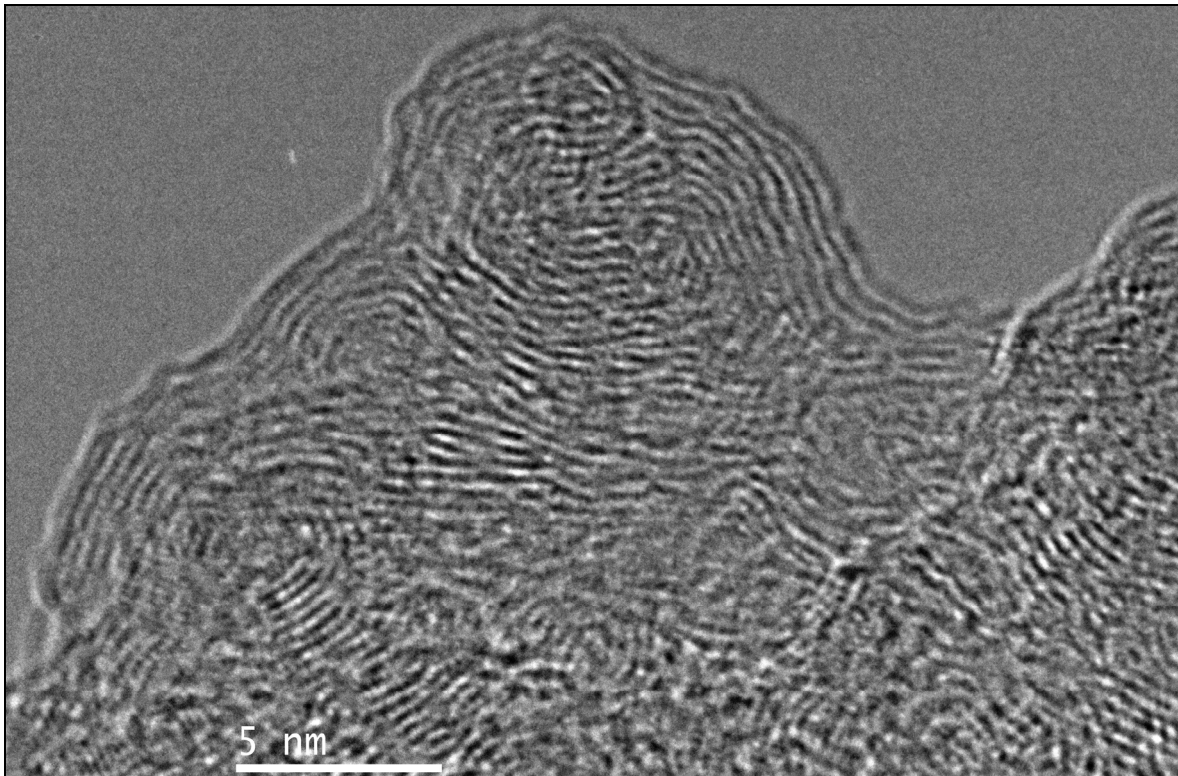


Abbildung 7.8.: Allende Nanodiamanten (1000 °C, behandelt)

Es wurden in diesen Proben auch viele Diamanten gefunden (Abbildung 7.9).

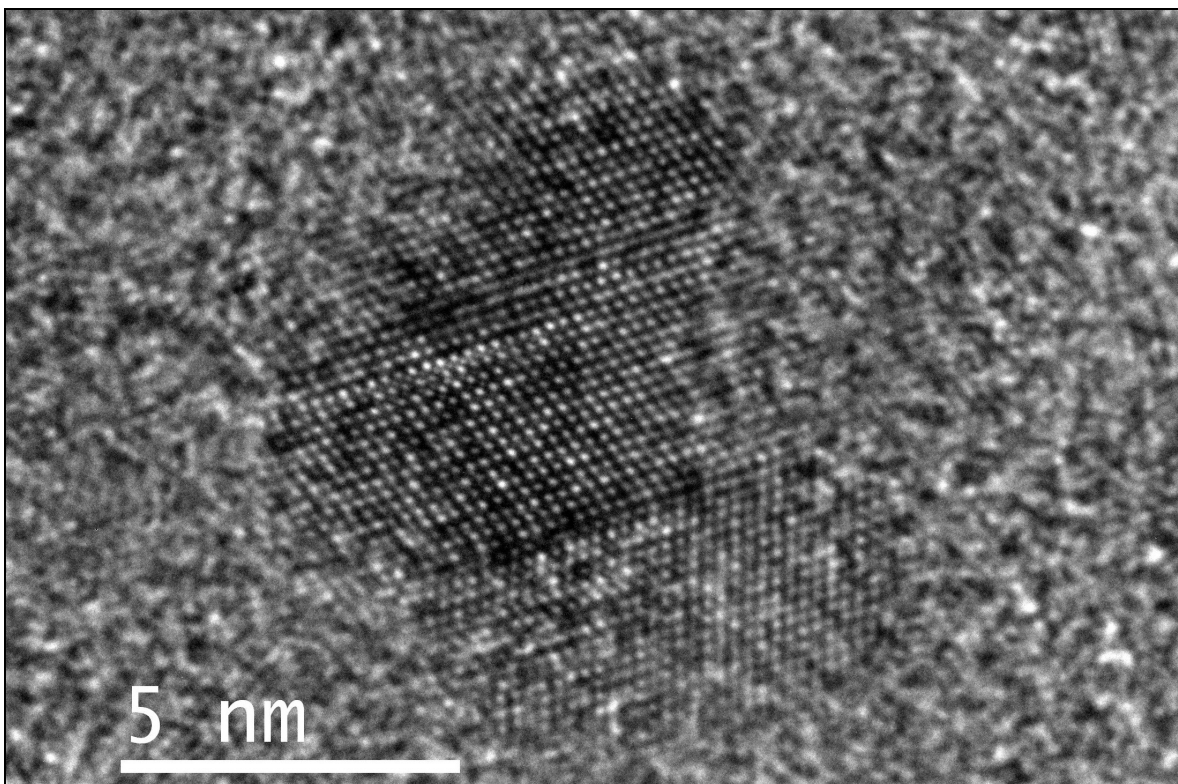


Abbildung 7.9.: Allende Nanodiamanten (800 °C, behandelt)

Die Mehrheit dieser Diamanten war zwar deutlich größer als der durchschnittliche Durchmesser ($\sim 1,9$ nm) (42) was darauf hindeutet, dass zwiebelähnliche Strukturen zuerst aus kleineren Diamanten entstehen (68). Andererseits ist auch wahrscheinlich, dass bei der Untersuchung der Proben auf Grund der Verklumpung größere Diamanten bevorzugt erfasst wurden.

Abbildung 7.10. präsentiert einige exotische Formen in der bei 800 °C geheizten und danach chemisch behandelten Diamantprobe von Murchison. Die hier gezeigten teils zwiebelähnlichen, teils polyedrischen Strukturen haben im Gegensatz zu den anderen beobachteten zwiebelähnlichen, einen sehr geordneten Aufbau mit bis zu 14 Schalen, mit wenigen oder keinen Defekten. Der Gitterabstand ist ähnlich dem von Graphit, wobei er zwischen den äußeren Schalen ($\sim 0,35$ - $0,36$ nm) höher ist als im Innern ($\sim 0,31$ - $0,33$ nm). Dies stimmt mit den Beobachtungen von Qaio et al. (70) überein. Die Abbildung zeigt auch bandartige Strukturen, was den Ergebnissen von Kuznetsov et al. (72), dass solche nur durch Heizen unter Inert-Atmosphäre aber nicht im Vakuum entstehen können, zu widersprechen scheint. Es ist aber nicht festzustellen, ob sie während des Heizens schon in dieser Form entstanden sind oder möglicherweise erst durch die chemische Behandlung aus diesen hochgradig geordneten Zwiebeln- und Polyeder-Formen gebildet wurden. Diese Strukturen wurden in keiner der anderen Proben beobachtet. Allerdings kann ihre Existenz in diesen nicht ausgeschlossen werden, da die Aggregate nicht vollständig untersucht wurden.

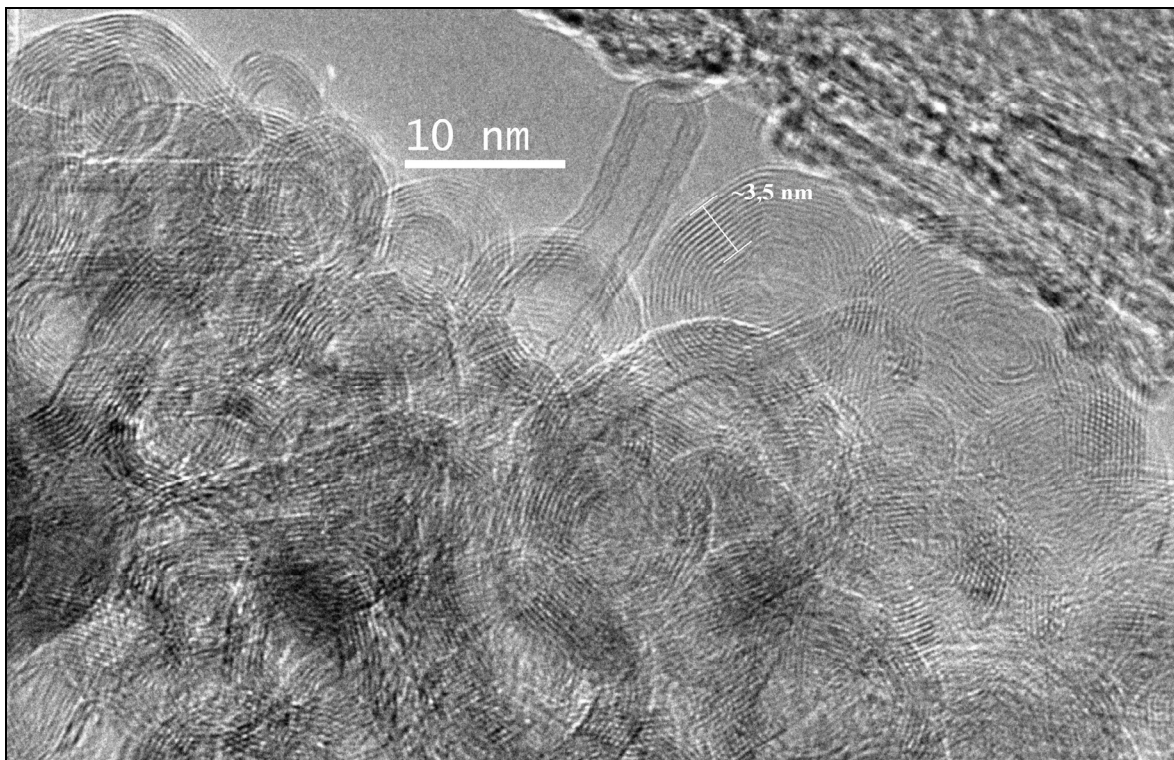


Abbildung 7.10.: Murchison Nanodiamanten (800 °C, behandelt)

7.5.4. Zusammenfassung - TEM

Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen wurden an verschiedenen meteoritischen Diamantproben durchgeführt. Untersucht wurden die auf Grund von Ausheizen auftretenden strukturellen Veränderungen, so wie die Effektivität der chemischen Behandlung zwecks Entfernung der durch das Heizen entstandenen Nicht-Diamantphasen. Durch Aggregatbildung beim Heizen war es nur an deren Rändern und Oberflächen möglich Formen zu erkennen. Zwiebelähnliche Strukturen wurden bei allen drei Temperaturen gebildet, auch schon bei 600 °C, was zwar den Beobachtungen von (68) widerspricht, aber mit denen von (74) übereinstimmt. Durch die beim Heizen auftretende Aggregatbildung war die chemische Behandlung nicht effektiv. Alle behandelten Proben zeigen neben Diamanten immer noch amorphen Kohlenstoff, und unveränderte, oder teilweise zerstörte zwiebelähnliche Strukturen. Durch die nicht vollständige Entfernung der Heizprodukte können, wie schon oben erwähnt, die Gesamtmassenverlustwerte nur als richtungweisend verstanden werden.

Auch unter diesen Voraussetzungen war es möglich, die Unterschiede der Edelgasgehalte in den nur geheizten, und geheizten und chemisch behandelten Proben zu untersuchen.

7.6. Edelgasmessungen an Original- und an modifizierten Diamantproben

7.6.1. Edelgasmassenspektrometrie

Die vorgeheizten und die vorgeheizten und chemisch behandelten Diamantproben wurden in Platinfolie verpackt und deren Edelgasgehalte im Edelgasmassenspektrometer gemessen. Die Ergebnisse wurden mit den Werten der Original-Diamanten verglichen. Ziel war festzustellen, ob und wie die Gaskonzentration und Ausgasungsmuster durch Vorheizen und durch chemische Behandlung verändert wurden. Detailliert untersucht wurden die Edelgase Ne und Xe.

7.6.2. Edelgaskomponenten in Nanodiamanten und deren Ausgasungsmuster

Wie schon früher beschrieben (Kapitel 3.2.1.), können die in den Nanodiamanten enthaltenen Edelgase in drei Komponenten aufgeteilt werden. Am klarsten ist diese Unterteilung im Falle von Xenon (Tabelle 7.2.).

| | $\frac{^{124}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}}$ | $\frac{^{126}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}}$ | $\frac{^{128}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}}$ | $\frac{^{129}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}}$ | $\frac{^{130}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}}$ | $\frac{^{131}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}}$ | $\frac{^{131}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}}$ | $\frac{^{136}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}}$ |
|-------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Xe-P3 | 0,00451(6) | 0,00404 (4) | 0,0806 (2) | 1,042 (4) | 0,1591 (2) | 0,8232 (10) | 0,3770 (10) | ≅0,3100 |
| Xe-HL | 0,00842 (9) | 0,00569 (8) | 0,0905 (6) | 1,056 (2) | 0,1544 (3) | 0,8442 (13) | 0,6361 (13) | ≅0,7000 |
| Xe-P6 | 0,00438 (25) | 0,00444 (28) | 0,0890(20) | 1,114 (8) | 0,1660 (11) | 0,8214 (47) | 0,3291 (50) | ≅0,3100 |

Tabelle 7.2.: Isotopenverhältnisse der Edelgaskomponenten in Nanodiamanten (49)

Diese Komponenten mit unterschiedlicher elementaren und isotopischen Zusammensetzung werden beim Heizen im Vakuum bei verschiedenen Temperaturen freigesetzt. Abbildung 7.11. zeigt ein Literatur-Beispiel für die Xenon-Ausgasungsmuster der Nanodiamanten von Orgueil (50).

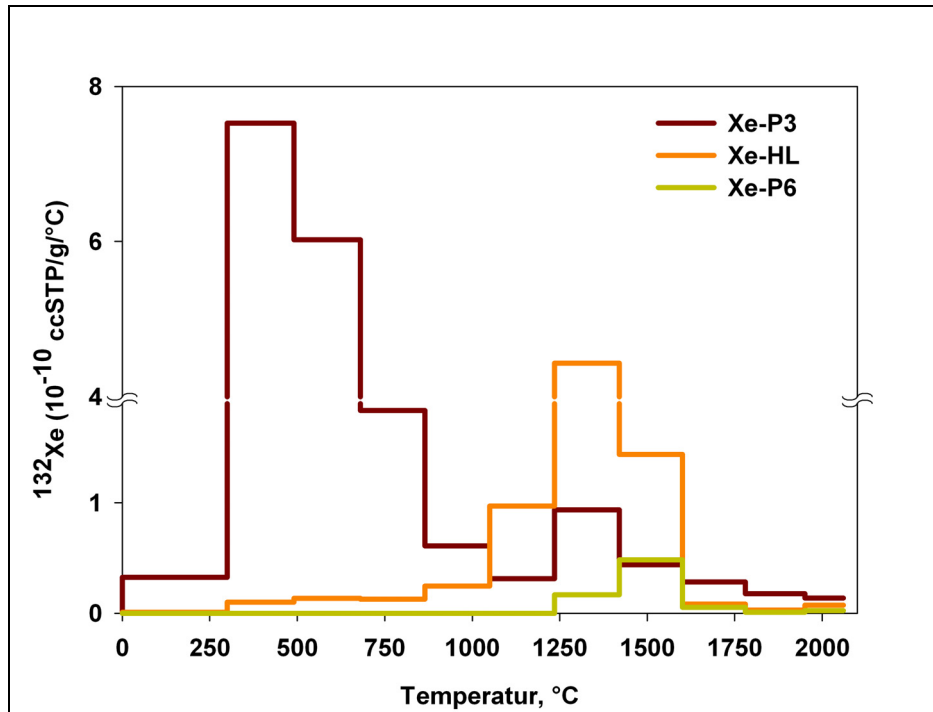


Abbildung 7.11.: Xe-Ausgasungsmuster der Orgueil- Diamanten (50)

Eine gängige Darstellungsform der Isotopenverhältnisse und deren Veränderung ist ein Drei-Isotopen-Diagramm (Abbildung 7.12.).

