

PHYSIK-DEPARTMENT



SUCHE NACH PRIMORDIALEN RADIONUKLIDEN  
MITTELS BESCHLEUNIGERMASSENSPEKTROMETRIE

Diplomarbeit  
von

Johannes Lachner



TECHNISCHE UNIVERSITÄT  
MÜNCHEN



# Zusammenfassung

Am Tandembeschleuniger des Maier-Leibnitz-Laboratoriums in München wurde eine hochauflösende Flugzeitstrecke in Betrieb genommen und zur Suche nach primordialen Radionukliden verwendet. Der Startdetektor für die Flugzeitmessung ist hierbei ein Channelplate-Detektor, als Stopdetektor fungieren eine Ionisationskammer und ein Oberflächensperrschichtzähler, die gleichzeitig eine Energieverlust- und Energiemessung der Ionen erlauben. Durch den hochauflösenden Analysiermagneten ist die magnetische Steifigkeit der Nuklide definiert, daher kann mit diesem Messaufbau eine untergrundfreie Masse Selektion und ein quantitativer Nachweis erreicht werden.

Dies erlaubte die erstmalige Suche nach primordiales  $^{244}\text{Pu}$  mit der hochempfindlichen Methode der Beschleunigermassenspektrometrie. Die von Hoffman et al. [1] im Mineral Bastnaesit nachgewiesene natürliche Konzentration von circa 2500 Atomen  $^{244}\text{Pu}$  pro Gramm konnte dabei nicht bestätigt werden. Die ermittelte Obergrenze von etwa 550 Atomen  $^{244}\text{Pu}$  pro Gramm Bastnaesit ist konsistent mit Berechnungen für die Produktion dieses Isotops als primordiales Radionuklid in einer Supernova vor 4.566 Milliarden Jahren [2] und einer ähnlichen Anreicherung des Plutoniums in diesem Mineral wie der der zum Plutonium chemisch homologen Seltenen Erden.

Der chemische Trennungsvorgang des  $^{244}\text{Pu}$  aus dem zur Suche verwendeten Mineral, der in dieser Arbeit entwickelt wurde, musste mit dem Tracer  $^{236}\text{Pu}$  verfolgt werden, um die Ausbeute der Anreicherung des Plutoniums aus dem

Probenmaterial bestimmen zu können. Dieser Tracer wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Radiochemie durch eine Protonenbestrahlung von  $^{238}\text{U}$  produziert.

Zudem konnte die Existenz natürlicher neutronenarmer Thoriumisotope, für die von Marinov et al. [3] Häufigkeiten von  $10^{-11}$  relativ zu  $^{232}\text{Th}$  gemessen worden waren, mit dem oben beschriebenen Aufbau widerlegt werden.

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
Inhaltsverzeichnis	v
Einleitung	1
<b>1 Eigenschaften von <math>^{244}\text{Pu}</math></b>	<b>5</b>
1.1 Entstehung in Supernovae . . . . .	5
1.1.1 Ursprung der Aktiniden . . . . .	5
1.1.2 Einfluss der kontinuierlichen Nukleosynthese auf das primordiale Vorkommen von $^{244}\text{Pu}$ . . . . .	7
1.1.3 Bestimmung des Explosionszeitpunkts . . . . .	8
1.2 Zerfall durch $\alpha$ -Emission und Spontanspaltung . . . . .	10
1.3 Chemisches Verhalten . . . . .	10
1.4 Abschätzung der $^{244}\text{Pu}$ -Häufigkeit auf der Erde . . . . .	11
1.5 Geologie von Plutonium und den Seltenerdmineralien . . . . .	13
1.5.1 Vorkommen der Seltenen Erden in der Erdkruste . . . . .	13
1.5.2 Die Seltenen Erden in der Erdentwicklung . . . . .	14
<b>2 Vorkommen von Plutonium auf der Erde</b>	<b>15</b>
2.1 Anthropogenes Plutonium . . . . .	16
2.1.1 Atomkraft . . . . .	16
2.1.2 Fallout . . . . .	17
2.1.3 Isotopenverteilung des anthropogenen Plutoniums . . . . .	18
2.2 Natürliches Vorkommen . . . . .	19
2.2.1 Plutoniumproduktion durch natürlichen Neutronenfluss . . . . .	19

2.2.2	Suche nach Plutonium-244 in Mineralien . . . . .	21
2.2.3	Transurane in der kosmischen Strahlung? . . . . .	22
2.2.4	Einflüsse von $^{244}\text{Pu}$ während des Frühstadiums des Sonnensystems und der Erde . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Chemische Aufbereitung</b>	<b>25</b>
3.1	Das Ausgangsmaterial: Bastnaesit . . . . .	25
3.2	Chemische Verarbeitung . . . . .	28
3.2.1	Aufschluss des Minerals . . . . .	28
3.2.2	Flüssig-Flüssig-Extraktion zur Abtrennung von Plutonium . . . . .	29
3.2.3	Reinigung durch Anionentauscher . . . . .	34
3.3	Flüssigszintillationsmessungen zur Bestimmung der chemischen Ausbeute . . . . .	36
3.4	Probenanfertigung für die AMS-Messung . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Produktion von <math>^{236}\text{Pu}</math> als Tracer</b>	<b>39</b>
4.1	Wahl des Tracers und des Produktionswegs . . . . .	39
4.2	Zeitliche Entwicklung der Anzahl erzeugter $^{236}\text{Pu}$ bei der Bestrahlung . . . . .	41
4.3	Dominante Wirkungsquerschnitte bei der Bestrahlung von $^{238}\text{U}$ mit Protonen . . . . .	43
4.4	Bestrahlung und chemische Verarbeitung . . . . .	44
4.5	Messung der produzierten Radionuklide . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Beschleunigermassenspektrometrie</b>	<b>49</b>
5.1	Aufbau des Experiments . . . . .	49
5.1.1	Ionenquelle . . . . .	51
5.1.2	Niederenergiemassenspektrometer . . . . .	52
5.1.3	Tandembeschleuniger . . . . .	53
5.1.4	Hochenergiemassenspektrometer . . . . .	54
5.1.5	Massendetektion durch Bestimmung von Flugzeit und Energie . . . . .	55
5.2	Messvorgang . . . . .	59
5.3	Bestimmung der AMS-Effizienz für den Nachweis von Plutonium	60

---

<b>6</b>	<b>Ergebnisse der Suche nach primordialem <math>^{244}\text{Pu}</math></b>	<b>63</b>
6.1	Charakterisierung der zur AMS-Messung verwendeten Proben	63
6.2	Untergrundfreie Messungen von $^{244}\text{Pu}$ . . . . .	64
6.3	Bestimmung der Detektionseffizienz . . . . .	67
6.4	Berechnung einer Obergrenze auf 99%-Konfidenzniveau . . . . .	69
6.5	Interpretation . . . . .	70
6.6	Ausblick . . . . .	71
<b>7</b>	<b>Langlebige Isomere in neutronenarmen Thoriumkernen?</b>	<b>73</b>
7.1	Natürliche Thoriumisotope . . . . .	73
7.2	Langlebige isomere Zustände von Kernen . . . . .	74
7.3	Messung mit Beschleunigermassenspektrometrie . . . . .	76
7.3.1	Probenmaterial und Extraktion aus der Ionenquelle . . . . .	76
7.3.2	Bestimmung der Detektionseffizienz mit AMS für seltene Thoriumisotope . . . . .	78
7.3.3	AMS-Ergebnisse für $^{211}\text{Th}$ , $^{213}\text{Th}$ , $^{217}\text{Th}$ und $^{218}\text{Th}$ . . . . .	80
7.4	Interpretation . . . . .	84
	<b>Verzeichnis der Abbildungen</b>	<b>85</b>
	<b>Verzeichnis der Tabellen</b>	<b>89</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>91</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>97</b>



# Einleitung

Primordiale Radionuklide sind radioaktive Kerne, die seit der Erdentstehung vor 4.56 Milliarden Jahren [2] auf der Erde vorhanden sind. Ihre Erforschung stellt die Wissenschaft an zwei Stellen vor interessante Herausforderungen: Zum einen gibt es viele Nuklide, deren Vorkommen auf der Erde in großer Menge bekannt ist, bei denen aber erst in den letzten Jahren festgestellt werden konnte, dass sie nicht stabil sind. Ihre Aktivität wurde bisher nur nicht erkannt, da sie sehr lange Lebensdauern besitzen, die das Alter des Universums um Größenordnungen übersteigen. So wurde beim  $^{209}\text{Bi}$   $\alpha$ -Aktivität ermittelt [4] und bei einigen Isotopen, wie zum Beispiel  $^{76}\text{Ge}$ , konnte eine endliche Lebensdauer durch den doppelten  $\beta$ -Zerfall gemessen werden.

Zum anderen kennt man durch künstliche Produktion Isotope mit Lebensdauern im Bereich weniger 100 Millionen Jahre, von denen noch kein natürliches Vorkommen gefunden werden konnte. Bei diesen stellt sich die Frage, mit welcher Ausbeute sie bei ihrer Entstehung in der Nukleosynthese vor der Entstehung des Sonnensystems produziert worden sind und ob sie schon so stark zerfallen sind, dass sie auf der Erde nicht mehr aufzufinden sind, oder ob durch hochempfindliche Messmethoden wie der Beschleunigermassenspektrometrie (AMS<sup>1</sup>) ihre natürliche Existenz auf der Erde nachweisbar ist.

Der interessanteste Kandidat für diese seltenen primordialen Nuklide ist das Plutonium-244 mit einer Lebensdauer von 117 Millionen Jahren, zu dessen Vorkommen es bereits zwei positive Messungen gibt [1, 5]. Diese fanden

---

<sup>1</sup>Accelerator Mass Spectrometry

aber nahe der Nachweisgrenze der verwendeten Methode statt oder konnten molekularen Untergrund beziehungsweise Kontamination durch anthropogen erzeugtes  $^{244}\text{Pu}$  nicht ausschließen. Dieses Isotop hat nicht nur wegen seines möglichen primordialen Vorkommens eine wissenschaftliche Bedeutung, sondern auch als Baustein in der Nukleosynthese schwererer Elemente (r-Prozess), bei der die Berechnung der Produktion der Aktiniden noch mit großen Fehlern behaftet und stark modellabhängig ist. Desweiteren gibt  $^{244}\text{Pu}$  durch seine besonderen Zerfallseigenschaften Aufschluss über geologische Vorgänge der frühen Erdgeschichte, da im Zeitraum der ersten Milliarde Jahre nach der Nukleosynthese die Produktion von Spaltnukliden durch die Spaltung von  $^{244}\text{Pu}$  dominiert wurde.

Das in der Natur noch nicht entdeckte Samariumisotop  $^{146}\text{Sm}$  sollte bei gleicher Produktion in der Nukleosynthese wegen seiner längeren Lebensdauer von etwa 150 Millionen Jahren noch häufiger vorhanden sein als das  $^{244}\text{Pu}$ . Allerdings wird dieses Isotop nicht im r-Prozess wie  $^{244}\text{Pu}$  erzeugt, sondern im sogenannten p-Prozess, dessen Ausbeuten geringer sind. Bei diesem Nuklid ist zudem der Nachweis in einem Massenspektrometer durch das stabile Isobar  $^{146}\text{Nd}$  erschwert.

Außerdem gibt es Untersuchungen an natürlichen Thoriumproben [3], bei denen Hinweise auf geringe Vorkommen von primordialen neutronenarmen Thoriumisotopen im Massenbereich zwischen 211 und 218 festgestellt wurden. Diese Isotope liegen mit ihrer Masse weit entfernt vom einzigen bekannten primordialen Thoriumisotop  $^{232}\text{Th}$ . Die Grundzustände dieser Nuklide haben nur Halbwertszeiten, die maximal einige Zehntel Sekunden betragen. Um die natürliche Existenz von solch neutronenarmen Thoriumisotopen zu erklären, müssten diese Nuklide langlebige angeregte Zustände besitzen, die in einem bisher noch unbekanntem Nukleosyntheseprozess produziert werden. Die neutronenarmen Thoriumisotope wären das erste Anzeichen sowohl für die Existenz langlebiger isomerer Zustände fern der stabilen Isotope als auch für einen neuen Prozess der Nukleosynthese solcher Nuklide.

Von den genannten Kandidaten wurden in der vorliegenden Arbeit das  $^{244}\text{Pu}$  und die neutronenarmen Thoriumisotope untersucht, da diese Nuklide keine Isobare besitzen und daher eine Bestimmung der Masse zur zweifelsfreien Identifikation dieser Isotope ausreicht.

Auf die physikalischen und geochemischen Eigenschaften des  $^{244}\text{Pu}$ , seine Nukleosynthese und seine theoretisch mögliche natürliche Häufigkeit auf der Erde wird in Kapitel 1 eingegangen.

Anschließend gibt das 2. Kapitel eine Übersicht über die künstlichen und natürlichen Wege, auf denen es zu einem Vorkommen von Plutonium auf der Erde kommen konnte, und welche Einflüsse das Vorkommen von  $^{244}\text{Pu}$  aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften zu Beginn der Erdgeschichte hatte.

Im 3. Kapitel werden das Probenmaterial Bastnaesit und die chemische Anreicherung des Plutoniums zur Herstellung einer AMS-Probe vorgestellt.

Die Herstellung eines Tracers zur Ausbeutenbestimmung der chemischen Abtrennung, nämlich die Produktion von  $^{236}\text{Pu}$  durch Protonenbestrahlung von  $^{238}\text{U}$ , wird im 4. Kapitel beschrieben. Diese Produktionsmethode hat den Vorteil, dass dabei eine Produktion von  $^{244}\text{Pu}$  ausgeschlossen werden kann.

Im 5. Kapitel folgt die Erklärung der Messmethode der Beschleunigermassenspektrometrie mit Aktiniden sowie die Beschreibung der verschiedenen instrumentellen Komponenten und des Messvorgangs.

Die Messergebnisse zum natürlichen Vorkommen von  $^{244}\text{Pu}$  beziehungsweise  $^{211}\text{Th}$ ,  $^{213}\text{Th}$ ,  $^{217}\text{Th}$  und  $^{218}\text{Th}$  finden sich in den abschließenden Kapiteln 6 und 7.



# Kapitel 1

## Eigenschaften von $^{244}\text{Pu}$

Die Nukleosynthese der Aktiniden findet in der Natur bei explosiven Prozessen in Sternen statt, die Produktionsraten werden dabei mit verschiedenen theoretischen Modellen [6] berechnet. Unter Berücksichtigung des Zerfalls seit dem letzten Zeitpunkt einer solchen Produktion werden hier aus diesen berechneten Werten Vorhersagen über ein mögliches Vorkommen von primordiales  $^{244}\text{Pu}$  in der Erdkruste abgeleitet.

Es wird auf die besondere chemische Beziehung zwischen den Lanthaniden und Plutonium eingegangen und zudem darauf, wie sich diese Elemente geochemisch in der Erdentwicklung verhalten haben.

### 1.1 Entstehung in Supernovae

#### 1.1.1 Ursprung der Aktiniden

Schwerere Elemente als die Eisengruppe werden nicht mehr durch Fusion in Sternen gebildet, da bei Eisen die maximale Bindungsenergie des Kerns pro Nukleon vorliegt. Daher wird bei der Fusion von zwei leichteren Nukliden zu einem schwereren Kern als Eisen keine Energie mehr gewonnen.

Die Synthese der meisten schwereren Elemente basiert auf der Anlagerung von Neutronen an bestehende Kerne zur Bildung neutronenreicherer Isotope im s-Prozess, dem langsamen (slow) Einfang von Neutronen. Ist ein dabei gebildetes Nuklid instabil gegen  $\beta^-$ -Zerfall und besitzt es nur eine Lebensdauer von weniger als einigen Jahrzehnten, so findet wegen des geringen Neutronenflusses meist ein  $\beta^-$ -Zerfall zurück zu einem stabilen Kern statt, bevor sich weitere Neutronen an das Radionuklid anlagern können. Dadurch wird ein Neutron des Kerns in ein Proton umgewandelt, ein Element mit höherer Ordnungszahl entsteht, bei dem die Anlagerung weiterer Neutronen wieder fortgesetzt werden kann. In den Sternen werden so neben den Fusionsprozessen beim langsamen Neutroneneinfang an stabilen Kernen die meisten Elemente bis zu Blei und Bismut erzeugt. Zur Produktion von Aktiniden ist dieser Prozess jedoch nicht geeignet, da die Elemente zwischen Bismut und Thorium zu schnell über  $\alpha$ -Emission zerfallen.

Für die Produktion der Aktiniden benötigt man einen höheren Neutronenfluss, als er beim normalen Brennen der Sterne vorhanden ist. Erst in den Phasen explosiver Nukleosynthese, vermutlich in Supernovae, entsteht ein genügend großer Fluss, so dass die Bildung sehr neutronenreicher Radionuklide möglich ist und die Instabilität durch den  $\alpha$ -Zerfall überbrückt werden kann.

In verschiedenen Modellen werden die Ausbeuten des sogenannten r-Prozesses (rapid) für die schweren Elemente berechnet, die Werte schwanken für  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  um Faktoren zwischen 3 und 8, bei  $^{244}\text{Pu}$  sind die Unsicherheiten deutlich größer, hier sind die Berechnungen teilweise um einen Faktor 50 verschieden [6].

Si	Pb	$^{232}\text{Th}$	$^{238}\text{U}$	$^{244}\text{Pu}$
$10^6$	0.575	0.0253	0.0235	0.00743

Tabelle 1.1: Berechnete Werte für die auf Silizium normierte Produktion von Blei und verschiedenen Aktiniden im r-Prozess unter Berücksichtigung von neutroneninduzierter Spaltung nach [6]

In dieser Arbeit werden die in Goriely & Arnould [6] empfohlenen Werte benutzt, aus einem Modell, das auch die neutroneninduzierte Spaltung der Aktiniden während der Nukleosynthese berücksichtigt, was wegen des hohen Neutronenflusses beim r-Prozess eine große Rolle spielen kann.

Mit den Werten aus Tabelle 1.1 ist die Teilchenhäufigkeit von  $^{244}\text{Pu}$  relativ zu  $^{232}\text{Th}$  bzw. zu  $^{238}\text{U}$  direkt nach der Nukleosynthese:

$$\left(\frac{^{244}\text{Pu}}{^{232}\text{Th}}\right)_0 = 0.29 \quad (1.1)$$

$$\left(\frac{^{244}\text{Pu}}{^{238}\text{U}}\right)_0 = 0.30 \quad (1.2)$$

### 1.1.2 Einfluss der kontinuierlichen Nukleosynthese auf das primordiale Vorkommen von $^{244}\text{Pu}$

Die Nukleosynthese ist ein andauernder Prozess in unserer Galaxie, dabei finden alle 100 Jahre etwa zwei Supernovae statt [7]. Es bildet sich im interstellaren Material (ISM) für jedes Radionuklid ein Gleichgewicht zwischen Produktion und Zerfall aus.

Das Material, aus dem sich die Erde gebildet hat, setzt sich aus einem Anteil des interstellaren Materials und einem Eintrag von einer oder mehreren Supernovae zusammen [8], deren Auswirkungen zur Kondensation dieses interstellaren Materials zu ersten Festkörpern und in der Folge zur Bildung des Sonnensystems geführt haben.

Im Gleichgewichtszustand von kontinuierlicher Synthese in einer großen Zahl von Supernovae über einen langen Zeitraum ( $\Delta t=6$  Ga) und dem Zerfall der Radionuklide ergibt sich bezogen auf  $^{238}\text{U}$  der Anteil von  $^{244}\text{Pu}$  im interstellaren Material nach folgender Formel (zur Herleitung der Anzahl von Radionukliden im Gleichgewichtszustand von Produktion und Zerfall siehe Kapitel 4.2):

$$\left(\frac{^{244}\text{Pu}}{^{238}\text{U}}\right)_{ISM} = \left(\frac{^{244}\text{Pu}}{^{238}\text{U}}\right)_0 \cdot \frac{\tau_{244}\text{Pu}}{\tau_{238}\text{U}} \cdot \frac{1 - e^{-\Delta t/\tau_{244}\text{Pu}}}{1 - e^{-\Delta t/\tau_{238}\text{U}}} \quad (1.3)$$

Wird bei Gleichung 1.3 der Wert von Gleichung 1.2 für die einmalige Synthese verwendet, so erhält man den Gleichgewichtszustand zwischen  $^{244}\text{Pu}$  und  $^{238}\text{U}$  im interstellaren Material:  $\left(\frac{^{244}\text{Pu}}{^{238}\text{U}}\right)_{ISM} = 0.01$ .

Die beiden Extremfälle von einem Eintrag einmaliger Nukleosynthese  $\left(\frac{^{244}\text{Pu}}{^{238}\text{U}}\right)_0$  kurz vor Bildung des Sonnensystems und dem vor diesem Ereignis vorhandenen Verhältnis  $\left(\frac{^{244}\text{Pu}}{^{238}\text{U}}\right)_{ISM}$  können durch Einführung des Parameters  $\alpha$  überlagert werden [8]:

$$\left(\frac{^{244}\text{Pu}}{^{238}\text{U}}\right)_{SS(t=0)} = \alpha \cdot 0.30 + (1 - \alpha) \cdot 0.01 \quad (1.4)$$

Der Parameter  $\alpha$  gibt den Beitrag der letzten Nukleosyntheseprozesse in einer oder mehreren Supernovae kurz vor Bildung des Sonnensystems zu dem Material an, aus dem das Sonnensystem entstanden ist. Wenn dieser Beitrag größer als 10% war, dominieren die letzten Prozesse vor Entstehung des Sonnensystems das Vorkommen von  $^{244}\text{Pu}$  auf der Erde. Mit einer genauen Messung des  $^{244}\text{Pu}$ -Inventars auf der Erde kann dieser Parameter  $\alpha$  bestimmt werden.

### 1.1.3 Bestimmung des Explosionszeitpunkts

Im Folgenden wird erläutert, dass als einfache Näherung für die Bestimmung des Zeitpunkts der letzten Supernova vor der Erdentstehung das Alter der Erde ausreichend ist. Die Datierung des Erdalters erfolgte an Chondriten mit der Pb-Pb-Methode erstmals 1956. Die Chondriten sind eine Klasse sehr früh erstarrter Meteoriten und daher gute Repräsentanten für die Elementverteilung im Sonnensystem. Patterson bestimmte 1956 einen auch heute noch gültigen Wert von  $4.55 \pm 0.07$  Ga [9].

Mit der Pb-Pb-Methode werden die Häufigkeiten verschiedener Bleisotope analysiert, die einen radiogenen Ursprung haben können, wie  $^{207}\text{Pb}$  und  $^{206}\text{Pb}$  aus  $^{235}\text{U}$  beziehungsweise  $^{238}\text{U}$ . Der nichtradiogene Anteil des Bleis in der

untersuchten Probe kann durch das Vorkommen von  $^{204}\text{Pb}$ , das nicht aus einer natürlichen Zerfallsreihe stammt, und die Verhältnisse der Bleisotope in Material ohne Urananteil ermittelt werden. Über die Zerfallskonstanten von Uran und das heutige Isotopenverhältnis von  $^{235}\text{U}$  zu  $^{238}\text{U}$  erhält man das absolute Alter von Meteoriten. Genauere Daten liefern mit der Pb-Pb-Methode Lugmair und Shukolyukov [10] sowie Baker et al. [2], das Alter der Erde lässt sich demnach auf 4.566 Milliarden Jahre mit Unsicherheiten im Bereich von Millionen Jahren ( ${}_{-1}^{+2}$ ) eingrenzen.

Die Zeiträume zwischen der Entstehung der Elemente in einer Supernova-Explosion, dem folgenden Eintrag dieser Materie in das interstellare Material durch die Schockwelle, der Kondensation erster fester Objekte und der Entstehung der Chondriten werden über das durch die stabilen Töchter kurzlebiger Radionuklide wie  $^{26}\text{Al}$  ( $T_{1/2}=0.74\text{ Ma}$ ),  $^{60}\text{Fe}$  ( $T_{1/2}=1.5\text{ Ma}$ ) und  $^{53}\text{Mn}$  ( $T_{1/2}=3.7\text{ Ma}$ ) [11] beeinflusste Isotopenmuster bestimmt.

Demnach fand die Formation der Chondriten nach Abkühlen des protosolaren Nebels innerhalb weniger Millionen Jahre statt [2, 10]. Nach Wasserburg et al. [12] dauerte es von der Explosion bis zum Eintrag des Materials und der ersten Kondensation von Materie circa eine Million Jahre.

Diese Zeitspannen für den Versatz von der Produktion der Aktiniden in einer oder mehreren Supernovae bis zur folgenden Bildung des Sonnensystems und der Erde sind mit insgesamt einigen Millionen Jahren vernachlässigbar gegenüber dem Alter der Erde und insbesondere der Lebensdauer von 117 Ma [13] des  $^{244}\text{Pu}$ . Daher wird in der Folge das Erdalter dem Elementalter des Plutoniums, also der Zeit seit der letzten Produktion dieses Elements, gleichgesetzt.

## 1.2 Zerfall durch $\alpha$ -Emission und Spontanspaltung

Bei vielen Aktiniden gibt es mehrere Zerfallskanäle, das  $^{244}\text{Pu}$  kann wie die primordialen Aktiniden  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  durch Spontanspaltung und  $\alpha$ -Emission zerfallen. Dabei sind die Halbwertszeiten für beide Kanäle beim  $^{244}\text{Pu}$  deutlich kürzer (siehe Tabelle 1.2). Die  $\alpha$ -Zerfallsreihe des  $^{244}\text{Pu}$  gelangt nach zwei  $\beta^-$ -Zerfällen und drei  $\alpha$ -Zerfällen beim  $^{232}\text{Th}$  an, dessen Zerfallsreihe wiederum beim  $^{208}\text{Pb}$  endet.

Insbesondere ist der Anteil der Spaltungen an den gesamten Zerfällen beim  $^{244}\text{Pu}$  um mehrere Größenordnungen höher als bei den bekannten primordialen Aktiniden.

	$^{232}\text{Th}$	$^{235}\text{U}$	$^{238}\text{U}$	$^{244}\text{Pu}$
$T_{1/2}^\alpha$	$14.05 \cdot 10^9 \text{ a}$	$704 \cdot 10^6 \text{ a}$	$4.47 \cdot 10^9 \text{ a}$	$81.2 \cdot 10^6 \text{ a}$
$T_{1/2}^{fiss}$	$> 3.5 \cdot 10^{20} \text{ a}$	$10^{19} \text{ a}$	$8.2 \cdot 10^{15} \text{ a}$	$66 \cdot 10^9 \text{ a}$
Spaltausbeute	$< 4 \cdot 10^{-11}$	$10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-7}$	0.001

Tabelle 1.2: Halbwertszeiten und Spaltausbeuten pro natürlichem Zerfall für  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  und  $^{244}\text{Pu}$ , aus [13–15]

## 1.3 Chemisches Verhalten

Natürliches Vorkommen von Plutonium erwartet man im III oder IV-wertigen Oxidationszustand. Je nachdem, in welchem dieser Zustände das Plutonium vorliegt, verhält es sich ähnlich wie die Seltenen Erden oder wie die Aktiniden mit den natürlich vorhandenen Elementen Thorium und Uran [5].

