

Diss. ETH No. 12988

**Primordial noble gases in “Phase Q”
in carbonaceous and ordinary chondrites
studied by closed system stepped etching**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH
for the degree of

DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
Henner Busemann
Diplom-Physiker, University of Hannover (Germany)
born May 31, 1967
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
PD Dr. R. Wieler, ETH Zürich, examiner
Prof. Dr. A. N. Halliday, ETH Zürich, co-examiner
PD Dr. U. Ott, MPI Mainz, co-examiner

Zürich 1998

Abstract

The analysis of noble gases in meteorites provides insights into physical processes that have occurred in our solar system and even beyond. Noble gases have been incorporated or processed during the residence of the meteorites on Earth or in space, on the meteorite parent bodies, in the forming solar system and during nucleosynthesis in stars, outflows of which have contributed to the presolar molecular cloud. One of the most puzzling meteoritic noble gas components is the primordial gas that resides in an ill-defined carrier which has been named “phase Q”. This almost mass-less, carbonaceous carrier contains most of the heavier primordial noble gases Ar, Kr and Xe, but only small amounts of the primordial He and Ne. All primordial noble gases are highly concentrated in HF/HCl-resistant residues. The noble gases trapped in phase Q are released upon oxidising with acids such as HNO₃. The typical large depletion, up to seven orders of magnitude, of the light noble gases relative to Xe and solar abundances, has been found in many meteorites of different chemical classes. Therefore, Q-gases and the presumably related noble gases found in ureilites are assumed to have been widespread in the early solar system. Not only the exact composition of the carrier phase is unknown, also the location where the gases have been trapped, as well as the origin of the Q-gases, are not yet known and are subject to debate.

The aim of this study is to better characterise especially the light Q-noble gases He and Ne in HF/HCl-resistant residues from meteorites of different chemical classes. Closed system stepped etching (CSSE), developed at ETH Zürich, appears to be the most suitable technique to analyse Q-gases, since up to now it is the only one capable of measuring He abundances as well as the He isotopic composition. This method also yields the most precise data for Ne. A large number of etch steps allows the separation of Q-gases and simultaneously released components such as cosmogenic and solar noble gases, or Ne-E(L) residing in presolar graphite. In this work, the HF/HCl-resistant residues of the chondrites CO3.4 Lancé, H3.7 Dimmitt, CV3 (ox.) Grosnaja, LL3.4 Chainpur and CM2 Cold Bokkeveld have been measured successfully. The analyses yielded these following results: All isotopic ratios in phase Q of the different meteorites are quite uniform, except for the $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{Q}}$ ratio. Most importantly, the $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{Q}}$ ratio is $(1.45 \pm 0.01) \times 10^{-4}$ for CV3 (ox.) Grosnaja and $(1.41 \pm 0.01) \times 10^{-4}$ for CM2 Cold Bokkeveld. These values are lower than the only available values for Q, measured in CV3 (ox.) Allende and CM2 Murchison (Wieler *et al.*, 1991; 1992), which must have been slightly compromised by cosmogenic He. The new data are also lower than the $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio of

$(1.66 \pm 0.05) \times 10^{-4}$, measured in the Jovian atmosphere (Mahaffy *et al.*, 1998). The mean $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{Q}}$ ratio of $(1.43 \pm 0.03) \times 10^{-4}$ obtained here has been used to determine the protosolar D/H ratio. The calculated value of $(2.3 \pm 0.5) \times 10^{-5}$ is in agreement with the ratio obtained from the Jovian atmosphere which has been assumed to have sampled unaltered protosolar hydrogen. Therefore, it appears to be possible that *both* He-Q and He in the giant planet represent unaltered primordial pre-Deuterium-burning He, slightly modified by fractionation. The protosolar D/H ratio is of importance to test the predictions of the standard Big-Bang nucleosynthesis theory by providing limits on cosmic parameters such as the baryon density.

As already suggested by precise earlier measurements (Schelhaas *et al.*, 1990; Wieler *et al.*, 1991; 1992), the $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{Q}}$ ratio is the least uniform isotopic ratio of the noble gases in phase Q. The data vary, on the one hand, between 10.05 ± 0.05 and 10.17 ± 0.03 for Cold Bokkeveld and Lancé, respectively, and on the other hand, between 10.6 ± 0.2 , 10.60 ± 0.06 and 10.66 ± 0.04 for Dimmitt, Chainpur and Grosnaja, respectively. A correlation of the $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{Q}}$ ratio with the classification or the alteration history of the meteorites has not been found. However, the isotopic ratios of the other elements in all meteorites are rather similar. Thus, an unknown process probably accounts for the alteration of the originally incorporated Ne-Q. The Ar, Kr and Xe isotopic ratios for all five samples are identical within their uncertainties and similar to earlier Q determinations as well as to those found in ureilites.