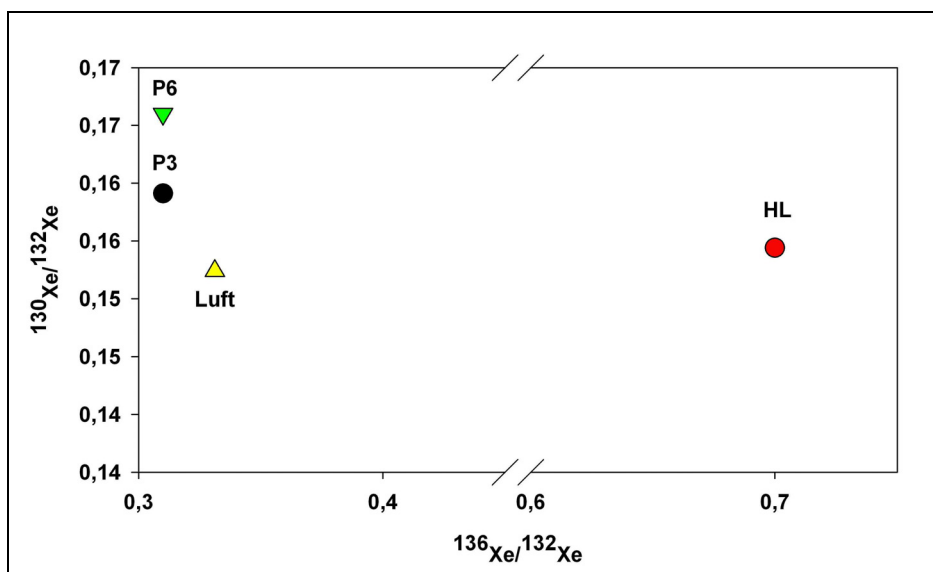


Abbildung 7.12.: Drei-Isotopen-Diagramm mit den Xe-Komponenten und Luft-Xe

Bei Darstellen gemessener Edelgasfraktionen ist aus dem Diagramm ersichtlich aus welcher Komponente sie bestehen, oder aus welchen sie zusammengemischt sind. Mischungen zweier Komponenten haben eine Zusammensetzung, die auf der die beiden Rein-Komponenten verbindenden Gerade liegt. Eine Mischung von drei Komponenten liegt innerhalb der von diesen gebildeten Dreiecks.

7.6.3. Ergebnisse - Isotopenverhältnisse Xe

Abbildungen 7.13. und 7.14. zeigen in den verschiedenen Allende- und Murchison-Proben gemessene (in den Tabellen 7.3. und 7.4. blau markierte) Isotopenverhältnisse $^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ und $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ gegeneinander aufgetragen. Abbildung 7.13. stellt die Allende-Proben, 7.14. die Murchison-Proben dar.

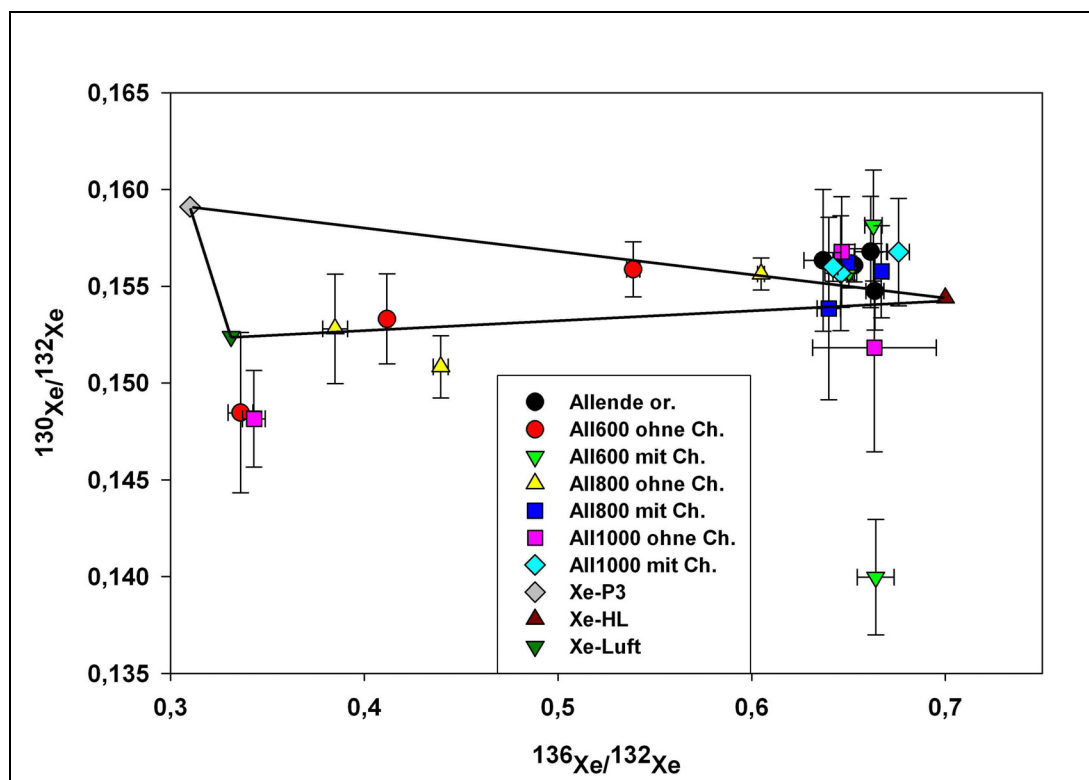


Abbildung 7.13.: Xe-Drei-Isotopen-Diagramm der Allende-Proben

In beiden Abbildungen sind auch Isotopenverhältnisse der reinen Xe-P3- und Xe-HL-Komponenten sowie von Luft-Xenon eingetragen. Die früher erwähnte dritte Xe-Komponente, P6 wurde wegen ihrer zu geringen Häufigkeit nicht berücksichtigt. Die meisten Datenpunkte liegen innerhalb der Fehler in dem von P3, Luft-Xe und HL gebildetem Dreieck, sind also als Mischungen aus diesen 3 Komponenten zu beschreiben.

Die Nanodiamanten von Allende enthalten fast nur die Xe-HL-Komponente. Die einigen Werte die davon abweichen, liegen nahe der Mischungslinie Luft-HL und sind möglicherweise durch Adsorption von Xe aus der Luft zu erklären.

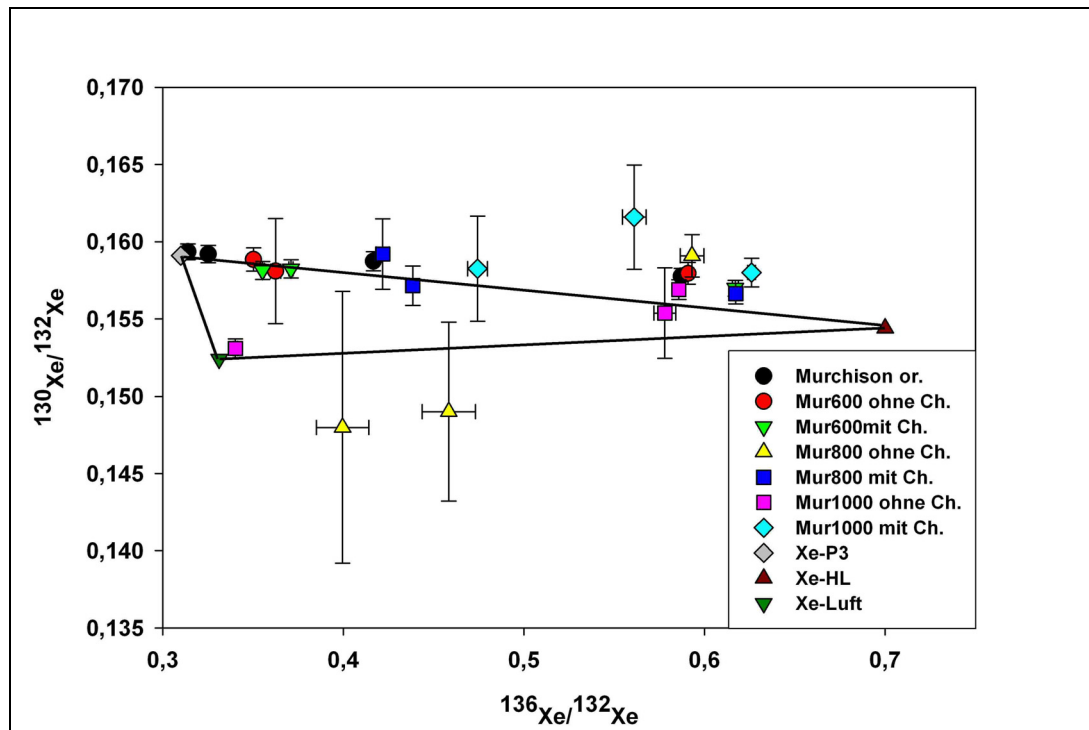


Abbildung 7.14.: Xe-Drei-Isotopen-Diagramm der Murchison-Proben

Die Diamanten von Murchison enthalten – ähnlich wie Orgueil (vgl. Abb. 7.11.) – dagegen sowohl die P3- als auch HL-Komponente. Dementsprechend liegen die meisten Werte auf der Mischungslinie P3-HL. Mit höheren Ausheiztemperaturen verschiebt sich die Zusammensetzung in Richtung der HL-Komponente. Nanodiamanten isoliert aus Murchison enthalten stets auch geringe Mengen an SiC als Verunreinigung (40). Höhere $^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ -Werte im Diagramm der Murchison-Proben können daher möglicherweise durch die in dem SiC befindliche Xe-G-Komponente ($^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} = 0,4826$, (75)) erklärt werden.

In den Tabellen 7.3. und 7.4. sind die gemessenen Xe-Konzentrationen und Xe-Isotopenverhältnisse für alle Proben und Heizstufen erfasst. Sowohl die Werte von Original-Allende als auch von Original-Murchison zeigen gute Übereinstimmung mit Literaturwerten (50). Die auffällig niedrigen $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ Isotopenverhältnisswerte in den 600 °C-Ausheizstufen aller vorgeheizten Proben, können möglicherweise auf Adsorption von Luft-Xe aufgrund größerer Adsorptionskapazitäten der beim Vorheizen entstandenen Ausheizprodukte zurückgeführt werden. Dies wird auch dadurch unterstützt, dass die chemisch nachbehandelten Proben diese Anomalie nicht mehr zeigen.

| | ^{132}Xe [10 ⁻⁸ ccSTP/g] | | $\frac{^{124}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \times 10^2$ | | $\frac{^{126}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \times 10^2$ | | $\frac{^{128}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \times 10^2$ | | $\frac{^{129}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \times 10^2$ | | $\frac{^{130}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \times 10^2$ | | $\frac{^{131}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \times 10^2$ | | $\frac{^{131}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \times 10^2$ | | $\frac{^{136}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \times 10^2$ | |
|---------------------------------|---|------|---|--------|---|-------|---|------|---|------|---|------|---|------|---|------|---|------|
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± |
| Allende original | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 0,66 | 0,02 | 0,713 | 0,045 | 0,569 | 0,058 | 9,27 | 0,22 | 112,50 | 1,76 | 15,63 | 0,37 | 82,74 | 1,32 | 59,93 | 0,57 | 63,68 | 0,99 |
| 800 °C | 0,78 | 0,02 | 0,741 | 0,058 | 0,469 | 0,038 | 9,35 | 0,19 | 118,97 | 1,50 | 15,68 | 0,29 | 83,78 | 1,32 | 60,46 | 0,79 | 66,14 | 0,82 |
| 1000 °C | 1,57 | 0,04 | 0,777 | 0,039 | 0,522 | 0,024 | 8,99 | 0,18 | 106,60 | 1,05 | 15,47 | 0,20 | 84,28 | 1,11 | 61,68 | 0,70 | 66,36 | 0,47 |
| 1800 °C | 20,76 | 0,53 | 0,783 | 0,013 | 0,568 | 0,011 | 9,23 | 0,08 | 106,53 | 0,45 | 15,61 | 0,09 | 84,07 | 0,30 | 59,94 | 0,18 | 65,29 | 0,20 |
| Σ | 23,77 | 0,53 | 0,779 | 0,011 | 0,562 | 0,010 | 9,22 | 0,07 | 107,11 | 0,40 | 15,60 | 0,08 | 84,03 | 0,28 | 60,07 | 0,17 | 65,34 | 0,18 |
| Allende 600 ohne Chemie | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 4,67 | 0,27 | 0,386 | 0,047 | 0,353 | 0,028 | 7,19 | 0,29 | 100,78 | 1,16 | 14,85 | 0,41 | 78,58 | 1,26 | 39,19 | 0,54 | 33,61 | 0,65 |
| 1000 °C | 10,28 | 0,59 | 0,418 | 0,047 | 0,339 | 0,023 | 7,51 | 0,22 | 101,84 | 0,70 | 15,33 | 0,23 | 80,70 | 0,38 | 44,73 | 0,39 | 41,17 | 0,21 |
| 1800 °C | 32,37 | 1,86 | 0,649 | 0,017 | 0,495 | 0,013 | 8,55 | 0,10 | 102,93 | 0,64 | 15,59 | 0,14 | 52,68 | 0,39 | 52,79 | 0,39 | 53,88 | 0,34 |
| Σ | 47,33 | 1,97 | 0,573 | 0,016 | 0,447 | 0,011 | 8,19 | 0,09 | 102,48 | 0,48 | 15,46 | 0,12 | 61,33 | 0,42 | 49,70 | 0,28 | 49,12 | 0,29 |
| Allende 600 mit Chemie | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 0,50 | 0,01 | 0,810 | 0,071 | 0,465 | 0,068 | 9,10 | 0,43 | 107,33 | 2,14 | 14,00 | 0,30 | 83,63 | 1,50 | 59,93 | 1,41 | 66,40 | 0,95 |
| 1000 °C | 2,48 | 0,06 | 0,801 | 0,038 | 0,582 | 0,026 | 9,31 | 0,18 | 109,06 | 0,83 | 15,81 | 0,29 | 84,98 | 0,46 | 60,98 | 0,54 | 66,28 | 0,44 |
| 1800 °C | 15,26 | 0,37 | 0,802 | 0,018 | 0,573 | 0,014 | 9,04 | 0,07 | 106,64 | 0,44 | 15,57 | 0,08 | 83,78 | 0,38 | 59,49 | 0,23 | 65,01 | 0,19 |
| Σ | 18,24 | 0,38 | 0,802 | 0,016 | 0,571 | 0,013 | 9,08 | 0,07 | 106,99 | 0,39 | 15,56 | 0,08 | 83,94 | 0,33 | 59,71 | 0,21 | 65,22 | 0,17 |
| Allende 800 ohne Chemie | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 2,67 | 0,10 | 0,452 | 0,022 | 0,381 | 0,035 | 7,65 | 0,20 | 100,01 | 0,89 | 15,28 | 0,28 | 79,90 | 0,98 | 42,99 | 0,68 | 38,49 | 0,65 |
| 1000 °C | 5,79 | 0,22 | 0,420 | 0,038 | 0,414 | 0,017 | 7,52 | 0,18 | 99,50 | 0,98 | 15,08 | 0,16 | 80,05 | 0,41 | 45,64 | 0,45 | 43,95 | 0,38 |
| 1800 °C | 29,28 | 1,12 | 0,722 | 0,014 | 0,539 | 0,012 | 8,84 | 0,06 | 105,17 | 0,43 | 15,56 | 0,08 | 83,42 | 0,31 | 56,76 | 0,18 | 60,48 | 0,17 |
| Σ | 37,74 | 1,15 | 0,656 | 0,012 | 0,508 | 0,010 | 8,55 | 0,06 | 103,94 | 0,38 | 15,47 | 0,07 | 82,66 | 0,26 | 54,08 | 0,16 | 56,39 | 0,19 |
| Allende 800 mit Chemie | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 0,69 | 0,02 | 0,755 | 0,067 | 0,606 | 0,068 | 9,26 | 0,32 | 105,97 | 1,47 | 15,38 | 0,47 | 84,69 | 1,41 | 59,54 | 0,65 | 63,98 | 0,61 |
| 1000 °C | 1,74 | 0,04 | 0,727 | 0,028 | 0,537 | 0,040 | 8,75 | 0,18 | 105,64 | 0,89 | 15,58 | 0,24 | 83,94 | 1,02 | 60,97 | 0,53 | 66,69 | 0,38 |
| 1800 °C | 18,72 | 0,45 | 0,791 | 0,010 | 0,557 | 0,007 | 9,05 | 0,09 | 106,89 | 0,44 | 15,62 | 0,09 | 84,05 | 0,37 | 59,29 | 0,16 | 64,93 | 0,21 |
| Σ | 21,16 | 0,45 | 0,784 | 0,010 | 0,557 | 0,007 | 9,03 | 0,08 | 106,75 | 0,40 | 15,61 | 0,09 | 84,06 | 0,34 | 59,44 | 0,15 | 65,04 | 0,19 |
| Allende 1000 ohne Chemie | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 5,99 | 0,45 | 0,354 | 0,039 | 0,355 | 0,025 | 7,58 | 0,22 | 100,25 | 1,39 | 14,82 | 0,25 | 79,12 | 0,88 | 39,60 | 0,62 | 34,30 | 0,59 |
| 1000 °C | 0,79 | 0,11 | -0,182 | -0,446 | 0,312 | 0,162 | 8,62 | 0,92 | 100,63 | 4,17 | 15,18 | 0,54 | 80,28 | 3,50 | 60,63 | 2,70 | 66,34 | 3,19 |
| 1800 °C | 23,03 | 1,72 | 0,742 | 0,037 | 0,578 | 0,016 | 9,31 | 0,14 | 106,73 | 0,65 | 15,68 | 0,29 | 83,25 | 0,44 | 59,32 | 0,46 | 64,64 | 0,34 |
| Σ | 29,81 | 1,78 | 0,640 | 0,032 | 0,526 | 0,014 | 8,95 | 0,12 | 105,27 | 0,59 | 15,49 | 0,23 | 82,34 | 0,40 | 55,39 | 0,38 | 58,60 | 0,47 |
| Allende 1000 mit Chemie | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 0,91 | 0,02 | 0,753 | 0,058 | 0,538 | 0,041 | 8,85 | 0,26 | 106,77 | 1,52 | 15,57 | 0,30 | 84,28 | 1,08 | 59,52 | 0,66 | 64,60 | 0,82 |
| 1000 °C | 1,70 | 0,04 | 0,821 | 0,026 | 0,559 | 0,023 | 9,36 | 0,20 | 105,82 | 0,93 | 15,68 | 0,28 | 84,13 | 0,64 | 61,42 | 0,49 | 67,58 | 0,56 |
| 1800 °C | 21,26 | 0,51 | 0,788 | 0,014 | 0,573 | 0,007 | 9,11 | 0,08 | 107,13 | 0,37 | 15,60 | 0,07 | 84,03 | 0,25 | 58,88 | 0,16 | 64,20 | 0,24 |
| Σ | 23,87 | 0,51 | 0,789 | 0,012 | 0,570 | 0,007 | 9,12 | 0,07 | 107,02 | 0,34 | 15,60 | 0,07 | 84,05 | 0,23 | 59,08 | 0,15 | 64,46 | 0,22 |