Der Begriff Lanthanide beschreibt das Lanthan und die darauf folgenden 14 Elemente, die sich wegen der ähnlichen Struktur ihrer Valenzschale chemisch gleichartig verhalten. Zusammen mit den Elementen Scandium und Yttrium

werden sie als Seltene Erden bezeichnet. Da diese Unterscheidung für die chemische Charakterisierung von Mineralien kaum Bedeutung hat, werden die beiden Begriffe Lanthanide und Seltene Erden in der Folge aber synonym verwendet.

Geeignetes Probenmaterial für die Suche nach primordiales  $^{244}\text{Pu}$  sollte in beiden chemischen Gruppen, den Lanthaniden und den Aktiniden, angereichert sein, da das geochemische Verhalten des Plutoniums noch unbekannt ist.

In mehreren Seltenerdmineralien, wie Monazit, Bastnaesit und Gadolinit findet man nicht nur Cer und Neodym, sondern auch Thorium und Uran angereichert gegenüber dem Vorkommen in der Erdkruste. Daher sind diese Minerale interessante Kandidaten zur Suche nach primordiales  $^{244}\text{Pu}$ .

## 1.4 Abschätzung der $^{244}\text{Pu}$ -Häufigkeit auf der Erde

Die Menge an  $^{244}\text{Pu}$  auf der Erde hat seit der Erdentstehung vor 4.566 Ga [2], das entspricht mehr als 56 Halbwertszeiten von  $^{244}\text{Pu}$ , um etwa 17 Größenordnungen abgenommen:

$$e^{-4566\text{Ma}/117\text{Ma}} = 1.2 \cdot 10^{-17} \quad (1.5)$$

Dabei bewirkt der geringe Fehler von  $\pm 0.03$  Ma der Halbwertszeit bei diesem Wert eine Schwankung um  $2 \cdot 10^{-18}$ .

Mit der bekannten Häufigkeit  $V$  von  $^{232}\text{Th}$  in der Erdkruste ( $V_{^{232}\text{Th}} = 9.6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g } ^{232}\text{Th}}{\text{g}}$ ) [11] kann man auf das heutige Vorkommen von  $^{244}\text{Pu}$  schließen, da das  $^{232}\text{Th}$  das Endprodukt der  $\alpha$ -Zerfallsreihe des  $^{244}\text{Pu}$  ist. Durch den Zerfall des  $^{232}\text{Th}$  seit der Erdentstehung sind heute nur noch 80% des ursprünglichen Thorium-Vorkommens vorhanden, man kann also davon ausgehen, dass einmal  $12 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g } ^{232}\text{Th}}{\text{g}}$  auf der Erde vorhanden waren. Als weitere

Näherung kann man annehmen, dass sämtliches Plutonium sofort zum Thorium zerfallen ist und damit das Thorium-Inventar nach der Erdentstehung um etwa einen Faktor 1.29 höher war (siehe Kapitel 1.1.2) als direkt nach der Produktion in einer Supernova.

Unter der Annahme, dass auch sämtliches Thorium erst kurz vor der Entstehung des Sonnensystems produziert wurde, kann man mit dem Wert der Produktionsrate von  $(^{244}\text{Pu}/^{232}\text{Th})_0 = 0.29$  [6] den Anteil des Thoriums berechnen, der aus dem Zerfall des  $^{244}\text{Pu}$  entstanden ist. Tatsächlich war jedoch Thorium durch die kontinuierliche Synthese der Elemente schon in dem interstellaren Material vorhanden, aus dem sich das Sonnensystem gebildet hat. Deshalb kann diese Annahme im Folgenden einen deutlich zu hohen Wert für das  $^{244}\text{Pu}$ -Vorkommen auf der Erde liefern.

Die Normierung des Vorkommens dieser Aktiniden wird in diesem Abschnitt immer auf 1 g Material der Erdkruste vorgenommen.

Zum Zeitpunkt der Erdentstehung war demnach die Häufigkeit des  $^{244}\text{Pu}$ :

$$V_{244\text{Pu}}(t = -4.566\text{Ga}) = 12 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g } ^{232}\text{Th}}{\text{g}} \cdot \frac{0.29 \cdot 232}{1.29 \cdot 244} \approx 2.6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g } ^{244}\text{Pu}}{\text{g}} \quad (1.6)$$

Durch den Zerfall ist das mittlere Vorkommen in der Erdkruste gesunken auf

$$V_{244\text{Pu}}(t = 0) = 2.6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{g } ^{244}\text{Pu}}{\text{g}} \cdot 1.2 \cdot 10^{-17} \approx 3 \cdot 10^{-23} \frac{\text{g } ^{244}\text{Pu}}{\text{g}} \quad (1.7)$$

Das entspräche bei einer gleichmäßigen Verteilung des Plutoniums auf der Erde etwa einem Atom  $^{244}\text{Pu}$  pro 12 g Erdmaterial.

Geht man nun davon aus, dass sich das Plutonium geochemisch IV-wertig - also wie das Thorium - verhalten hat, sollte es in verschiedenen Mineralien jeweils im Verhältnis  $3 \cdot 10^{-18}$  relativ zum Thorium vorkommen. Bei III-wertigem Verhalten kommt es auf die Anreicherung der Seltenen Erden an (siehe Kapitel 3.1).

## 1.5 Geologie von Plutonium und den Seltenerdmineralien

Plutonium ist lithophil, das heißt es zeigt siliziumähnliches Verhalten bei der chemischen Separation der Elemente während der Bildung der Erde und ist daher vornehmlich in der Kruste zu erwarten. Insbesondere ist es chemisch homolog zu Cer, Neodym und anderen Lanthaniden, weshalb bei Hoffman et al. [1] und im Rahmen dieser Arbeit als Material für die Suche das Seltenerdmineral Bastnaesit verwendet wurde.

### 1.5.1 Vorkommen der Seltenen Erden in der Erdkruste

Seltene Erden werden hauptsächlich aus den Mineralen Bastnaesit, einem Fluorocarbonat, und Monazit, einer Phosphatverbindung, gewonnen. Monazit enthält jedoch auch einen großen Anteil an Thorium, weshalb bei der Produktion der Seltenen Erden hier viel Abfall mit radioaktiven Verunreinigungen entsteht. Deswegen ist die Förderung von Bastnaesit zur Zeit die bevorzugte Bezugsquelle von Seltenen Erden, die reichsten Lagerstätten sind in Mountain Pass in den USA und Bayan Obo in der inneren Mongolei in China. Monazit, das sich auch als Sand in Flussläufen ablagert, wird in Australien, den USA, China und Brasilien gefördert. Weitere Minerale mit geringerem Cer-, dafür höherem Yttriumgehalt gibt es in China und Malaysia. Cer, Neodym und Lanthan sind die häufigsten Seltenen Erden, sie gehören zur Klasse der leichten Lanthaniden. Im Jahr 2005 betrug die Weltproduktion an Seltenerdoxiden 123.000 Tonnen [16].

### 1.5.2 Die Seltenen Erden in der Erdentwicklung

Aus dem primitiven Erdmantel, dessen Seltenerdkonzentration dem Doppelten der Häufigkeiten in den Chondriten entspricht, bildeten sich vor 4 Milliarden Jahren die Erdkruste und der darunter liegende Erdmantel, wobei sich vor allem die leichten Seltenen Erden in der Kruste um einen weiteren Faktor 20 gegenüber den Chondriten anreicherten [17].

Im nächsten Schritt der Entwicklung, der Differenzierung der Erdkruste in die granitische Oberkruste und die residuale Unterkruste, wurde die Oberkruste noch einmal in den Lanthaniden und den Aktiniden angereichert.

Die Verwitterung und die dadurch eintretende Homogenisierung zwischen den beiden Krusten führte zu einem mehr als 100fach höheren Anteil leichter Seltener Erden in der Oberkruste. Durch eine weitere Vermischung dieser Oberkruste mit dem Mantel, der durch die Bildung der Mittelozeanischen Rückenbasalte weiter in seinem Seltenerdgehalt abgereichert wurde, ergibt sich letztendlich eine Konzentration der Seltenen Erden in der Erdkruste, die gegenüber den Chondriten etwa 100fach erhöht ist [17].

Die Aktiniden durchlaufen diese Prozesse mit einem sehr ähnlichen chemischen Verhalten. Daher haben sie mit 2-10 ppm Massenanteil auch einen um einige Größenordnungen höheren Anteil an der Erdkruste im Vergleich zum Sonnensystem ( $10^{-13}$ - $10^{-12}$  Teilchen relativ zu Wasserstoff) [11].

## Kapitel 2

# Vorkommen von Plutonium auf der Erde

In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Quellen aufgezeigt, die dafür verantwortlich sind, dass man Plutonium auf der Erde finden kann. Diese sind die anthropogene Erzeugung, natürliche kontinuierliche Synthese auf der Erde, möglicher Zufluss auf die Erde in der kosmischen Strahlung und das primordiale Vorhandensein des Isotops  $^{244}\text{Pu}$ . Dazu werden die experimentellen Ergebnisse und die Signaturen, die auf eine bestimmte Herkunft des Plutoniums hinweisen, vorgestellt.

Außerdem wird die Bedeutung des  $^{244}\text{Pu}$  für die Erforschung von Prozessen der frühen Erdgeschichte und des frühen Sonnensystems erläutert.

Auf künstlichem Weg kann eine Vielzahl von Plutoniumnukliden hergestellt werden, zur Übersicht sind die dominanten Zerfallseigenschaften sowohl der wichtigsten anthropogenen als auch der natürlich auf der Erde vorkommenden Isotope in der folgenden Graphik 2.1 gezeigt.

<b>Pu-236</b> 2.858 a	<b>Pu-237</b> 45.2 d	<b>Pu-238</b> 87.74 a	<b>Pu-239</b> 24110 a	<b>Pu-240</b> 6563 a	<b>Pu-241</b> 14.35 a	<b>Pu-242</b> 0.38 Ma	<b>Pu-243</b> 4.96 h	<b>Pu-244</b> 81.2 Ma	<b>Pu-245</b> 10.5 h
--------------------------	-------------------------	--------------------------	--------------------------	-------------------------	--------------------------	--------------------------	-------------------------	--------------------------	-------------------------

Abbildung 2.1: Plutoniumisotope mit Halbwertszeiten und bevorzugtem Zerfall ( $\alpha$  = gelb,  $\beta^-$  = blau,  $\beta^+$  = rot)

## 2.1 Anthropogenes Plutonium

### 2.1.1 Atomkraft

Die Erzeugung von Plutonium bei der Kernspaltung im Reaktor wird hier zuerst behandelt, da bei den ersten Versuchen mit Uran klar wurde, dass durch die Bestrahlung von Uran mit Neutronen neue Elemente entstehen, nämlich Neptunium und Plutonium, welche zunächst als Eka-Rhenium und Eka-Osmium bezeichnet wurden.

Die künstliche Herstellung in größeren Mengen gelang McMillan, Seaborg, Kennedy und Wahl für das Isotop  $^{238}\text{Pu}$  durch Beschuss von  $^{238}\text{U}$  mit Deuteronen Anfang 1941 [18]. Noch im Frühjahr desselben Jahres wurde in Zusammenarbeit mit Segrè  $^{239}\text{Pu}$  durch Neutroneneinfang des  $^{238}\text{U}$  erzeugt [19]. Die Neutronen wiederum stammten aus Reaktionen von beschleunigten Deuteronen mit einem Berylliumtarget. In der Folge konnte festgestellt werden, dass dieses Plutoniumisotop sich durch Neutronen spalten lässt.

In die Umwelt gelangte Plutonium aus den Reaktoren durch Unfälle und Wiederaufbereitungsanlagen, charakteristisch gegenüber dem Plutonium aus dem Fallout aus den atmosphärischen Atombombenexplosionen sind hier die hohen Verhältnisse von  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  und  $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ , die durch den langdauernden Neutronenfluss entstehen. Aus den Wiederaufbereitungsanlagen Windscale und La Hague wurde bis zu Beginn der 1980er Jahre Plutonium-Aktivität in der Größenordnung mehrerer  $10^{15}$  Bq (PBq) in die Irische See beziehungsweise den Atlantik eingeleitet [20].

Die freigesetzte Aktivität von Plutonium beim Reaktorunfall in Tschernobyl wird in „UNSCEAR 2000 Report“ [21] auf  $0.035 \text{ PBq } ^{238}\text{Pu}$ ,  $0.03 \text{ PBq}$

$^{239}\text{Pu}$ , 0.042 PBq  $^{240}\text{Pu}$  und etwa 6 PBq  $^{241}\text{Pu}$  geschätzt. Hier sind der hohe Anteil von  $^{238}\text{Pu}$  - fast 33% der Aktivität im Vergleich mit  $^{239,240}\text{Pu}$  - und das Verhältnis  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  von 0.23 charakteristische Signale für Kontaminationen der Umwelt aus dieser Quelle.

### 2.1.2 Fallout

Insgesamt wurden laut dem „UNSCEAR 1982 Report“ [22] 0.33 PBq  $^{238}\text{Pu}$ , 7.8 PBq  $^{239}\text{Pu}$ , 5.2 PBq  $^{240}\text{Pu}$  und 170 PBq  $^{241}\text{Pu}$  in atmosphärischen Atomwaffentests freigesetzt. Das entspricht einigen Tonnen  $^{239,240}\text{Pu}$ . Unfälle mit bombentragenden Flugzeugen wie in Palomares 1966 und Thule 1968 oder Leckagen in industriellen Anlagen zur Plutoniumproduktion führten vor allem zu lokalen Kontaminationen.

In Untersuchungen über den Plutoniumeintrag in die Umwelt wird bei den Messergebnissen häufig die gesamte Aktivität von  $^{240}\text{Pu}$  und  $^{239}\text{Pu}$  angegeben, da beide Nuklide  $\alpha$ -Energien zwischen 5.1 und 5.2 MeV haben und deshalb kaum zu unterscheiden sind. In Sedimenten finden sich zum Beispiel Konzentrationen von  $^{239,240}\text{Pu}$  von bis zu 0.9 Bq/kg, die man anhand des  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisses von 0.18 dem globalen Fallout aus Kernwaffenexplosionen [23] zuordnen kann, in einem Kilogramm Sediment also etwa 65 000 Atome  $^{239}\text{Pu}$  und 12 000 Atome  $^{240}\text{Pu}$ .

Etwa die Hälfte des  $^{238}\text{Pu}$ -Inventars in der Umwelt, fast 1 kg, wurde durch ein Satellitenunglück im Jahr 1964 in die Umwelt eingebracht [20]. Beim Transport des Stromgenerators SNAP 9A - hier wird die durch die  $\alpha$ -Strahlung erzeugte Wärme zur Stromerzeugung genutzt - trat ein Fehler bei der Raketensteuerung auf, wodurch das Plutonium beim Wiedereintritt in die Atmosphäre in der Stratosphäre verteilt wurde. Dort hat Plutonium bezüglich der Aufenthaltsdauer eine Halbwertszeit von 14 Monaten (siehe Abbildung 2.2) und lagert sich schließlich am Boden ab.

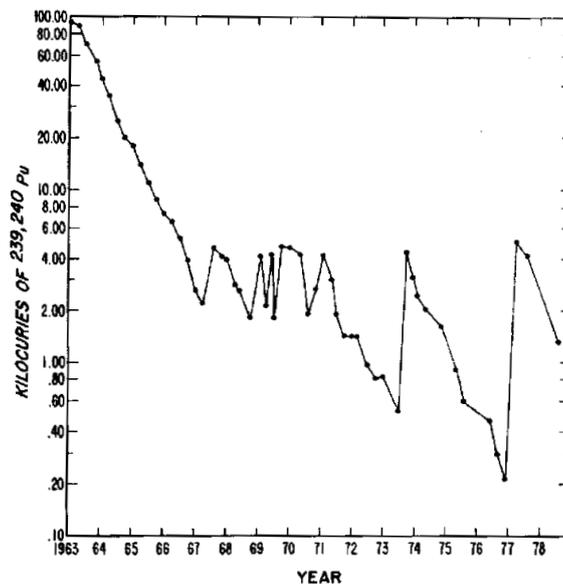


Abbildung 2.2: Entwicklung der Konzentration von  $^{239,240}\text{Pu}$  in der Stratosphäre der nördlichen Hemisphäre nach den atmosphärischen Bombentests (1 Curie =  $3.7 \cdot 10^{10}$  Bq), aus [20]; dabei sichtbar der Abfall der Konzentration nach der „Nuclear Test Ban Treaty“ 1963, die folgenden Einträge stammen aus französischen und chinesischen Tests

### 2.1.3 Isotopenverteilung des anthropogenen Plutoniums

Nach dem Test Ivy Mike am 1. November 1952 wurde mit Proben, die durch Filterpapier gesammelt worden waren, die Isotopenhäufigkeiten der bei einer solchen Explosion entstehenden Transurane gemessen [24]. Das dabei erkannte Muster ist auch in dem Fallout zu finden, der sich in den obersten Schichten der Mangankrusten im pazifischen Ozean abgelagert hat [25] (siehe Abbildung 2.3). Dabei kann die Häufigkeit des kurzlebigen  $^{243}\text{Pu}$  nicht festgestellt werden, die Tochter  $^{243}\text{Am}$  wurde bei der chemischen Aufarbeitung abgetrennt. Die Werte für  $^{241}\text{Pu}$  mussten wegen der Halbwertszeit von 14.35 a zum Vergleich mit [24] zerfallskorrigiert werden.

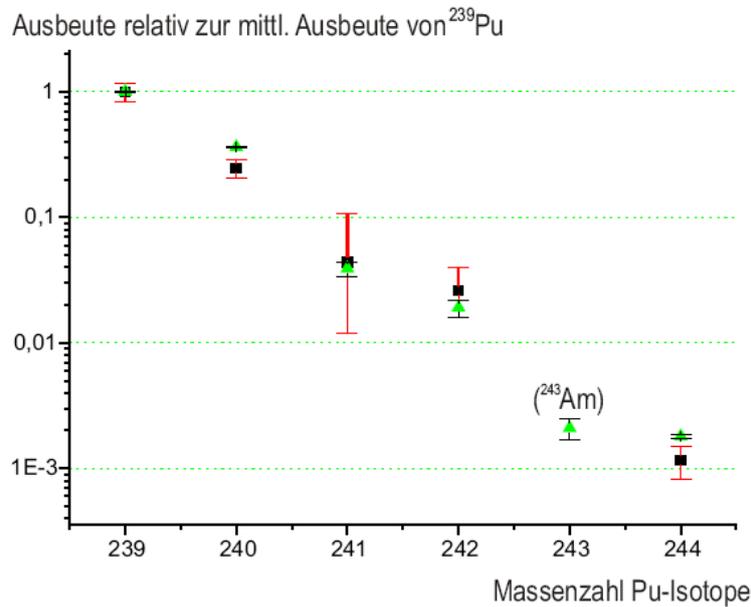


Abbildung 2.3: Isotopenhäufigkeiten von Plutonium aus dem Fallout, bestimmt mit AMS-Messungen in Mangankrusten (Quadrate) und direkt nach den Explosionen (Dreiecke), aus [25] mit Daten aus [24]

## 2.2 Natürliches Vorkommen

### 2.2.1 Plutoniumproduktion durch natürlichen Neutronenfluss

In uranreichen Mineralien oder Uranlagerstätten kommt es durch den Neutronenfluss bei der Spontanspaltung zur Bildung von  $^{239}\text{Pu}$  durch Neutroneneinfang an  $^{238}\text{U}$ . Das hier gebildete  $^{239}\text{U}$  geht durch  $\beta^-$ -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 23,5 Minuten zu 100 % ins  $^{239}\text{Np}$  über, das ebenfalls unter Emission eines Elektrons mit  $T_{1/2} = 2.36\text{ d}$  weiter zum  $^{239}\text{Pu}$  zerfällt.

Im Jahr 1948 gelang Seaborg und Perlman in Pechblende der erstmalige Nachweis von natürlichem  $^{239}\text{Pu}$  [26]. Einige Jahre später konnten Peppard et al. [27] feststellen, dass in diesen Uranerzen das Plutonium tatsächlich monoisotopisch vorhanden ist. Im selben Jahr untersuchten Levine und Seaborg [28] verschiedene Uranerze und aktinidenreiche Mineralien. Sie disku-

tierten auch schon die Möglichkeit, dass man in solchen Proben auch langlebiges, gegenüber  $\beta$ -Zerfall stabiles  $^{244}\text{Pu}$  finden könnte. Weitere Proben wurden 1999 durch Fabryka-Martin et al. [29] untersucht.

Die für die Reaktion nötigen Neutronen stammen nur zum Teil aus der Spontanspaltung des Urans, sie werden auch durch  $(\alpha, n)$ -Reaktionen an der Mineralmatrix gebildet. Dieser Effekt hat besondere Bedeutung bei Mineralien, die zusätzlich zu einem gewissen Anteil von Uran eine große Menge Thorium beinhalten. Einige Elemente in diesen Mineralien, zum Beispiel Fluor und Silizium, haben hohe Wirkungsquerschnitte für  $(\alpha, n)$ -Reaktionen mit den  $\alpha$ -Teilchen aus den Zerfallsreihen von Uran und Thorium.

In thoriumreichen Mineralien ist so die Anzahl der freigesetzten Neutronen bezogen auf den Urangehalt höher als in den Uranerzen, obwohl durch den geringeren Urangehalt weniger Spaltungsneutronen auftreten. Allerdings haben die Seltenen Erden, die in diesen Materialien häufig sind, zum Teil auch große Einfangsquerschnitte für die produzierten Neutronen. Die in den verschiedenen Prozessen entstehenden Neutronen haben in den jeweiligen Mineralien eine mittlere freie Weglänge von bis zu einem halben Meter [29].

Insgesamt ist das  $^{239}\text{Pu}/\text{U}$ -Verhältnis in uranreichen Proben, wo die Neutronen aus der Spaltung entstehen, und in thoriumreichen Materialien, in denen  $(\alpha, n)$ -Reaktionen den vorherrschenden Beitrag zum Neutronenfluss liefern, vergleichbar. Die Häufigkeit von  $^{239}\text{Pu}$  bezogen auf  $^{238}\text{U}$  variiert zwischen  $10^{-12}$  bis  $10^{-10}$ , wobei die Werte stark von den in der Umgebung vorhandenen Elementen und ihren unterschiedlichen Eigenschaften bezüglich des Neutroneneinfangs abhängen [28, 29]. Die höchsten Werte für dieses Verhältnis treten im Gestein in der Umgebung der Uranerze auf, wo der Urangehalt selbst nicht mehr hoch ist, wohin aber das Plutonium aus den uranreicheren Erzen ausgewaschen werden kann.

### 2.2.2 Suche nach Plutonium-244 in Mineralien

Zum heutigen natürlichen Vorkommen von Plutonium-244 auf der Erde gibt es zwei positive Messungen in Mineralien. Bei einer der beiden, Fields et al. [5] ist es allerdings möglich, dass das Messergebnis aus einer Kontamination mit anthropogenem Plutonium resultiert.

Fields et al. suchten in einer Probe von 1.6 kg norwegischem Gadolinit nach  $^{244}\text{Pu}$ . In diesem Seltenerdmineral sind sowohl Uran und Thorium als auch eine Reihe von Seltenen Erden um etwa einen Faktor 1000 angereichert, Plutonium sollte also unabhängig von seinem Oxidationszustand während der geochemischen Entwicklung in diesem Mineral enthalten sein.

Das Ergebnis für das Vorkommen  $V_{^{244}\text{Pu},\text{Gadolinit}} = 3 \cdot 10^{-17} \frac{\text{g}^{244}\text{Pu}}{\text{g}}$  in Gadolinit würde eine Anreicherung des Plutoniums um  $10^6$  bedeuten, also etwa 1000mal stärker als anhand der Anreicherung der homologen Lanthaniden und der Aktiniden erwartet. Da im Labor, in dem dieses natürliche Probenmaterial verarbeitet wurde, auch schon mit bestrahltem Uran gearbeitet worden war, könnte es bei den untersuchten Mineralproben jedoch zu einer Querkontamination gekommen sein, worauf auch die hohen Anteile der leichteren Plutoniumisotope  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  und  $^{242}\text{Pu}$ , die ebenfalls in der Probe nachgewiesen wurden, hinweisen [5].

In der Folge soll die Messung vorgestellt werden, mit der Darleane Hoffman et al. [1] 1971  $^{244}\text{Pu}$  nachweisen konnten.

Hoffman et al. benutzten als Ausgangsmaterial eine chemisch verarbeitete Version des Minerals Bastnaesit (siehe Kapitel 3.1), nämlich mehrere Liter eines organischen Materials (HDEHP), in das sich aus salpetersaurem Medium die Lanthaniden, aber auch Plutonium extrahieren lassen (siehe Kapitel 3.2.2). Nach weiterer chemischer Aufarbeitung fanden sie darin mit einem Massenspektrometer, wie in [30] beschrieben, das im Bereich der Aktiniden jedoch nicht frei von molekularem Untergrund ist, in einer ihrer drei Proben circa 300 Ionen mit Masse 244. Die untersuchte Probe entsprach unverarbeiteten 8.5 kg Bastnaesit. Die Detektoreffizienz berücksich-

tigt, waren in dieser Probe  $2 \cdot 10^7$  Atome  $^{244}\text{Pu}$ . Das bedeutet ein Vorkommen  $V_{^{244}\text{Pu},\text{Bastnaesit}} = 1 \cdot 10^{-18} \frac{\text{g}^{244}\text{Pu}}{\text{g}}$  oder etwa 2500 Atomen pro Gramm in diesem Mineral.

Diese Messung fand jedoch nahe der Nachweisgrenze von etwa  $10^7$  Atomen für diese Methode statt, außerdem waren auch hier weit mehr Ereignisse bei den leichteren Plutoniumisotopen zu finden als bei Masse 244, was wiederum auf eine Kontamination hindeutet. Die Zählraten bei diesen Isotopen waren aber nicht hoch genug, als dass man die als  $^{244}\text{Pu}$  identifizierten Ereignisse wie in [5] klar anthropogenem Plutonium zuordnen könnte (siehe Kapitel 2.1.3). In den gemessenen Leerproben wurde nur ein Untergrund von einigen  $10^6$  Atomen festgestellt. Der maximale Fehler hin zu geringeren Konzentrationen wurde deshalb mit  $7 \cdot 10^6$  Atomen in der gesamten Probe angegeben, zu höheren mit  $3 \cdot 10^6$  Atomen. Umgerechnet bedeutet das maximalen einen Fehler von etwa 900 Atomen, die Untergrenze von Hoffman et al. liegt also bei etwa 1600 Atomen pro Gramm Bastnaesit.

### 2.2.3 Transurane in der kosmischen Strahlung?

In Untersuchungen der kosmischen Strahlung auf ihre Elementzusammensetzung gab es kurz vor der Entdeckung des natürlichen Plutoniums durch Darleane Hoffman bei einem Ballonexperiment einen Hinweis auf Plutonium oder ein noch schwereres Element in der kosmischen Strahlung [31]. Das eine Ereignis, das dieser Deutung als schwereres Aktinid oder superschweres Element zugrunde lag, hatte allerdings eine stark schwankende Zuordnung der Ladungszahl in den unterschiedlichen Detektoren des Experiments von  $Z=92$  bis  $Z=104$ . Man konnte daraus eine Obergrenze des Plutoniumflusses auf die Erde von  $10^{-11} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$  ableiten.