This work provides the first evidence from noble gas data that Q consists of at least two carbonaceous carrier phases “Q₁” and “Q₂” with slightly distinct chemical properties. However, these sub-phases may well have incorporated noble gases from the same reservoir, which is indicated by the similar, characteristically increasing depletion of the lighter noble gases relative to Xe and solar abundances. The CSSE experiment on CM2 Cold Bokkeveld has yielded that phase Q₁ is enriched in He and Ne relative to phase Q₂ and Xe and might be related to presolar graphite, the carrier of the simultaneously released Ne-E(L). The elemental ratios of the heavier noble gases $(\text{Ar}/\text{Xe})_{\text{Q}}$ and $(\text{Kr}/\text{Xe})_{\text{Q}}$ reflect both thermal metamorphism and aqueous alteration. These parent body processes have led to larger depletions of Ar and Kr relative to Xe. In contrast, meteorites that suffered severe aqueous alteration, such as the CM chondrites, do not show depletions of He and Ne relative to Ar but rather the highest $(\text{He}/\text{Ar})_{\text{Q}}$ and $(\text{Ne}/\text{Ar})_{\text{Q}}$ ratios. This hints to a carrier phase Q₁, which is enriched in He and Ne and less susceptible to aqueous alteration than carrier phase Q₂.

The residues of Chainpur and Cold Bokkeveld contain significant amounts of Ne-E(L). The concentrations of 0.15 and $5.12 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ STP } ^{22}\text{Ne-E(L)}/\text{g}$ meteorite, respectively, confirm the suggestion of Huss (1997) that the $^{22}\text{Ne-E(L)}$ content, and thus the presolar graphite abundances, are correlated with the metamorphic history of the meteorites.

Kurzfassung

Die Analyse von Edelgasen in Meteoriten erlaubt Einblicke in physikalische Prozesse, die in unserem Sonnensystem und auch darüber hinaus ablaufen. Edelgase wurden während des Aufenthalts des Meteorits auf der Erde oder im Weltall, auf den Meteoritenmutterkörpern, im sich bildenden Sonnensystem und während der Nukleosynthese in Sternen, deren Produkte danach in die präsolare molekulare Wolke gelangt sind, eingebaut oder in ihrer Zusammensetzung verändert. Eine der rätselhaftesten meteoritischen Edelgaskomponenten ist jenes primordiale Gas, welches in einem nur sehr schlecht charakterisiertem Trägermaterial sitzt, der sogenannten „Phase Q“. Dieser fast masselose kohlenstoffhaltige Träger enthält den Großteil der schweren primordialen Edelgase Ar, Kr und Xe, aber lediglich kleinere Mengen des primordialen He und Ne. Alle primordialen Edelgase sind in HF/HCl resistenten Rückständen der Meteorite enorm angereichert. Die in Phase Q enthaltenen Edelgase werden durch Oxidation mit Säuren wie z. B. HNO_3 freigesetzt. Die typische Verarmung der leichten Edelgase He und Ne um bis zu sieben Größenordnungen, im Vergleich zu solaren Häufigkeiten und auf Xe normiert, wurde in Meteoriten verschiedenster chemischer Klassen gefunden. Daher wird angenommen, daß die Edelgase der Phase Q und die vermutlich mit ihnen verwandten Edelgase aus Ureiliten im jungen Sonnensystem weitverbreitet gewesen sein mußten. Nicht nur die genaue Zusammensetzung des Trägermaterials „Phase Q“ ist unbekannt, ebenso unbekannt und Gegenstand von Diskussionen sind der Ort, an dem die Edelgase eingebaut wurden, sowie die Herkunft dieser Edelgase.

Das Ziel dieser Arbeit ist die bessere Charakterisierung insbesondere der leichten Edelgase He und Ne aus Phase Q in HF/HCl resistenten Rückständen von Meteoriten aus verschiedenen chemischen Klassen. Es hat sich gezeigt, daß das Verfahren des „schrittweisen Oxidierens im Vakuum“, das an der ETH Zürich entwickelt wurde, die am besten geeignete Methode zur Analyse der Q-Edelgase ist, und auch die bis jetzt einzige, mit der man sowohl He Konzentrationen als auch die He Isotopenzusammensetzung messen kann. Diese Technik brachte auch die besten Ergebnisse für Ne. Die grosse Anzahl von Schritten erlaubt die getrennte Bestimmung der Q-Edelgase und anderer ebenfalls freigesetzter Komponenten wie z. B. den kosmogenen und solaren Edelgasen oder auch dem Ne-E(L), das aus präsolarem Graphit stammt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die HF/HCl resistenten Rückstände der Chondrite CO3.4 Lancé, H3.7 Dimmitt, CV3 (ox.) Grosnaja, LL3.4 Chainpur und CM2 Cold Bokkeveld erfolgreich untersucht. Die Analyse brachte die folgenden Ergebnisse:

Abgesehen vom Verhältnis $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_Q$ sind alle Isotopenverhältnisse in Phase Q der verschiedenen Meteorite recht konstant. Als wichtigste Ergebnisse sind die $(^3\text{He}/^4\text{He})_Q$ Verhältnisse von $(1.45 \pm 0.01) \times 10^{-4}$ für CV3 (ox.) Grosnaja und $(1.41 \pm 0.01) \times 10^{-4}$ für CM2 Cold Bokkeveld zu nennen. Diese Werte sind niedriger als die einzig sonst verfügbaren Werte für $(^3\text{He}/^4\text{He})_Q$, gemessen in CV3 (ox.) Allende und CM2 Murchison (Wieler *et al.*, 1991; 1992), die jedoch offenbar durch kosmogenes He leicht beeinflusst wurden. Die neuen Daten liegen auch niedriger als das $^3\text{He}/^4\text{He}$ Verhältnis von $(1.66 \pm 0.05) \times 10^{-4}$, das in der Atmosphäre des Jupiters gemessen wurde (Mahaffy *et al.*, 1998). Das mittlere $(^3\text{He}/^4\text{He})_Q$ von $(1.43 \pm 0.03) \times 10^{-4}$ wurde verwendet, um das protosolare D/H Verhältnis zu bestimmen. Der berechnete Wert von $(2.3 \pm 0.5) \times 10^{-5}$ stimmt mit dem Wert überein, der in der Atmosphäre des Jupiters bestimmt wurde. Von dieser wird angenommen, daß sie unveränderten protosolaren Wasserstoff aufgenommen hat. Daher erscheint es möglich, daß sowohl He-Q als auch das He im Jupiter lediglich leicht fraktioniertes, primordiales He aus der Zeit vor dem solaren Deuterium-Brennen repräsentieren. Das protosolare D/H Verhältnis ist wichtig, um die Voraussagen der Standardtheorie der Nukleosynthese im Urknall mit primordialen Elementverhältnissen einzugrenzen und so kosmische Parameter wie zum Beispiel die Baryondichte zu bestimmen.

Wie bereits durch frühere Messungen angedeutet (Schelhaas *et al.*, 1990; Wieler *et al.*, 1991; 1992), ist das $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_Q$ Verhältnis das am wenigsten einheitliche Isotopenverhältnis der Edelgase aus Phase Q. Die Daten reichen von 10.05 ± 0.05 und 10.17 ± 0.03 für Cold Bokkeveld und Lancé bis zu 10.6 ± 0.2 , 10.60 ± 0.06 and 10.66 ± 0.04 für Dimmitt, Chainpur und Grosnaja. Eine Korrelation der $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_Q$ Verhältnisse mit der Meteoritenklassifizierung oder mit der metamorphen Geschichte der Meteorite auf den Mutterkörpern konnte nicht festgestellt werden. Im Gegensatz dazu sind die Isotopenverhältnisse der anderen Elemente in allen Meteoriten sehr einheitlich. Wahrscheinlich sorgte also ein noch unbekannter Prozess für die Variationen des ursprünglich eingebauten Ne-Q. Die Ar, Kr und Xe Isotopenverhältnisse der Q-Edelgase in allen fünf Proben sind innerhalb ihrer Fehlergrenzen identisch und sehr ähnlich zu bereits früher bestimmten Resultaten für Q und für die Ureilite.

Diese Arbeit liefert erstmals an Hand von Edelgasdaten Anhaltspunkte dafür, daß Phase Q aus mindestens zwei kohlenstoffhaltigen Trägern „Q₁“ and „Q₂“ mit leicht unterschiedlichen Eigenschaften besteht. Die sehr ähnliche charakteristische Verarmung der leichten Edelgase relativ zu Xe und den solaren Häufigkeiten läßt vermuten, daß diese „Unterphasen“ Edelgase aus demselben Reservoir aufgenommen haben. Das Experiment mit dem CM2 Chondrit Cold Bokkeveld hat ergeben, daß die Phase Q₁ gegenüber Phase Q₂ an He und Ne relativ zu Xe angereichert ist und mit präsolarem Graphit, dem Träger des gleichzeitig freigesetzten Ne-E(L)

verbunden sein könnte. Die schweren Elementverhältnisse $(\text{Ar}/\text{Xe})_Q$ and $(\text{Kr}/\text{Xe})_Q$ reflektieren sowohl thermische Metamorphose als auch Alteration durch Wasser (aqueous alteration). Diese Prozesse auf den Meteoritenmutterkörpern führten zu grösseren Ar und Kr Verarmungen relativ zu Xe. Im Gegensatz dazu zeigen Meteoriten wie zum Beispiel die CM Chondrite, die lediglich „aqueous alteration“ erfahren haben, keine Verarmung an He und Ne relativ zu Ar, sondern sogar the höchsten $(\text{He}/\text{Ar})_Q$ und $(\text{Ne}/\text{Ar})_Q$ Verhältnisse. Dies zeigt, daß die an He und Ne reichere Trägerphase Q_1 weniger empfindlich gegenüber „aqueous alteration“ ist.

Die Rückstände von Chainpur und Cold Bokkeveld enthielten beträchtliche Mengen an Ne-E(L). Die Konzentrationen von 0.15 bzw. $5.12 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ STP } ^{22}\text{Ne-E(L)}/\text{g}$ Meteorit bestätigen den Vorschlag von Huss (1997), daß die $^{22}\text{Ne-E(L)}$ Konzentration, und somit auch die Konzentration des präsolaren Graphits, mit der metamorphen Geschichte der Meteorite korreliert.