Tabelle 7.3.: Xe in Diamantproben von Allende

| | $^{132}\text{Xe} \cdot 10^{-8}$ [ccSTP/g] | | $\frac{^{124}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \cdot 10^2$ | | $\frac{^{126}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \cdot 10^2$ | | $\frac{^{128}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \cdot 10^2$ | | $\frac{^{129}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \cdot 10^2$ | | $\frac{^{130}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \cdot 10^2$ | | $\frac{^{131}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \cdot 10^2$ | | $\frac{^{131}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \cdot 10^2$ | | $\frac{^{136}\text{Xe}}{^{132}\text{Xe}} \cdot 10^2$ | |
|-----------------------------------|--|-------------|--|-------|--|-------|--|------|--|------|--|-------------|--|------|--|------|--|-------------|
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± |
| Murchison original | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 22,96 | 0,55 | 0,459 | 0,004 | 0,406 | 0,004 | 8,10 | 0,04 | 105,84 | 0,32 | 15,94 | 0,05 | 82,44 | 0,17 | 37,91 | 0,10 | 31,39 | 0,08 |
| 800 °C | 9,80 | 0,23 | 0,465 | 0,004 | 0,413 | 0,005 | 8,15 | 0,04 | 104,42 | 0,32 | 15,92 | 0,06 | 82,60 | 0,17 | 38,64 | 0,10 | 32,52 | 0,09 |
| 1000 °C | 2,14 | 0,05 | 0,552 | 0,014 | 0,438 | 0,005 | 8,34 | 0,09 | 103,59 | 0,33 | 15,87 | 0,06 | 82,71 | 0,26 | 45,04 | 0,17 | 41,66 | 0,17 |
| 1800 °C | 22,05 | 0,53 | 0,722 | 0,006 | 0,518 | 0,006 | 8,87 | 0,05 | 105,23 | 0,32 | 15,78 | 0,05 | 83,44 | 0,19 | 55,70 | 0,14 | 58,71 | 0,15 |
| Σ | 56,95 | 0,80 | 0,566 | 0,003 | 0,452 | 0,003 | 8,41 | 0,03 | 105,27 | 0,19 | 15,87 | 0,03 | 82,87 | 0,11 | 45,19 | 0,07 | 42,55 | 0,10 |
| Murchison 600 ohne Chemie | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 1,40 | 0,04 | 0,508 | 0,016 | 0,387 | 0,029 | 8,14 | 0,12 | 104,24 | 0,92 | 15,81 | 0,34 | 81,97 | 0,54 | 41,24 | 0,43 | 36,24 | 0,28 |
| 1000 °C | 12,42 | 0,35 | 0,478 | 0,007 | 0,411 | 0,008 | 8,11 | 0,05 | 104,07 | 0,42 | 15,88 | 0,08 | 82,61 | 0,30 | 40,57 | 0,14 | 35,02 | 0,15 |
| 1800 °C | 26,77 | 0,76 | 0,725 | 0,013 | 0,519 | 0,005 | 8,95 | 0,07 | 105,57 | 0,36 | 15,80 | 0,07 | 83,90 | 0,22 | 56,02 | 0,14 | 59,08 | 0,19 |
| Σ | 40,59 | 0,83 | 0,642 | 0,009 | 0,482 | 0,005 | 8,66 | 0,05 | 105,07 | 0,27 | 15,82 | 0,05 | 83,44 | 0,17 | 50,78 | 0,10 | 50,94 | 0,19 |
| Murchison 600 mit Chemie | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 7,00 | 0,17 | 0,495 | 0,005 | 0,424 | 0,003 | 8,16 | 0,03 | 104,21 | 0,36 | 15,81 | 0,06 | 82,59 | 0,25 | 40,65 | 0,12 | 35,52 | 0,10 |
| 1000 °C | 8,89 | 0,21 | 0,507 | 0,005 | 0,430 | 0,004 | 8,18 | 0,04 | 104,14 | 0,33 | 15,82 | 0,06 | 82,58 | 0,22 | 41,69 | 0,13 | 37,10 | 0,12 |
| 1800 °C | 21,49 | 0,51 | 0,746 | 0,007 | 0,535 | 0,004 | 8,93 | 0,03 | 105,65 | 0,32 | 15,70 | 0,05 | 83,58 | 0,23 | 57,32 | 0,15 | 61,70 | 0,16 |
| Σ | 37,39 | 0,58 | 0,642 | 0,004 | 0,489 | 0,002 | 8,61 | 0,02 | 105,02 | 0,21 | 15,75 | 0,03 | 83,16 | 0,15 | 50,48 | 0,09 | 50,95 | 0,14 |
| Murchison 800 ohne Chemie | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 1,64 | 0,23 | 0,270 | 0,159 | 0,556 | 0,098 | 6,96 | 0,58 | 105,72 | 2,69 | 14,80 | 0,88 | 85,14 | 2,34 | 44,69 | 2,64 | 39,96 | 1,45 |
| 1000 °C | 2,57 | 0,35 | 0,123 | 0,205 | 0,508 | 0,097 | 7,84 | 0,59 | 94,54 | 2,54 | 14,90 | 0,58 | 75,45 | 3,08 | 43,52 | 1,08 | 45,83 | 1,47 |
| 1800 °C | 24,23 | 3,11 | 0,748 | 0,034 | 0,555 | 0,030 | 9,16 | 0,19 | 105,67 | 0,50 | 15,91 | 0,14 | 83,83 | 0,74 | 56,17 | 0,23 | 59,30 | 0,65 |
| Σ | 28,43 | 3,13 | 0,664 | 0,037 | 0,551 | 0,028 | 8,92 | 0,18 | 104,67 | 0,52 | 15,75 | 0,14 | 83,14 | 0,71 | 54,36 | 0,27 | 56,97 | 0,64 |
| Murchison 800 mit Chemie | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 1,71 | 0,04 | 0,556 | 0,026 | 0,418 | 0,018 | 8,55 | 0,15 | 105,00 | 0,78 | 15,92 | 0,23 | 83,07 | 0,62 | 45,42 | 0,23 | 42,17 | 0,37 |
| 1000 °C | 3,61 | 0,09 | 0,571 | 0,019 | 0,476 | 0,015 | 8,34 | 0,08 | 103,94 | 0,83 | 15,72 | 0,13 | 82,59 | 0,61 | 46,23 | 0,29 | 43,84 | 0,25 |
| 1800 °C | 20,35 | 0,49 | 0,748 | 0,014 | 0,537 | 0,008 | 9,01 | 0,04 | 105,55 | 0,39 | 15,66 | 0,07 | 83,39 | 0,27 | 57,37 | 0,20 | 61,73 | 0,20 |
| Σ | 25,67 | 0,50 | 0,711 | 0,011 | 0,520 | 0,007 | 8,89 | 0,04 | 105,28 | 0,34 | 15,69 | 0,06 | 83,26 | 0,23 | 55,01 | 0,16 | 57,90 | 0,18 |
| Murchison 1000 ohne Chemie | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 7,01 | 0,20 | 0,382 | 0,009 | 0,346 | 0,009 | 7,27 | 0,06 | 99,00 | 0,37 | 15,31 | 0,06 | 78,94 | 0,24 | 39,62 | 0,17 | 34,02 | 0,13 |
| 1000 °C | 0,63 | 0,02 | 0,588 | 0,044 | 0,469 | 0,033 | 8,51 | 0,08 | 102,72 | 0,56 | 15,54 | 0,29 | 81,82 | 1,12 | 56,04 | 0,80 | 57,79 | 0,61 |
| 1800 °C | 29,09 | 0,81 | 0,710 | 0,009 | 0,516 | 0,008 | 8,89 | 0,05 | 105,42 | 0,34 | 15,69 | 0,06 | 83,48 | 0,18 | 55,66 | 0,14 | 58,57 | 0,14 |
| Σ | 36,74 | 0,84 | 0,645 | 0,008 | 0,483 | 0,007 | 8,57 | 0,04 | 104,14 | 0,28 | 15,61 | 0,05 | 82,58 | 0,15 | 52,60 | 0,11 | 53,87 | 0,16 |
| Murchison 1000 mit Chemie | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 1,58 | 0,04 | 0,621 | 0,045 | 0,507 | 0,032 | 8,50 | 0,32 | 103,91 | 1,02 | 15,82 | 0,34 | 82,70 | 0,77 | 48,42 | 0,42 | 47,43 | 0,55 |
| 1000 °C | 1,88 | 0,05 | 0,696 | 0,032 | 0,481 | 0,017 | 8,64 | 0,31 | 105,24 | 1,11 | 16,16 | 0,34 | 83,60 | 1,05 | 54,25 | 0,59 | 56,10 | 0,66 |
| 1800 °C | 20,47 | 0,51 | 0,789 | 0,014 | 0,541 | 0,013 | 9,07 | 0,11 | 105,89 | 0,51 | 15,80 | 0,09 | 83,55 | 0,30 | 57,93 | 0,20 | 62,60 | 0,22 |
| Σ | 23,93 | 0,51 | 0,770 | 0,012 | 0,534 | 0,012 | 9,00 | 0,10 | 105,70 | 0,45 | 15,83 | 0,09 | 83,50 | 0,28 | 57,01 | 0,18 | 61,09 | 0,20 |

Tabelle 7.4.: Xe in Diamantproben von Murchison

7.6.4. Ergebnisse - Ausgasungssystematik

Um die Gasgehalte der bei 600 °C, 800 °C, 1000 °C vorgeheizten Proben besser mit denen der Original-Diamanten vergleichen zu können wurden diese bei den Temperaturschritten 600 °C, 800 °C, 1000 °C und 1800 °C gemessen.

Die modifizierten (vorgeheizt, vorgeheizt + behandelt) Diamanten wurden bei den Heizstufen 600 °C, 1000 °C und 1800 °C gemessen.

| ^4He [10 ⁻⁴ ccSTP/g] | | $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}} \times 10^4$ | | | ^4He [10 ⁻⁴ ccSTP/g] | | $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}} \times 10^4$ | |
|---|-------|---|------|---------|---|------|---|-------|
| | ± | | ± | | | ± | | ± |
| Murchison original | | | | | Allende original | | | |
| 36,59 | 0,95 | 1,39 | 0,03 | 600 °C | 5,14 | 0,14 | 1,72 | 0,11 |
| 59,09 | 1,54 | 1,36 | 0,03 | 800 °C | 16,09 | 0,44 | 1,30 | 0,12 |
| 183,37 | 4,75 | 1,45 | 0,03 | 1000 °C | 34,99 | 0,94 | 1,44 | 0,06 |
| 127,01 | 3,30 | 1,52 | 0,03 | 1800 °C | 100,51 | 2,73 | 1,52 | 0,04 |
| 406,06 | 6,06 | 1,45 | 0,02 | Σ | 156,73 | 2,92 | 1,48 | 0,03 |
| Murchison 600 ohne Chemie | | | | | Allende 600 ohne Chemie | | | |
| 3,72 | 0,08 | 1,37 | 0,05 | 600 °C | 1,76 | 0,10 | 0,65 | 1,16 |
| 291,88 | 6,50 | 1,39 | 0,02 | 1000 °C | 54,74 | 2,97 | 1,39 | 0,03 |
| 166,92 | 3,72 | 1,55 | 0,02 | 1800 °C | 110,78 | 6,02 | 1,48 | 0,02 |
| 462,52 | 7,49 | 1,45 | 0,01 | Σ | 167,28 | 6,72 | 1,44 | 0,02 |
| Murchison 600 mit Chemie | | | | | Allende 600 mit Chemie | | | |
| 37,58 | 1,11 | 1,31 | 0,03 | 600 °C | 4,55 | 0,14 | 1,36 | 0,18 |
| 290,69 | 6,85 | 1,44 | 0,03 | 1000 °C | 44,28 | 1,33 | 1,45 | 0,04 |
| 142,76 | 3,36 | 1,57 | 0,04 | 1800 °C | 88,92 | 2,67 | 1,56 | 0,04 |
| 471,04 | 7,71 | 1,47 | 0,02 | Σ | 137,76 | 2,99 | 1,52 | 0,03 |
| Murchison 800 ohne Chemie | | | | | Allende 800 ohne Chemie | | | |
| 1,45 | 0,18 | 1,35 | 3,89 | 600 °C | 1,50 | 0,05 | 0,94 | 0,54 |
| 200,18 | 25,40 | 1,44 | 0,03 | 1000 °C | 31,86 | 1,08 | 1,45 | 0,03 |
| 149,42 | 18,94 | 1,55 | 0,03 | 1800 °C | 122,32 | 4,14 | 1,47 | 0,02 |
| 351,05 | 31,68 | 1,49 | 0,03 | Σ | 155,67 | 4,28 | 1,46 | 0,02 |
| Murchison 800 mit Chemie | | | | | Allende 800 mit Chemie | | | |
| 8,63 | 0,26 | 1,43 | 0,07 | 600 °C | 5,42 | 0,16 | 1,39 | 0,12 |
| 228,28 | 6,77 | 1,45 | 0,03 | 1000 °C | 43,61 | 1,32 | 1,46 | 0,04 |
| 129,84 | 3,89 | 1,58 | 0,04 | 1800 °C | 106,59 | 3,20 | 1,63 | 0,04 |
| 366,74 | 7,81 | 1,50 | 0,03 | Σ | 155,61 | 3,46 | 1,57 | 0,03 |
| Murchison 1000 ohne Chemie | | | | | Allende 1000 ohne Chemie | | | |
| 1,30 | 0,03 | 1,45 | 0,10 | 600 °C | 0,76 | 0,05 | -0,28 | -3,00 |
| 10,25 | 0,22 | 1,53 | 0,02 | 1000 °C | 9,12 | 0,66 | 1,26 | 0,22 |
| 152,85 | 3,39 | 1,59 | 0,02 | 1800 °C | 111,97 | 8,08 | 1,55 | 0,03 |
| 164,40 | 3,40 | 1,58 | 0,02 | Σ | 121,84 | 8,11 | 1,52 | 0,04 |
| Murchison 1000 mit Chemie | | | | | Allende 1000 mit Chemie | | | |
| 6,42 | 0,20 | 1,41 | 0,17 | 600 °C | 4,64 | 0,14 | 1,46 | 0,10 |
| 48,85 | 1,49 | 1,48 | 0,04 | 1000 °C | 46,34 | 1,38 | 1,42 | 0,04 |
| 122,83 | 3,79 | 1,58 | 0,04 | 1800 °C | 126,11 | 3,75 | 1,65 | 0,04 |
| 178,10 | 4,07 | 1,54 | 0,03 | Σ | 177,09 | 4,00 | 1,58 | 0,03 |

Tabelle 7.5.: He in Diamantproben von Allende und Murchison

Helium. Die Ergebnisse der He-Messungen sind in Tabelle 7.5. zusammengefasst. Das Isotopenverhältnis $^3\text{He}/^4\text{He}$ nimmt bei den meisten Proben mit steigender Ausheiztemperatur zu. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Huss et al. (49) überein, wonach die bei niedrigeren Temperaturen abgegebene P3-Komponente ein kleineres ($\leq 0,000135$), die bei höheren Temperaturen abgegebene HL-Komponente ($\leq 0,000170$) ein höheres Verhältnis hat.