Auf der Erde würde dies unter der Annahme, dass 10% des Plutoniums der kosmischen Strahlung in der Erdkruste eingebaut werden, ohne zuvor durch Stöße beim Durchgang durch die Atmosphäre zerstört zu werden, einer Häufigkeit von circa  $10^{-19}$  relativ zu Uran entsprechen und läge in der

Größenordnung des von Hoffman et al. in Bastnaesit nachgewiesenen Vorkommens [1].

Ein solcher Eintrag aus der kosmischen Strahlung hätte eine Verteilung von Plutonium auf der ganzen Erdoberfläche gemäß der Intensität der kosmischen Strahlung zur Folge. Außerdem würde man bei diesem Ursprung des Plutoniums auch erwarten, dass auf der Erde  $^{247}\text{Cm}$  zu finden ist, das eine Halbwertszeit von 15.6 Ma hat und daher zwar in der kosmischen Strahlung, aber sicher nicht primordial vorkommen kann.

Allerdings konnten spätere satellitengestützte Experimente wie HEAO-3 [32] ein solches Auftreten von Transuranen nicht bestätigen, sondern nur Uran und Thorium in der Größenordnung der solaren Häufigkeit nachweisen.

In Mangankrusten finden sich auch Hinweise auf einen Eintrag von  $^{244}\text{Pu}$  über den kosmischen Staub, aus dem einen gemessenen Ereignis ergibt sich ein mittlerer Fluss auf die Erde von  $2000 \text{ }^{244}\text{Pu cm}^{-2}\text{Ma}^{-1}$  [33].

#### 2.2.4 Einflüsse von $^{244}\text{Pu}$ während des Frühstadiums des Sonnensystems und der Erde

Es gibt klare Hinweise darauf, dass  $^{244}\text{Pu}$  in den ersten 100 Millionen Jahren der Erdgeschichte noch in makroskopischen Mengen vorhanden war, nämlich aus heute noch messbaren Folgen der spontanen Spaltung von  $^{244}\text{Pu}$ .

Die hier diskutierten Spuren der Spaltung von  $^{244}\text{Pu}$  treten natürlich auch bei der Spaltung der anderen langlebigen Nuklide Thorium und Uran auf. Jedoch hat das Plutonium im Vergleich mit diesen Elementen eine viel höhere Wahrscheinlichkeit für die Spaltung gegenüber dem  $\alpha$ -Zerfall (siehe Kapitel 1.2). Während der ersten 3 Milliarden Jahre nach der Entstehung der Aktiniden in der letzten Supernova war - für das berechnete Produktionsverhältnis von  $^{244}\text{Pu}/^{238}\text{U}=0.30$  (siehe Gleichung 1.2) - die Aktivität durch Spaltung von  $^{244}\text{Pu}$  höher als die von  $^{238}\text{U}$ , sofern man induzierte Spaltungen vernachlässigt. Mit den gleichen Annahmen sind dann bis heute 99.91% der stattgefundenen spontanen Spaltprozesse seit der letzten Supernova vor

circa 4.56 Milliarden Jahren (siehe Kapitel 1.1.3) dem  $^{244}\text{Pu}$  zuzuschreiben. Messbar werden diese Prozesse retrospektiv einerseits durch die tatsächlichen Spuren der Spaltprodukte in Mineralien, also Gitterschäden durch die Wechselwirkung der energiereichen Fragmente mit der Matrix. Andererseits werden in der Spaltung nicht die gleichen Isotopenverhältnisse produziert wie im r- oder s-Prozess. Durch Spaltung entstehen besonders neutronenreiche, zunächst aber instabile Isotope, die durch  $\beta$ -Zerfall zu den stabilen Elementen gleicher Massenzahl zerfallen. Auf diesem Produktionsweg können für ein bestimmtes Element nur neutronenreiche Isotope entstehen. Dieser Überschuss an schweren Isotopen gegenüber der natürlichen Verteilung ist gerade beim Edelgas Xenon deutlich. Die sogenannte Xenon-Anomalie gibt Aufschluss über die Geschichte verschiedener Mineralien. Durch Ausheizen und anschließende Untersuchung der Gase, die im Mineral eingeschlossen waren, kann erfasst werden, ob Spaltungen aufgetreten sind, da über die Spaltung die Xenon-Isotope mit Massen 129-136 produziert werden, die natürliche Massenverteilung aber von 124 bis 136 reicht.

Um Rückschlüsse auf Spaltungen von Plutonium ziehen zu können, muss beachtet werden, ob die Proben alt genug sind, so dass sie bei ihrer Entstehung noch eine ausreichende Menge an  $^{244}\text{Pu}$  aufnehmen konnten. Außerdem dürfen die Mineralien keine Verwitterungsprozesse durchlaufen haben, da hier die Einschlüsse, in denen sich das Xenon sammelt, zerstört werden oder die durch die Spaltfragmente erzeugten Gitterschäden wieder ausgeheilt werden können. Damit geht die Information über die Anzahl der Spaltungen verloren.

Dieser letztere Fall tritt gerade bei dem in dieser Arbeit betrachteten Probenmaterial Bastnaesit auf. Nachdem das positive Ergebnis von Hoffman et al. veröffentlicht worden war, suchten Fleischer und Naeser [34] in Material aus der gleichen Mine nach Spaltspuren, mussten aber feststellen, dass beim Bastnaesit die Spaltspuren leicht ausgeheilt werden und es deshalb nach dieser Methode ein Alter von nur 50-80 Millionen Jahren hat, damit können nur Spuren aus der Spaltung von Uran detektiert werden.

# Kapitel 3

## Chemische Aufbereitung

Das Material Bastnaesit wird im Folgenden beschrieben, insbesondere bezüglich seiner Anreicherungen von Seltenen Erden und Aktiniden. Daraus wird abgeleitet, dass primordiales Plutonium im Bastnaesit eine chemische Entwicklung als III-wertiges Element genommen haben muss, damit darin Häufigkeiten wie in Hoffman et al. [1] auftreten können. Weiterhin wird hier die Vorgehensweise bei der chemischen Abtrennung und Anreicherung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion und Anionentauscher erklärt, wobei zur Bestimmung der Ausbeute von Plutonium der Tracer  $^{236}\text{Pu}$  verwendet wurde.

### 3.1 Das Ausgangsmaterial: Bastnaesit

Das Ausgangsmaterial für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist das Produkt „Bastnaesite 4100 - calcined and leached“, von der Firma Molycorp Inc. in Mountain Pass (siehe Tabelle 3.1). Es wurde im Präkambrium gebildet, also vor etwa 3 Milliarden Jahren, und stammt aus der gleichen Mine wie das Material, von dem Hoffman et al. ausgingen. Diese Mine liegt in Kalifornien in der Mojave-Wüste, im Jahr 2007 war allerdings sowohl die Förderung als auch die chemische Verarbeitung eingestellt, es wurde nur aus

dem noch bestehenden Lager verkauft. In der Mountain Pass Lagerstätte wurde ein Erz aus circa 40% Calcit, 25% Barit, 10% Strontianit, 12% Bastnaesit, 8% Quarz und kleineren Anteilen weiterer Minerale gewonnen. Aus diesem Erz werden die Lanthanide in mehreren Schritten aufkonzentriert [35]: Nach einem Flotationsprozess<sup>1</sup> werden durch Behandlung des Erzes mit schwacher Säure die Verunreinigungen durch Calcium und Strontium entfernt. Die Carbonatverbindungen werden durch Glühen in Oxide umgewandelt, so dass im vorliegenden „Bastnaesite 4100 - calcined and leached“ die Seltenen Erden ein Fluoroxid gebildet haben. Das Mineral wurde am Institut für Radiochemie der TU München unter dem Licht-, sowie dem Rasterelektronenmikroskop fotografiert (siehe Abbildung 3.1).

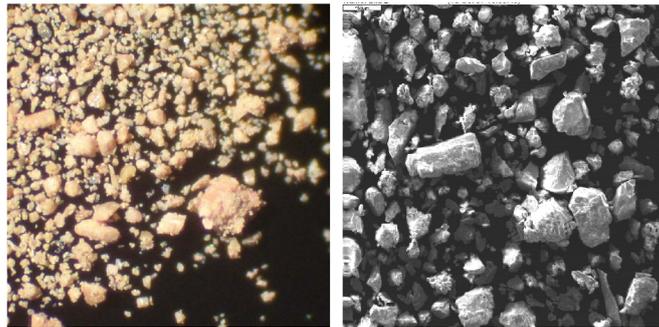


Abbildung 3.1: Aufnahmen von Bastnaesit unter dem Lichtmikroskop (links) und dem Elektronenmikroskop (rechts, Bildkantenlänge circa 400  $\mu\text{m}$  )

Zusätzlich zum Analysenzertifikat (siehe Tabelle 3.1) wurde ein  $\gamma$ -Spektrum des Materials aufgenommen, um die Anteile von Thorium und Uran zu bestimmen, die durch ihren  $\alpha$ -Zerfall Untergrund für die Bestimmung der chemischen Effizienz mit  $^{236}\text{Pu}$  im Flüssigszintillationszähler liefern können. Es ergaben sich pro Kilogramm Bastnaesit mit großen Unsicherheiten Aktivitäten von 4220 Bq  $^{232}\text{Th}$  und 1450 Bq  $^{238}\text{U}$ , was einem Massenanteil von 1040 ppm beziehungsweise 117 ppm entspricht [37].

<sup>1</sup>auch „Schwimmaufbereitung“: nach feiner Zerkleinerung des Ausgangsmaterials können Mineral und Begleiterz unter Ausnutzung ihrer unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften getrennt werden [36]

Verbindung	Massenanteil im Bastnaesit	Anreicherung gegen Erdkruste
CeO <sub>2</sub>	43.6%	~5400
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.7%	~6400
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3.7%	~3300
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.3%	~2100
BaO	1.9%	~40
CaO	1.7%	~0.3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.4%	~6
SrO	0.3%	~7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22%	~3
PbO	0.03%	~20
ThO <sub>2</sub>	0.15%	~160
Th	0.1040%	~110
U	0.0117%	~40

Tabelle 3.1: Analysenzertifikat des Ausgangsmaterials „Bastnaesite leached & calcined 4100“ mit zusätzlichen Werten für Uran und Thorium (nach Analyse des  $\gamma$ -Spektrums berechnet)

In diesem verarbeiteten Bastnaesit sind die Seltenen Erden im Vergleich zur Erdkruste stark angereichert, Cer circa 5000-fach, Lanthan circa 6000-fach und Neodym circa 2000-fach. Für <sup>244</sup>Pu erwartet man in der Erdkruste allgemein eine maximale Häufigkeit (siehe Gleichung 1.7) von

$$V_{244\text{Pu},\text{Erdkruste}} = 3 \cdot 10^{-23} \frac{\text{g } ^{244}\text{Pu}}{\text{g}}$$

Das <sup>244</sup>Pu sollte bei III-wertigem geochemischen Verhalten in diesem Mineral die gleiche Anreicherung im Bastnaesit wie Cer oder Neodym besitzen (siehe

Tabelle 3.1) und könnte damit folgende Häufigkeit haben:

$$V_{244\text{Pu-III},\text{Bastnaesit}} = (6 - 18) \cdot 10^{-20} \frac{\text{g } ^{244}\text{Pu}}{\text{g}} \quad (3.1)$$

Das entspricht 150 bis 400 Atomen pro Gramm Bastnaesit und ist einen Faktor 6-20 unter dem Wert von circa 2500  $^{244}\text{Pu}$  pro Gramm Bastnaesit aus Hoffman et al. [1]. Im Fall, dass es sich in [1] um den Nachweis echter Ereignisse von  $^{244}\text{Pu}$  handelt, heißt das, dass das Plutonium für eine solche Häufigkeit eine um etwa eine Größenordnung stärkere Anreicherung in diesem Mineral hat als die Seltenen Erden.

Bei IV-wertigem Verhalten würde man aufgrund des Thorium-Anteils im Bastnaesit von circa 0.13% und der schwächeren Anreicherung (siehe Tabelle 3.1) dieses Elements gegenüber der allgemeinen Häufigkeit in der Erdkruste einen geringeren Wert für das Vorkommen von  $^{244}\text{Pu}$  erwarten (siehe Kapitel 1.4):

$$V_{244\text{Pu-IV},\text{Bastnaesit}} = 5 \cdot 10^{-21} \frac{\text{g } ^{244}\text{Pu}}{\text{g}}$$

In Bastnaesit sieht man deshalb vorrangig Plutonium, das geochemisch wie die Seltenen Erden reagiert hat.

## 3.2 Chemische Verarbeitung

### 3.2.1 Aufschluss des Minerals

Das Bastnaesit wird im ersten Schritt zur Anreicherung des Plutoniums in dieser Arbeit in Königswasser aufgelöst. Königswasser besteht aus einer 3:1-Volumen-Mischung aus Salz- und Salpetersäure und ist eine starke oxidierende Säure. Die Auflösung wird mit Probenmengen von 150 g in einem 2l-Kolben mit Rückflusskühler in einem Wasserbad bei einer Temperatur von durchschnittlich 70° Celsius für mehrere Tage durchgeführt. Dabei werden zu der Aufschlusslösung von 1-1.5l Königswasser als Tracer 40-100 Bq  $^{236}\text{Pu}$

pro Probe hinzugefügt. Nach der Auflösung bleiben etwa 15 g eines weißen Rückstandes aus Silikaten übrig, der durch Abzentrifugieren abgetrennt wird. Das  $^{244}\text{Pu}$  sollte sich durch die Behandlung mit dem konzentrierten Königswasser jedoch ebenso wie Cer und die anderen Seltenen Erden gelöst haben und im IV-wertigen Valenzzustand vorliegen, da sich III-wertiges Plutonium in wässriger Lösung bereits durch schwache Oxidationsmittel in den IV-wertigen Zustand überführen lässt [36].

Die unterschiedliche chemische Bearbeitung des Minerals vor der Flüssig-Flüssig-Extraktion, hier durch direkt Auflösung mit Königswasser, bei [1] durch zusätzliches Rösten, Abtrennen der III-wertigen Lanthanide und erst anschließende Auflösung in Säure, sollte keine Auswirkungen auf die chemische Effizienz und den Nachweis von Plutonium haben, da das  $^{244}\text{Pu}$  beim Aufschluss der Matrix des Minerals ebenfalls in Lösung gehen sollte [37].

### 3.2.2 Flüssig-Flüssig-Extraktion zur Abtrennung von Plutonium

Die in der Folge vorgestellten Verfahren lehnen sich an das in Murray & Statham [38] beschriebene Vorgehen zur Extraktion von Americium, Curium und Plutonium aus großen Mengen Meerwasser und Sediment an und in der weiteren Verarbeitung des organischen Materials an Hofmann et al. [1]. Änderungen gegenüber den darin beschriebenen Methoden bestehen in dieser Arbeit darin, dass hier eine vollständigere Auflösung des Bastnaesits angestrebt wurde, indem Königswasser zum Aufschluss verwendet wurde.

Eine Flüssig-Flüssig-Extraktion funktioniert nach folgendem Schema: Mit der sauren Lösung nach dem Mineralaufschluss, in der das Plutonium vorliegt, wird eine organische Flüssigkeit durch Schütteln vermischt. Das Plutonium geht dabei, abhängig von der verwendeten Säure und seinem vorliegenden Oxidationszustand, von der wässrigen in die organische Phase über. Aufgrund der unterschiedlichen Dichte der beiden Phasen können sie wieder getrennt werden.

Vorteilhaft ist, wenn mit dem Plutonium möglichst wenige andere Elemente mitextrahiert werden, so dass das Plutonium in diesem Schritt angereichert wird.

Ein Maß für die Effizienz dieses Schritts gibt der Verteilungskoeffizient  $k$  an, der die Anzahl der Atome des gesuchten Elements, hier Plutonium, in der organischen und der wässrigen Phase vergleicht:

$$k = \frac{c_{\text{Pu,org}}}{c_{\text{Pu,aq}}} \quad (3.2)$$

Nach der Extraktion des Plutoniums in die organische Phase wird diese wieder mit einer Säure vermischt, um das Plutonium in eine wässrige Lösung zurückzuextrahieren und weiterverarbeiten zu können. Damit dieser Umkehrschritt funktioniert, muss der Verteilungskoeffizient für Plutonium nun kleiner als 1 sein. Dies erreicht man durch einen Wechsel des Oxidationszustands oder der verwendeten Säure beziehungsweise der Säurestärke.

Zur Extraktion von Plutonium in IV-wertigem Zustand, in dem es nach dem Aufschluss in Salpetersäure oder Königswasser vorliegen sollte, aus einer wässrigen Phase ist die organische Säure HDEHP sehr gut geeignet. HDEHP ist eine Phosphatsäure, die als „Bis(2-ethylhexyl)-phosphat“ und „di-2-ethylhexylorthophosphoric acid“ bezeichnet wird. Bei der Verwendung dieser Säure in der Plutoniumchemie muss beachtet werden, dass sie eine Reinheit von mindestens 95% bezüglich ihres verwandten Monoesters H<sub>2</sub>MEHP (mono(2-ethylhexyl)phosphoric acid) aufweist. Dieses H<sub>2</sub>MEHP hat zwar einen höheren Extraktionskoeffizienten für Plutonium, das heißt weniger Plutonium bleibt in der wässrigen Ausgangslösung zurück, die chemische Effizienz für diesen Schritt ist höher als beim HDEHP [39]. Dafür ist die Rückextraktion von der organischen Phase in eine wässrige Phase beim H<sub>2</sub>MEHP viel schlechter, es konnten damit in Probeversuchen Ausbeuten von maximal 40% erreicht werden.

Das HDEHP wurde vor der Verwendung im Verhältnis 1:3 mit n-Heptan vermischt, so dass es als 0.75 M HDEHP vorlag.

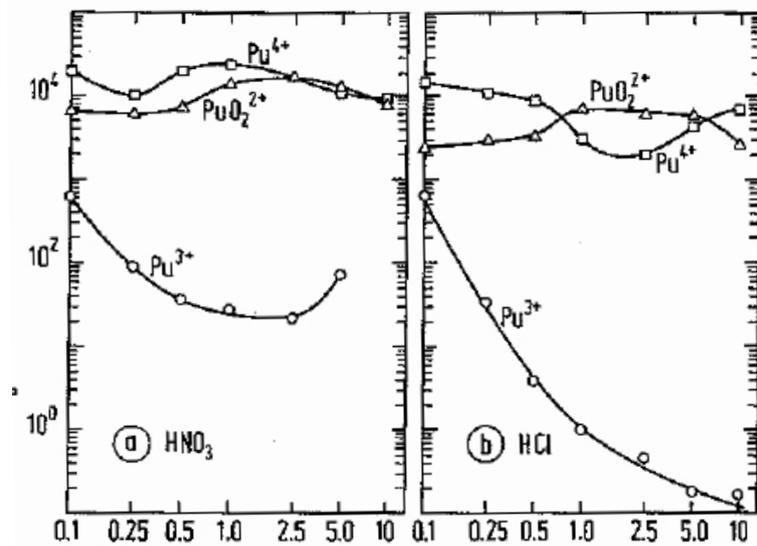


Abbildung 3.2: Verteilungskoeffizient von Plutonium in HDEHP und  $\text{HNO}_3$  beziehungsweise  $\text{HCl}$  gegenüber der Säurestärke, aus [40]. Aus  $\text{HNO}_3$  geht Plutonium im III- und IV-wertigen Oxidationszustand in das HDEHP über, aus  $\text{HCl}$  im IV-wertigen und bei schwächerer Säurestärke als 1M  $\text{HCl}$  auch im III-wertigen Zustand. Stärkere Konzentrationen von  $\text{HCl}$  können daher zur Extraktion von Plutonium(III) aus HDEHP verwendet werden.

Die Extraktionskoeffizienten für Plutonium in HDEHP aus verschiedenen Medien und Oxidationszuständen sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

Bezüglich der verwendeten Säure beim Aufschluss des Minerals bei Hoffman et al. [1] können im Folgenden nur Vermutungen angestellt werden, da sich in [1] keine klaren Angaben dazu finden, aus welchem Medium das Plutonium mit dem HDEHP extrahiert wurde.

### Extraktion von Plutonium aus Salpetersäure mit HDEHP

Wird das Bastnaesit in Salpetersäure gelöst, so geht nicht nur Plutonium, sondern auch Cer in die organische Phase über. Das wird auch daran deutlich, dass die durch die großen Mengen an Cer im Bastnaesit gelb verfärbte Aufschlusslösung nach der Extraktion klar wird, während die anfänglich durchsichtige organische Phase den gelben Farbton annimmt. Damit ist das

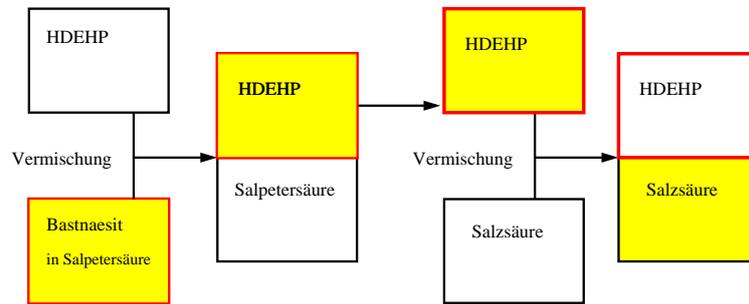


Abbildung 3.3: Flussdiagramm für Extraktion von Plutonium (roter Rahmen) und Cer (gelbe Grundierung) aus Salpetersäure

salpetersaure Ausgangsmedium sehr gut geeignet für die industrielle chemische Abtrennung von Cer aus Bastnaesit. Das Cer kann in der Folge mit Salzsäure oder einem Gemisch aus Salzsäure und Wasserstoffperoxid aus dem HDEHP zurückextrahiert werden, das Plutonium bleibt bei diesem Schritt in der organischen Phase (siehe Abbildung 3.3). Bei der industriellen HDEHP-Lösung, die Hoffman et al. von der Firma Molycorp erhalten hatten, wäre also Salpetersäure beim Aufschluss des Minerals geeignet.

In Probeversuchen konnte festgestellt werden, dass die Auflösung des Minerals mit Salpetersäure aber nicht so vollständig ist wie bei der Verwendung von Königswasser, sondern dass dabei im Rückstand noch Anteile von Bastnaesit zu finden ist.

### Extraktion von Plutonium aus Königswasser mit HDEHP

Der Aufschluss mit Königswasser hat mehrere Vorteile bei der Verarbeitung des Bastnaesits zur chemischen Abtrennung von Plutonium: Die festen Rückstände beschränken sich vor allem auf das nur mit Flusssäure lösliche Siliziumoxid und auf das schwer lösliche Thoriumoxid.

Zusätzlich gehen aus dem salpeter- und salzsauren Medium nur geringe Mengen an Cer oder Eisen ins HDEHP über, das sich daher auch nur schwach gelb einfärbt. Damit wird weniger HDEHP benötigt, um das Plutonium zu extrahieren. Die Königswasserlösung bleibt bei dieser Extraktion unverändert gelb.

Eine Lösung von 800 ml 7 M Königswasser wird zuerst mit 80 ml HDEHP und noch einmal mit 70 ml und 40 ml HDEHP durch jeweils 10-minütiges Schütteln vermischt, um eine hohe Ausbeute der Extraktion zu erreichen. Weitere Extraktionen erhöhen die Ausbeute an Plutonium nicht mehr. Durch mehrmaliges Waschen des HDEHP mit insgesamt 300 ml 6 M Salzsäure wird die organische Phase von Eisen und Cer gereinigt, wobei das Plutonium in der organischen Phase verbleibt. In Probeversuchen wurde festgestellt, dass es in diesem Schritt zu keinen Verlusten kommt.

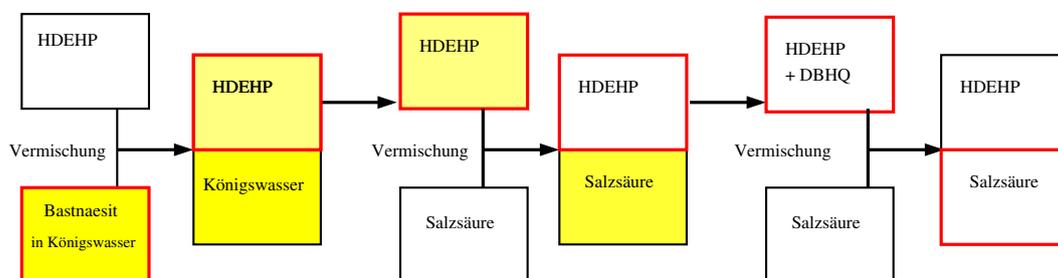


Abbildung 3.4: Flussdiagramm für Extraktion von Plutonium (roter Rahmen) und Cer (gelbe Grundierung) aus Königswasser

Durch Umwandlung des Plutoniums vom IV-wertigen in den III-wertigen Oxidationszustand ist mit starker Salzsäure die Rückextraktion möglich. Dazu wird zum HDEHP ein organisches Reduktionsmittel zugegeben, nämlich Di-tert-butylhydrochinon (DBHQ) in 2-Ethyl-1-Hexanol gelöst. Das dreiwertige Plutonium im HDEHP lässt sich dann mit 6 M Salzsäure zurückextrahieren, weil für diesen Oxidationszustand und diese Säurestärke der Verteilungskoeffizient zwischen HDEHP und HCl kleiner als 1 ist (siehe Abbildung 3.2). Bei der Zugabe des DBHQ zum HDEHP tritt eine Verfärbung auf, die organische Komponente wird dabei wieder gelb, in einigen Fällen auch rötlich. Laut Chilton & Fardy [39] ist die Verfärbung ein Zeichen für die Anwesenheit von Salpetersäure, die zwar nach den Waschungen verschwunden sein sollte, aber das Reduktionsmittel DBHQ zerstören kann. Um dennoch eine vollständige Reduktion zu garantieren, wird das DBHQ im Überschuss zuge-

geben, nämlich in einem Volumenverhältnis von 1:3 zum HDEHP, während in der Literatur [1, 39] zumeist ein Verhältnis von 1:4 verwendet wird. Die Rückextraktion findet durch 5maliges Ausschütteln mit Portionen von jeweils 50 ml 6 M HCl statt. Auch hier wurde in Probeversuchen untersucht, dass weitere Rückextraktionen zu keiner höheren Ausbeute mehr führen.

Der Vorteil des organischen Reduktionsmittels ist, dass es in der organischen Phase verbleibt und das HCl direkt weiterverwendet werden kann. Bei einer Reduktion des Plutoniums durch Zugabe von Iod in Salzsäure muss hingegen das Rückextrakt vollständig eingedampft werden, um das Iod entfernen zu können, bevor die weitere chemische Verarbeitung möglich ist. Dieser Schritt ist bei der Verwendung von DBHQ nicht nötig, das Rückextrakt der Salzsäure mit Plutonium, Uran und Spuren anderer Elemente kann in der folgenden Trennung auf dem Anionentauscher direkt benutzt werden.

Nach der Rückextraktion liegen von den anfänglich etwa 140 g im Königswasser gelöstem Material nur noch wenige Gramm in der 6 M Salzsäure vor, die noch weiter gereinigt werden müssen. Die chemische Effizienz für diesen Reinigungsschritt wird mit Flüssigszintillation überprüft (siehe Kapitel 3.3) und liegt zwischen 70 und 100 %.

### 3.2.3 Reinigung durch Anionentauscher

Der letzte Schritt zur Anreicherung des Plutoniums findet mit einem Anionentauscherharz auf einer Säule statt. Ähnlich wie bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion bindet das Plutonium im IV-wertigen Oxidationszustand stark an dieses Harz und kann im III-wertigen Zustand davon gelöst werden. Das verwendete Harz Amberlite-IRA-402(Cl) wird vor der Verwendung mit Salzsäure konditioniert.

Bevor die etwa 250 ml Probe über die 20 ml Ionentauscher gegeben werden, muss das Plutonium erst wieder in den IV-wertigen Zustand oxidiert werden. Das geschieht durch Zugabe von circa 1-2 g  $\text{NaNO}_2$ , der Oxidationsvorgang benötigt eine Reaktionszeit von mindestens einer Stunde.

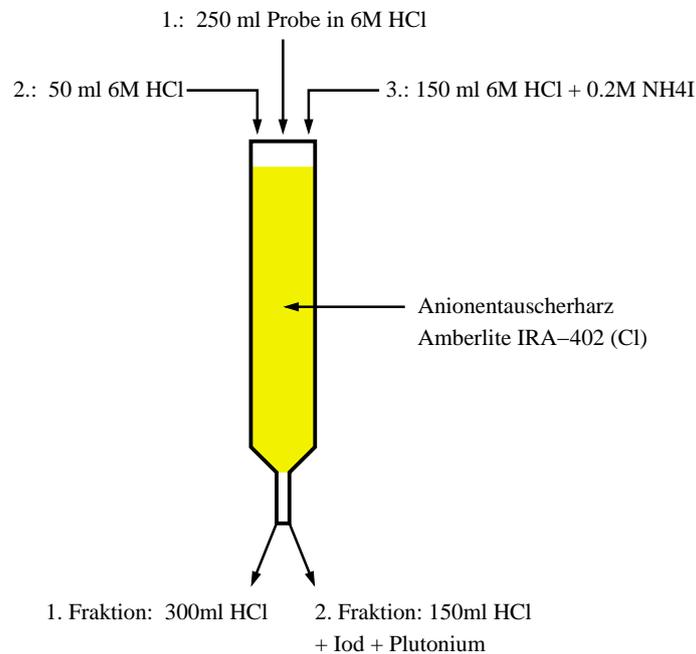


Abbildung 3.5: Abtrennung von Plutonium auf der Anionenaustauschersäule

Danach wird die Probe mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von etwa einem Tropfen in drei Sekunden über das Harz gegeben. Nachdem die Probe vollständig über die Säule gelaufen ist, wird mit 2 Säulenvolumen 6 M HCl nachgespült (siehe Abbildung 3.5). Abschließend wird das Plutonium durch eine frisch hergestellte Mischung von etwa 150 ml 6 M HCl und 0.2 M NH<sub>4</sub>I abgelöst. Dabei wird das Plutonium durch das Iod in den III-wertigen Oxidationszustand reduziert, der auf diesem Harz nicht adsorbiert wird. Die zweite Fraktion wird eingedampft, der Rückstand mit Salpetersäure aufgelöst. Dadurch wird das Iod abgeraucht, was durch einen violetten Rauch sichtbar wird. Das Lösen und Eindampfen des Rückstandes wird abwechselnd mit Salz- und Salpetersäure mehrmals wiederholt, um möglichst wenig Iod im Probenmaterial zu haben (siehe Kapitel 6.2). Die 1. Fraktion kann zur Erhöhung der Ausbeute ein zweites Mal oxidiert und auf der Säule gereinigt werden, die 2. Fraktion dieses zweiten Schritts wird dann mit der 2. Fraktion der ersten Säule vereinigt. Die Reinigung mit dem Anionenaustauscher wird

wiederholt, bis nur noch einige Milligramm an Material übrigbleiben, eine Menge, mit der eine AMS-Messung möglich ist (siehe Kapitel 3.4). Dadurch kann auch die Unterdrückung von Uran, das in der Probenuntersuchung mit AMS stören kann (siehe Kapitel 6.3), verbessert werden.

### 3.3 Flüssigszintillationsmessungen zur Bestimmung der chemischen Ausbeute

Am Institut für Radiochemie wurden an einem Messgerät für Flüssigszintillation der Marke „Wallac 1414“ Aliquots von circa 5% der verarbeiteten Probenmenge auf die  $\alpha$ -Aktivität durch  $^{236}\text{Pu}$  untersucht und damit die Ausbeute der chemischen Plutoniumtrennung bestimmt. Die wässrigen oder organischen Proben (2-10 ml) werden hierzu mit einem Cocktail versetzt, der durch ionisierende Strahlung zur Emission von Licht angeregt wird.

Störende Einflüsse sind die sogenannten Quenchs, die durch eine Verfärbung der Probe, wobei das Licht nicht aus dem Szintillator entkommen kann, sowie durch eine zu hohe Säurestärke, die den Cocktail angreift und damit die Szintillationseigenschaften stört, hervorgerufen werden.

Die chemischen Quenchs werden sichtbar in einer Stauchung und Verschiebung des Spektrums zu niedrigeren Energien, auch die Auflösung und damit die Unterscheidung der  $\alpha$ -Energien von  $^{236}\text{Pu}$  mit etwa 5.8 MeV und  $^{238}\text{U}$  mit circa 4.2 MeV leidet darunter. Zudem kann mit der Flüssigszintillation aus der Anstiegszeit der Signale im Photomultiplier auch die Art der Aktivität, also  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlung unterschieden werden, allerdings ist diese Differenzierung nur ohne chemisches Quenchen effektiv.

## 3.4 Probenanfertigung für die AMS-Messung

Die Rückstände beim Eindampfen der 2. Fraktion nach Reinigung mit dem Anionentauscher werden zuletzt mit Eisen vermischt, mit Salzsäure aufgelöst und ein weiteres Mal auf der Heizplatte bei 250 ° Celsius eingedampft und getrocknet. Anschließend wird die Probe im Muffelofen bei 500 ° Celsius für einige Stunden oxidiert. Die Effizienz zur Bildung von  $\text{PuO}^-$ -Molekülen in der Ionenquelle (siehe Kapitel 5.1.1) wird durch dieses mehrstündige Glühen des Probenmaterials um einen Faktor 2.5 gegenüber dem Oxidieren des Materials auf der Heizplatte gesteigert.

Das Material wird in Graphitprobenhalter mit einem Probenloch von 1.5 mm Durchmesser und 1.5 mm Tiefe gepresst. Zum Mischen wird Eisen verwendet, weil dieses keine Untergrundzählrate (siehe Abbildung 5.4) bei  $^{244}\text{Pu}^{11+}$ -Einstellungen erzeugen kann, da kein Eisenisotop ein dem  $^{244}\text{Pu}^{11+}$  ähnliches  $m/q$ -Verhältnis annehmen kann.



# Kapitel 4

## Produktion von $^{236}\text{Pu}$ als Tracer

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde, muss man zur Bestimmung der chemischen Ausbeute im Trennungsgang ein anderes Plutoniumnuclid zur Probe zugeben. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Radiochemie der Technischen Universität München (RCM) wurde durch eine Kernreaktion an einem Urantarget das Isotop  $^{236}\text{Pu}$  erzeugt. Im Folgenden werden die Methode zu Produktion und die Separation des Plutoniums aus dem Target beschrieben.

### 4.1 Wahl des Tracers und des Produktionswegs

Die Vorteile von  $^{236}\text{Pu}$  als chemischer Tracer sind seine kurze Halbwertszeit von 2.858 Jahren und die Möglichkeit, es mit relativ kleinen Verunreinigungen anderer Plutoniumisotope herzustellen. So wurde bei der Aktivierung nach Heselius et al. [41] mit Protonen an  $^{238}\text{U}$  an Plutoniumisotopen zusätzlich zu  $^{236}\text{Pu}$  nur  $^{238}\text{Pu}$  produziert.

Charakteristisch für den Zerfall von  $^{236}\text{Pu}$  sind die beiden  $\alpha$ -Zerfallsenergien bei 5.72 und 5.77 MeV, die mit gewöhnlichen  $\alpha$ -Spektrometern kaum einzeln auflösbar sind und daher zu Verbreiterung des  $\alpha$ -Signals führen. In der Anwendung für die chemische Anreicherung von  $^{244}\text{Pu}$  stört diese Tatsache nicht, da nur die Unterscheidung der Aktivität des Tracers von Uran, Thorium und deren Zerfallsprodukten in der Probe im Vordergrund steht und dabei das breitere  $\alpha$ -Signal unerheblich ist.

Das Isotop  $^{242}\text{Pu}$ , das zum Beispiel bei Hoffman et al. [1] verwendet und durch Neutroneneinfang hergestellt wird, hat einerseits Kontaminationen durch leichtere Plutoniumisotope und ist außerdem in der Masse dem  $^{244}\text{Pu}$  zu ähnlich, als dass es in den Massenspektrometern vor der Detektion (siehe Kapitel 5.1.2 und 5.1.4) vollständig abgetrennt werden könnte. Somit könnte dieses Nuklid eine Quelle von Untergrund für  $^{244}\text{Pu}$  sein. Vor allem jedoch könnten theoretisch in der Produktion des  $^{242}\text{Pu}$  am Reaktor durch den weiteren Einfang von Neutronen auch  $^{244}\text{Pu}$ -Nuklide gebildet werden, dies ist bei der in dieser Arbeit gewählten Reaktion ausgeschlossen.

Das  $^{236}\text{Pu}$  wurde mittels der Reaktion  $^{238}\text{U}(p,3n)^{236\text{m}}\text{Np}$  produziert (siehe Abbildung 4.1). Der angeregte Zustand des  $^{236}\text{Np}$  hat eine Halbwertszeit von 22.5 Stunden und zerfällt im folgenden durch  $\beta^-$ -Zerfall mit einer Ausbeute von ungefähr 50% zum  $^{236}\text{Pu}$ . Das zweite Endprodukt für den Zerfall von  $^{236\text{m}}\text{Np}$ , hier durch Emission eines  $\beta^+$ , ist das  $^{236}\text{U}$ . Nur die Hälfte des Wirkungsquerschnitts für die Produktion von  $^{236\text{m}}\text{Np}$  wird also zur Erzeugung von  $^{236}\text{Pu}$  genutzt.

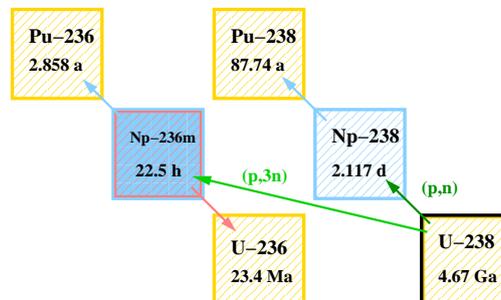


Abbildung 4.1: Produktion des Plutoniumtracers

Als Nebenprodukt beziehungsweise Verunreinigung zum  $^{236}\text{Pu}$  wurde durch eine weitere Kernreaktion  $^{238}\text{Pu}$  hergestellt, das in der Anwendung als Tracer für  $^{244}\text{Pu}$  allerdings nicht stört. Das Verhältnis von  $^{236}\text{Pu}$  zu  $^{238}\text{Pu}$  müsste für eine reinere Herstellung von  $^{236}\text{Pu}$  durch eine zeitnahe chemische Abtrennung des Plutoniums vom Neptunium nach Ende der Bestrahlung optimiert werden, da das  $^{238}\text{Pu}$  wegen der längeren Halbwertszeit des  $^{238}\text{Np}$  von 2.12 d langsamer entsteht als das  $^{236}\text{Pu}$  aus dem  $^{236\text{m}}\text{Np}$ .

Eine weitere Möglichkeit zur Produktion von  $^{236}\text{Pu}$  mit einem Protonenstrahl wäre laut Heselius et al. [41] ein Target aus  $^{237}\text{Np}$ . Dieses Nuklid hat bei Protonenenergien zwischen 25 und 30 MeV einen Wirkungsquerschnitt von maximal 40 mbarn zur Produktion von  $^{236}\text{Pu}$ . Dabei wird kein  $^{238}\text{Pu}$  erzeugt, aber der  $\beta^-$ -Strahler  $^{237}\text{Pu}$  ( $T_{1/2} = 45.2\text{ d}$ ), der nach der Bestrahlung trotz des circa 10fach niedrigeren Wirkungsquerschnitts aufgrund der so viel kürzeren Halbwertszeit ungefähr 6mal mehr Aktivität verursacht. Allerdings ist bei  $^{237}\text{Np}$  wegen der kürzeren Halbwertszeit von  $2.1 \cdot 10^6$  Jahren schon die Aktivität der benötigten Targetmenge etwa 1000fach höher als die des verwendeten Urantargets und damit über der Freigrenze. Das würde die Handhabung und Montage des Targets verkomplizieren.

## 4.2 Zeitliche Entwicklung der Anzahl erzeugter $^{236}\text{Pu}$ bei der Bestrahlung

Die Erzeugung eines radioaktiven Nuklids (hier  $^{236\text{m}}\text{Np}$ ) durch Bestrahlung eines Targets (hier  $^{238}\text{U}$ ), mit der Flächendichte der Targetatome  $n$  [ $\text{cm}^{-2}$ ], bei einem Fluss  $\Phi$  [ $\text{s}^{-1}$ ] von Projektilen und einem Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  für die Reaktion zur Produktion des neuen Kerns, wird bei gleichzeitigem Zerfall des erzeugten Nuklids mit Lebensdauer  $\lambda$  durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$\frac{dN_{236\text{mNp}}}{dt} = \sigma \cdot \Phi \cdot n_{238\text{U}} - \lambda_{236\text{mNp}} \cdot N_{236\text{mNp}} \quad (4.1)$$

Diese Gleichung kann man exakt lösen:

$$N_{^{236m}\text{Np}} = \frac{\sigma \cdot \Phi \cdot n_{^{238}\text{U}}}{\lambda_{^{236m}\text{Np}}} \cdot (1 - e^{-\lambda_{^{236m}\text{Np}} \cdot t}) \quad (4.2)$$

Nach einer Bestrahlungszeit  $t$  von vier Halbwertszeiten ist die Exponentialfunktion in Gleichung 4.2 auf den Wert  $1/16$  abgefallen, das  $^{236m}\text{Np}$  ist also nach einer Bestrahlungszeit von etwa vier Tagen in Sättigung, das heißt es zerfallen genausoviele Teilchen wie durch den Fluss auf das Target gebildet werden. Die Anzahl produzierter Nuklide  $^{236}\text{Pu}$  steigt durch den kontinuierlichen Zerfall von  $^{236m}\text{Np}$  weiter linear an, wenn das  $^{236m}\text{Np}$  in Sättigung ist.

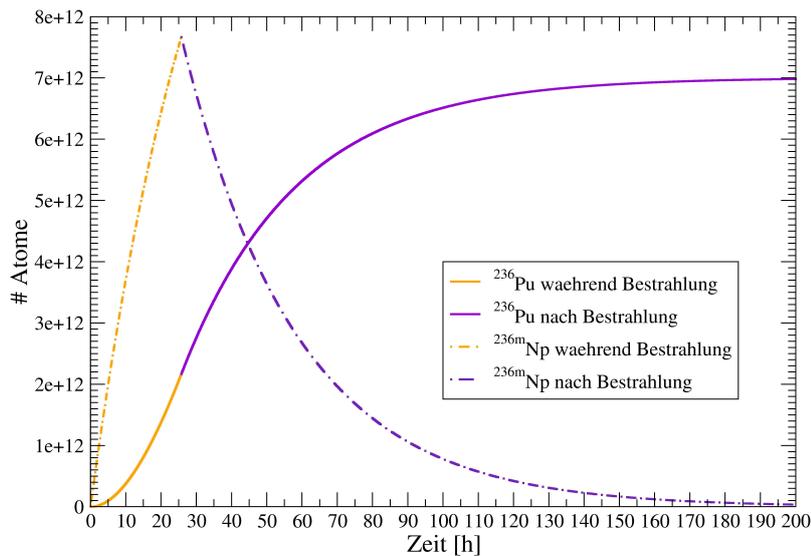


Abbildung 4.2: Entwicklung der Anzahl der Atome von  $^{236m}\text{Np}$  und von  $^{236}\text{Pu}$  während der Bestrahlung ( $t=0..25.75$  h) und in den folgenden 7 Tagen ( $t=25.75..200$  h), bei der Bestrahlung verwendete Einstellungen siehe Kapitel 4.4.

Wenn man den Zerfall des  $^{236}\text{Pu}$  während der Bestrahlung vernachlässigt, was wegen der Lebensdauer von mehr als 4 Jahren und einer Bestrahlungsdauer

von einigen Tagen gerechtfertigt ist, dann ist die Lösung für die genäherte Differentialgleichung der Plutoniumproduktion:

$$N_{^{236}\text{Pu}} = \sigma \cdot \Phi \cdot n_{^{238}\text{U}} \cdot \left( t + \frac{1}{\lambda_{^{236m}\text{Np}}} \cdot (e^{-\lambda_{^{236m}\text{Np}} \cdot t} - 1) \right) \quad (4.3)$$

In Abbildung 4.2 sind die Verläufe der Atomzahlen von  $^{236m}\text{Np}$  und  $^{236}\text{Pu}$  unter Vernachlässigung des Zerfalls von  $^{236}\text{Pu}$  gezeigt. Darin ist auch zu erkennen, dass nach Ende der Bestrahlung die Anzahl der  $^{236}\text{Pu}$ -Kerne noch weiter ansteigt, bis nach einigen Tagen alle  $^{236m}\text{Np}$  zerfallen sind.

### **4.3 Dominante Wirkungsquerschnitte bei der Bestrahlung von $^{238}\text{U}$ mit Protonen**

Eine Bestrahlung von Uran durch Protonen mit Energien im Bereich mehrerer MeV induziert vor allem Spaltprodukte (siehe Abbildung 4.3). Diese wurden mit einem Germaniumdetektor über ihre  $\gamma$ -Zerfallslinien beobachtet (siehe Abbildung 4.6).

Die Protonenenergie wurde bei der Bestrahlung nicht bei 20 MeV eingestellt, wo man bei einem dünnen Target durch den höchsten Wirkungsquerschnitt die größte Ausbeute an  $^{236m}\text{Np}$  erreichen kann, sondern bei 24 MeV. Bei der Bestrahlung eines dicken Targets wird damit wegen des Energieverlusts der Protonen im Target auch das Maximum des Wirkungsquerschnitts ausgenutzt. Außerdem erhält man bei dieser Energie ein reineres Endprodukt, da das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte von  $^{236m}\text{Np}$  zu  $^{238}\text{Np}$  insgesamt höher ist und daher auf das  $^{236}\text{Pu}$  bezogen weniger  $^{238}\text{Pu}$  produziert wird.

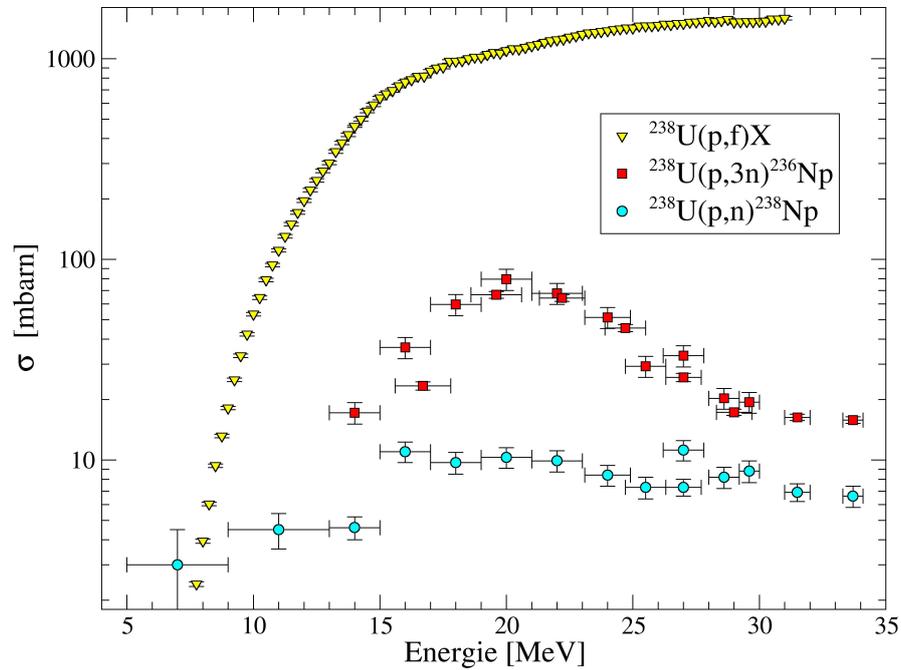


Abbildung 4.3: Wirkungsquerschnitte für Kernreaktionen mit Protonen an  $^{238}\text{U}$ , aus [42–45]

## 4.4 Bestrahlung und chemische Verarbeitung

Das Target enthielt 0.66 g  $^{238}\text{U}_3\text{O}_8$  - das entspricht  $1.4 \cdot 10^{21}$  Atomen  $^{238}\text{U}$  - in einem Probenhalter aus Aluminium, der zur besseren Ableitung der durch die Bestrahlung entstehenden Wärme auf einer Kupferscheibe montiert war (siehe Abbildung 4.4). Diese Probe wurde dann am Ende eines Strahlrohrs befestigt. Bei dem verwendeten Material handelte sich um altes Uran, das noch keinem künstlichen Neutronenfluss ausgesetzt war und in dem deshalb keine Verunreinigungen durch anthropogenes Plutonium zu erwarten waren. Die Bestrahlung mit 24 MeV Protonen fand Ende November 2007 am Strahlrohr I-40° des MLL Tandembeschleunigers statt. Während der etwa 26 Stunden, in denen das Target durch einen mittleren Strom von 200 nA an Protonen bestrahlt wurde, entstand eine Aktivität von ungefähr 40 - 50 kBq  $^{236}\text{Pu}$  und 520 Bq  $^{238}\text{Pu}$ .

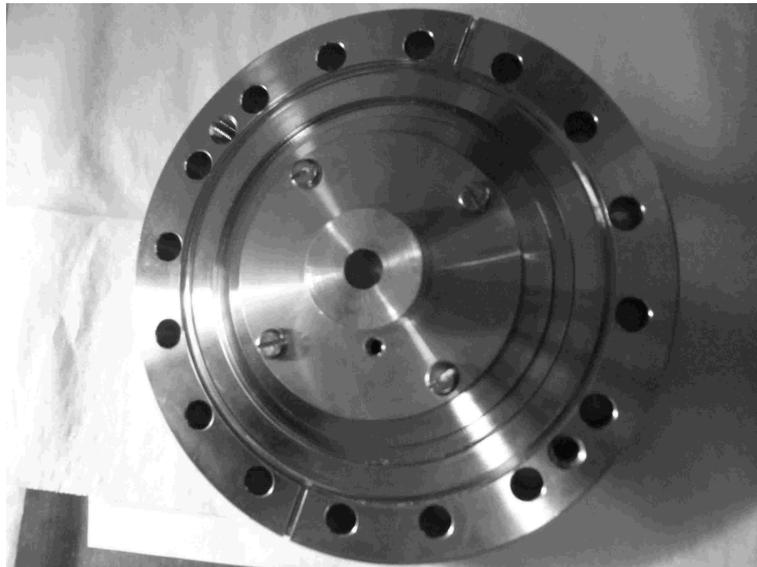


Abbildung 4.4: Probenmaterial  $^{238}\text{U}_3\text{O}_8$  ( $\text{\O} 1 \text{ cm}$ ) in Aluminiumprobenhalter auf einem Endflansch montiert

Die  $\alpha$ -Messung des aufgelösten bestrahlten Targets (siehe Abbildung 4.5) zeigt nur Aktivitäten der beiden erzeugten Plutoniumisotope sowie des  $^{238}\text{U}$  und seiner Tochter  $^{234}\text{U}$ . Es wurden also keine signifikanten Beiträge anderer  $\alpha$ -emittierender Aktinide erzeugt.

Das Target wurde mit Salzsäure aufgelöst und das Plutonium von Uran und den meisten Spaltprodukte über das Anionenaustauscherharz Amberlite IRA-402 Cl getrennt. Nach dieser Säuberung waren als störende Spaltprodukte vor allem noch  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Zr}$  and  $^{103}\text{Ru}$  im Tracer vorhanden (siehe Tabelle 4.1). Sie müssen zur vollständigen Reinigung in einem zusätzlichen chemischen Schritt abgetrennt werden. Dies geschieht im ersten Schritt der chemischen Separation von Plutonium aus Königswasser nach der Tracerzugabe, die  $\beta^-$ -Nuklide bleiben bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit HDEHP (siehe Kapitel 3.2.2) in der Ausgangslösung zurück.

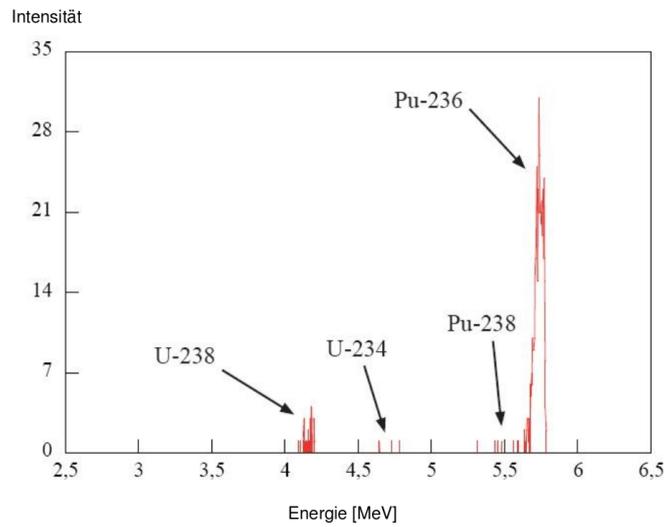


Abbildung 4.5:  $\alpha$ -Spektrum des aufgelösten Urantargets, aus [46]

## 4.5 Messung der produzierten Radionuklide

Wegen des hohen Wirkungsquerschnitts für Spaltung bei dieser Bestrahlung wurden die entstehenden  $\gamma$ -Strahler mit einem Germaniumdetektor gemessen, um abschätzen zu können, wann das Target für den Transport ins RCM zur Weiterverarbeitung abgenommen werden konnte.

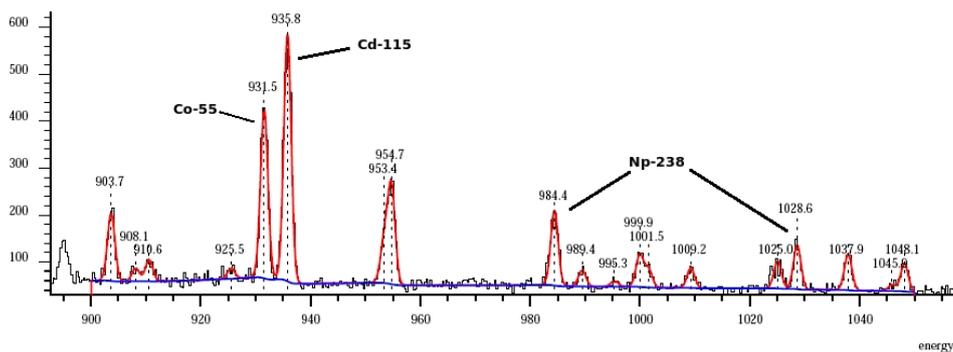


Abbildung 4.6:  $\gamma$ -Spektrum 60 Stunden nach Ende der Bestrahlung mit Aktivitäten durch Spaltprodukte, Aktivierungen und  $^{238}\text{Np}$ , Aufnahmezeit von 10 Minuten bei einem Abstand des Detektors von der Probe von etwa 3 m

In diesem  $\gamma$ -Spektrum (siehe Abbildung 4.6) sind neben einer Vielzahl von Spaltprodukten, als ein Beispiel die Linie von  $^{115}\text{Cd}$ , auch Aktivierungen im Strahlrohr zu sehen. Dabei wurde unter anderem am  $^{56}\text{Fe}$  durch eine (p,2n)-Reaktion das Radionuklid  $^{55}\text{Co}$  erzeugt, das mit einer Halbwertszeit von 18 Stunden zum längerlebigen  $^{55}\text{Fe}$  zerfällt. Als Bestätigung, dass auch tatsächlich das gewünschte Neptunium hergestellt wurde, konnte nur das Nebenprodukt  $^{238}\text{Np}$  gemessen werden, das mit einer Halbwertszeit von 2.12 Tagen zu  $^{238}\text{Pu}$  zerfällt.