Neon. Abbildung 7.15. und 7.16. fassen die Neon-Ergebnisse zusammen. Gezeigt sind sowohl die Konzentrationen der geheizten bzw. geheizten und chemisch behandelten Proben, als auch die Ausbeuten, bezogen auf die Originalprobe. Die Ausbeuten wurden aus den Konzentrationen und den Massenverlustwerten berechnet. Die Werte verschiedener Heizstufen (600 °C, 1000 °C, 1800 °C) sind, in prozentualem Verhältnis zu den gemessenen Gesamtkonzentrationen der Originaldiamanten, gestapelt dargestellt. Die detaillierten Ergebnisse sind in den Tabellen 7.6. und 7.7. aufgelistet.

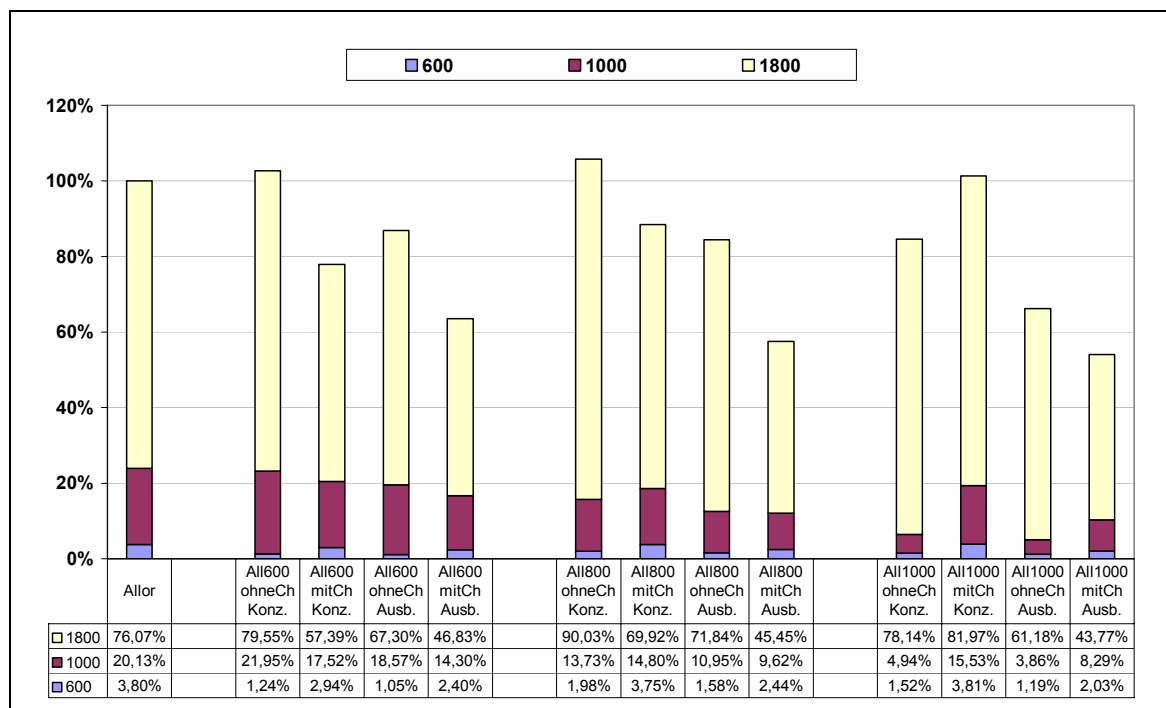


Abbildung 7.15.: ^{22}Ne -Konzentrationen und -Ausbeuten verschiedener Diamantproben von Allende

In den Abbildungen 7.15. und 7.16. zeigen die Abkürzungen in den Probenbezeichnungen welche Diamantproben (All: Allende, M: Murchison) bei welcher Temperatur (600 °C, 800 °C, 1000 °C) vorgeheizt wurden und ob sie nach dem Vorheizen chemisch behandelt wurden (mit Ch) oder nicht (ohne Ch).

Die vorgeheizten Proben, sowohl von Allende als auch von Murchison haben alle trotz unterschiedlicher Massenverluste den Originaldiamanten ähnliche ^{22}Ne -Konzentrationen (95-114 %). Die Konzentrationen der vorgeheizten und chemisch nachbehandelten Proben sind bei Allende ca. 17-25 % niedriger als die der nur vorgeheizten, wogegen diese Differenz bei Murchison nur ca. 5-10 % beträgt.

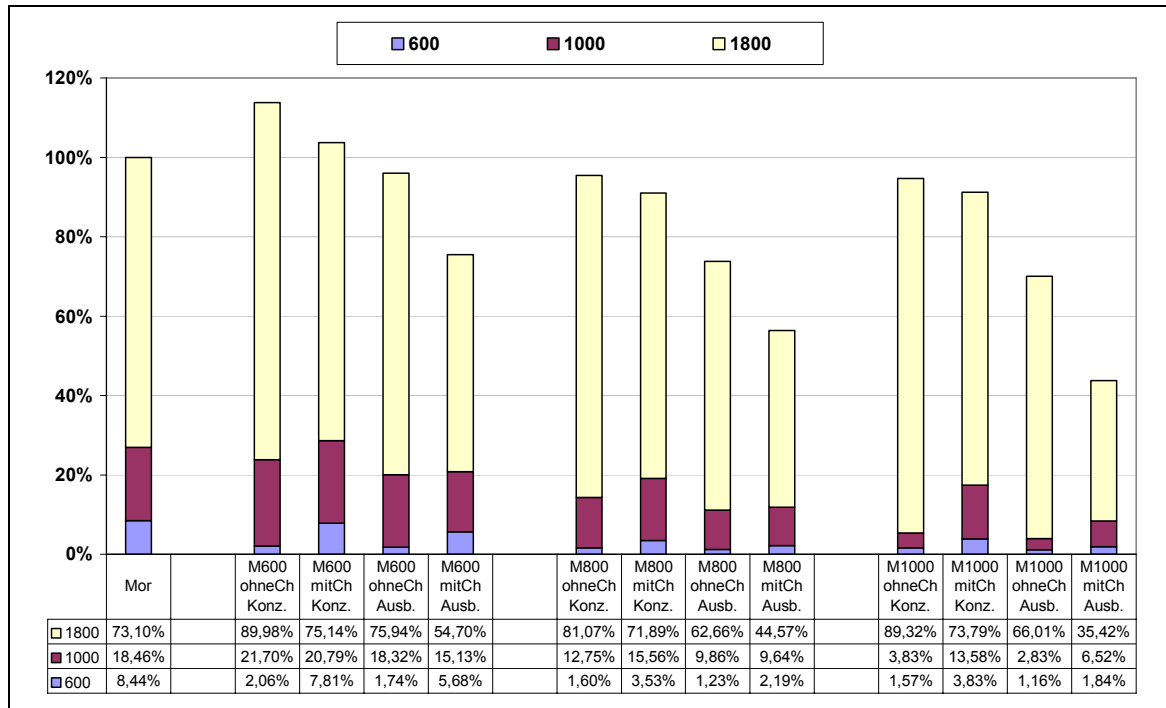


Abbildung 7.16.: ^{22}Ne -Konzentrationen und -Ausbeuten verschiedener Diamantproben von Murchison

Die Ausgasungsmuster von ^{22}Ne und die Isotopenverhältnisse $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$, $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (Tabelle 7.6., 7.7.) zeigen gute Übereinstimmung mit den Werten von Huss et al. (49). Die vorgeheizten und chemisch nachbehandelten Proben zeigen in allen Fällen deutlich höhere Konzentrationen in der 600°C-Heizstufe als die nur vorgeheizten. Die Erklärung dafür könnte darin liegen, dass das Abrauchen mit der HClO_4 zu Auflockerung der beim Vorheizen zusammengeklebten Aggregate führte und dadurch die Gasabgabe erleichtert wurde. Der Vergleich dieser 600 °C-Konzentrationen mit der Originalprobe zeigt, dass sie für Allende-Proben, obwohl sie alle mindestens bei 600 °C vorgeheizt wurden, ungefähr dem Wert der Originalprobe entsprechen und auch bei Murchison zwischen 22 - 67 % liegen.

| | ^{22}Ne [10 ⁻⁸ ccSTP/g] | | $\frac{^{20}\text{Ne}}{^{22}\text{Ne}}$ | | $\frac{^{21}\text{Ne}}{^{22}\text{Ne}}$ | |
|--------------------------|--|-------|---|-------|---|--------|
| | | ± | | ± | | ± |
| Allende original | | | | | | |
| 600 °C | 43,10 | 1,22 | 8,495 | 0,043 | 0,0338 | 0,0009 |
| 800 °C | 73,53 | 2,09 | 8,623 | 0,063 | 0,0343 | 0,0006 |
| 1000 °C | 154,81 | 4,38 | 8,562 | 0,043 | 0,0353 | 0,0004 |
| 1800 °C | 862,68 | 24,36 | 8,370 | 0,037 | 0,0372 | 0,0003 |
| Σ | 1134,12 | 24,86 | 8,417 | 0,029 | 0,0366 | 0,0003 |
| Allende 600 ohne Chemie | | | | | | |
| 600 °C | 14,09 | 0,86 | 8,457 | 0,276 | 0,0353 | 0,0022 |
| 1000 °C | 248,94 | 14,11 | 8,500 | 0,102 | 0,0338 | 0,0008 |
| 1800 °C | 902,19 | 51,08 | 8,360 | 0,087 | 0,0372 | 0,0005 |
| Σ | 1165,21 | 53,00 | 8,391 | 0,071 | 0,0364 | 0,0005 |
| Allende 600 mit Chemie | | | | | | |
| 600 °C | 33,34 | 0,75 | 8,573 | 0,060 | 0,0340 | 0,0008 |
| 1000 °C | 198,71 | 4,35 | 8,535 | 0,040 | 0,0352 | 0,0005 |
| 1800 °C | 650,86 | 14,18 | 8,408 | 0,036 | 0,0377 | 0,0003 |
| Σ | 882,91 | 14,85 | 8,443 | 0,028 | 0,0370 | 0,0002 |
| Allende 800 ohne Chemie | | | | | | |
| 600 °C | 22,47 | 0,87 | 8,503 | 0,107 | 0,0369 | 0,0021 |
| 1000 °C | 155,68 | 5,82 | 8,518 | 0,094 | 0,0344 | 0,0007 |
| 1800 °C | 1021,01 | 38,16 | 8,356 | 0,087 | 0,0372 | 0,0004 |
| Σ | 1199,16 | 38,61 | 8,380 | 0,075 | 0,0369 | 0,0004 |
| Allende 800 mit Chemie | | | | | | |
| 600 °C | 42,55 | 0,93 | 8,518 | 0,060 | 0,0351 | 0,0006 |
| 1000 °C | 167,80 | 3,61 | 8,494 | 0,040 | 0,0354 | 0,0004 |
| 1800 °C | 792,95 | 17,03 | 8,385 | 0,034 | 0,0379 | 0,0003 |
| Σ | 1003,30 | 17,44 | 8,409 | 0,028 | 0,0374 | 0,0002 |
| Allende 1000 ohne Chemie | | | | | | |
| 600 °C | 17,18 | 1,35 | 8,954 | 0,175 | 0,0388 | 0,0026 |
| 1000 °C | 55,97 | 4,19 | 8,463 | 0,125 | 0,0367 | 0,0020 |
| 1800 °C | 886,20 | 65,52 | 8,333 | 0,091 | 0,0370 | 0,0005 |
| Σ | 959,36 | 65,67 | 8,352 | 0,084 | 0,0370 | 0,0005 |
| Allende 1000 mit Chemie | | | | | | |
| 600 °C | 43,21 | 0,93 | 8,437 | 0,044 | 0,0358 | 0,0006 |
| 1000 °C | 176,11 | 3,77 | 8,499 | 0,039 | 0,0357 | 0,0003 |
| 1800 °C | 929,62 | 19,93 | 8,420 | 0,063 | 0,0380 | 0,0003 |
| Σ | 1148,94 | 20,31 | 8,433 | 0,051 | 0,0375 | 0,0002 |

Tabelle 7.6.: Ne in Diamantproben von Allende

| | ^{22}Ne [10 ⁻⁸ ccSTP/g] | | $\frac{^{20}\text{Ne}}{^{22}\text{Ne}}$ | | $\frac{^{21}\text{Ne}}{^{22}\text{Ne}}$ | |
|----------------------------|--|--------|---|-------|---|--------|
| | | ± | | ± | | ± |
| Murchison original | | | | | | |
| 600 °C | 102,72 | 2,81 | 8,839 | 0,047 | 0,0285 | 0,0006 |
| 800 °C | 104,04 | 2,87 | 8,603 | 0,046 | 0,0305 | 0,0006 |
| 1000 °C | 120,60 | 3,30 | 8,557 | 0,042 | 0,0314 | 0,0005 |
| 1800 °C | 889,73 | 24,34 | 8,304 | 0,034 | 0,0346 | 0,0003 |
| Σ | 1217,09 | 24,89 | 8,396 | 0,026 | 0,0334 | 0,0002 |
| Murchison 600 ohne Chemie | | | | | | |
| 600 °C | 25,13 | 0,69 | 8,686 | 0,098 | 0,0290 | 0,0007 |
| 1000 °C | 264,13 | 7,18 | 8,647 | 0,091 | 0,0310 | 0,0004 |
| 1800 °C | 1095,13 | 29,78 | 8,239 | 0,096 | 0,0348 | 0,0006 |
| Σ | 1384,39 | 30,64 | 8,325 | 0,078 | 0,0340 | 0,0005 |
| Murchison 600 mit Chemie | | | | | | |
| 600 °C | 95,02 | 2,04 | 8,466 | 0,090 | 0,0316 | 0,0002 |
| 1000 °C | 253,02 | 7,48 | 8,532 | 0,037 | 0,0325 | 0,0004 |
| 1800 °C | 914,54 | 27,03 | 8,338 | 0,035 | 0,0356 | 0,0002 |
| Σ | 1262,58 | 28,12 | 8,387 | 0,027 | 0,0347 | 0,0002 |
| Murchison 800 ohne Chemie | | | | | | |
| 600 °C | 19,42 | 2,64 | 9,107 | 0,196 | 0,0300 | 0,0031 |
| 1000 °C | 155,17 | 19,90 | 8,557 | 0,133 | 0,0307 | 0,0016 |
| 1800 °C | 986,63 | 126,10 | 8,352 | 0,089 | 0,0354 | 0,0007 |
| Σ | 1161,22 | 127,68 | 8,392 | 0,078 | 0,0347 | 0,0007 |
| Murchison 800 mit Chemie | | | | | | |
| 600 °C | 42,94 | 0,93 | 8,496 | 0,055 | 0,0321 | 0,0007 |
| 1000 °C | 189,33 | 4,07 | 8,524 | 0,048 | 0,0335 | 0,0004 |
| 1800 °C | 874,94 | 18,97 | 7,974 | 0,095 | 0,0358 | 0,0003 |
| Σ | 1107,21 | 19,43 | 8,088 | 0,075 | 0,0353 | 0,0002 |
| Murchison 1000 ohne Chemie | | | | | | |
| 600 °C | 19,10 | 0,52 | 8,425 | 0,090 | 0,0316 | 0,0007 |
| 1000 °C | 46,58 | 1,26 | 8,514 | 0,091 | 0,0335 | 0,0008 |
| 1800 °C | 1087,09 | 29,22 | 8,317 | 0,089 | 0,0349 | 0,0005 |
| Σ | 1152,77 | 29,25 | 8,326 | 0,084 | 0,0348 | 0,0005 |
| Murchison 1000 mit Chemie | | | | | | |
| 600 °C | 46,63 | 1,07 | 8,493 | 0,072 | 0,0350 | 0,0010 |
| 1000 °C | 165,27 | 3,71 | 8,540 | 0,056 | 0,0345 | 0,0006 |
| 1800 °C | 898,06 | 20,15 | 8,247 | 0,038 | 0,0359 | 0,0003 |
| Σ | 1109,96 | 20,52 | 8,301 | 0,032 | 0,0356 | 0,0003 |

Tabelle 7.7.: Ne in Diamantproben von Murchison

Argon. Die Ergebnisse der Ar-Messungen sind in Tabelle 7.8. aufgelistet. Das Isotopenverhältnis $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ wird nicht gezeigt. Die Häufigkeit von ^{40}Ar in den Diamanten ist gering (49) und das in den Messungen beobachtete ^{40}Ar ist zum größten Teil aus der Luft adsorbiert bzw. vom Extraktionsblank. Das Isotopenverhältnis $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ liegt bei den Allende-

Proben zwischen den Literaturwerten für die P3 (0,1900) und HL (0,2270) Komponente (49). Es nimmt mit höheren Ausheizstufen zu, da die HL Komponente bei höheren Temperaturen abgegeben wird.

| ^{36}Ar [10 ⁻⁸ ccSTP/g] | | $\frac{^{38}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}$ | | | ^{36}Ar [10 ⁻⁸ ccSTP/g] | | $\frac{^{38}\text{Ar}}{^{36}\text{Ar}}$ | |
|--|-------|---|-------|---------|--|------|---|-------|
| | ± | | ± | | | ± | | ± |
| Murchison original | | | | | Allende original | | | |
| 9505,8 | 217,0 | 0,167 | 0,002 | 600 °C | 107,1 | 2,7 | 0,193 | 0,002 |
| 3140,3 | 71,7 | 0,179 | 0,001 | 800 °C | 110,2 | 2,8 | 0,197 | 0,003 |
| 526,8 | 12,0 | 0,186 | 0,001 | 1000 °C | 114,4 | 2,9 | 0,209 | 0,002 |
| 3722,5 | 85,0 | 0,187 | 0,001 | 1800 °C | 1146,1 | 28,0 | 0,208 | 0,001 |
| 16895,5 | 244,1 | 0,174 | 0,001 | Σ | 1477,7 | 28,4 | 0,206 | 0,001 |
| Murchison 600 ohne Chemie | | | | | Allende 600 ohne Chemie | | | |
| 405,1 | 10,2 | 0,188 | 0,001 | 600 °C | 18,0 | 2,4 | 0,223 | 0,007 |
| 3696,0 | 92,6 | 0,186 | 0,001 | 1000 °C | 221,9 | 14,3 | 0,208 | 0,002 |
| 4455,2 | 120,1 | 0,192 | 0,001 | 1800 °C | 1278,8 | 71,4 | 0,209 | 0,001 |
| 8556,3 | 152,0 | 0,189 | 0,001 | Σ | 1518,7 | 72,8 | 0,209 | 0,001 |
| Murchison 600 mit Chemie | | | | | Allende 600 mit Chemie | | | |
| 2251,4 | 55,0 | 0,184 | 0,002 | 600 °C | 79,4 | 2,2 | 0,196 | 0,002 |
| 2490,2 | 60,8 | 0,182 | 0,002 | 1000 °C | 196,0 | 5,4 | 0,207 | 0,003 |
| 2536,8 | 61,9 | 0,195 | 0,002 | 1800 °C | 1307,9 | 32,8 | 0,203 | 0,002 |
| 7278,3 | 102,7 | 0,187 | 0,001 | Σ | 1583,3 | 33,3 | 0,203 | 0,002 |
| Murchison 800 ohne Chemie | | | | | Allende 800 ohne Chemie | | | |
| 27,2 | 6,4 | 0,212 | 0,01 | 600 °C | 17,7 | 1,3 | 0,229 | 0,004 |
| 540,0 | 71,1 | 0,191 | 0,002 | 1000 °C | 111,6 | 5,5 | 0,213 | 0,002 |
| 4290,7 | 546,7 | 0,188 | 0,001 | 1800 °C | 1448,6 | 52,0 | 0,209 | 0,001 |
| 4857,9 | 551,4 | 0,188 | 0,001 | Σ | 1577,9 | 52,3 | 0,21 | 0,001 |
| Murchison 800 mit Chemie | | | | | Allende 800 mit Chemie | | | |
| 643,5 | 15,9 | 0,188 | 0,003 | 600 °C | 106,9 | 2,7 | 0,195 | 0,002 |
| 952,0 | 23,5 | 0,19 | 0,002 | 1000 °C | 127,1 | 3,6 | 0,208 | 0,002 |
| 2490,9 | 61,6 | 0,197 | 0,003 | 1800 °C | 795,6 | 19,8 | 0,218 | 0,002 |
| 4086,4 | 67,8 | 0,194 | 0,002 | Σ | 1029,5 | 20,3 | 0,214 | 0,002 |
| Murchison 1000 ohne Chemie | | | | | Allende 1000 ohne Chemie | | | |
| 34,8 | 0,9 | 0,202 | 0,001 | 600 °C | 26,9 | 3,6 | 0,212 | 0,007 |
| 91,4 | 2,3 | 0,198 | 0,002 | 1000 °C | 72,7 | 11,3 | 0,206 | 0,003 |
| 4931,6 | 131,6 | 0,192 | 0,001 | 1800 °C | 1309,8 | 96,1 | 0,208 | 0,001 |
| 5057,7 | 131,6 | 0,192 | 0,001 | Σ | 1409,4 | 96,9 | 0,208 | 0,001 |
| Murchison 1000 mit Chemie | | | | | Allende 1000 mit Chemie | | | |
| 478,2 | 12,3 | 0,19 | 0,002 | 600 °C | 96,5 | 2,4 | 0,2 | 0,002 |
| 383,2 | 10,3 | 0,193 | 0,002 | 1000 °C | 106,9 | 2,9 | 0,211 | 0,002 |
| 1788,7 | 45,8 | 0,203 | 0,002 | 1800 °C | 785,2 | 19,4 | 0,223 | 0,002 |
| 2650,0 | 48,5 | 0,199 | 0,001 | Σ | 988,6 | 19,7 | 0,22 | 0,002 |

Tabelle 7.8.: Ar in Diamantproben von Allende und Murchison

Krypton. Konzentrationen und Isotopenverhältnisse sind in den Tabellen 7.9. und 7.10. dargestellt.

| | ^{84}Kr [10^{-8} ccSTP/g] | | $\frac{^{78}\text{Kr}}{^{84}\text{Kr}} \times 100$ | | $\frac{^{80}\text{Kr}}{^{84}\text{Kr}} \times 100$ | | $\frac{^{82}\text{Kr}}{^{84}\text{Kr}} \times 100$ | | $\frac{^{83}\text{Kr}}{^{84}\text{Kr}} \times 100$ | | $\frac{^{86}\text{Kr}}{^{84}\text{Kr}} \times 100$ | |
|--------------------------|--|------|--|-------|--|--------|--|------|--|------|--|------|
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± |
| Allende original | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 0,60 | 0,03 | 0,625 | 0,117 | 3,431 | 0,463 | 18,49 | 0,31 | 19,54 | 0,88 | 34,93 | 0,58 |
| 800 °C | 0,63 | 0,03 | 0,545 | 0,103 | 3,941 | 0,271 | 17,42 | 0,91 | 19,74 | 0,54 | 34,01 | 0,83 |
| 1000 °C | 0,87 | 0,03 | 0,382 | 0,080 | 3,397 | 0,297 | 16,62 | 0,40 | 18,52 | 0,63 | 35,11 | 0,57 |
| 1800 °C | 9,41 | 0,25 | 0,411 | 0,020 | 3,139 | 0,064 | 16,50 | 0,13 | 19,19 | 0,18 | 35,83 | 0,31 |
| Σ | 11,51 | 0,26 | 0,428 | 0,019 | 3,218 | 0,064 | 16,66 | 0,13 | 19,19 | 0,17 | 35,63 | 0,26 |
| Allende 600 ohne Chemie | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 0,18 | 0,11 | 0,064 | 2,778 | -0,428 | -2,902 | 18,45 | 4,57 | 22,20 | 5,69 | 40,20 | 8,29 |
| 1000 °C | 1,85 | 0,20 | 0,386 | 0,313 | 3,382 | 0,561 | 18,17 | 0,91 | 20,02 | 0,82 | 33,83 | 0,94 |
| 1800 °C | 10,02 | 0,58 | 0,382 | 0,074 | 3,055 | 0,156 | 16,62 | 0,32 | 19,24 | 0,45 | 35,70 | 0,45 |
| Σ | 12,04 | 0,63 | 0,378 | 0,088 | 3,053 | 0,164 | 16,89 | 0,31 | 19,40 | 0,41 | 35,48 | 0,42 |
| Allende 600 mit Chemie | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 0,38 | 0,02 | 0,211 | 0,205 | 3,303 | 0,516 | 18,28 | 0,51 | 18,95 | 0,68 | 33,25 | 0,88 |
| 1000 °C | 1,29 | 0,05 | 0,382 | 0,164 | 3,364 | 0,166 | 17,48 | 0,35 | 20,60 | 0,59 | 34,99 | 0,72 |
| 1800 °C | 6,23 | 0,15 | 0,384 | 0,036 | 3,218 | 0,077 | 16,19 | 0,35 | 19,67 | 0,27 | 36,35 | 0,42 |
| Σ | 7,90 | 0,16 | 0,376 | 0,041 | 3,246 | 0,071 | 16,50 | 0,28 | 19,79 | 0,24 | 35,98 | 0,35 |
| Allende 800 ohne Chemie | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 0,74 | 0,06 | 0,165 | 0,467 | 3,048 | 0,596 | 19,14 | 0,99 | 19,19 | 0,72 | 31,60 | 1,82 |
| 1000 °C | 0,88 | 0,09 | 0,334 | 0,384 | 3,839 | 0,592 | 17,18 | 1,05 | 20,26 | 0,83 | 35,58 | 2,08 |
| 1800 °C | 10,84 | 0,40 | 0,437 | 0,038 | 3,169 | 0,079 | 16,07 | 0,20 | 19,41 | 0,27 | 35,38 | 0,28 |
| Σ | 12,46 | 0,42 | 0,413 | 0,051 | 3,209 | 0,088 | 16,33 | 0,20 | 19,45 | 0,25 | 35,17 | 0,30 |
| Allende 800 mit Chemie | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 0,51 | 0,02 | 0,192 | 0,193 | 3,230 | 0,222 | 17,34 | 0,69 | 20,10 | 0,88 | 34,10 | 1,09 |
| 1000 °C | 0,88 | 0,03 | 0,331 | 0,166 | 3,239 | 0,263 | 16,50 | 0,47 | 20,32 | 0,43 | 34,56 | 0,68 |
| 1800 °C | 7,36 | 0,17 | 0,425 | 0,034 | 2,970 | 0,059 | 16,07 | 0,16 | 19,59 | 0,19 | 36,20 | 0,24 |
| Σ | 8,75 | 0,18 | 0,402 | 0,035 | 3,012 | 0,058 | 16,19 | 0,15 | 19,70 | 0,18 | 35,92 | 0,22 |
| Allende 1000 ohne Chemie | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 3,93 | 0,34 | 0,391 | 0,221 | 3,477 | 0,424 | 20,03 | 0,97 | 20,76 | 1,03 | 31,12 | 1,42 |
| 1000 °C | 0,30 | 0,23 | 0,102 | 6,877 | 3,132 | 2,472 | 15,74 | 6,04 | 22,24 | 4,00 | 45,81 | 5,49 |
| 1800 °C | 10,03 | 0,77 | 0,383 | 0,098 | 3,173 | 0,200 | 16,30 | 0,32 | 19,31 | 0,29 | 36,12 | 0,56 |
| Σ | 14,26 | 0,87 | 0,380 | 0,172 | 3,256 | 0,191 | 17,31 | 0,38 | 19,77 | 0,36 | 34,95 | 0,57 |
| Allende 1000 mit Chemie | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 0,53 | 0,02 | 0,361 | 0,104 | 3,280 | 0,323 | 17,51 | 0,70 | 19,72 | 0,55 | 33,72 | 0,40 |
| 1000 °C | 0,82 | 0,03 | 0,433 | 0,146 | 3,437 | 0,214 | 16,64 | 0,40 | 20,78 | 0,38 | 35,38 | 0,46 |
| 1800 °C | 7,94 | 0,18 | 0,382 | 0,019 | 3,018 | 0,048 | 15,71 | 0,11 | 19,47 | 0,15 | 36,63 | 0,17 |
| Σ | 9,30 | 0,19 | 0,385 | 0,022 | 3,070 | 0,049 | 15,90 | 0,11 | 19,60 | 0,14 | 36,35 | 0,15 |

Tabelle 7.9.: Kr in Diamantproben von Allende

Die Konzentrationen der verschiedenen Allende-Proben liegen nahe an der von Original-Allende-Diamanten. Bei den Murchison-Proben können mit zunehmender Vorheiztemperatur

Verluste von bis zu 85 % beobachtet werden. Das kann mit den unterschiedlichen Ausgasungsmustern erklärt werden; Allende enthält fast ausschließlich die bei über 1000 °C abgegebene Kr-HL-Komponente und so sind die Verluste wegen des Vorheizens nur geringfügig.

| | ^{84}Kr [10 ⁻⁸ ccSTP/g] | | $\frac{^{78}\text{Kr}}{^{84}\text{Kr}} \times 100$ | | $\frac{^{80}\text{Kr}}{^{84}\text{Kr}} \times 100$ | | $\frac{^{82}\text{Kr}}{^{84}\text{Kr}} \times 100$ | | $\frac{^{83}\text{Kr}}{^{84}\text{Kr}} \times 100$ | | $\frac{^{86}\text{Kr}}{^{84}\text{Kr}} \times 100$ | |
|----------------------------|--|------|--|-------|--|-------|--|------|--|------|--|------|
| | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± | | ± |
| Murchison original | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 71,16 | 1,78 | 0,604 | 0,006 | 3,925 | 0,018 | 20,08 | 0,06 | 20,28 | 0,06 | 31,33 | 0,10 |
| 800 °C | 24,91 | 0,62 | 0,614 | 0,007 | 3,935 | 0,022 | 20,11 | 0,06 | 20,32 | 0,07 | 31,46 | 0,10 |
| 1000 °C | 4,05 | 0,10 | 0,588 | 0,014 | 3,854 | 0,029 | 19,74 | 0,07 | 20,34 | 0,09 | 31,90 | 0,14 |
| 1800 °C | 21,08 | 0,53 | 0,532 | 0,007 | 3,538 | 0,020 | 18,74 | 0,06 | 20,06 | 0,07 | 33,13 | 0,12 |
| Σ | 121,20 | 1,96 | 0,593 | 0,004 | 3,858 | 0,012 | 19,84 | 0,04 | 20,25 | 0,04 | 31,69 | 0,06 |
| Murchison 600 ohne Chemie | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 3,11 | 0,08 | 0,565 | 0,033 | 3,996 | 0,044 | 20,36 | 0,21 | 20,60 | 0,29 | 31,80 | 0,33 |
| 1000 °C | 28,97 | 0,74 | 0,600 | 0,011 | 3,903 | 0,033 | 20,00 | 0,10 | 20,41 | 0,10 | 31,43 | 0,10 |
| 1800 °C | 25,07 | 0,64 | 0,518 | 0,009 | 3,507 | 0,030 | 18,58 | 0,08 | 20,13 | 0,13 | 33,18 | 0,14 |
| Σ | 57,15 | 0,99 | 0,562 | 0,007 | 3,735 | 0,022 | 19,40 | 0,06 | 20,30 | 0,08 | 32,22 | 0,08 |
| Murchison 600 mit Chemie | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 16,40 | 0,37 | 0,603 | 0,007 | 3,895 | 0,022 | 20,01 | 0,07 | 20,35 | 0,07 | 31,55 | 0,10 |
| 1000 °C | 18,36 | 0,42 | 0,602 | 0,008 | 3,895 | 0,026 | 19,98 | 0,07 | 20,37 | 0,07 | 31,66 | 0,10 |
| 1800 °C | 15,07 | 0,34 | 0,506 | 0,009 | 3,383 | 0,018 | 18,05 | 0,06 | 20,06 | 0,07 | 33,92 | 0,12 |
| Σ | 49,84 | 0,65 | 0,573 | 0,005 | 3,740 | 0,013 | 19,40 | 0,04 | 20,27 | 0,04 | 32,31 | 0,06 |
| Murchison 800 ohne Chemie | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 0,88 | 0,30 | 0,611 | 1,373 | 3,841 | 1,805 | 20,20 | 2,73 | 22,44 | 4,15 | 34,31 | 4,50 |
| 1000 °C | 3,75 | 0,90 | 0,416 | 0,491 | 3,544 | 0,692 | 19,82 | 1,16 | 21,46 | 1,81 | 34,34 | 2,08 |
| 1800 °C | 23,52 | 3,12 | 0,518 | 0,094 | 3,697 | 0,113 | 18,75 | 0,31 | 20,05 | 0,37 | 33,13 | 0,69 |
| Σ | 28,15 | 3,26 | 0,508 | 0,111 | 3,681 | 0,143 | 18,94 | 0,32 | 20,31 | 0,42 | 33,33 | 0,66 |
| Murchison 800 mit Chemie | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 3,53 | 0,08 | 0,605 | 0,044 | 3,834 | 0,116 | 19,56 | 0,21 | 19,97 | 0,17 | 31,97 | 0,34 |
| 1000 °C | 6,15 | 0,14 | 0,552 | 0,029 | 3,874 | 0,102 | 19,37 | 0,19 | 20,40 | 0,21 | 31,92 | 0,35 |
| 1800 °C | 14,88 | 0,34 | 0,549 | 0,017 | 3,453 | 0,046 | 18,06 | 0,10 | 20,04 | 0,11 | 34,11 | 0,21 |
| Σ | 24,55 | 0,38 | 0,558 | 0,014 | 3,613 | 0,041 | 18,60 | 0,08 | 20,12 | 0,09 | 33,25 | 0,16 |
| Murchison 1000 ohne Chemie | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 4,55 | 0,12 | 0,616 | 0,021 | 3,964 | 0,066 | 20,15 | 0,19 | 20,21 | 0,20 | 30,73 | 0,12 |
| 1000 °C | 0,59 | 0,03 | 0,516 | 0,119 | 3,415 | 0,214 | 17,88 | 0,33 | 20,12 | 0,43 | 33,67 | 0,74 |
| 1800 °C | 27,65 | 0,70 | 0,536 | 0,010 | 3,563 | 0,039 | 18,77 | 0,09 | 20,14 | 0,08 | 33,04 | 0,16 |
| Σ | 32,79 | 0,71 | 0,547 | 0,009 | 3,616 | 0,034 | 18,94 | 0,08 | 20,15 | 0,08 | 32,73 | 0,14 |
| Murchison 1000 mit Chemie | | | | | | | | | | | | |
| 600 °C | 2,57 | 0,07 | 0,582 | 0,057 | 3,759 | 0,205 | 20,26 | 0,46 | 20,35 | 0,58 | 31,06 | 0,55 |
| 1000 °C | 2,29 | 0,08 | 0,503 | 0,126 | 3,798 | 0,245 | 19,08 | 0,61 | 20,12 | 0,49 | 33,32 | 0,51 |
| 1800 °C | 12,35 | 0,30 | 0,462 | 0,032 | 3,282 | 0,076 | 17,31 | 0,17 | 20,05 | 0,24 | 34,54 | 0,38 |
| Σ | 17,21 | 0,32 | 0,485 | 0,030 | 3,422 | 0,070 | 17,99 | 0,16 | 20,10 | 0,21 | 33,86 | 0,29 |