Vom  $^{236}\text{Np}$  konnten keine  $\gamma$ -Linien beobachtet werden, diese haben eine zu geringe Intensität und waren in den Spektren, die wenige Stunden bis einige Tage nach dem Ende der Bestrahlung über einen Zeitraum von jeweils 10 Minuten aufgenommen wurden, nicht sichtbar.

In der folgenden Tabelle sind die Daten von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Messungen einer Teilmenge des in Salpetersäure gelösten Tracers zusammengestellt:

Nuklid	$T_{1/2}$	spez. Aktivität [Bq/g]	Atomzahl [1/g]
$^{236}\text{Pu}$	2.858 a	180	$2.3 \cdot 10^{10}$
$^{238}\text{Pu}$	87.74 a	2.8	$1.1 \cdot 10^{10}$
$^{238}\text{U}$	$4.468 \cdot 10^9$ a	0.049	$10^{16}$
$^{95}\text{Nb}$	35.0 d	1.1	$4.8 \cdot 10^6$
$^{95}\text{Zr}$	64.0 d	1.1	$8.8 \cdot 10^6$
$^{103}\text{Ru}$	39.95 d	252	$10^9$
$^{106}\text{Ru}$	373.6 d	110	$5 \cdot 10^9$
$^{141}\text{Ce}$	32.5 d	5.0	$2.0 \cdot 10^7$
$^{144}\text{Ce}$	248.8 d	3.8	$1.2 \cdot 10^8$

Tabelle 4.1: spezifische Aktivität einer Teilmenge des Tracers (2.97 g) am 27.3.2008 und daraus berechnete Atomhäufigkeit



# Kapitel 5

## Beschleunigermassenspektrometrie

In der Folge wird die Messmethode der Beschleunigermassenspektrometrie für Aktiniden am Maier-Leibnitz-Laboratorium in München vorgestellt. Zudem werden die Ergebnisse der Tests auf die Nachweisempfindlichkeit von Plutonium mit AMS anhand von Standards mit  $^{236}\text{Pu}$  präsentiert.

### 5.1 Aufbau des Experiments

Die Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) ist eine hochempfindliche Methode zum Nachweis von langlebigen Nukliden in geringsten Konzentrationen. Bei Messungen mit Aktiniden genügt meist die Bestimmung der Masse eines Nuklids zu seiner Identifikation, da selten Isobare mit vergleichbar langen Lebensdauern auftreten, die den Nachweis des anderen Elements stören. Damit ist die AMS für den Nachweis von  $^{244}\text{Pu}$  oder anderen möglichen primordialen Kandidaten wie den langlebigen Isomeren in Thorium (siehe Kapitel 7) wegen der sicheren Abtrennung jeglichen molekularen Untergrunds durch die Verwendung eines Tandembeschleunigers und die Bildung hoher positiver Ladungszustände der Ionen, bei denen keine Moleküle mehr existieren können, bestens geeignet.

In einigen Fällen, wie zum Beispiel zum Nachweis von  $^{238}\text{Pu}$ , ist diese Methode jedoch nicht praktikabel, da ähnliche Kernladungszahlen nicht differenziert werden können und deshalb  $^{238}\text{Pu}$  vom fast immer vorhandenen Untergrund von  $^{238}\text{U}$  nicht zu unterscheiden ist.

Von der Extraktion der Ionen aus der Ionenquelle bis zur Identifikation im Detektor findet zweimal eine Massenseparation statt, jeweils vor und nach der Beschleunigung (siehe Abbildung 5.1). Dies ist nötig zur Reduzierung der Zählrate, die durch Nuklide verursacht wird, welche ein ähnliches Verhältnis von Masse zu Ladung ( $m/q$ ) wie das AMS-Nuklid haben. Im Maier-Leibnitz-Laboratorium in München ist am Strahlrohr I-20° ein Flugzeitspektrometer aufgebaut, in dem die Flugzeit sowie die Energie der Ionen gemessen werden können. Damit findet die Identifikation der Radionuklide statt.

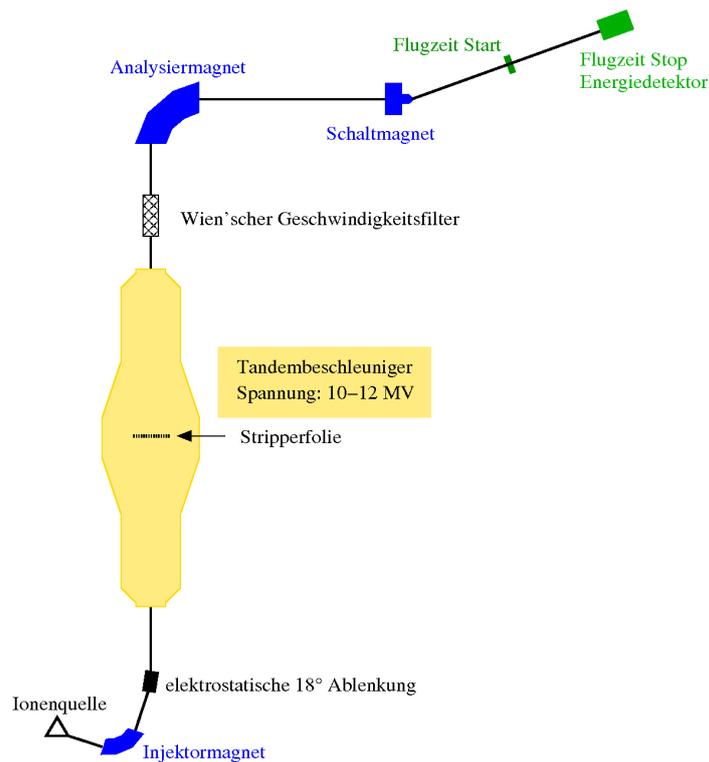


Abbildung 5.1: Gesamtaufbau der AMS-Anlage

### 5.1.1 Ionenquelle

Zur Erzeugung negativer Ionen wird eine neue Cäsium-Sputterionenquelle nach [47, 48] verwendet (siehe Abbildung 5.2), die eine bessere Emittanz im Vergleich mit zuvor verwendeten Ionenquellen [25] besitzt. Durch Erwärmen eines Reservoirs von Cäsium gelangt Cäsiumdampf in die Ionenquelle und wird an einer durch einen darunterliegenden Draht auf etwa  $1000^\circ$  Celsius geheizten Fläche aus Tantal ionisiert. Diese positiv geladenen Cäsium-Ionen werden mit einer Spannung von 5 kV auf die Probe beschleunigt und schlagen dort Moleküle und Atome heraus. Gleichzeitig findet eine Extraktion der aus dem Probenmaterial gebildeten negativen Ionen mit dieser Sputterspannung und der höheren Extraktionsspannung statt, die negativen Ionen werden zum Injektormagneten beschleunigt, wo vor der weiteren Beschleunigung eine erste Massenseparation vorgenommen wird.

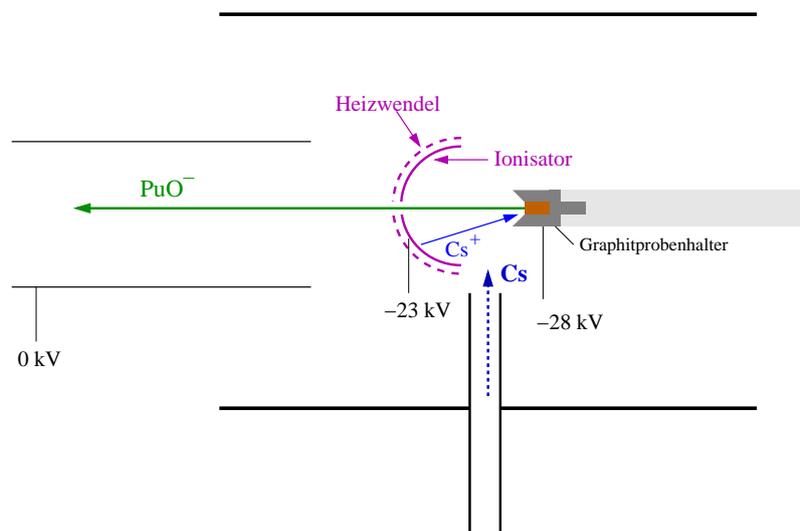


Abbildung 5.2: Cäsium-Sputterionenquelle nach [47]

Primär entstehen beim Sputterprozess vor allem positiv geladene Ionen und Neutralteilchen. Die positiven Ionen geraten wegen der angelegten Sputterspannung von  $5\text{ kV}$  nicht aus dem Probenhalter. Werden neutrale Teilchen

derartig aus der Probe gesputtert, dass sie den Probenhalter verlassen, so gehen sie für die Messung verloren. Bei denjenigen neutralen Atomen, die im Probenhalter verbleiben, ist die Möglichkeit des erneuten Sputterns gegeben, wodurch die Effizienz der Ionenquelle erhöht wird [25].

Die negativen Ionen werden dadurch gebildet, dass sich das Cäsium an der gekühlten Probe als Decke über das Probenmaterial legt, so dass beim Herausschlagen der Probenteilchen diese durch eine Cäsium-Schicht austreten müssen. Dabei können die gesputterten Teilchen wegen der geringen Elektronegativität des Cäsiums zu negativen (Molekül-)Ionen umgeladen werden. Aus der Ionenquelle wird entweder das negative Ion oder ein Molekülion extrahiert, das hängt davon ab, was die höchste Ausbeute zur Bildung negativer Ionen hat. Für Plutonium ist zum Beispiel  $\text{PuO}^-$  am günstigsten [25].

### 5.1.2 Niederenergiemassenspektrometer

Vor dem Tandembeschleuniger werden die einfach negativ geladenen Ionen nach ihrer Masse getrennt. Dabei haben nach der Beschleunigung auf 28 keV durch die Sputterspannung von 5 kV und die Extraktionsspannung von 23 kV die (Molekül-)Ionen eine definierte Energie. Sie werden zuerst im Injektor-magnet, für den mit Thorium eine Auflösung von  $\frac{\Delta m}{m} = \frac{1}{200}$  bestimmt wurde, nach ihrer Masse separiert. Aus dem Gleichgewicht von Zentrifugalkraft und Lorentzkraft ergibt sich hier mit der Ionengeschwindigkeit  $v$ , ihrer Masse  $m_{\text{Molekuel}}$ , der Elementarladung  $e$ , dem Magnetfeld  $B$  und dem Magnetradius  $\rho_{\text{mag}}$ :

$$m_{\text{Molekuel}} \cdot v = eB\rho_{\text{mag}} \quad (5.1)$$

Die elektrostatische 18°-Ablenkung, ein Plattenkondensator, der die Ionen durch ein elektrisches Feld auf die Strahlachse des Tandembeschleunigers bringt, bewirkt eine Selektion der Moleküle nach ihrer kinetischen Energie. Um in diesem Spektrometer eine Masse auszuwählen, wird nur das Magnetfeld geändert, folglich werden nach dieser Separation alle negativen Ionen

- abgesehen von denjenigen, die durch Streuungen im Magneten durch das Spektrometer gelangen - mit der gleichen Energie und der gleichen Masse in den Tandembeschleuniger eingeschossen.

Nach dieser Massenseparation ist im Strahlführungssystem aber nicht nur eine Molekülsorte, so sind etwa die Einstellungen für  $^{244}\text{PuO}^-$  mit Masse 260 exakt die gleichen wie für  $^{232}\text{ThCO}^-$ . Da  $^{232}\text{Th}$  im Bastnaesit, dem Ausgangsmaterial für die Proben, vorhanden ist, das Thorium zusätzlich leicht Oxide bildet und die Proben in einem Graphitprobenhalter präpariert werden, ist die Bildung eines solchen Moleküls möglich. Auch andere Moleküle mit nur geringen Massenunterschieden wie  $^{235}\text{UC}_2^-$  oder  $^{238}\text{UC}_2^-$  sind mit dem Injektormagneten nicht vollständig abzutrennen.

Um einen empfindlichen Nachweis von  $^{244}\text{Pu}$  zu ermöglichen, sind deshalb die Spaltung der Moleküle und ein weiteres Massenspektrometer notwendig.

### 5.1.3 Tandembeschleuniger

Die Ionen erreichen den Beschleuniger mit einer Energie von 178 keV, davon 28 keV aus der Ionenquelle und 150 keV aus der Vorbeschleunigung. Im Tandembeschleuniger wird am Terminal eine Spannung von 10-11.5 MV angelegt, so dass die einfach negativen (Molekül-)Ionen auf der Niederenergieseite eine Energie von etwa 10.2-11.7 MeV erreichen.

Beim Durchgang durch die Stripperfolie werden Elektronen abgestreift. Das hat zur Folge, dass sämtliche Moleküle zerstört werden und die Ionen anschließend positiv geladen sind. Diese Kerne werden auf der Hochenergieseite ein zweites Mal beschleunigt.

Welchen Ladungszustand die Ionen beim Abstreifen der Elektronen annehmen, hängt von der Ionenenergie nach der Niederenergieseite des Beschleunigers ab. Als Veranschaulichung wird nach dem Bohrschen Kriterium jedes Elektron abgestreift, dessen Bahngeschwindigkeit kleiner ist als die Ionen-geschwindigkeit. In der Realität kommt es bei der Umladung zu einer Ladungsverteilung, oftmals haben mehrere Ladungszustände eine vergleichbare

Ausbeute im Strip-Prozess (siehe Abbildung 7.4 mit  $^{232}\text{Th}^{10+}$  und  $^{232}\text{Th}^{11+}$ ). Die Energie der einzelnen Ionen nach der ersten Beschleunigung ist abhängig vom Verhältnis von Ionenmasse zu Molekülmasse (siehe Gleichung 5.2), zudem wird die Spannung für jedes Nuklid anders eingestellt. So können die Ausbeuten für die Ladungszustände bei der Umladung nicht nur für verschiedene Elemente, sondern sogar für Isotope unterschiedlich sein, was bei der Berechnung der Transmission zu einem systematischen Fehler führen kann. Bei den Experimenten wurden für die Messungen der Aktiniden auf der Hochenergieseite die Ladungszustände 10+ und 11+ gewählt, zum Einstellen von Strahlführung und Detektor wurden auch Bismut mit Zustand 10+ und Gold mit 9+ verwendet. Insgesamt erreichen die Ionen durch die Beschleunigung kinetische Energien von etwa 120 bis 140 MeV:

$$E_{kin} = \left( \frac{m_{Ion}}{m_{Molekuel}} \cdot e + q \right) \cdot U + \frac{m_{Ion}}{m_{Molekuel}} \cdot 178 \text{ keV} \quad (5.2)$$

Direkt nach dem Beschleuniger ist als elektrostatischer Filter ein Wienfilter aufgebaut (siehe Abbildung 5.1). Er besteht aus zueinander senkrecht stehenden elektrischen und magnetischen Feldern und selektiert eine bestimmte Geschwindigkeit durch das Kräftegleichgewicht von Lorentzkraft und elektrischer Ablenkung bei dieser Geschwindigkeit.

#### 5.1.4 Hochenergiemassenspektrometer

Die Selektion einer bestimmten Energie durch Einstellen der Terminalspannung für das gesuchte Ion wirkt zusammen mit dem 90°-Analysiermagneten, der den Strahl auf einem Radius von 1.67 m umbiegt [49], wiederum als Massensfilter. Im Analysiermagneten ist während der Messungen von Aktiniden ein Magnetfeld von 1.400 Tesla eingestellt, das über den Verlauf der Strahlzeit konstant gehalten wird, so dass immer Ionen mit der gleichen magnetischen Steifigkeit im Detektor ankommen. Die zur Strahlführung auf der Hochenergieseite verwendeten magnetischen Elemente werden ebenfalls nicht

verändert. Um nun ein Ion mit bestimmten Verhältnis von Masse zu Ladungszustand zu messen, muss die Energie des Ions so eingestellt werden, dass es diese magnetische Steifigkeit  $B \cdot \rho$  besitzt. Das geschieht durch die Beschleunigungsspannung.

$$B \cdot \rho = \frac{m}{q} \cdot v = \text{const.} \quad (5.3)$$

Die Flugzeit der Ionen eines Nuklids ist nach dem Analysiermagneten direkt proportional zu ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung (siehe Gleichung 5.3) und kann über die bekannte Länge der Flugzeitstrecke von 3.19 m und die Geschwindigkeit bestimmt werden. Begrenzt wird die Separation im Hochenergiespektrometer durch die Auflösung des Analysiermagneten und die darin stattfindenden Streuungen.

### 5.1.5 Massendetektion durch Bestimmung von Flugzeit und Energie

Im Detektor werden die Ionen anhand ihres  $m/q$ -Verhältnisses durch ihre Flugzeit (tof) und ihren Energieverlust (E1, E2, dE, Erest) identifiziert (siehe Abbildung 5.3). Andere Nuklide mit gleichem oder ähnlichem  $m/q$  wie das zu messende Ion können nicht alleine durch ihr Flugzeitsignal abgetrennt werden, da sie den Detektor trotz unterschiedlicher Masse mit der gleichen Geschwindigkeit wie das gesuchte Nuklid durchfliegen. Allerdings haben diese Ionen wegen ihres unterschiedlichen Ladungszustandes eine andere Energie (siehe Gleichung 5.2) und können über diese Gesamtenergie und ihren aus der Kernladungszahl resultierenden unterschiedlichen Energieverlust in der Ionisationskammer und im Halbleiterzähler erkannt werden.

Das Startsignal wird beim Durchgang der Ionen durch eine etwa  $7 \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}$  dicke Kohlenstoffolie, die auf einer Spannung von -3.9 kV liegt, generiert. Die Ionen schlagen dabei aus der Folie Elektronen heraus, die durch das auf -3.0 kV gesetzte zweite Gitter beschleunigt werden (siehe Abbildung 5.3). Nach dem

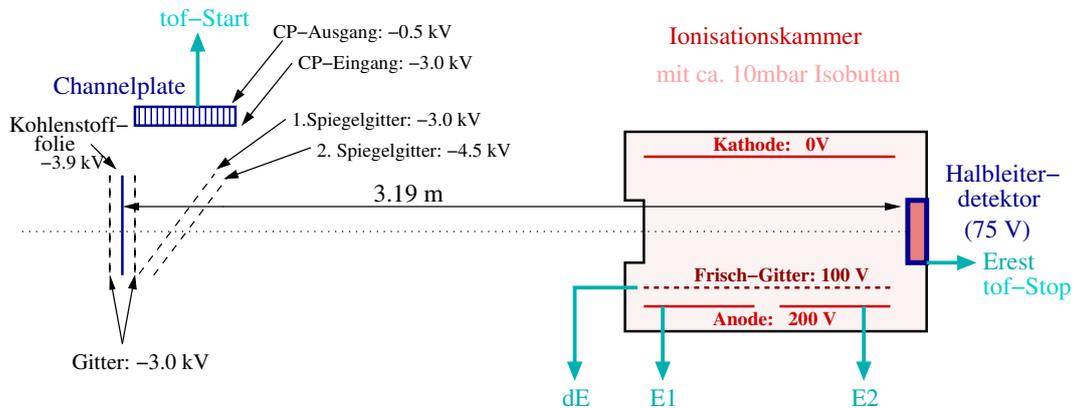


Abbildung 5.3: Aufbau des Detektors mit Flugzeit- und Energiemessung

zweiten Gitter gelangen diese Elektronen in einen feldfreien Raum zwischen erstem Spiegelgitter und dem Eingang des Channelplates, die sich ebenfalls auf -3.0 kV befinden. Durch ein zweites Spiegelgitter, an dem -4.5 kV anliegen, werden die Elektronen aus der Strahlrichtung zum Channelplate abgelenkt und dort nach der Vervielfachung direkt detektiert [50]. Die Streuungen der Ionen an der Folie führen zu einer Energieverbreiterung und limitieren die Genauigkeit der Messung durch ihre Verbreiterung des Flugzeitsignals.

Durch eine Mylarfolie von  $0.9 \mu\text{m}$  Dicke wird die mit 8-10 mbar Isobutan gefüllte Ionisationskammer vom Strahlrohr getrennt, in der bei geringem Durchfluss des Gases durch Regelung über ein Piezoventil ein konstanter Druck herrscht. In der Kammer kommt es zu Stößen der Ionen mit den Gasatomen, diese werden dabei ionisiert, die Elektronen werden von den elektrischen Feldern durch das Frischgitter hindurch zur Anode hin abgesaugt. Das Frischgitter ist kapazitiv gegen die Kathode kurzgeschlossen, so dass davon ebenso wie von der Anode Energieverlustsignale abgenommen werden können. Die Anode ist senkrecht zur Flugrichtung der Kerne in zwei Teile segmentiert, daher lässt sich damit auch der Verlauf des Energieverlusts, also die Braggkurve, in der Ionisationskammer messen und es ist somit eine zusätzliche Identifikationsmöglichkeit für die Ionen gegeben.

Am Ende der Flugzeitstrecke werden die Nuklide in einem Halbleiterzähler mit einer aktiven Fläche von  $400 \text{ mm}^2$  und einer Dicke von mindestens

60  $\mu\text{m}$  gestoppt und verlieren dabei ihre gesamte restliche Energie, die in der Bildung von Elektron-Loch-Paaren gemessen werden kann. Aus diesem Signal des Halbleiterzählers wird zudem das Stoppsignal zur Bestimmung der Flugzeit generiert, dieser Detektor befindet sich 3.19 m hinter der Folie des Channelplatedetektors. Weitere Informationen zu den Channelplates finden sich in [51], für die Ionisationskammer in [25].

Die verschiedenen Energiesignale „E1“ und „E2“ von der segmentierten Anode, „dE“ vom Frischgitter und „Erest“ vom Halbleiterzähler (siehe Abbildung 5.3) sind wichtig zur Unterscheidung der echten Signale von Pile-Up durch leichtere Teilchen. Bei Pile-Up können zwei oder mehrere fast gleichzeitig eintreffende leichtere Ionen, die daher nicht als unterschiedliche Teilchen erkannt werden, ein Energiesignal erzeugen, das im Fall von zwei Teilchen bis zu doppelt so hoch ist wie das Signal der einzelnen Ionen und deshalb in einem Energiekanal nicht von dem Signal eines Aktinids unterschieden werden kann.

Durch Betrachten der Ereignisse in den verschiedenen Energiekanälen können mit diesem Detektor echte und falsche Signale unterschieden werden.

Die Signale von Ionisationskammer und Halbleiterzähler werden durch Vorverstärker und Hauptverstärker verstärkt. Aus dem Vorverstärkersignal des Halbleiterzählers (Erest) wird ein Trigger gebildet, der die Datenaufnahme für alle Signale startet. Zur Unterdrückung von Pile-Up-Ereignissen wird elektronisch noch ein Signal generiert, wenn zwei Ereignisse im Abstand zwischen 2  $\mu\text{s}$  und 10  $\mu\text{s}$  stattfinden. Alle Ereignisse, denen ein solches Pile-Up-Signal zugeordnet wird, werden in der Datenauswertung verworfen, die dadurch verlorene Messzeit entspricht bei den Messungen von  $^{244}\text{Pu}$  (siehe Kapitel 6.2) etwa  $10^{-7}$  der Laufzeit der Probe.

Ist durch unvollständiges Abbrauchen von Iod nach dem Anionentauscher (siehe Kapitel 3.2.3) dieses Element noch im Probenmaterial vorhanden, so kann es in der Verbindung mit dem zum Sputtern verwendeten Cäsium zur Bildung des Moleküls  $^{133}\text{Cs}^{127}\text{I}^-$  kommen, das ebenso wie das  $^{244}\text{Pu}^{16}\text{O}^-$  die Masse 260 hat und daher am Injektormagneten nicht abgetrennt werden kann.

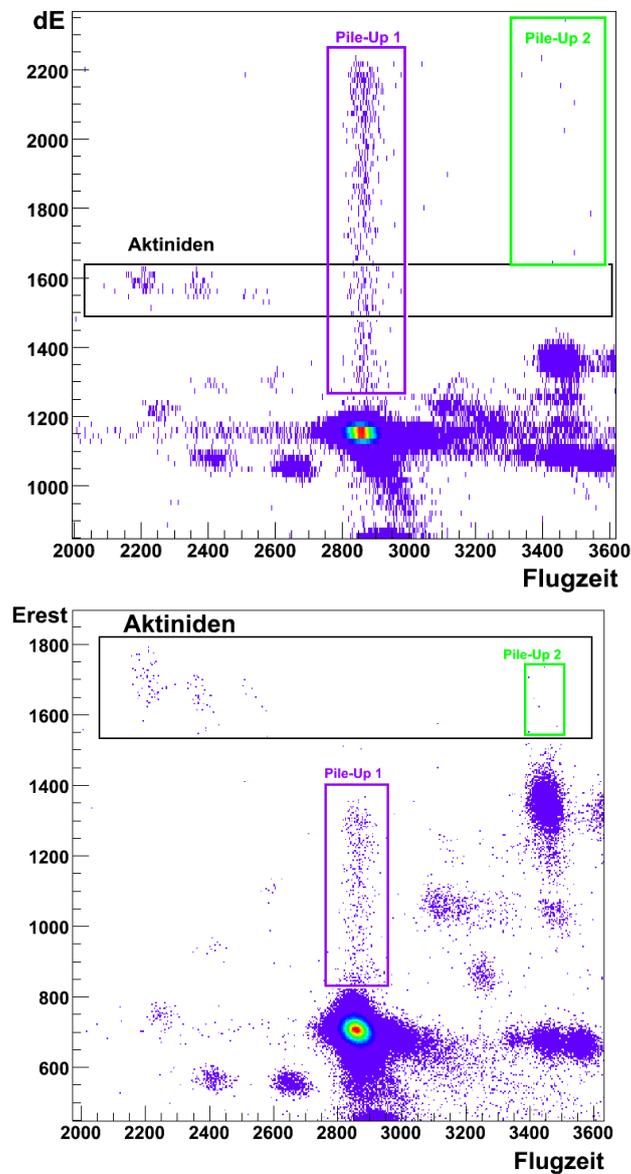


Abbildung 5.4: Pile-Up in den Energiekanälen Erest und  $dE$  durch  $^{133}\text{Cs}^{6+}$  (Pile-Up 1) und  $^{232}\text{Th}^{10+}$  (Pile-Up 2) bei einer aus Bastnaesit hergestellten und mit Silber vermischten  $^{244}\text{Pu}$ -Probe mit  $^{244}\text{Pu}^{11+}$ -Einstellungen

Wenn das  $^{133}\text{Cs}$  im Terminal beim Umladungsvorgang den Ladungszustand  $6+$  annimmt, ist sein  $m/q$ -Verhältnis von den Einstellungen für  $^{244}\text{Pu}^{11+}$  nur um  $7 \cdot 10^{-4}$  verschieden und wird dadurch sowohl im Wienfilter als auch im Analysiermagneten nicht abgetrennt. Es erzeugt letztendlich eine hohe Zähl-

rate im Detektor, die den Oberflächensperrschichtzähler schädigt. Durch den Schaden steigt der Leckstrom am Detektor und deswegen sinkt die anliegende Spannung, das durch die Ionen erzeugte Signal wird niedriger, was einen geringeren Energieverlust vortäuscht und die Anstiegszeit des Signals wird flacher. Die Anstiegszeit ist entscheidend für die elektronische Bildung des Flugzeitsignals, das als Folge der andauernden Schädigung zu wandern beginnt. Kann das Iod besser abgetrennt werden, sinkt die Zählrate durch Cäsium um etwa eine Größenordnung, Änderungen der Signale durch Schädigungen des Detektors wurden dann nicht mehr festgestellt.