Tabelle 7.10.: Kr in Diamantproben von Murchison

Murchison enthält im Gegensatz zu Allende auch die Kr-P3-Komponente, die schon bei niedrigeren Temperaturen abgegeben wird und so hat das Vorheizen schon bei 600 °C einen deutlichen Effekt. Bei den chemisch nachbehandelten Proben zeigten sich bei diesen und auch bei den Allende Proben mit 800 °C und 1000 °C Vorheiztemperatur zusätzliche Abnahmen der Ausbeuten, was darauf hindeutet, dass die während des Vorheizens umgewandelten Diamanten (in Zwiebelstrukturen, amorphen Kohlenstoff) teilweise Gase zurückgehalten haben, die durch die chemische Behandlung mit HClO₄ weggelöst werden konnten (76). Ähnliche Verläufe können auch bei anderen Edelgasen (He, Ne, Ar, Xe) beobachtet werden.

Xenon. Die Ergebnisse der Xe-Messungen sind in den schon oben gezeigten Tabellen 7.3., 7.5. und in den Abbildungen 7.17.-19. zusammengefasst. Für die Abbildungen wurden die tabellarischen Werte der bei 1000 °C vorgeheizten Murchison Diamanten wegen Adsorption aus der Luft nach unten korrigiert.

Abbildung 7.17. zeigt die Xe-P3-Komponente bei verschiedenen Murchison-Proben. Die Ergebnisse für Allende sind wegen der geringen P3-Häufigkeit in Allende nicht gezeigt. Für Murchison zeigen, ähnlich wie bei Ar-P3, die vorgeheizten Proben deutlich niedrigere Konzentrationen als Original-Murchison und somit deutliche Verluste. Die Xe-P3-Komponente hat ein Isotopenverhältnis $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} = 0,3100$ (49) und ist deutlich zu erkennen in den 600 °C-Ausheizstufen der Murchison-Proben (Tabelle 7.4.). Bei höheren Ausheiztemperaturen erscheint auch die HL-Komponente ($^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe} = 0,7000$ (49)), und so nimmt das gemessene Isotopenverhältnis zu.

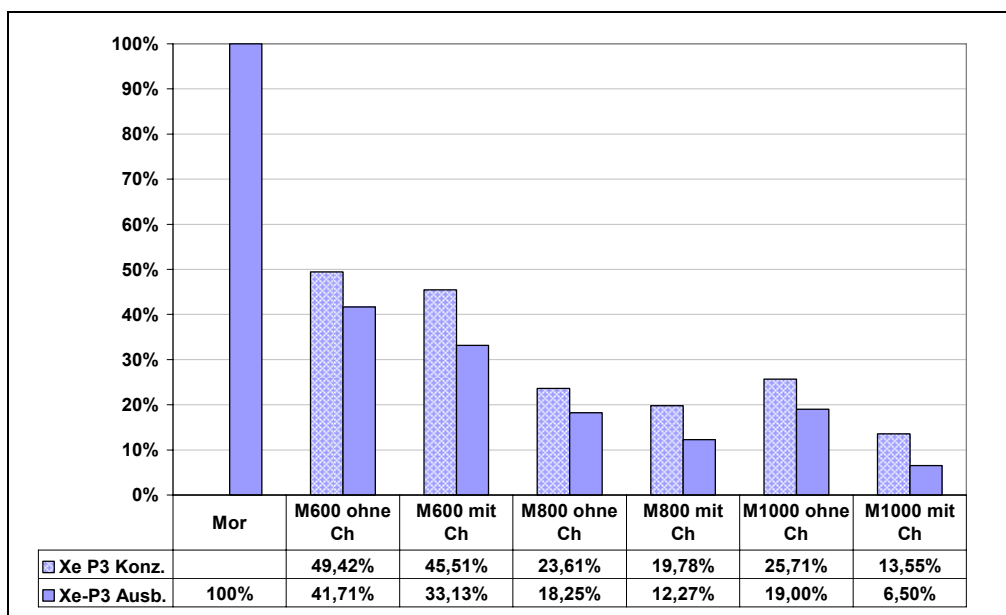


Abbildung 7.17.: Xe-P3 Konzentrationen (hell) und -Ausbeuten (dunkel) verschiedener Diamantproben von Murchison

Die Abbildungen 7.18. und 7.19. zeigen die Xe-HL-Konzentrationen und Ausbeuten in den verschiedenen Allende- und Murchison-Proben. Die Konzentrationen verschiedener Vorheizstufen zeigen hier keine signifikanten Unterschiede.

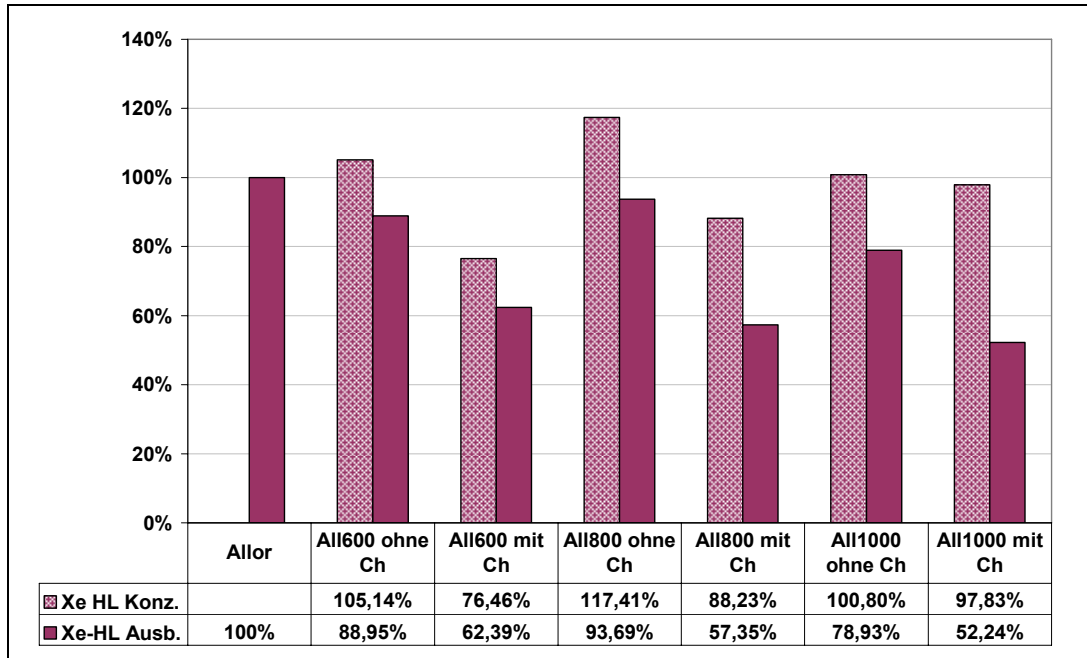


Abbildung 7.18.: Xe-HL Konzentrationen (hell) und -Ausbeuten (dunkel) verschiedener Diamantproben von Allende

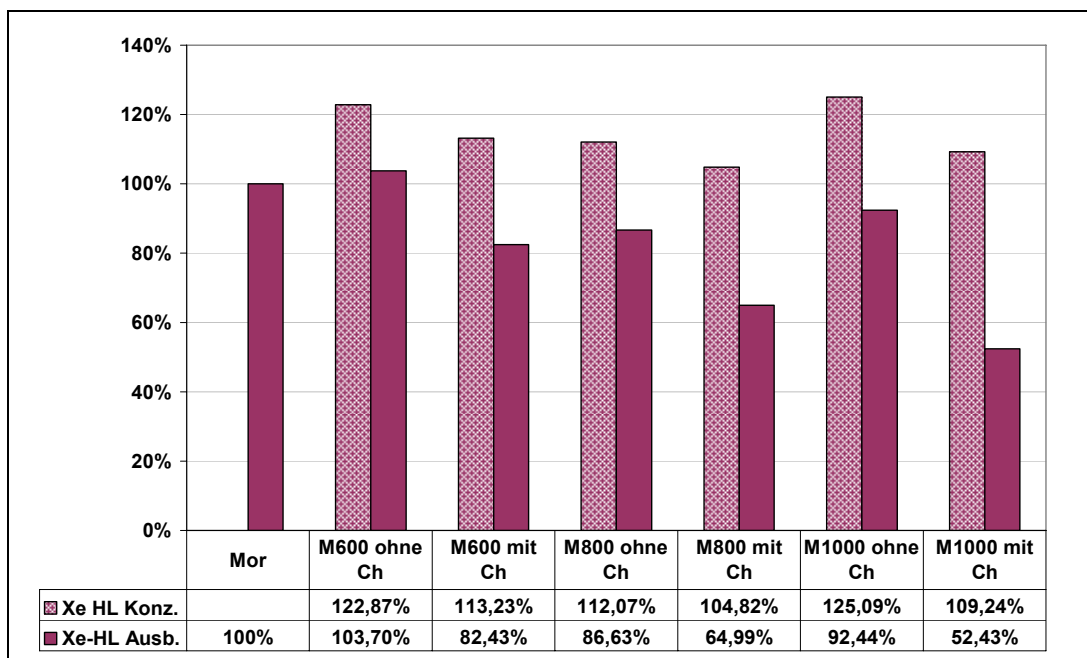


Abbildung 7.19.: Xe-HL Konzentrationen (hell) und -Ausbeuten (dunkel) verschiedener Diamantproben von Murchison

Die prozentualen Unterschiede zwischen den Ausbeutewerten der HL-Komponente vorgeheizter und vorgeheizter und chemisch behandelter Diamanten gleicher Vorheizstufe entsprechen bei den Murchison-Proben im Gegensatz zu den von HL-Komponente der Allende-Proben ungefähr den prozentualen Massenverlustunterschieden. Bei P3 in den Murchison- und HL in den Allende-Proben ist der Ausbeuteunterschied höher, was darauf hindeutet, dass ein Teil des beim Vorheizen zurückgehaltenen Xenons beim Abrauchen mit HClO_4 entfernt wurde. In Abbildung 7.20. ist unten die prozentuale Verteilung der Xe-P3-Komponente verschiedener Heizstufen in den Original-Murchison Nanodiamanten dargestellt und wird mit den Xe-P3-Verlusten aufgrund Vorheizens und Vorheizens mit chemischer Nachbehandlung verglichen. Wie ersichtlich, liegt der zusätzliche Verlust auf Grund chemischer Behandlung bei ca. 9-12 %.

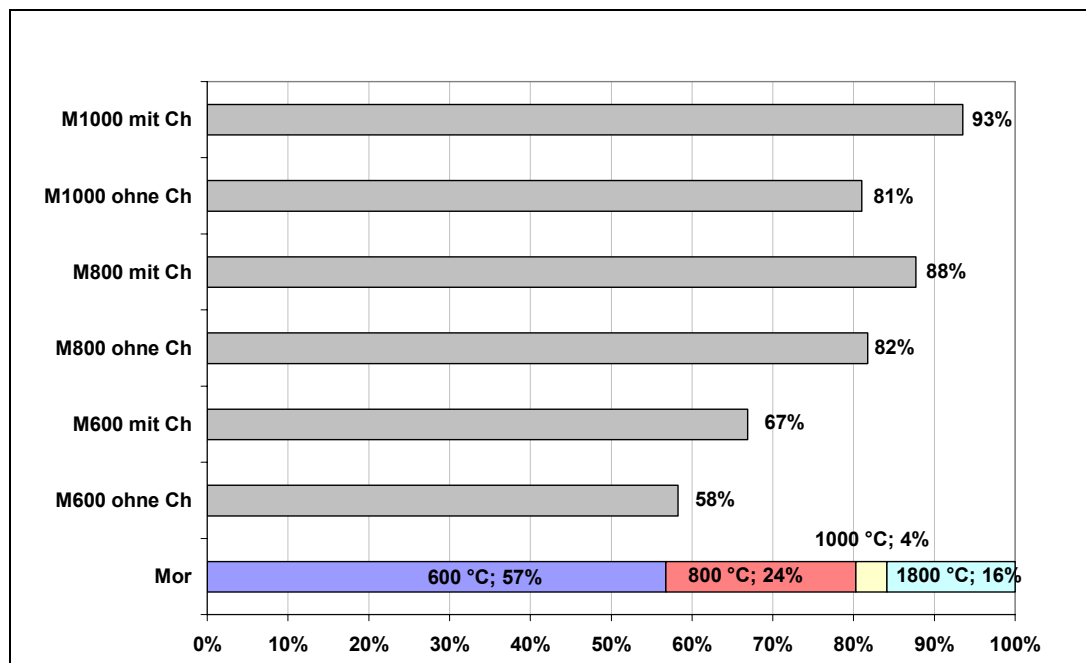


Abbildung 7.20.: Xe-P3-Verluste bei verschiedenen Temperaturen vorgeheizten, chemisch nachbehandelten Murchison-Proben

7.6.3. Zusammenfassung - Edelgasmessungen

Edelgaskonzentrationen und Isotopenverhältnisse verschiedener meteoritischer Diamantproben wurden im Edelgasmassenspektrometer gemessen. Untersucht wurde, ob und welchen Effekt das Vorheizen und die chemische Nachbehandlung der Diamanten auf die Konzentrationen und Isotopenverhältnisse hat.

Die Messergebnisse stimmen, soweit vergleichbar, mit Werten aus der Literatur überein (49,50). Die Diamanten von Allende enthalten praktisch keine P3-Komponente, dadurch hatte bei diesen Proben das Vorheizen bei den Edelgasen He, Ar, Kr, Xe im Gegensatz zu

den Murchison-Proben, erst bei höheren Temperaturen (800 °C, 1000 °C) einen signifikanten Effekt. Bei Nanodiamanten von Murchison führte das Vorheizen schon bei 600 °C zur Teilabgabe der P3-Komponente.