## 5.2 Messvorgang

In der Strahlführung befinden sich mehrere sogenannte Faraday-Cups, die zur Messung des Teilchenstroms auf Strahlachse gefahren werden können und mit denen man die Transmission von der Ionenquelle durch den Beschleuniger zum Detektor bestimmen kann. Für diese Messmethode müssen jedoch Ströme von mehr als 100 pA vorhanden sein, das entspricht bei einem Ladungszustand von  $10+$  einer Teilchenrate von circa 60 MHz. Diese  $6 \cdot 10^7$  Teilchen pro Sekunde sind eine zu hohe Zählrate für den Detektor, Folien und Halbleiterzähler würden durch eine solche Dosis zerstört werden.

Um dennoch das Verhalten eines solchen Strahles untersuchen zu können, werden Abschwächer auf die Strahlachse eingefahren. Diese Abschwächer sind Wolframplatten, in die mit einem Laser Löcher mit Radius  $100 \mu\text{m}$  geschossen wurden [52], durch sie wird nur etwa  $1/1000$  beziehungsweise  $1/33$  der Strahlintensität transmittiert.

Eine weitere Möglichkeit, bei der der Strahl allerdings nicht so kontrolliert geschwächt wird, ist das Defokussieren einer Linse vor dem Beschleuniger, wodurch der Strahlstrom um etwa drei Größenordnungen verringert wird.

In der Folge wird für Strahlen aus stabilen Elementen wie Bismut und Gold oder für extrem langlebige wie Thorium und Uran, die zum Beispiel zum

Einstellen des Detektors und zur Bestimmung der Transmission verwendet werden, der Begriff makroskopisch gebraucht. Für diese kann dann auch ein Strom an den Faraday-Cups gemessen werden, für die Messung im Detektor werden die Abschwächer benötigt.

Dahingegen werden die Strahlen, mit denen geringste Konzentrationen gemessen werden, zum Beispiel  $^{236}\text{Pu}$  und  $^{244}\text{Pu}$ , mikroskopisch genannt. Bei diesen wird zum Beispiel durch Änderung der Temperatur des Cäsiumreservoirs und Öffnen des Cäsium-Ventils die Sputterrate geregelt, so dass im Falle, dass die Untergrundrate durch unerwünschte Isotope zu hoch ist, nur eine verträgliche Zählrate von wenigen 1000 Hertz den Detektor erreicht.

### 5.3 Bestimmung der AMS-Effizienz für den Nachweis von Plutonium

Als Referenz für die Effizienzbestimmung beim Plutoniumnachweis wurde eine Probe hergestellt, die  $0.35 \text{ Bq } ^{236}\text{Pu}$  enthielt, das heißt  $4.6 \cdot 10^7$  Atome. Der Tracer liegt ursprünglich in  $\text{HNO}_3$  vor und wurde nach Zugabe von  $0.05 \text{ mg Fe}$  in  $0.25 \text{ ml HNO}_3$  auf einen Tropfen von etwa  $1 \text{ mm}$  Durchmesser eingedampft. Diese Probenmenge wurde in  $5 \mu\text{l HF}$  gelöst und durch Eintropfen in einen Graphitprobenhalter mit einem Probenloch von  $1 \text{ mm}$  Tiefe und  $1 \text{ mm}$  Durchmesser gefüllt. Am Boden dieser Sputterkathode wurde zuvor durch wiederholtes Eintropfen einer  $\text{Fe/HF}$ -Lösung mit anschliessendem Trocknen unter der Quarzlampe ein Probenbett gebildet, das das Eindiffundieren des Probenmaterials ins Graphit verhindern sollte.

Bei der Messung wurde die Probe innerhalb von 12 Stunden komplett gesputtert. Es wurden circa 640 Ereignisse gezählt, das entspricht einer Effizienz von  $1.4 \cdot 10^{-5}$  oder einem Ereignis pro 70 000 Plutonium-Atomen im Probenhalter. Dabei sank die Zählrate bereits während der ersten Stunden stark ab, wegen der geringen Menge an Probenmaterial war dieses also schnell aufgebraucht.

In den zur Messung von  $^{244}\text{Pu}$  verwendeten gestopften Proben wird ebenfalls die Ausbeute an  $^{236}\text{Pu}$  gemessen (siehe Kapitel 6.3), sie lag bei einem Ereignis pro 10 000 bis 40 000 Plutonium-Atomen. Die AMS-Effizienz beträgt also bei diesen Proben  $3 - 10 \cdot 10^{-5}$ . Das Messen der Proben dauert hierbei ebenfalls etwa 12 Stunden, die Zählrate von  $^{236}\text{Pu}$  steigt jeweils in den ersten Stunden an und fällt nach etwa 7 Stunden wieder ab. Die größere Menge an Probenmaterial, die durch Stopfen des Materials in den Graphitprobenhalter eingebracht wird, erlaubt somit durch ein womöglich gleichmäßigeres Sputtern eine bessere Effizienz der Plutoniumdetektion als getropfte Proben, bei denen sich zusätzlich das Material auch in den Graphitprobenhalter verteilen kann.



# Kapitel 6

## Ergebnisse der Suche nach primordialem $^{244}\text{Pu}$

Mehrere nach dem zuvor beschriebenen Schema aus dem Mineral Bastnaesit chemisch verarbeitete Proben wurden untersucht. Die bei einigen Proben aufgetretenen Probleme während der Messung mit AMS, wie eine zu geringe Ausbeute an  $\text{PuO}^-$ -Molekülen in der Ionenquelle oder eine zu hohe Zählrate durch Cäsium im Detektor, erlaubten Rückschlüsse auf eine effektivere Probenaufbereitung, die im Rahmen des Kapitels 3 schon beschrieben wurden. Die Ergebnisse der erstmaligen Messungen zur primordialen Häufigkeit von  $^{244}\text{Pu}$  mit hochempfindlicher AMS in Bastnaesit werden in der Folge vorgestellt.

### 6.1 Charakterisierung der zur AMS-Messung verwendeten Proben

Im Laufe der Arbeit wurden verschiedene Proben erfolgreich mithilfe von AMS untersucht. Drei davon führen wegen ihrer guten chemischen Ausbeute während der Plutonium-Abtrennung und ihrer hohen Effizienz für den

Plutonium-Nachweis im AMS-System zur Berechnung der Obergrenze für  $^{244}\text{Pu}$  im Bastnaesit.

Ihre Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Probe	Bastnaesit	chem. Effizienz	AMS-Effizienz
IG	75 g	40%	$\sim 2 \cdot 10^{-5}$
IH	150 g	80%	$\sim 5 \cdot 10^{-5}$
IJ	150 g	55%	$\sim 1 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 6.1: Daten zu Probenmenge, chemischer Verarbeitung und AMS-Effizienz der untersuchten Proben

Das Material der Probe IG musste nachträglich noch bearbeitet werden, da hier beim ersten Versuch der AMS-Messung eine zu hohe Zählrate von Cäsium auftrat (siehe Kapitel 5.1.5).

## 6.2 Untergrundfreie Messungen von $^{244}\text{Pu}$

Die Messungen sämtlicher Proben zeigen kein einziges Ereignis der Masse 244. Als Beispiel für die Signale von  $^{244}\text{Pu}$  im Detektor siehe Abbildungen 6.1 und 6.2.

Die Fenster für  $^{244}\text{Pu}$  in den Energiesignalen ergeben sich aus Ereignissen der anderen Aktiniden. Bezüglich der Flugzeit verhalten sich die Signale von  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{Pu}$  und  $^{238}\text{U}$  linear zu ihrer Masse, deshalb wird auch auf das  $^{244}\text{Pu}$  linear extrapoliert. Um diesen errechneten Wert wird ein Fenster mit  $3\sigma$  Breite gesetzt. Anhand der Untersuchung einer Probe mit  $^{244}\text{Cm}$  wurde sichergestellt, dass die Ereignisse, die zur Masse 244 mit Ladungszustand  $11+$  zuzuordnen sind, auch tatsächlich in die gesetzten Fenster um die berechneten Werte fallen.

Die einzelnen Energieverlustsignale haben in dem Fenster um die erwartete Flugzeit von  $^{244}\text{Pu}$  zwar Ereignisse aus Pile-Up durch Cäsium, dieser tritt jedoch nur am Rand der  $\pm 3\sigma$ -Grenze auf die Flugzeit auf, wird durch die

Elektronik erkannt und kann im Rahmen der Datenverarbeitung verworfen werden. In dem mit dem Oberflächensperrschichtzähler bestimmten Signal „Erest“ ist Untergrund zudem nur durch doppelten Pile-Up möglich.

Die verschiedenen eingezeichneten Nuklide in Abbildung 6.2 haben in dem jeweiligen Ladungszustand ein dem  $^{244}\text{Pu}^{11+}$  ähnliches  $m/q$ -Verhältnis und können deshalb durch Wienfilter und Analysiermagneten in den Detektor gelangen. Die meisten dieser Elemente gehören zu den Seltenen Erden, wurden durch die chemische Aufbereitung nicht vollständig abgetrennt und können durch die Bildung von Molekülen ähnlicher Masse wie das  $^{244}\text{PuO}$  oder durch Streuungen durch den Injektormagneten gelangen. Durch die Wahl eines anderen Ladungszustandes für das Plutonium könnte man diesen Untergrund verändern, bei  $^{244}\text{Pu}^{10+}$  aber gibt es zum Beispiel eine hohe Zählrate durch  $^{172}\text{Yb}^{7+}$ , dessen Pile-Up sogar im Signal „Erest“ Untergrund erzeugt. Deshalb wurde der Ladungszustand 11+ für den Nachweis von Plutonium gewählt.

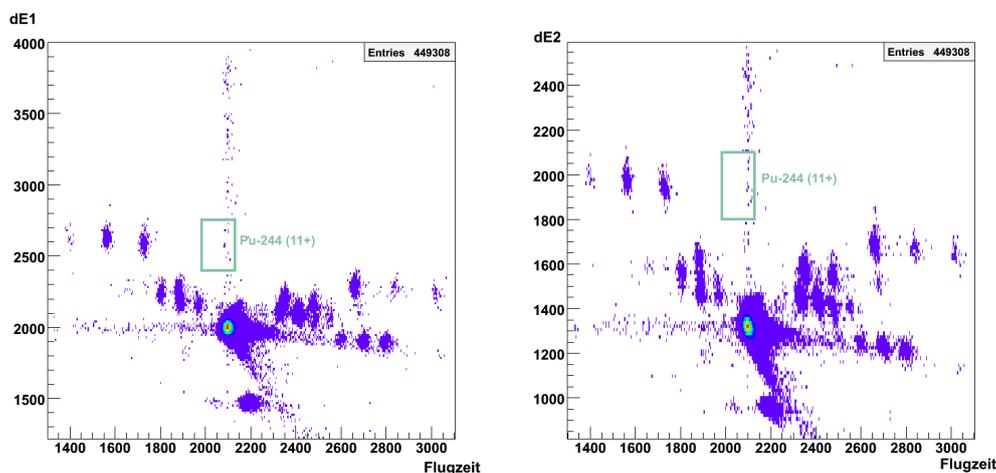


Abbildung 6.1:  $3\sigma$ -Fenster um  $^{244}\text{Pu}$  auf die verschiedenen Energiesignale an der Anode der Ionisationskammer und das Flugzeitsignal, dabei höchste Zählrate bei Cäsium, dessen Pile-Up in die Energieverlustfenster des  $^{244}\text{Pu}$  fällt

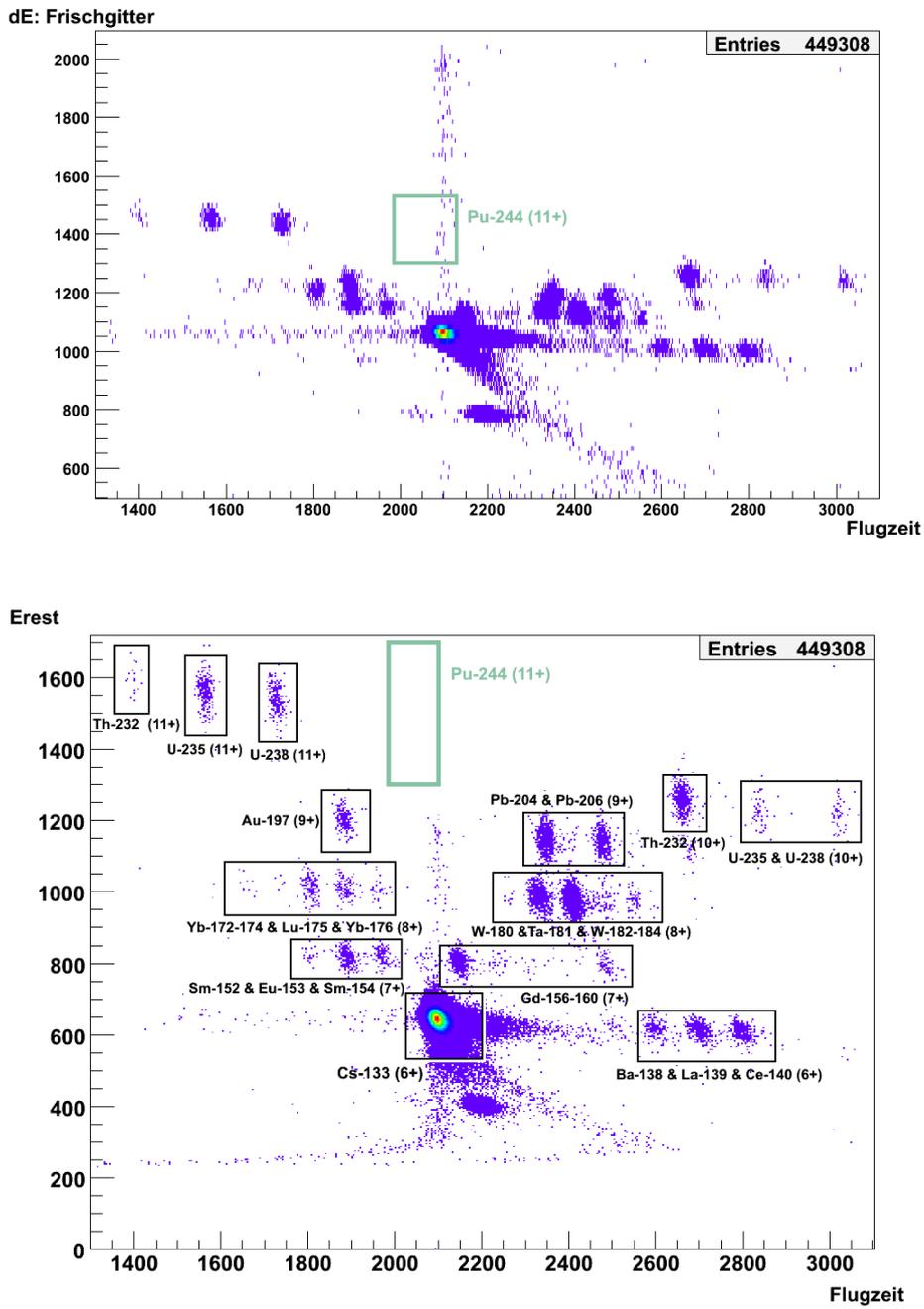


Abbildung 6.2: Frischgitter/Flugzeit- und Erest/Flugzeit-Diagramm mit  $3\sigma$ -Fenster um  $^{244}\text{Pu}$  und Identifikation der wichtigsten Untergrund-Nuklide im Spektrum

## 6.3 Bestimmung der Detektionseffizienz

Zur Bestimmung der chemischen Effizienz sowie zur Kontrolle der AMS-Messungen wird die Probe mit  $^{236}\text{Pu}$  versetzt. Die Nachweiseffizienz von  $^{244}\text{Pu}$  bei der AMS-Messung wird in der Probe in Abständen von 1 bis 3 Stunden durch etwa fünfminütige Messungen des  $^{236}\text{Pu}$  ermittelt, jeweils abwechselnd zu den längeren Messungen von  $^{244}\text{Pu}$ . Aus der zugegebenen Aktivität von  $^{236}\text{Pu}$  und der durch die LSC-Messungen bekannten Menge von  $^{236}\text{Pu}$  in der Probe nach der chemischen Aufbereitung des Materials wird somit die Empfindlichkeit auf  $^{244}\text{Pu}$  ermittelt. Dazu wird der Mittelwert der Zählrate der beiden Messungen von  $^{236}\text{Pu}$  auf die Messzeit der Probe mit den Einstellungen auf die Masse 244 hochgerechnet.

Bei den Einstellungen von  $^{236}\text{Pu}$  kommt es jedoch beim errechneten Wert der Flugzeit von  $^{236}\text{Pu}$  zu Untergrund durch gestreutes  $^{235}\text{U}$  mit längerer Flugzeit, das im Detektor nicht eindeutig unterscheidbar ist von echten Ereignissen des Isotops  $^{236}\text{Pu}$  (siehe Abbildung 6.3).

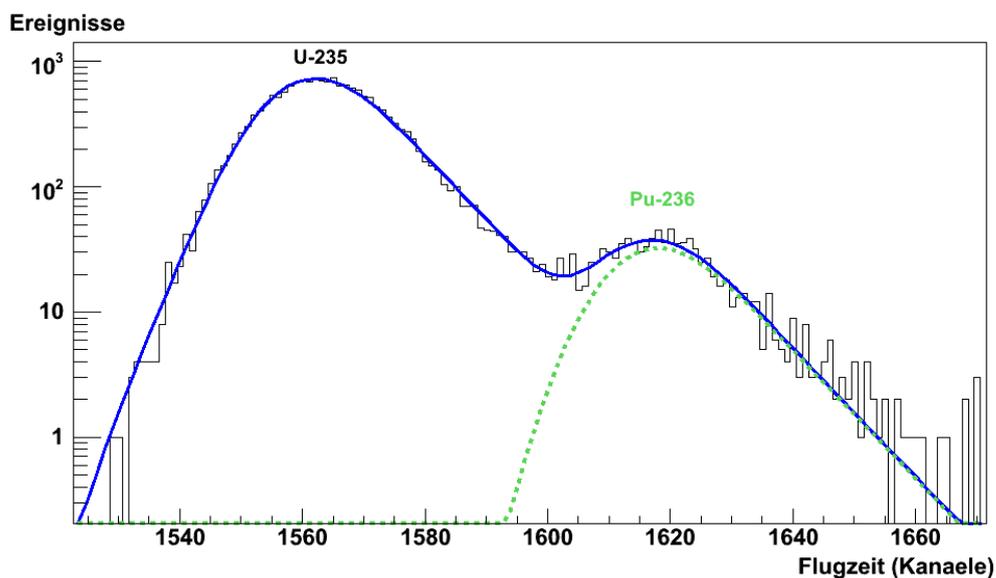


Abbildung 6.3: Fits auf die Verteilung der Flugzeitsignale nach der im Text beschriebenen Methode, mit der gestrichelten Linie für  $^{236}\text{Pu}$  und der durchgezogenen Linie für die Ereignisse von  $^{235}\text{U}$  und  $^{236}\text{Pu}$

Gleichzeitig erreicht gestreutes  $^{238}\text{U}$  den Detektor, ebenfalls mit einem Ausläufer von Ereignissen, die eine längere Flugzeit haben. Die Kurvenform der Zählrate der beiden Uranisotope und der des  $^{236}\text{Pu}$  gegenüber der Flugzeit wird als gleich angenommen und anhand eines Gauß-Fits mit hochenergetischem Tail auf den  $^{238}\text{U}$ -Peak festgelegt. Anschließend wird durch einen Fit auf den Doppelpeak von  $^{235}\text{U}$  und  $^{236}\text{Pu}$  die durch  $^{236}\text{Pu}$  erzeugte Zählrate ermittelt (siehe Abbildung 6.3).

Kann eine bessere chemische Unterdrückung des Urans erreicht werden, so ist die Bestimmung der Plutonium-Zählrate direkt aus dem Spektrum möglich, da dieses dann durch  $^{236}\text{Pu}$  dominiert wird und der Untergrund durch Uran vernachlässigbar ist (siehe Abbildung 6.4)

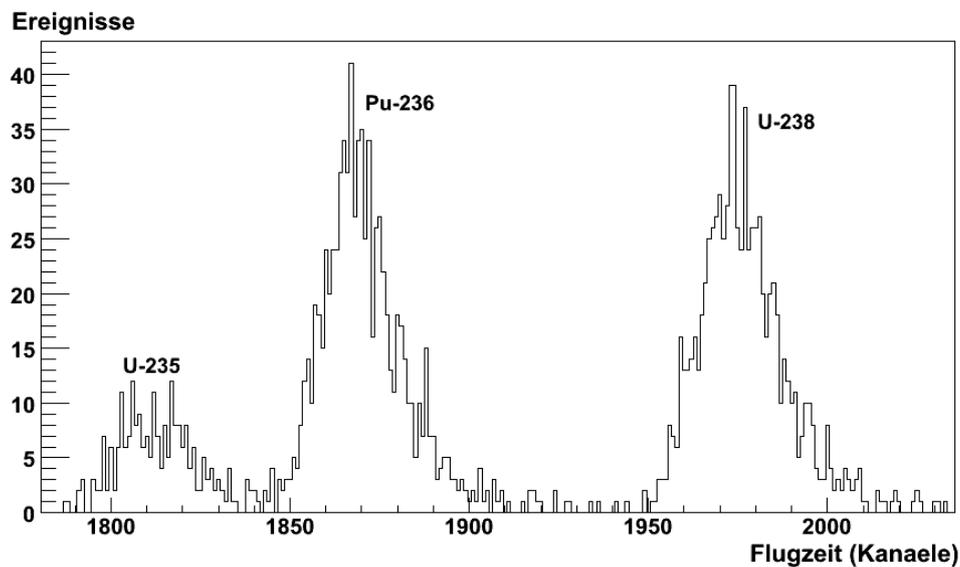


Abbildung 6.4: Flugzeitsignale von  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{Pu}$  und  $^{238}\text{U}$ , wegen der geringeren Zählrate durch Uran klar unterscheidbar

## 6.4 Berechnung einer Obergrenze auf 99%-Konfidenzniveau

Es wurde kein einziges Ereignis von  $^{244}\text{Pu}$  nachgewiesen. Im Folgenden wird daher eine Obergrenze berechnet. Die Detektion von 0 Ereignissen ohne jeglichen Untergrund entspricht nach Feldman und Cousins [53] bei einem Konfidenzniveau von 99% statistisch einer maximalen Rate von 4.74 Ereignissen. Dazu kommen die Unsicherheiten der Messung. Zudem wird noch berechnet, welcher Konzentration ein einzelnes gemessenes Ereignis entsprechen würde. Die kritische Größe zur Berechnung der Empfindlichkeit auf  $^{244}\text{Pu}$  ist die anhand des Nachweises von  $^{236}\text{Pu}$  ermittelte Effizienz der AMS für den Nachweis von  $^{244}\text{Pu}$  (siehe Kapitel 6.3). Zur Berechnung der Obergrenze für  $^{244}\text{Pu}$  im Bastnaesit gehen neben den verschiedenen Empfindlichkeiten für die untersuchten Proben die unterschiedlichen chemischen Ausbeuten der Probenaufbereitung ein.

Als Fehler für die Bestimmung des  $^{236}\text{Pu}$  bei Untergrund durch  $^{235}\text{U}$  wird der Fehler des Gauß-Fits auf die Masse 236 herangezogen (siehe Abbildung 6.3). Zusätzlich wird für eine mögliche unterschiedliche Transmission von  $^{236}\text{Pu}$  und  $^{244}\text{Pu}$  ein  $1\sigma$ -Fehler von 5% angenommen. Ebenso geht für die chemischen Ausbeute ein  $1\sigma$ -Fehler von 3-5% ein. Diese Fehler sind voneinander unabhängig und werden deshalb zur Berechnung des gesamten Fehlers quadratisch addiert.

Der Gesamtfehler wird zur Berechnung der Obergrenze auf dem Konfidenzniveau von 99% entsprechend als  $2.6\sigma$ -Fehler verwendet. Der mittels dieses Fehlers berechnete Wert für die minimale Nachweiseffizienz von Plutonium aus dem ursprünglichen Probenmaterial wird zur Ermittlung der Obergrenze auf 99% Konfidenzniveau herangezogen. Die jeweiligen Ergebnisse sind für die verschiedenen Proben in der Tabelle 6.2 angegeben.

Fasst man diese Werte zusammen, kann man eine Obergrenze für die Häufigkeit von  $^{244}\text{Pu}$  in Bastnaesit berechnen, der Wert liegt bei etwa 550 Atomen  $^{244}\text{Pu}/(\text{g Bastnaesit})$  oder  $2 \cdot 10^{-19} \frac{\text{g}^{244}\text{Pu}}{\text{gBastnaesit}}$ .

Probe	Bastnaesit	2.6 $\sigma$ -Obergrenze	Konzentration bei einem angenommenen Ereignis
IG	150 g	$\sim 3600 \frac{^{244}\text{Pu}}{\text{g}}$	$\sim 700 \frac{^{244}\text{Pu}}{\text{g}}$
IH	150 g	$\sim 1300 \frac{^{244}\text{Pu}}{\text{g}}$	$\sim 200 \frac{^{244}\text{Pu}}{\text{g}}$
IJ	150 g	$\sim 750 \frac{^{244}\text{Pu}}{\text{g}}$	$\sim 150 \frac{^{244}\text{Pu}}{\text{g}}$
gesamt	450 g	$\sim \mathbf{550} \frac{^{244}\text{Pu}}{\text{g}}$	$\sim 100 \frac{^{244}\text{Pu}}{\text{g}}$

Tabelle 6.2: Ergebnisse der AMS-Messung, auf 1 Gramm Bastnaesit normiert

## 6.5 Interpretation

Im Vergleich mit Hoffman et al. [1] kann trotz untergrundfreier Messung sowie höherer Empfindlichkeit der verwendeten Messmethode das positive Ergebnis von deren Untersuchung nicht bestätigt werden. Im Gegensatz zu früheren positiven Resultaten ergibt sich hier eine Obergrenze für das Vorkommen von primordialem Plutonium auf der Erde. Diese 99%-Obergrenze liegt mehr als einen Faktor 4 unter dem Messwert sowie etwa einen Faktor 3 unter der Untergrenze von Hoffman et al. [1] und beträgt circa 550 Atome  $^{244}\text{Pu}$  pro Gramm Bastnaesit.

Die Diskrepanz zwischen den Messungen von Hoffman et al. und den hier präsentierten Ergebnissen kann mehrere mögliche Ursachen haben.

Die in Los Alamos aufbereiteten und untersuchten Proben können, wie in Hoffman et al. schon diskutiert, durch eine Kontamination über Mikroteilchen mit anthropogenem  $^{244}\text{Pu}$  zustande gekommen sein.

Wahrscheinlicher ist jedoch, dass durch molekularen Untergrund, der in dem verwendeten Massenspektrometer nicht differenziert werden kann, in der einzigen Messprobe mit positiven Signal in [1] Ereignisse der Masse 244 simuliert wurden.

## 6.6 Ausblick

Durch weitere Aufbereitung und Untersuchungen von Proben dieses Minerals kann die erreichte Obergrenze noch verbessert werden, sowie eine klare Aussage bezüglich des theoretisch erwarteten Werts der  $^{244}\text{Pu}$ -Konzentration in Bastnaesit getroffen werden, der bei wenigen hundert Atomen  $^{244}\text{Pu}$  pro Gramm Bastnaesit liegt (siehe Kapitel 3.1).

Weiterhin sind andere Minerale wie Monazit und Gadolinit, die nicht nur eine sehr starke Anreicherung der Seltenen Erden, sondern auch der Aktiniden Thorium und Uran haben, möglicherweise geeignetere Kandidaten für die Suche nach primordiales Plutonium, da darin eine Anreicherung des Plutoniums bei III- und IV-wertigem geochemischen Verhalten gesichert ist, während im Bastnaesit vor allem das Plutonium mit III-wertigem Verhalten zu erwarten ist.



# Kapitel 7

## Langlebige Isomere in neutronenarmen Thoriumkernen?

Im Rahmen dieser Arbeit ergab sich die Möglichkeit mit dem zuvor beschriebenen Detektorsystem eine Veröffentlichung von Marinov et al. [3] zu überprüfen, in der das natürliche Vorkommen langlebiger neutronenarmer Thoriumisotope in isomeren Zuständen postuliert wurde.

### 7.1 Natürliche Thoriumisotope

Thorium ist das in der Natur häufigste Element der Aktiniden. Dominant ist das Isotop  $^{232}\text{Th}$  mit einer Halbwertszeit von  $1.405 \cdot 10^{10}$  Jahren. In der Zerfallsreihe dieses Isotops findet man auch das  $^{228}\text{Th}$  mit  $T_{1/2} = 1.913$  a, das nach dem Zerfall des  $^{232}\text{Th}$  ins  $^{228}\text{Ac}$  durch zweifachen  $\beta^-$ -Zerfall des  $^{228}\text{Ac}$  und des  $^{228}\text{Ra}$  entsteht (siehe Abbildung 7.1). Das  $^{228}\text{Th}$  hat damit im radioaktiven Gleichgewicht eine Häufigkeit von  $1.36 \cdot 10^{-10}$  bezogen auf  $^{232}\text{Th}$ . Desweiteren entstehen beim Zerfall von  $^{235}\text{U}$  die Isotope  $^{231}\text{Th}$  und

$^{227}\text{Th}$ , durch den Zerfall von  $^{238}\text{U}$  kommen auch  $^{234}\text{Th}$  und  $^{230}\text{Th}$  vor. Das letztgenannte ist von diesen wegen seiner Halbwertszeit von 75 400 Jahren am häufigsten vorhanden, die Halbwertszeiten der anderen Isotope sind kürzer als ein Monat.

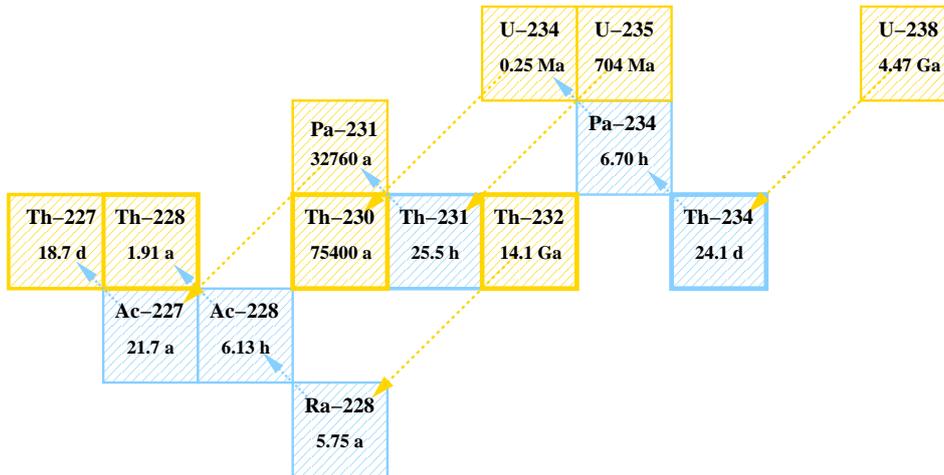


Abbildung 7.1: Übersicht über die auf der Erde vorhandenen Thoriumisotope aus den natürlichen Zerfallsreihen von Uran und Thorium

## 7.2 Langlebige isomere Zustände von Kernen

Marinov et al. haben bei Messungen mit Thoriumlösungen von LGC Promochem in einem ICP-SFMS-Instrument<sup>1</sup> Ereignisse bei den Massen 211.021 u, 213.012 u, 217.018 u und 218.021 u entdeckt. Der angegebene Fehler dieses Experiments für die Bestimmung der Masse war für alle Isotope  $\pm 0.015 u$ . Bei den Thoriumkernen dieser Massen sind die Halbwertszeiten der Grundzustände kürzer als Sekunden, deshalb wurden langlebige isomere Zustände in diesen neutronenarmen Kernen postuliert, um die Ergebnisse zu erklären. Die wenigen Ereignisse (siehe Tabelle 7.1) bei den verschiedenen Massen ergeben Häufigkeiten von jeweils  $1 - 10 \cdot 10^{-11}$  relativ zu  $^{232}\text{Th}$ .

<sup>1</sup>Sektorfeld-Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma der Marke Thermo Electron Finnigan Element 2

Masse [u]	Counts
211.021	5
213.012	9
217.018	15
218.021	13

Tabelle 7.1: Anzahl der Ereignisse bei den mit einem ICP-SF-Massenspektrometer bestimmten Massen in einer Thoriumprobe, aus [3]

Sofern man annimmt, dass die ursprüngliche Produktionsrate für jedes dieser Isotope genauso hoch war wie für  $^{232}\text{Th}$ , müssten diese Zustände für solch hohe Vorkommen Lebensdauern von mindestens 180 Millionen Jahren haben. Zur Erklärung, warum bei diesen Isotopen eine solche Stabilität auftreten kann, wird angenommen, dass die Isomere einen hohen Spin haben und in einem Minimum der potentiellen Energie bezüglich der Deformation des Kerns liegen. Dafür kommen das superdeformierte (2.) Minimum oder hyperdeformierte (3.) Minimum in Frage. Als natürliche Produktionsmechanismen für diese Kerne werden Schwerionenreaktionen vorgeschlagen.

Langlebige isomere Zustände treten in der Natur tatsächlich auf, bis dahin waren sie allerdings nur nahe der Stabilität zu finden.  $^{180}\text{Ta}$  mit einer Halbwertszeit von mehr als  $10^{15}$  Jahren ist ein bekanntes Beispiel dafür, hier ist die lange Lebensdauer begründet in der niedrigen Anregungsenergie von 75.3 keV gegenüber dem Grundzustand und im hohen Kernspin  $I=9$  des angeregten Zustands. Zerfälle in den Grundzustand ( $I=1$ ) oder direkt in die benachbarten Kerne  $^{180}\text{W}$  ( $I=0$ ) durch  $\beta^-$ -Zerfall sowie  $^{180}\text{Hf}$  ( $I=0$ ) über Elektroneneinfang sind damit extrem behindert.

## 7.3 Messung mit Beschleunigermassenspektrometrie

Experimente mit ICP-MS haben generell den Nachteil, dass sie molekularen Untergrund nicht vollkommen ausschließen können. So können die Massen der Aktiniden, die allgemein knapp über einem ganzzahligen Wert von atomaren Masseneinheiten liegen, wie  $m(^{213}\text{Th})=213.012\text{ u}$ , zwar von Molekülen schwerer Elemente wie  $^{197}\text{Au}^{16}\text{O}$  der Masse  $212.95\text{ u}$  unterschieden werden. Doch kommen bei der Molekülbildung noch mehrere Wasserstoffatome ( $m(\text{H})=1.0078\text{ u}$ ) hinzu, kann die Gesamtmasse einen Wert knapp oberhalb einer ganzen Zahl erreichen und damit die Detektion einzelner Aktiniden stören.

Eine vollkommene Unterdrückung des molekularen Untergrunds ist durch die Methode der Beschleunigermassenspektrometrie möglich. Die zur Überprüfung des Vorkommens der postulierten neutronenarmen Thoriumisotope durchgeführten Experimente werden im Folgenden beschrieben.

### 7.3.1 Probenmaterial und Extraktion aus der Ionenquelle

Als Probe für unsere Messungen der Isotope 211, 213, 217 und 218 wurden aus  $\text{ThO}_2$  von Merck (Lab Art. 12373, LotNr. 2353854) wenige Milligramm entnommen. Marinov et al. benutzten eine saure Lösung von Thorium, mit der nur nach weiterer chemischer Verarbeitung eine AMS-Messung möglich wäre. Deshalb wurde hier ein Feststoff als Ausgangsmaterial verwendet, was jedoch keinen Einfluss auf den Nachweis der möglichen primordialen neutronenarmen Thoriumisotope hat.

Das  $\text{ThO}_2$  wurde in einem Volumenverhältnis von 1:1 mit Graphit vermischt und in Probenhalter aus Graphit gepresst, woraus in der Ionenquelle das Thorium als  $\text{ThC}^-$  extrahiert wurde.

Bei der Auswahl des zu extrahierenden Ions konkurrieren zwei Prozesse, die effiziente Bildung negativer Ionen, um die Messzeit im Rahmen einiger Stunden pro Isotop zu halten, und die bestmögliche Trennung der gesuchten leichten Thoriumisotope von  $^{232}\text{Th}$  schon im Niederenergie-Massenspektrometer (siehe Kapitel 5.1.2).

Denn auch bei den Einstellungen der Strahlführung (siehe Kapitel 5.2) im Hochenergie-Massenspektrometer für die leichteren Thoriumisotope muss man, wenn auch in geringeren Konzentrationen, mit gestreutem  $^{232}\text{Th}$  aus den Ladungszuständen 10+ und 11+ im Spektrum rechnen, was die Identifikation der leichteren Thoriumisotope erschwert. Daher ist es wichtig, dass im Niederenergie-Massenspektrometer ein Molekül separiert wird, bei dessen Einstellungen möglichst wenig Untergrund durch  $^{232}\text{Th}$  im Detektor ankommt.

Bei  $\text{ThC}^-$  werden Moleküle mit Massen 223 bis 230 gebildet, selbst beim schwersten extrahierten Molekül für die neutronenarmen Thoriumisotope besteht also immer noch ein Unterschied von 2 atomaren Masseneinheiten zum atomaren  $^{232}\text{Th}^-$ . Zudem ist die Effizienz zur Bildung negativer Thoriumionen in der Ionenquelle nicht so gut wie bei der Bildung von Molekülen, weshalb das  $^{232}\text{Th}$  vor allem über gestreute Moleküle aus dem Niederenergie-Massenspektrometer gelangt.

Der Strom für  $\text{ThC}^-$  aus diesen Thoriumproben in Graphit ist mit bis zu 100 nA vergleichbar mit den Strömen von  $\text{ThO}_2^-$ -Molekülen, die bei dieser Ionenquelle aus mit Silber oder Aluminium vermischem  $\text{ThO}_2$  extrahiert werden. Damit hat  $\text{ThC}^-$  die Vorteile guter Abtrennung des  $^{232}\text{Th}$  bereits vor dem Tandem-Beschleuniger und einen hohen Strom für Thorium aus der Ionenquelle, so dass die Messungen innerhalb einiger Stunden Nachweisgrenzen unterhalb von  $10^{-11}$  für die Konzentration der leichten Thoriumisotope relativ zu  $^{232}\text{Th}$  und damit eine höhere Empfindlichkeit als Marinov et al. erreichen.

### 7.3.2 Bestimmung der Detektionseffizienz mit AMS für seltene Thoriumisotope

Für die Messung der neutronenärmeren Kerne relativ zum  $^{232}\text{Th}$  wurde jeweils vor und nach der Messung eines solchen Isotops ein durch zwei Gitter um den Faktor  $10^6$  abgeschwächter Strahl des  $^{232}\text{Th}$  im Detektor gemessen (siehe Kapitel 5.2). Diese Abschwächung hat jedoch den Nachteil, dass sie den Strahl aufstreut und sich dadurch für den makroskopischen  $^{232}\text{Th}$ -Strahl eine schlechtere Transmission in den Detektor ergibt als für die mikroskopischen Strahlen. Deshalb wurde nach jeder Messung eines der neutronenarmen Isotope eine Bestimmung der Transmission der mikroskopischen Strahlen durch Detektion von  $^{228}\text{Th}$  durchgeführt.

Von unserer Probe der Firma Merck war bekannt, dass sie vor mindestens 15 Jahren produziert worden war. Damit ist das durch die chemische Abtrennung zerstörte radioaktive Gleichgewicht von  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$  zum Messzeitpunkt wiederhergestellt und die Konzentration von  $^{228}\text{Th}$  in der Probe entspricht dem Verhältnis der Lebensdauern.

Mit diesem Verhältnis  $\frac{^{228}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} = 1.36 \cdot 10^{-10}$  könnte dann ein Wert für die Transmission der leichteren Thoriumisotope im Vergleich mit  $^{232}\text{Th}$  bestimmt werden. Aber die Vorgänger von  $^{228}\text{Th}$  in der Zerfallsreihe von  $^{232}\text{Th}$  haben ebenfalls die Masse 228 (siehe Abbildung 7.1) und könnten, da sie im Detektor von  $^{228}\text{Th}$  nicht unterscheidbar wären, für eine scheinbar erhöhte Effizienz sorgen. Allerdings ist beim  $^{228}\text{Ac}$  die Halbwertszeit mit 6.8 Stunden sehr kurz, so dass hier im Gleichgewicht nur äußerst wenige Atome vorhanden sind. Das  $^{228}\text{Ra}$  hingegen hat eine Halbwertszeit von 5.75 Jahren, also dreimal länger als die des  $^{228}\text{Th}$ . Damit sind in der Probe auch 3-mal mehr Radium-Atome vorhanden, und man würde bei gleichem Extraktionsverhalten dieses Elements wie für das Thorium eine insgesamt 4-mal so hohe Zählrate bei Masse 228 erwarten.

Das Radium verhält sich in der Ionenquelle bezüglich der Bildung negativer Ionen jedoch anders als Thorium, hier muss bestimmt werden, welcher Anteil

des extrahierten Stroms mit Masse 228 vom Radium stammt. Aus Zhao et al. [54] kann man entnehmen, dass aus einer Cäsium-Sputterionenquelle wie der in dieser Arbeit verwendeten die Ausbeute an negativen Thoriumionen bei einem Fehler von 10% dreimal höher ist als die von negativen Radiumionen. Für Molekülverbindungen sind die Ausbeuten an negativen Ionen in beiden Fällen besser, bei Thorium ist in [54] die Verbesserung durch Bildung eines Carbids  $\frac{\text{ThC}^-}{\text{Th}^-} = 24$ , die Verstärkung des Stroms bei Radium durch Bildung eines Eincarbids ist dagegen nur  $\frac{\text{RaC}^-}{\text{Ra}^-} = 6.3$  [55], wobei für diese Ergebnisse kein Fehler angegeben war.

Fasst man diese Werte zusammen, dann kommt  $\text{ThC}^-$  mit einer etwa um einen Faktor 12 höheren Ausbeute aus der Ionenquelle als  $\text{RaC}^-$ . Da jedoch dreimal soviel Radium in der Probe vorhanden ist wie Thorium, stammen nur 80% der bei Masse 228 detektierten Ereignisse von  $^{228}\text{Th}$  und etwa jeder fünfte Count von  $^{228}\text{Ra}$ .

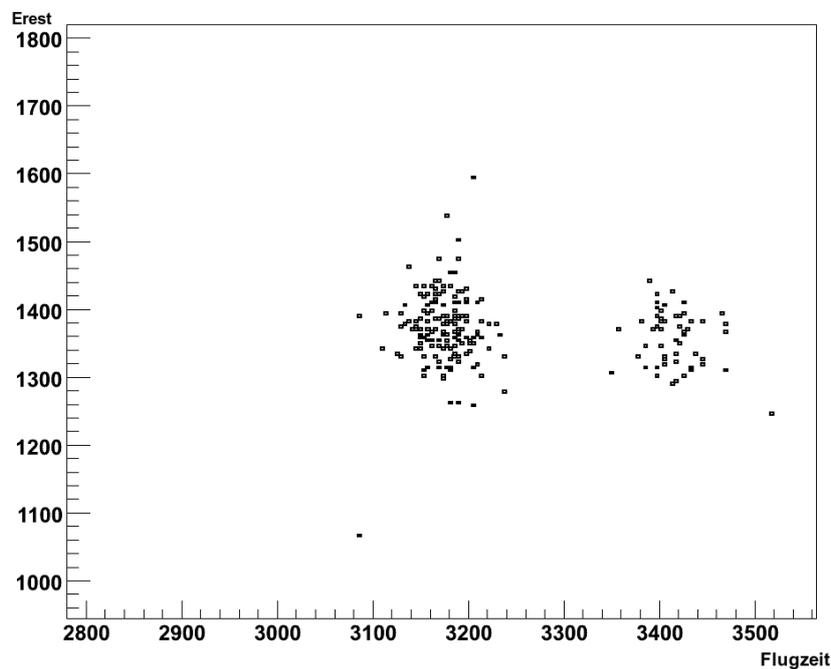


Abbildung 7.2: Energieverlust im Stopzähler (y-Achse) gegen die Flugzeit (x-Achse) von  $^{228}\text{Th}^{10+}$  mit  $^{228}\text{Ra}^{10+}$  (links) und von in den Detektor gestreutem  $^{232}\text{Th}^{10+}$  (rechts)

Effektiv ist also das Verhältnis von Masse 228 zu  $^{232}\text{Th}$ , aus dem in der Folge die Transmission bestimmt wird:

$$\frac{^{228}\text{Th} + ^{228}\text{Ra}}{^{232}\text{Th}} = 1.7 \cdot 10^{-10} \quad (7.1)$$

In Abbildung 7.2 sind sowohl Ereignisse von Masse 228 als auch von  $^{232}\text{Th}$  zu sehen,  $^{228}\text{Th}$  und  $^{228}\text{Ra}$  können über die kürzere Flugzeit allerdings deutlich von den in den Detektor gestreuten  $^{232}\text{Th}$ -Kernen, die die gleiche magnetische Steifigkeit besitzen, getrennt werden. Die auf Radium korrigierte Transmission für  $^{228}\text{Th}$  war im Experiment meistens tatsächlich besser als für den durch die Abschwächer aufgestreuten makroskopischen Strahl und lag etwa zwischen 100% und 140%.

### 7.3.3 AMS-Ergebnisse für $^{211}\text{Th}$ , $^{213}\text{Th}$ , $^{217}\text{Th}$ und $^{218}\text{Th}$

Wie auch für das  $^{228}\text{Th}$  wurden für die Isotope 211 bis 218 die Flugzeiten mithilfe der folgenden Formel berechnet:

$$t = \frac{l}{\sqrt{2E/m}} = \sqrt{\frac{m/u}{E/\text{MeV}}} \cdot 230.3 \text{ ns} \quad (7.2)$$

Das Ergebnis dieser Berechnungen weicht für  $^{228}\text{Th}$  in den verschiedenen Messungen maximal um wenige Promill vom experimentell bestimmten Wert ab. Deshalb kann man davon ausgehen, dass auch die Flugzeiten realer leichterer Thoriumisotope sich nur wenig von den Einstellungen aufgrund der Berechnungen unterscheiden würden und Ereignisse solcher Nuklide in die gesetzten Fenster fallen müssten.

### Untergrundfreie Messungen bei $^{211}\text{Th}$ und $^{217}\text{Th}$

Jedes der Isotope 211, 213, 217 und 218 wurde bei durchschnittlichen Strömen von Thorium aus der Probe, die mehreren  $10^8$  Teilchen  $^{232}\text{Th}$  pro Sekunde im Detektor entsprochen hätten, für eine Zeit von etwa drei bis vier Stunden gemessen. Dabei traten bei den Messungen von  $^{211}\text{Th}^{10+}$  und  $^{217}\text{Th}^{10+}$  in einem Bereich von  $3\sigma$  um den erwarteten Wert der Energie- und Flugzeitsignale für diese Nuklide keinerlei Ereignisse auf (siehe Tabelle 7.2).

Masse [u]	Flugzeit	Ereignis	Obergrenze für $\frac{A_{\text{Th}}}{^{232}\text{Th}}$	Messwert aus [3]
211.021	299.6 ns	0	$3.2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10 \cdot 10^{-11}$
217.018	308.2 ns	0	$2.1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 7.2: Experimentelle Obergrenzen für  $^{211}\text{Th}$  und  $^{217}\text{Th}$  mit AMS auf 99% Konfidenzniveau (entsprechend mit  $2.6\sigma$ -Fehlern)

Für Experimente mit niedriger Statistik gilt zur hier durchgeführten Berechnung der statistischen Obergrenze auf 99% Konfidenzniveau die Poisson-Verteilung, die statistischen Obergrenzen für das Vorkommen dieser Kerne werden nach Feldman und Cousins [53] ermittelt, wonach eine Messung ohne jegliches Ereignis statistisch maximal das Vorhandensein von 4.74 Events bedeutet.

Systematische Fehler dieses Experiments sind die Unsicherheit der Transmission aufgrund des Fehlers für die zusätzliche Extraktion von Radium (10%, [54]) und der nur auf 10% bekannte Wert der Abschwächung des Stroms bei der  $^{232}\text{Th}$ -Messung. Die Berechnung der Transmission hat jeweils einen statistischen Fehler von 5% aus der Schwankung der einzelnen Messwerte, gleichermaßen die Messung des  $^{232}\text{Th}$ -Stroms im Detektor.

Statistische Fehler werden ebenso wie die physikalisch voneinander unabhängigen systematischen Fehler quadratisch addiert, der Gesamtfehler wird aus diesen linear aufsummiert.

### Eingeschränkte Empfindlichkeit bei $^{213}\text{Th}$ und $^{218}\text{Th}$

Beim Isotop  $^{213}\text{Th}$  mit Ladung 10+ wurden im Spektrum gestreute  $^{232}\text{Th}$  festgestellt, die mit einem Ladungszustand 11+ eine ähnliche magnetische Steifigkeit haben und deshalb in geringer Anzahl in den Detektor kommen können. Diese haben eine Flugzeit von 299.5 ns sowie eine Gesamtenergie von 137.16 MeV und sind daher vom erwarteten Wert von  $^{213}\text{Th}^{10+}$  mit der Flugzeit 302.5 ns und einer Energie von 123.48 MeV genügend weit entfernt.

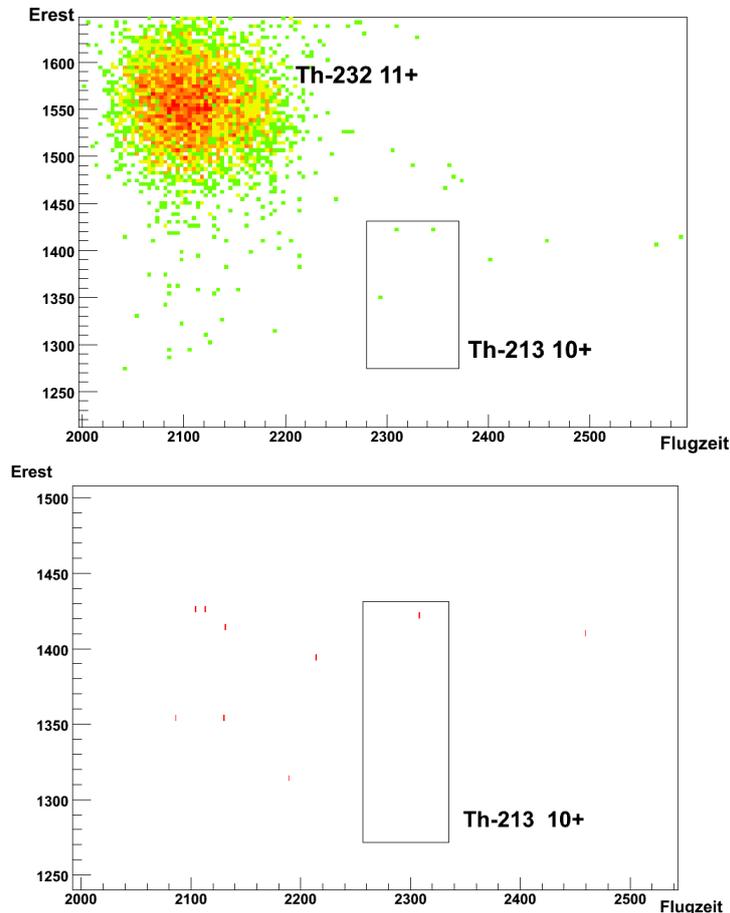


Abbildung 7.3: Energieverlust im Stopzähler (y-Achse) gegen die Flugzeit (x-Achse) mit Einstellungen auf  $^{213}\text{Th}^{10+}$ , oben ohne Fenster auf die Energieverlustsignale, unten mit  $3\sigma$ -Fenstern auf E1, E2 und dE

Es kommen aber durch Streuungen mit Energieverlust auch  $^{232}\text{Th}$  mit Ladung 11+ bei geringerer Energie und längerer Flugzeit im Detektor an. Ein solches Ereignis liegt innerhalb von 2 Standardabweichungen der berechneten Werte für  $^{213}\text{Th}^{10+}$  (siehe Abbildung 7.3) und beschränkt die Empfindlichkeit bezüglich dieses Isotops.

Da das Molekül  $^{218}\text{ThC}$  mit seiner Masse sehr nahe am  $^{232}\text{Th}$  liegt, kann auch in diesem Fall möglicherweise  $^{232}\text{Th}^-$  durch den Niederenergie-Massenseparator gelangen und im Detektor in den Ladungszuständen 10+ und 11+ für Untergrund sorgen. Diese Interferenz wurde auch schon beim  $^{217}\text{Th}$  in geringerem Maße beobachtet, dort waren die Ereignisse in der Flugzeit genügend weit vom berechneten Wert für dieses Nuklid entfernt. Bei den  $^{218}\text{Th}^{10+}$ -Einstellungen kommt ein Ereignis dem erwarteten Wert von  $^{218}\text{Th}^{10+}$  sehr nahe und limitiert die Empfindlichkeit des AMS-Experiments bezüglich dieses Isotops.