Die Ausbeuten der vorgeheizten und chemisch nachbehandelten Proben sind bis zu 12 % niedriger als die von nur vorgeheizten Proben. Das deutet darauf hin, dass beim Vorheizen Heizprodukte entstanden sind, die Edelgase zurückgehalten haben, und dass die chemische Behandlung durch die (teilweise) Entfernung dieser Ausheizprodukte auch den entsprechenden Teil dieses Gases entfernt hat.

8. Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Rückstoßeffekten, sowie Ausheizversuche zur Erforschung struktureller Veränderungen und der Änderung der Edelgaskonzentrationen in meteoritischen Nanodiamanten durchgeführt. Meteoritische Nanodiamanten sind die häufigsten (bisher identifizierten) präsolaren Körner. Sie werden durch chemische Behandlung aus Meteoriten isoliert (57), haben eine lognormale Korngrößenverteilung und einen mittleren Durchmesser von 1,9-2,6 nm (39,40,41,42). Sie weisen verschiedene Isotopenhäufigkeitsanomalien auf (Kapitel 3.2.1), die darauf hindeuten, dass sie vor unserem Sonnensystem entstanden sind.

8.1. Rückstoßverluste

Die Isotopenhäufigkeitsanomalien, insbesondere des in den Diamanten enthaltenen Xenons, deuten darauf hin, dass sie durch Nukleosyntheseprozesse, die in Supernovae Typ II ablaufen entstanden sind. Eine genauere Untersuchung zeigt jedoch 2 Schwierigkeiten auf:

- a) Radionuklide, wie z.B. ^{26}Al , die in großer Häufigkeit in Supernova Typ II gebildet werden sollten, sind nicht (in Form eines Überschusses des Tochterisotops ^{26}Mg) nachweisbar (77).
- b) Während die Überschüsse der leichten und schweren Isotope des Xenons an p- und r-Prozess erinnern -Prozesse, die vermutlich während der Explosion einer Supernova ablaufen-, stimmen die beobachteten Überhäufigkeiten nicht in Detail mit der Zusammensetzung von „durchschnittlichem“ r-Prozess-Material überein.

Zur Lösung des zweiten Problems wurde zum einen ein „nicht-kanonischer“ Prozess eines „Neutronenbursts“ vorgeschlagen (78). „Nicht-kanonisch“ ist dieser Prozess, weil er für die Beschreibung der Nuklidhäufigkeiten im Sonnensystem nicht erforderlich ist. Eine alternative stellt ein „normaler r-Prozess“ dar, bei dem Vorläuferkerne stabiler Xe-Isotope „früh“ (ca. 2 Stunden nach der Supernova-Explosion) von den stabilen Xe-Isotopen getrennt wurden (52) (Abbildung 8.1.).

Drei verschiedene Möglichkeiten wurden für die Trennung vorgeschlagen (52):

- [1] Kondensation der (weniger flüchtigen) I- und Te-Vorläuferkerne;
- [2] Rückstoßverlust der Produktkerne beim β -Zerfall eingefangener Vorläuferkerne;
- [3] Trennung bedingt durch unterschiedliche Ladungszustände und Ionisierbarkeiten.

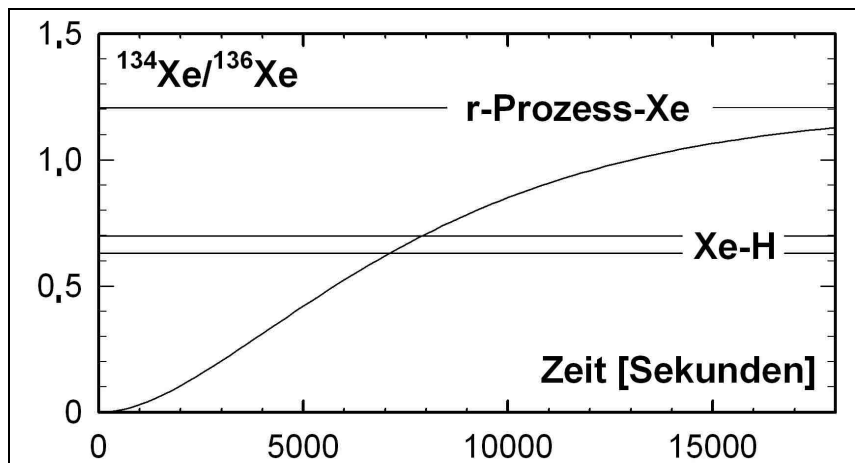


Abbildung 8.1.: Das Isotopenverhältnis $^{134}\text{Xe}/^{136}\text{Xe}$ vs. Zeit

Ziel der ersten Untersuchungsreihe war es festzustellen, ob [2], also Rückstoßverlust aus Nano-Körnern, eine Erklärung liefern kann. Wäre dies der Fall, wäre auch Problem a) gelöst, da die Rückstoßenergie von ^{26}Al (vor allem auf Grund des emittierten γ -Quants) wesentlich höher ist als die der radioaktiven I- und Te-Vorläufer der Xe-Kerne. Allerdings müsste in diesem Fall die Beschreibung der Energieverluste und der Reichweiten durch das allgemein verwendete SRIM-Programm bei sehr kleinen Teilchen versagen. Dies erschien nicht unmöglich, da bei den meteoritischen Nanodiamanten, die nur aus durchschnittlich 1670 Atomen bestehen (bei einem Durchmesser von 2,6 nm), ein durch Rückstoß entweichender Kern maximal 13 Wirts-Kernen begegnet, mit denen er wechselwirken kann, so dass die Gültigkeit einer statistischen Behandlung fragwürdig ist.

Um dies zu überprüfen wurden die durch prompte γ -Strahlung bei Neutronenaktivierung von Brom in terrestrischen Detonationsdiamanten und die durch den β^+ -Zerfall von ^{22}Na in synthetischen und meteoritischen Diamanten verursachten Rückstoßverluste bestimmt und mit den theoretischen Verlustwerten, berechnet mit Hilfe der SRIM-Software und der Korngrößenverteilung, verglichen.

Die Betrachtung der Ergebnisse führt zu der Schlussfolgerung, dass die Genauigkeit der Berechnungen mit der SRIM-Software möglicherweise eher von dem Energiebereich (und damit Zerfallsschema) abhängt als von der Wirtsmaterialgröße. Betrachtet man nur die Ergebnisse der Brom-Untersuchung, wo die Unterschiede sichtbar signifikant waren, so liegt die Vermutung nahe, dass die SRIM-Software die Reichweiten im Nanometer-Bereich unterschätzt, und das „Fehlen“ von ^{26}Mg (aus ^{26}Al) oder ^{44}Ca (aus ^{44}Ti) mit Rückstoßverlust erklärt werden kann. Es muss aber erwähnt werden, dass die untersuchten synthetischen Diamanten auch andere Spurenelemente enthalten (Kapitel 2.3.), die mit aktiviert wurden und durch deren Zerfall möglicherweise die strukturelle Stabilität der Diamanten beeinflusst wurde, was zu größeren Verlusten geführt haben kann. Auch die nicht vollständige Liste der prompten γ -Energien und der dadurch unterschätzte theoretische Verlust könnte dazu

beitragen, dass der Unterschied der Verluste signifikant war, ebenso wie die unbekannte Verteilung des Broms innerhalb der Diamanten.

Betrachtet man die Untersuchung zum Rückstoßeffect beim β^+ -Zerfall von ^{22}Na , so sind keine signifikanten Unterschiede zwischen gemessenen und theoretischen Verlusten festzustellen. Es folgt, dass Rückstoßverluste kaum als Ursache für „fehlende“ ^{26}Mg - bzw. ^{44}Ca -Überschüsse in Frage kommen. Mit Sicherheit nicht erklären können sie die im Modell (52) für das Xe-HL der Diamanten geforderte „frühe“ Trennung“. Sollte dies Modell richtig sein, so muss einer der anderen vorgeschlagenen Prozesse (oder ein noch ganz anderer) die Trennung bewirkt haben.

8.2. Ausheizversuche

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Ausheizversuche zur Erforschung struktureller Veränderungen und der Änderung der Edelgaskonzentrationen in meteoritischen Nanodiamanten durchgeführt. Die bei unterschiedlichen Temperaturen im Vakuum vorgeheizten, sowie zusätzlich chemisch behandelte Proben wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht und mit Original-Diamanten verglichen. Durch das Vorheizen wurden zwiebelähnliche Strukturen gebildet und, da die Aggregatbildung die Effektivität der chemischen Behandlung einschränkte, wurden auch in den nachbehandelten Proben neben Diamanten immer noch amorpher Kohlenstoff und unveränderte oder teilweise zerstörte zwiebelähnliche Strukturen gefunden. Während die Gas-Verluste auf Grund des Heizens mit Ergebnissen früherer Edelgasanalysen übereinstimmten, zeigten die niedrigeren Ausbeuten (z.B. bis 12 % für Xe bei Murchison) der vorgeheizten und chemisch nachbehandelten Proben im Vergleich zu den nur vorgeheizten, dass die Umwandlungsprodukte in der Lage waren Edelgase während des Umwandlungsprozesses zurückzuhalten. Dies ist ein etwas überraschendes Ergebnis, da in der Edelgasliteratur davon ausgegangen wird, dass eingefangene Gase bei Phasenumwandlungen freigesetzt werden. Das Ergebnis zeigt weiterhin, dass es keine zusätzliche Trägerphase neben den Diamanten bedarf, um das Entgasungsmuster zu erklären.

9. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zwei Themen untersucht. Die erste Versuchsreihe beschäftigte sich mit den Rückstoßeffekten in synthetischen und meteoritischen Nanodiamanten. Ziel der Untersuchungen war zu ermitteln, ob Rückstoßverluste als Erklärung für vorzeitige Trennung der Vorläuferkerne von den Produktkernen (52) und damit für nicht typische r-Prozess-Häufigkeitsverteilung von Xe-Isotopen dienen können. Weiterhin wurde untersucht, ob das „Fehlen“ einiger in Supernova Typ II produzierter Radionuklide, wie z.B. ^{26}Al , ^{44}Ti (bzw. deren Tochterkerne) durch Rückstoßverlust verursacht werden konnte.

Dazu wurden als Analog zu meteoritischen Diamanten terrestrische Detonationsdiamanten (Spurenelementgehalt Br \sim 3ppm) mit thermischen Neutronen im Reaktor aktiviert. Gemessen wurde danach die ^{82}Br -Aktivität in den Diamanten, wodurch der Rückstoßverlust, verursacht durch prompten γ -Strahlung bei Neutronenaktivierung von Brom, bestimmt wurde. Die gemessenen Verlustwerte (80-85 %) wurden mit dem berechneten theoretischen Verlust verglichen. Um letzteren berechnen zu können wurden aus den prompten γ -Energien die zugehörigen Rückstoßenergien berechnet. Mit der Software SRIM-2003.26 wurden dann bei diesen Energien die Reichweiten für ^{82}Br in Diamanten ermittelt. Unter Verwendung der mit Hilfe von MALDI-TOF-MS bestimmten Korngrößenverteilung wurde dann der theoretische Verlust (48 %) berechnet. Der Unterschied zwischen diesen Werten war signifikant, was zu der Annahme führte, dass der theoretische Verlust durch die unvollständige γ -Energie-Liste möglicherweise nur ungenau berechnet werden konnte. Andererseits hatte auch der experimentelle Wert systematische Unsicherheiten, wie die unbekannte Verteilung des Broms innerhalb der Diamanten und der Gehalt an anderen Spurenelementen (z.B. Na, K, Mn, Cu, Sb, Zn, W), die nach der Aktivierung durch Zerfallsprozesse zur Instabilisierung der Diamantstruktur und dadurch möglicherweise zu größeren Verlusten geführt haben können. Im zweiten Versuch wurde, um den Effekt bei kleineren Rückstoß-Energien, wie sie auch in der Natur vorkommen würden, zu untersuchen, das radioaktive Isotop ^{22}Na , welches über β^+ -Zerfall in das stabile ^{22}Ne zerfällt, in synthetische und meteoritische Diamanten implantiert. Die Diamanten wurden, um bei dem Zerfall Re-Implantierung in Nachbardiamanten zu vermeiden, für den Zerfallszeitraum in Suspension aufbewahrt. Die ^{22}Na -Aktivitäten wurden am Anfang und am Ende der Aufbewahrungszeit und die ^{22}Ne -Überschüsse nach der Aufbewahrung gemessen. Die gemessenen Verluste wurden als Differenzen der Messergebnisse der Gammaspektroskopie und der Edelgasmassenspektrometrie berechnet und dementsprechend beinhalten sie systematische Unsicherheiten bis zu 10 %. Der Vergleich der gemessenen und berechneten Verluste zeigte, dass die Unterschiede weder

bei den K2-Diamanten ($V_{\text{gem}} < 25 \%$, $V_{\text{th}} = 13 \%$) noch bei den Allende Diamanten ($V_{\text{gem}} < 35 \%$, $V_{\text{th}} = 25 \%$) signifikant waren.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung führen zu der Schlussfolgerung, dass weder die in (52) beschriebene vorzeitige Trennung noch das Fehlen von ^{26}Al , ^{44}Ti (oder deren Tochterkernen) mit Rückstoßverlust erklärt werden kann.

Die Betrachtung der Ergebnisse beider Versuche führt zu der Annahme, dass die Genauigkeit der SRIM-Modelle möglicherweise eher vom Energiebereich (und damit der Zerfallskaskade) abhängt und weniger von der Wirts-Kern-Größe.

In der zweiten Versuchsreihe wurden Ausheizversuche an meteoritischen Nanodiamanten durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war die durch das Heizen bedingten strukturellen Veränderungen zu erforschen und die Auswirkungen des Heizens auf die Edelgaskonzentrationen und Ausgasungsmuster zu ermitteln. Dazu wurden in der zweiten Versuchsreihe meteoritische Nanodiamantproben bei unterschiedlichen Temperaturen im Vakuum vorgeheizt und danach, um die Heizprodukte zu entfernen, mit HClO_4 abgeraucht.

Die vorgenommenen Strukturuntersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie zeigten, dass zwiebelähnliche Strukturen bei allen Vorheiztemperaturen entstanden. Die begrenzte Wirkung der chemischen Behandlung auf Grund der Aggregatbildung zeigte sich darin, dass die nachbehandelten Proben neben Diamanten immer noch amorphen Kohlenstoff, und unveränderte, oder teilweise zerstörte zwiebelähnliche Strukturen enthielten. Wegen der nicht vollständigen Entfernung der Heizprodukte durch chemische Behandlung können die Gesamtverlustwerte nur als richtungweisend bewertet werden.

Die Edelgasgehalte und Ausgasungsmuster der vorgeheizten und vorgeheizten und chemisch behandelten Proben wurden gemessen und mit Original-Diamanten verglichen. Die Änderungen waren bei den Murchison-Proben auffälliger, da sie die P3-Komponente enthalten, die schon bei niedrigen Temperaturen abgegeben wird. Die Diamanten von Allende enthalten dagegen nur die HL-Komponente, die erst bei höheren Temperaturen abgegeben wird; dadurch hatte das Vorheizen bei diesen Proben nur bei höheren Temperaturen (800 °C, 1000 °C) einen nennenswerten Effekt. Die niedrigeren Ausbeuten der vorgeheizten und chemisch nachbehandelten Proben im Vergleich zu den nur vorgeheizten deuten darauf hin, dass die durch Vorheizen entstandenen Umwandlungsprodukte Edelgase zurückhalten konnten, die später (teilweise) durch chemische Behandlung entfernt wurden.

Wegen der Verklumpung der Proben bei diesen Untersuchungen war es nicht möglich, qualitativ Zusammenhänge zwischen Korngröße und Umwandlung in Zwiebelstrukturen und zwischen der Änderung der Ausgasungsmuster und der Korngrößenverteilung zu erkennen. Weitergehende Untersuchungen wären für die Zukunft von Interesse. Auch die Fortsetzung

der chemischen Behandlung bis zur vollständigen Entfernung der Produkte wäre interessant. Vorläufige Versuche zeigen dass dies zu einem Ausbeuteverlust von bis zu 87 % (für Xe-P3, Murchison 600°C, 67 % nach der ersten chemischen Behandlung) führen kann. Weiterhin wäre aufschlussreich zu untersuchen, wie die sich die Korngrößenverteilung der Diamantproben durch das Heizen und die nachfolgende chemische Behandlung ändert. Werden zuerst kleinere Diamanten umgewandelt, oder alle gleichzeitig? Gibt es eine Korrelation zwischen Gasverlusten und Korngrößen? Bei der Untersuchung der Rückstoßeffekte wäre es –vor allem im Falle der meteoritischen Diamanten mit ihrem hohen natürlichen Neon-Gehalt- sinnvoll eine Implantierung mit höheren Ionen-Mengen zu durchzuführen, um genauere und zuverlässigere Messwerte zu erhalten.