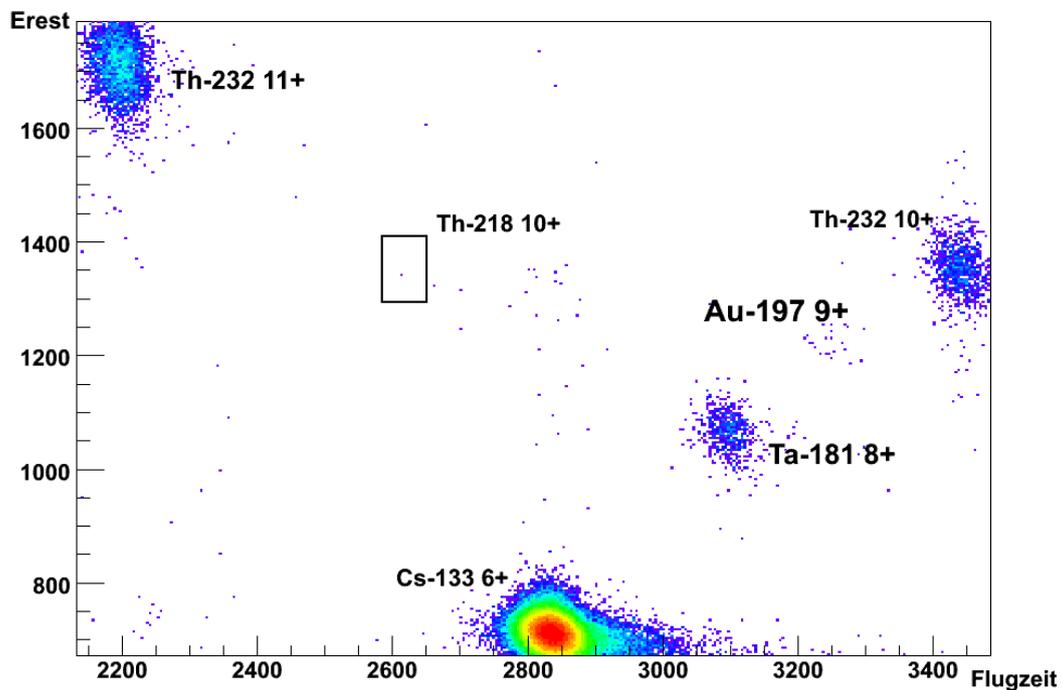


Abbildung 7.4: Einstellungen von  $^{218}\text{Th}^{10+}$  mit Fenster auf den erwarteten Bereich für Signale von  $^{218}\text{Th}^{10+}$  und Zuordnung des Untergrunds

Eine ähnliche Flugzeit wie  $^{218}\text{Th}$  hat auch  $^{133}\text{Cs}$  im  $6+$  Zustand, hier entsteht durch Pile-Up Untergrund bei etwas höheren Flugzeiten als der von  $^{218}\text{Th}$ . Außerdem sieht man im Spektrum die Signale von  $^{232}\text{Th}^{10+}$  und  $^{232}\text{Th}^{11+}$ , in sehr geringer Intensität von  $^{197}\text{Au}^{9+}$ , das in diesen geringen Mengen selbst in gereinigtem Thorium wie auch in der Ionenquelle vorhanden sein kann, und etwas schwächer als beim  $^{217}\text{Th}$  von  $^{181}\text{Ta}^{8+}$  (siehe Abbildung 7.4).

Da jeweils ein Ereignis für  $^{213}\text{Th}$  und  $^{218}\text{Th}$  in die Fenster der Energiesignale und der Flugzeit fällt, wird in der folgenden Tabelle 7.3 die mögliche Konzentration dieser Isotope berechnet unter der Annahme, dass es sich nicht um gestreute Kerne handelt, sondern tatsächlich um  $^{213}\text{Th}$  und  $^{218}\text{Th}$ . Da diese Werte unter der von Marinov et al. bestimmten minimalen Häufigkeit von  $10^{-11}$  liegen, wird zusätzlich eine mit dem  $2.6\sigma$ -Fehler berechnete Obergrenze auf 99%-Konfidenzniveau nach [53] angegeben.

Masse [u]	Flugzeit	Ereignis	Konzentration	Obergrenze für $\frac{A_{\text{Th}}}{^{232}\text{Th}}$	Messwert aus [3]
213.012	302.5 ns	1	$3.5 \cdot 10^{-13}$	$2.5 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10 \cdot 10^{-11}$
218.021	309.6 ns	1	$7.2 \cdot 10^{-13}$	$5.1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 7.3: Experimentelle Obergrenzen für  $^{213}\text{Th}$  und  $^{218}\text{Th}$  mit AMS

## 7.4 Interpretation

Aus den hier gezeigten Versuchen folgen Obergrenzen, die zumeist mehr als einen Faktor 2 unter den von Marinov et al. angegebenen minimalen Häufigkeiten für die neutronenarmen Thoriumisotope liegen. Das lässt die Interpretation der mit ICPMS gemessenen Ereignisse als Thoriumkerne unwahrscheinlich erscheinen.

Vielmehr muss man aber davon ausgehen, dass die Zählraten bei Marinov et al. auf molekularen Untergrund zurückzuführen sind.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Plutoniumisotope mit Halbwertszeiten und bevorzugtem Zerfall ( $\alpha$ = gelb, $\beta^-$ = blau, $\beta^+$ = rot) . . . . .	16
2.2	Entwicklung der Konzentration von $^{239,240}\text{Pu}$ in der Stratosphäre der nördlichen Hemisphäre nach den atmosphärischen Bombentests (1 Curie = $3.7 \cdot 10^{10}$ Bq), aus [20]; dabei sichtbar der Abfall der Konzentration nach der „Nuclear Test Ban Treaty“ 1963, die folgenden Einträge stammen aus französischen und chinesischen Tests . . . . .	18
2.3	Isotopenhäufigkeiten von Plutonium aus dem Fallout, bestimmt mit AMS-Messungen in Mangankrusten (Quadrate) und direkt nach den Explosionen (Dreiecke), aus [25] mit Daten aus [24]	19
3.1	Aufnahmen von Bastnaesit unter dem Lichtmikroskop (links) und dem Elektronenmikroskop (rechts, Bildkantenlänge circa $400 \mu\text{m}$ ) . . . . .	26
3.2	Verteilungskoeffizient von Plutonium in HDEHP und $\text{HNO}_3$ beziehungsweise HCl gegenüber der Säurestärke, aus [40]. Aus $\text{HNO}_3$ geht Plutonium im III- und IV-wertigen Oxidationszustand in das HDEHP über, aus HCl im IV-wertigen und bei schwächerer Säurestärke als 1M HCl auch im III-wertigen Zustand. Stärkere Konzentrationen von HCl können daher zur Extraktion von Plutonium(III) aus HDEHP verwendet werden.	31
3.3	Flussdiagramm für Extraktion von Plutonium (roter Rahmen) und Cer (gelbe Grundierung) aus Salpetersäure . . . . .	32
3.4	Flussdiagramm für Extraktion von Plutonium (roter Rahmen) und Cer (gelbe Grundierung) aus Königswasser . . . . .	33

3.5	Abtrennung von Plutonium auf der Anionentauschersäule . . .	35
4.1	Produktion des Plutoniumtracers . . . . .	40
4.2	Entwicklung der Anzahl der Atome von $^{236m}\text{Np}$ und von $^{236}\text{Pu}$ während der Bestrahlung ( $t=0..25.75$ h) und in den folgenden 7 Tagen ( $t=25.75..200$ h), bei der Bestrahlung verwendete Einstellungen siehe Kapitel 4.4. . . . .	42
4.3	Wirkungsquerschnitte für Kernreaktionen mit Protonen an $^{238}\text{U}$ , aus [42–45] . . . . .	44
4.4	Probenmaterial $^{238}\text{U}_3\text{O}_8$ ( $\varnothing$ 1 cm) in Aluminiumprobenhalter auf einem Endflansch montiert . . . . .	45
4.5	$\alpha$ -Spektrum des aufgelösten Urantargets, aus [46] . . . . .	46
4.6	$\gamma$ -Spektrum 60 Stunden nach Ende der Bestrahlung mit Aktivitäten durch Spaltprodukte, Aktivierungen und $^{238}\text{Np}$ , Aufnahmezeitdauer von 10 Minuten bei einem Abstand des Detektors von der Probe von etwa 3 m . . . . .	46
5.1	Gesamtaufbau der AMS-Anlage . . . . .	50
5.2	Cäsium-Sputterionenquelle nach [47] . . . . .	51
5.3	Aufbau des Detektors mit Flugzeit- und Energiemessung . . . . .	56
5.4	Pile-Up in den Energiekanälen Erest und dE durch $^{133}\text{Cs}^{6+}$ (Pile-Up 1) und $^{232}\text{Th}^{10+}$ (Pile-Up 2) bei einer aus Bastnaesit hergestellten und mit Silber vermischten $^{244}\text{Pu}$ -Probe mit $^{244}\text{Pu}^{11+}$ -Einstellungen . . . . .	58
6.1	$3\sigma$ -Fenster um $^{244}\text{Pu}$ auf die verschiedenen Energiesignale an der Anode der Ionisationskammer und das Flugzeitsignal, dabei höchste Zählrate bei Cäsium, dessen Pile-Up in die Energieverlustfenster des $^{244}\text{Pu}$ fällt . . . . .	65
6.2	Frischgitter/Flugzeit- und Erest/Flugzeit-Diagramm mit $3\sigma$ -Fenster um $^{244}\text{Pu}$ und Identifikation der wichtigsten Untergrund-Nuklide im Spektrum . . . . .	66
6.3	Fits auf die Verteilung der Flugzeitsignale nach der im Text beschriebenen Methode, mit der gestrichelten Linie für $^{236}\text{Pu}$ und der durchgezogenen Linie für die Ereignisse von $^{235}\text{U}$ und $^{236}\text{Pu}$ . . . . .	67

---

6.4	Flugzeitsignale von $^{235}\text{U}$ , $^{236}\text{Pu}$ und $^{238}\text{U}$ , wegen der geringeren Zählrate durch Uran klar unterscheidbar . . . . .	68
7.1	Übersicht über die auf der Erde vorhandenen Thoriumisotope aus den natürlichen Zerfallsreihen von Uran und Thorium . .	74
7.2	Energieverlust im Stopzähler (y-Achse) gegen die Flugzeit (x-Achse) von $^{228}\text{Th}^{10+}$ mit $^{228}\text{Ra}^{10+}$ (links) und von in den Detektor gestreutem $^{232}\text{Th}^{10+}$ (rechts) . . . . .	79
7.3	Energieverlust im Stopzähler (y-Achse) gegen die Flugzeit (x-Achse) mit Einstellungen auf $^{213}\text{Th}^{10+}$ , oben ohne Fenster auf die Energieverlustsignale, unten mit $3\sigma$ -Fenstern auf E1, E2 und dE . . . . .	82
7.4	Einstellungen von $^{218}\text{Th}^{10+}$ mit Fenster auf den erwarteten Bereich für Signale von $^{218}\text{Th}^{10+}$ und Zuordnung des Untergrunds	83



# Tabellenverzeichnis

1.1	Berechnete Werte für die auf Silizium normierte Produktion von Blei und verschiedenen Aktiniden im r-Prozess unter Berücksichtigung von neutroneninduzierter Spaltung nach [6] . . . . .	6
1.2	Halbwertszeiten und Spaltausbeuten pro natürlichem Zerfall für $^{232}\text{Th}$ , $^{235}\text{U}$ , $^{238}\text{U}$ und $^{244}\text{Pu}$ , aus [13–15] . . . . .	10
3.1	Analysenzertifikat des Ausgangsmaterials „Bastnaesite leached & calcined 4100“ mit zusätzlichen Werten für Uran und Thorium (nach Analyse des $\gamma$ -Spektrums berechnet) . . . . .	27
4.1	spezifische Aktivität einer Teilmenge des Tracers (2.97 g) am 27.3.2008 und daraus berechnete Atomhäufigkeit . . . . .	47
6.1	Daten zu Probenmenge, chemischer Verarbeitung und AMS-Effizienz der untersuchten Proben . . . . .	64
6.2	Ergebnisse der AMS-Messung, auf 1 Gramm Bastnaesit normiert	70
7.1	Anzahl der Ereignisse bei den mit einem ICP-SF-Massenspektrometer bestimmten Massen in einer Thoriumprobe, aus [3] . . . . .	75
7.2	Experimentelle Obergrenzen für $^{211}\text{Th}$ und $^{217}\text{Th}$ mit AMS auf 99% Konfidenzniveau (entsprechend mit $2.6\sigma$ -Fehlern) . . . . .	81
7.3	Experimentelle Obergrenzen für $^{213}\text{Th}$ und $^{218}\text{Th}$ mit AMS . . . . .	84



# Literaturverzeichnis

- [1] D.C. Hoffman, F.O. Lawrence, J.L. Mewherter & F.M. Rourke. Detection of Plutonium-244 in Nature. *Nature*, 234:132–134, 1971.
- [2] J. Baker, M. Bizzarro, N. Wittig, J. Connelly & H. Haack. Early planetesimal melting from an age of 4.5662 Gyr for differentiated meteorites. *Nature*, 436:1127–1131, August 2005.
- [3] A. Marinov, I. Rodushkin, Y. Kashiv, L. Halicz, I. Segal, A. Pape, R.V. Gentry, H.W. Miller, D. Kolb & R. Brandt. Existence of long-lived isomeric states in naturally-occurring neutron-deficient Th isotopes. *Physical Review C*, 76:021303, 2007.
- [4] P. de Marcillac, N. Coron, G. Dambier, J. Leblanc & J.-P. Moalic. Experimental detection of  $\alpha$ -particles from the radioactive decay of natural bismuth. *Nature*, 422:876–878, 2003.
- [5] P.R. Fields, A.M. Friedman, J. Milsted, J. Lerner, C.M. Stevens, D. Metta & W.K. Sabine. Decay Properties of Plutonium-244, and Comments on its Existence in Nature. *Nature*, 212:131–134, 1966.
- [6] S. Goriely & M. Arnould. Actinides: How well do we know their stellar production? *Astronomy and Astrophysics*, 379:1113–1122, 2001.
- [7] R. Diehl, H. Halloin, K. Kretschmer, G.G. Lichti, V. Schönfelder, A.W. Strong, A. v. Kienlin, W. Wang, P. Jean, J. Knödseder, J.-P. Roques, G. Weidenspointner, S. Schanne, D.H. Hartmann, C. Winkler & C. Wunderer. Radioactive  $^{26}\text{Al}$  from massive stars in the Galaxy. *Nature*, 439:45–47, 2006.

- [8] P.K. Kuroda & W.A. Myers. Iodine-129 and Plutonium-244 in the Early Solar System. *Radiochimica Acta*, 77:15–20, 1997.
- [9] C. Patterson. Age of meteorites and the earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 10:230–237, 1956.
- [10] G. W. Lugmair & A. Shukolyukov. Early solar system events and timescales. *Meteoritics and Planetary Science*, 36:1017–1026, 2001.
- [11] R.B. Firestone. *Table of Isotopes*. John Wiley & Sons, 1996.
- [12] G.J. Wasserburg, R. Gallino & M. Busso. A Test of the Supernova Trigger Hypothesis with  $^{60}\text{Fe}$  and  $^{26}\text{Al}$ . *The Astrophysical Journal*, 500:L189–L193, 1998.
- [13] S.K. Aggarwal. Precise and accurate determination of alpha decay half-life of  $^{244}\text{Pu}$  by relative activity method using thermal ionization mass spectrometry and alpha spectrometry. *Radiochimica Acta*, 94:397–401, 2006.
- [14] N.E. Holden. Total and Spontaneous Fission Half-Lives for Uranium, Plutonium, Americium and Curium Nuclides. *Pure and Applied Chemistry*, 61(8):1483–1504, 1989.
- [15] R. Wieler & J. Eikenberg. An Upper Limit on the Spontaneous Fission Decay Constant of  $^{232}\text{Th}$  Derived from Xenon in Monazites with Extremely High Th/U Ratios. *Geophysical Research Letters*, 26, 1999.
- [16] J.B. Hedrick. *Rare Earths - 2005 Minerals Yearbook*. U.S. Department of the Interior, 2006.
- [17] H.-G. Stosch. *Geochemie der Seltenen Erden*. Vorlesung an der Universität zu Köln, 2000.
- [18] G. T. Seaborg, E. M. McMillan, J. W. Kennedy & A. C. Wahl. Radioactive element 94 from deuterons on uranium. *Physical Review*, 69(7-8):366–367, Apr 1946.
- [19] J. W. Kennedy, G. T. Seaborg, E. Segrè & A. C. Wahl. Properties of 94(239). *Physical Review*, 70(7-8):555–556, 1946.

- [20] J.H. Harley. Plutonium in the Environment - A Review. *Journal of Radiation Research*, 21:83–104, 1980.
- [21] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Annex J: Exposures and effects of the Chernobyl accident. *UNSCEAR 2000 REPORT*, page 591, 2000.
- [22] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Annex E: Exposures resulting from nuclear explosions. *UNSCEAR 1982 REPORT*, page 238., 1982.
- [23] S.D. Oktay, P.H. Santschi, J.E. Moran & P. Sharma. The  $^{129}\text{I}$  Iodine bomb pulse recorded in Mississippi River Delta Sediments: Results from isotopes of I, Pu, Cs, Pb and C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64:989–996, 2000.
- [24] H. Diamond, P. R. Fields, C. S. Stevens, M. H. Studier, S. M. Fried, M. G. Inghram, D. C. Hess, G. L. Pyle, J.F. Mech, W. M. Manning, A. Ghiorso, S. G. Thompson, G. H. Higgins, G. T. Seaborg, C. I. Browne, H. L. Smith & R. W. Spence. Heavy isotope abundances in mike thermonuclear device. *Physical Review*, 119(6):2000–2004, Sep 1960.
- [25] C. Wallner. *Beschleunigermassenspektrometrie mit Supernova-erzeugten Aktiniden*. Dissertation, Technische Universität München, 2002.
- [26] G.T. Seaborg & M.L. Perlman. Search for elements 94 and 93 in nature. Presence of 94 in Pitchblende. *Journal of the American Chemical Society*, 70:1571–1573, 1948.
- [27] D.F. Peppard, M.H. Studier, M.V. Gergel, G.W. Mason, J.C. Sullivan & J.F. Mech. Isolation of Microgram Quantities of Naturally-occurring Plutonium and Examination of its Isotopic Composition. *Journal of the American Chemical Society*, 73:3278–3283, 1951.
- [28] C. A. Levine & G. T. Seaborg. The Occurrence of Plutonium in Nature. *Journal of the American Chemical Society*, 73:3278–3283, 1951.
- [29] D. Curtis, J. Fabryka-Martin, P. Dixon & J. Cramer. Nature's uncommon elements: Plutonium and technetium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63:275–285, 1999.

- [30] F.A. White, F.M. Rourke & J.C. Sheffield. A Three Stage Mass Spectrometer. *Applied Spectroscopy*, 12:46–52, 1958.
- [31] P.B. Price, P.H. Fowler, J.M. Kidd, E.J. Kobetich, R.L. Fleischer & G.E. Nichols. Study of the charge spectrum of extremely heavy cosmic rays using combined plastic detectors and nuclear emulsions. *Physical Review D*, 3(4):815–823, Feb 1971.
- [32] W.R. Binns, R.K. Fickle, T.L. Garrard, M.H. Israel, J. Klarmann, E.C. Stone & C.J. Waddington. The Abundance of the Actinides in the Cosmic Radiation as Measured on HEAO-3. *The Astrophysical Journal*, 261:L117–L120, 1982.
- [33] C. Wallner, T. Faestermann, U. Gerstmann, K. Knie, G. Korschinek, C. Lierse & G. Rugel. Supernova produced and anthropogenic  $^{244}\text{Pu}$  in deep sea manganese encrustations. *New Astronomy Reviews*, 48:145–150, 2004.
- [34] R.L. Fleischer & C.W. Naeser. Search for Plutonium-244 Tracks in Mountain Pass Bastnaesite. *Nature*, 240:465, 1972.
- [35] J. Benfield. *persönliche Mitteilung*, 2007. Molycorp, Inc.
- [36] A.F. Holleman & E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985.
- [37] U. Gerstmann. *persönliche Mitteilung*, 2008. Helmholtz-Zentrum München.
- [38] C.N. Murray & G. Statham. Extraction Procedure for Transuranic Elements. *Deutsche Hydrographische Zeitschrift*, 29:69–75, 1976.
- [39] J.M. Chilton & J.J. Fardy. Isolation of plutonium in chloride media- III, Effects of nitrate and mono(2-ethylhexyl)phosphoric acid on extraction with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 31, 1969.
- [40] H. Gehmecker, N. Trautmann & G. Herrmann. Extraction of  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  and  $\text{PuO}_2^{2+}$  from Various Mineral Acid Solutions by Tri n-butyl-

- phosphate and Di-(2-ethylhexyl)-orthophosphoric Acid. *Radiochimica Acta*, 40, 1969.
- [41] J. Aaltonen, P. Dendooven, E.A. Gromova, S.-J. Heselius, V.A. Jakovlev & W.A. Trzaska. Production of  $^{235}\text{Np}$ ,  $^{236}\text{Pu}$  and  $^{237}\text{Pu}$  via nuclear reactions on  $^{235,236,238}\text{U}$  and  $^{237}\text{Np}$  targets. *Radiochimica Acta*, 91:557–565, 2003.
- [42] J. Aaltonen, M. Brenner, S.A. Egorov, A.M. Fridkin, V.B. Funschtein, E.A. Gromova, P. Manngard, V.A. Rubchenà, Yu.A. Selitsky, V.A. Yakovlev & V.S. Zenkevich. Formation of Isomers in the Reaction  $\text{U-238(P,3N)Np-236}$ . *Physical Review C*, 41:513, 1990.
- [43] L.F. Bellido, V.J. Robinson & H.E. Sims. Production of Np-235 and Pu-236 For Environmental Applications. *Radiochimica Acta*, 64:11, 1994.
- [44] V.A. Ageev, V.Ya. Golovnya, E.A. Gromova, S.A. Egorov, S.S. Kovalenko, A.F. Linev, Yu.A. Nemilov, Pozdnyakov, A.V. Rubchenya, Yu.A. Selitsky, A.M. Fridkin, V.B. Funschtein & V.A. Yakovlev. Cross Sections of  $^{238}\text{U(P,XN)}^{239}\text{-X-NP}$  Reactions at Proton Energy from 7 to 30MeV. *Yadernaya Fizika*, 46:700, 1987.
- [45] J.R. Boyce. *Proton Induced Fission Cross-Sections of the Uranium Isotopes  $^{233}\text{-U}$ ,  $^{234}\text{-U}$ ,  $^{235}\text{-U}$ ,  $^{236}\text{-U}$ ,  $^{238}\text{-U}$* . Dissertation, Duke University, Durham, 1972.
- [46] A. Alke. Präparation von Pu-236 durch Protonen-Bestrahlung von U-238. Diplomarbeit, Technische Universität München, 2008.
- [47] M. Schubert. *Radioaktive Implantate für medizinische Anwendungen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2007.
- [48] R. Middleton. A very high intensity negative ion source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 214:139–150, 1983.
- [49] T. Faestermann, G. Dollinger & W. Carli. Calibration of the New Analyzing Magnet. *Jahresbericht des Beschleunigerlabors der Universität und der TU München*, 1996.

- [50] D. Müller. Beschleunigermassenspektrometrie mit Flugzeitmessung. Diplomarbeit, Technische Universität München, 1989.
- [51] K. Knie. *Beschleunigermassenspektrometrie mit Isobarensperation in einem dedizierten gasgefüllten Magneten*. Dissertation, Technische Universität München, 1996.
- [52] W. Carli. *persönliche Mitteilung*, 2008. Ludwig-Maximilians Universität München.
- [53] G.J. Feldman & R.D. Cousins. Unified approach to the classical statistical analysis of small signals. *Physical Review D*, 57(7):3873–3889, 1998.
- [54] X.-L. Zhao, M.-J. Nadeau, M.A. Garwan, L.R. Kilius & A.E. Litherland. Radium, actinides and their molecular negative ions from a cesium sputter ion source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 92:258–264, 1994.
- [55] S.G. Tims, G.J. Hancock, L. Wacker & L.K. Fifield. Measurements of Pu and Ra isotopes in soils and sediments by AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 223, 2007.

Nach Fertigstellung dieser Diplomarbeit bietet sich mir die Gelegenheit, mich bei den vielen Menschen zu bedanken, durch deren Unterstützung mir dieses Studium gelungen ist.

Ich bedanke mich

- bei Herrn Prof. Dr. Franz von Feilitzsch für die Möglichkeit, dieses interessante und motivierende Thema als Diplomarbeit an seinem Lehrstuhl zu bearbeiten und es auf mehreren Konferenzen vorzustellen,
- bei der AMS-Gruppe im Ganzen für das Gefühl, als Mitglied in der Arbeitsgruppe willkommen zu sein und meine Ideen jederzeit einbringen zu können, und für die vielen Anregungen beim Schreiben der Diplomarbeit, im einzelnen
  - bei Dr. Gunther Korschinek für die gute Betreuung, die zahlreichen Denkanstöße und seine Übersicht bei der Lösung der auftretenden physikalischen Problemen,
  - bei Dr. Georg Rugel für seine immerwährende Bereitschaft, sich die aktuellen Probleme dieser Arbeit anzuhören und diese zu diskutieren und für seine Aufopferung bei den Strahlzeiten,
  - bei Dr. Thomas Faestermann für die geduldigen Erklärungen zu Elektronik und Funktionsweise der Detektoren und seine beruhigende Art während hektischer Strahlzeiten,
  - bei Dr. Mikhail Poutivtsev für die Hinweise zur Durchführung chemischer Versuche und zur geologischen Entwicklung der Erde,
  - bei Dr. Iris Dillmann für die Hilfe beim Aufbau der Apparatur zur Auflösung des Minerals und ihre Erfahrungsberichte aus der chemischen Praxis,
- bei Ursel Heim für die entspannte Atmosphäre im Büro und die angenehmen Auflockerungen,
- bei der Rechnergruppe, den Technikern, Operateuren und Werkstattmitarbeitern von Beschleunigerlabor und Lehrstuhl E15 für die Hilfe vor und während der Strahlzeiten,

- bei den wissenschaftlichen Mitarbeitern, Doktoranden und Diplomanden an Beschleunigerlabor und Lehrstuhl E15 für Diskussionen, interessante Seminare und Aktivitäten neben dem physikalischen Alltag,
- bei Prof. Dr. Andreas Türler und Dr. Christoph Lierse für die Möglichkeit, viele wichtige chemische Erfahrungen am Institut für Radiochemie sammeln zu können,
- bei Dipl. Ing. (FH) Frank Klein für die Erklärungen des chemischen Verhaltens von Plutonium und die Hilfestellungen bei der Entwicklung des chemischen Verfahrens,
- bei Dipl. Ing. (FH) Angela Inserra für das geduldige Messen ungezählter LSC-Proben,
- bei Annika Alke und Florian Kortmann für die Hilfe bei Produktion und Aufbereitung des Tracers,
- bei Dr. Udo Gerstmann vom Helmholtz-Zentrum München für hilfreiche und bahnbrechende Ideen bei der Plutoniumchemie,
- bei meinen Kommilitonen, besonders bei Florian Jaworeck, Christian Böttner und Manuel Schwarz für das gemeinsame Lernen auf die Prüfungen und den Spaß am Studium,
- bei vielen Freunden für ihr Interesse an und ihre Ablenkung von dieser Arbeit,
- bei Katharina für ihre Zuversicht und ihre ständige Unterstützung,
- bei meiner Schwester Elisabeth und bei meinen Eltern, deren Wertschätzung meiner Ausbildung und deren Vertrauen auf meinen Erfolg mir in schwierigen Situationen Kraft gegeben hat.