Literatur

1 Burbidge, E. M., G. R. Burbidge, W.A. Fowler, F. Hoyle 1957: Synthesis of the Elements in Stars. *Reviews of Modern Physics*, **29**: 547-650.

2 Oberhummer, H. 1993: *Kerne und Sterne*, Barth Verlag, 184 Seiten.

3 Rolfs, C. E., W. S. Rodney 2005: *Cauldrons in the Cosmos, Nuclear Astrophysics*, The University of Chicago Press, Chicago and London, 561 Seiten.

4 Weiss, A. 2008: Vom Lebenswandel der Sterne. *MaxPlanckForschung*, **1**: 20-28.

5 Abbildung übernommen aus: *Sterne und Weltraum Special 2/1997* „Schöpfung ohne Ende“, 112-113. Graphik: Bärbel Wehner und Axel Quetz / Sterne und Weltraum.

6 Abbildung übernommen aus: *MaxPlanckForschung 1/2008*, 23. Illustration von Christoph Schneider, Max-Planck-Gesellschaft.

7 Abbildung übernommen aus: Rolfs, C. E., W. S. Rodney 2005: *Cauldrons in the Cosmos, Nuclear Astrophysics*, Figure 3.1, 135. The University of Chicago Press, Chicago 60637, The University of Chicago, Ltd., London, © 1988 by The University of Chicago.

8 Kratz, K.-L., J.-Ph. Bitouzet, F.-K. Thielemann, P. Möller, B. Pfeiffer 1993: Isotopic r-Process Abundances and Nuclear Structure Far from Stability: Implications for the r-Process Mechanism. *The Astrophysical Journal*, **403**: 216-238.

9 Argast, D., M. Samland, F.-K. Thielemann, Y.-Z. Qian 2004: Neutron Star Mergers Versus Core-Collapse Supernovae as Dominant r-Process Sites in the Early Galaxy. *Astronomy & Astrophysics*, **416**: 997-1011.

10 Goldschmidt, V. M. 1938: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente IX. Die Mengenverhältnisse der Elemente und der Atom-Arten. *Skrifter utg. av det Norske Videnskaps-Akademii i Oslo I. Mat.-Naturv. Klasse*, **4**: 1-148.

11 Suess, H. E., H. C. Urey 1956: Abundances of the Elements. *Reviews of Modern Physics*, **28**: 53-74.

12 Palme, H., A. Jones 2003: Solar System Abundances of the Elements. *Treatise on Geochemistry, Elsevier Ltd.*, **1**: 41-61.

13 Abbildung abgeändert aus: Cameron, A. G. W. 1982: Elemental and Nuclidic Abundances in the Solar System. *Essays in Nuclear Astrophysics (Ed.: Barnes, C. A., D. D. Clayton, D. N. Schramm)*, Figure 2, 32. © Cambridge University Press 1982.

14 Clayton, R. N., L. Grossmann, T. K. Mayeda 1973: A Component of Primitive Nuclear Composition in Carbonaceous Meteorites. *Science*, **182**: 485-488.

15 Clayton, R. N., R. W. Hinton, A. M. Davis 1988: Isotopic variations in the Rock-forming Elements in Meteorites. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, **325**: 483-501.

16 Ott U. 1993: Interstellar Grains in Meteorites. *Nature*, **364**: 25-33.

17 Zinner, E. 1998: Stellar Nucleosynthesis and the Isotopic Composition of Presolar Grains from Primitive Meteorites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **26**: 147-188.

18 Mostefaoui, S., P. Hoppe 2004: Discovery of Abundant in Situ Silicate and Spinel Grains from Red Giant Stars in a Primitive Meteorite. *The Astrophysical Journal*, **613**: L149-L152.

19 Lyamkin A. I., E. A. Petrov, A. P. Ershov, G. V. Sakovich, A. M. Staver, V. M. Titov 1988: Production of Diamonds from Explosives. *Sov. Phys. Dokl.*, **33**: 705-706.

20 Greiner N. R., D. S. Phillips, J. D. Johnson, F. Volk 1988: Diamonds in Detonation Soot. *Nature*, **333**: 440-442.

21 Kuznetsov V.L., A. L. Chuvilin, E. M. Moroz, V. N. Kolomiichuk, Sh. K. Shaikhutdinov, Yu. V. Butenko 1994: Effects of Explosion Conditions on the Structure of Detonation Soots: Ultradisperse Diamond and Onion Carbon. *Carbon*, **32**: 873-882.

-
- 22 Koscheev A. P., A. E. Serzhantov, S. Merchel, U. Ott, O. Guillois, C. Reynaud 2003: Surface Chemistry of Chemically Treated Diamond Nanograins. *34th Lunar & Planetary Science Conference*, Abstract #1287
- 23 Koscheev A. P., I. A. Panin, U. Ott 1998: Thermal Modification of Synthetic Nanodiamonds as an Analog of Meteoritic Diamond Grains. *Meteoritics & Planetary Science*, **33**: A88.
- 23 Koscheev A. P., I. A. Panin, U. Ott 1998: Thermal Modification of Synthetic Nanodiamonds as an Analog of Meteoritic Diamond Grains. *Meteoritics & Planetary Science*, **33**: A88.
- 24 Heide F., F. Wlotzka 1988: *Kleine Meteoritenkunde*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 3. Aufl. 231 Seiten.
- 25 Merchel, S. 1998: Über die Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit extraterrestrischer Materie: Radiochemische Bestimmung der Produktionsraten von kosmogenen langlebigen Radionukliden in Meteoriten. Dissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Universität Köln, Deutschland.
- 26 Meteoritical Bulletin, 1969: **45**: 101.
- 27 Clarke R. S. Jr., E. Jarosewich, B. Mason, J. Nelen, M. Gómez, J. R. Hyde 1970: The Allende, Mexico, Meteorite Shower. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences*, **5**.
- 28 Marvin U. B., J. A. Wood, J. S. Dickey Jr. 1969: Ca-Al Rich Phases in the Allende Meteorite. *Earth and Planetary Science Letters*, **7**: 346-350.
- 29 Meteoritical Bulletin, 1969: **48**: 107.
- 30 Fuchs, L. H., E. Olsen, K. J. Jensen 1973: Mineralogy, Mineral-chemistry, and Composition of the Murchison (C2) Meteorite. *Smithsonian Contributions to the Earth Sciences*, **10**.
- 31 Jarosewich, E. 1971: Chemical Analysis of the Murchison Meteorite. *Meteoritics*, **6**: 49-52.

-
- 32 Reynolds, J. H., G. Turner 1964: Rare Gases in the Chondrite Renazzo. *Journal of Geophysical Research*. **69**: 3263-3281.
- 33 Lewis, R. S., M. Tang, J. F. Wacker, E. Anders, E. Steel 1987: Interstellar Diamonds in Meteorites. *Nature*, **326**: 160-162.
- 34 Bernatowicz T. J., G. Fraundorf, M. Tang, E. Anders, B. Wopenka, E. Zinner, P. Fraundorf 1987: Evidence of SiC in the Murray carbonaceous meteorite. *Nature*, **330**: 728-730.
- 35 Amari, S., E. Anders, A. Virag, E. Zinner 1990: Interstellar Graphite in Meteorites. *Nature*, **345**: 238-240.
- 36 Choi, B. G., G. J. Wasserburg, G. R. Huss 1999: Circumstellar Hibonite and Corundum and Nucleosynthesis in Asymptotic Giant Branch Stars. *Astrophysical Journal*, **522**: L133-L136.
- 37 Nguyen, A. N., E. Zinner 2004: Discovery of Ancient Silicate Stardust in a meteorite. *Science*, **303**: 1496-1499.
- 38 Huss, G. R., R. S. Lewis 1995: Presolar Diamond, SiC, and Graphite in Primitive Chondrites: Abundances as a Function of Meteorite Class and Petrologic Type. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**: 115-160.
- 39 Lewis, R. S., E. Anders, B. T. Draine 1989: Properties, Detectability and Origin of Interstellar Diamonds in Meteorites. *Nature*, **339**: 117-121.
- 40 Daulton, T. L., D. D. Eisenhour, T. J. Bernatowicz, R. S. Lewis, P. R. Buseck 1996: Genesis of Presolar Diamonds: Comparative High-Resolution Transmission Electron Microscopy Study of Meteoritic and Terrestrial Nano-Diamonds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 4853-4872.
- 41 Lyon, I. C. 2005: MALDI Analysis of Presolar Nanodiamonds: Mass Spectrometric Determination of the Mass Distribution of Nanodiamonds from Meteorites and a Technique to Manipulate Individual Nanodiamonds. *Meteoritics & Planetary Science*, **40**: 981-987.

-
- 42 Maul J., E. Marosits, Ch. Sudek, Th. Berg, U. Ott 2005: Lognormal Mass Distributions of Nanodiamonds from Proportionate Vapor Growth. *Physical Review B* **72**: 245401.
- 43 Virag, A., E. Zinner, R. S. Lewis, M. Tang 1989: Isotopic Compositions of H, C, and N in C δ Diamonds from the Allende and Murray Carbonaceous Chondrites. *20th Lunar & Planetary Science Conference*, 1158-1159.
- 44 Russell, S. S., J. W. Arden, C. T. Pillinger 1996: A Carbon and Nitrogen Isotope Study of Diamond from Primitive Chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, **31**: 343-355.
- 45 Zinner, E. 1998: Stellar Nucleosynthesis and the Isotopic Composition of Presolar Grains from Primitive Meteorites. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, **26**: 147-188.
- 46 Carey, W., E. Zinner, P. Fraundorf, R. S. Lewis 1987: Ion Probe and TEM Studies in a Diamond Bearing Allende Residue. *Meteoritics*, **22**: 349-350.
- 47 Clayton, D. D., B. S. Meyer, C. I. Sanderson, S. S. Russell, C. T. Pillinger 1995: Carbon and Nitrogen Isotopes in Type II Supernova Diamonds. *Astrophysical Journal*, **447**: 894-905.
- 48 Tielens, A. G. G. M., C. G. Seab, D. J. Hollenbach, C. F. McKee 1987: Shock Processing of Interstellar Dust: Diamonds in the Sky. *Astrophysical Journal*, **319**: L109-L113.
- 49 Huss, G. R., R. S. Lewis 1994a: Noble Gases in Presolar Diamonds I: Three Distinct Components and Their Implications for Diamond Origins. *Meteoritics*, **29**: 791-810.
- 50 Huss, G. R., R. S. Lewis 1994b: Noble Gases in Presolar Diamonds II: Component Abundances Reflect Thermal Processing. *Meteoritics*, **29**: 811-829.
- 51 Clayton, D. D. 1989: Origin of Heavy Xenon in Meteoritic Diamonds. *The Astrophysical Journal*, **340**: 613-619.
- 52 Ott, U. 1996: Interstellar Diamond Xenon and Timescales of Supernova Ejecta. *Astrophysical Journal*, **463**: 344-348.

- 53 Anders, E., N. Grevesse 1989: Abundances of the Elements: Meteoritic and Solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**: 197-214.
- 54 Verchovsky, A. B., I. P. Wright, A. V. Fisenko, C. T. Pillinger 2001: A Numerical Model of Ion Implantation into Presolar Grains. *Nuclear Physics A*, **688**: 106c-109c.
- 55 Gilmour, J. D., A. B. Verchovsky, A. V. Fisenko, G. Holland, C. T. Pillinger 2005: Xenon Isotopes in Size Separated Nanodiamonds from Efremovka: $^{129}\text{Xe}^*$, Xe-P3, and Xe-P6. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**: 4133-4148.
- 56 Blake D. F., F. Freund, K. F. M. Krishnan, C. J. Echer, R. Shipp, T. E. Bunch, A. G. Tielens, R. J. Lipari, C. J. D. Hetherington, S. Chang 1988: The Nature and Origin of Interstellar Diamond. *Nature*, **332**: 611-613.
- 57 Amari, S., R. S. Lewis, E. Anders 1994: Interstellar Grains in Meteorites: I. Isolation of SiC, Graphite, and Diamond; Size Distribution of SiC and Graphite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**: 459-470.
- 58 Braatz, A. U. 2000: *Über die Optischen Eigenschaften Präsolarer Diamanten*. Dissertation, Physikalisch-Astronomische Fakultät, Universität Jena, Deutschland.
- 59 Maul, J. 2004: Ortsaufgelöster Nachweis von Elementspuren mittels Laserablation und Resonanzionizations-Massenspektrometrie und Untersuchungen zur Laserablations-Dynamik, Dissertation, Fachbereich Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Deutschland.
- 60 Marosits, E., J. Maul, U. Ott 2005: Concerning the Importance of Recoil in Understanding Presolar Grains. *Meteoritics & Planetary Science*, **40**: A96.
- 61 Tuli, J. K. 2003: Nuclear Data Sheets for A = 82. *Nuclear Data Sheets*, **98**: 209-334.
- 62 Chu, S. Y., H. Nordberg, R. B. Firestone, L. P. Ekström 1999: Isotope Explorer 2.23.
- 63 Ziegler, J. F. 2004: SRIM–2003. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **219-220**: 1027-1036.

-
- 64 Tang, M., E. Anders 1988: Interstellar Silicon Carbide: How Much Older Than the Solar System? *The Astrophysical Journal*, **335**: L31-L34.
- 65 Jäglid, U., J. G. Olsson, J. B. C. Pettersson 1996: Detection of Sodium and Potassium Salt Particles Using Surface Ionisation at Atmospheric Pressure. *Journal of Aerosol Science*, **27**: 967-977.
- 66 Huss, G. R., A. P. Meshik, J. B. Smith, C. M. Hohenberg 2003: Presolar Diamond, Silicon Carbide, and Graphite in Carbonaceous Chondrites: Implications for Thermal Processing in the Solar Nebula. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, **67**: 4823-4848.
- 67 Koscheev, A. P., M. D. Gromov, R. K. Mohapatra, U. Ott 2001: History of Trace Gases in Presolar Diamonds Inferred from Ion-implantation Experiments. *Nature*, **412**: 615-617.
- 68 Butenko, Yu. V., V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, V. N. Kolomiichuk, S. V. Stankus, R. A. Khairulin, B. Segall 2000: Kinetics of the Graphitization of Dispersed Diamonds at Low Temperatures. *Journal of Applied Physics*, **88**: 4380-4388.
- 69 Kwon, S. J., J.-G. Park 2007: Theoretical Analysis of the Graphitization of a Nanodiamond. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19**: 386215.
- 70 Qiao, Z., J. Li, N. Zhao, C. Shi, P. Nach 2006: Graphitization and Microstructure Transformation of Nanodiamond to Onion-like Carbon. *Scripta Materialia*, **54**: 225-229.
- 71 Nakazawa, S., T. Yokomori, M. Mizomoto 2005: Flame Synthesis of Carbon Nanotubes in a Wall Stagnation Flow. *Chemical Physics Letters*, **403**: 158-162.
- 72 Kuznetsov, V. L., Yu. V. Butenko, V. I. Zaikovskii, A. L. Chuvilin 2004: Carbon Redistribution Processes in Nanocarbons. *Carbon*, **42**: 1057-1061.
- 73 Kuznetsov, V. L., A. L. Chuvilin, Yu. V. Butenko, I. Yu. Mal'kov, V. M. Titov 1994: Onion-like Carbon from Ultra-dispersed Diamond. *Chemical Physics Letters*, **222**: 343-348.

74 Braatz, A., F. Banhart, T. Henning, U. Ott 1999: Transformation of Meteoritic Diamonds to Graphitic Onions Upon Annealing. *Meteoritics & Planetary Science*, **34**: A16-A17.

75 Lewis, R. S., S. Amari, E. Anders 1994: Interstellar Grains in Meteorites: II. SiC and its Noble Gases. *Geochimica & Cosmochimica Acta*, **58**: 471-494.

76 Marosits, E., T. L. Daulton, Ch. Sudek, U. Ott 2008: What We Do to Meteoritic Nanodiamonds Whe We Heat Them. *39th Lunar & Planetary Science Conference*, Abstract #1252.

77 Besmehn, A., P. Hoppe, R. Strebel, U. Ott 2000: Search for Extinct Aluminum-26 and Titanium-44 in Diamonds from the Allende and Murchison Meteorites. *31st Lunar & Planetary Science Conference*, Abstract #1544.

78 Howard, W. M., B. S. Meyer, D. D. Clayton 1992: Heavy-Element Abundances from a Neutron Burst That Produces Xe-H. *Meteoritics*, **27**: 404-412.