

# Kontinentales Tiefbohrprogramm der Bundesrepublik Deutschland

## Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von natürlich gebildetem Plutonium in Gesteinen

Barth, Ganz, Molzahn, Brandt (Marburg)

H. Barth, M. Ganz, D. Molzahn, R. Brandt

Kernchemie, F.B. 14

Philipps-Universität, 355 Marburg

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Nachweis von in der Natur vorkommenden Transuranen. Die Halbwertszeiten aller Isotope der auf das Uran folgenden Elemente werden mit zunehmender Kernladungszahl immer kürzer. Aus diesem Grund sind heute keine nachweisbaren Mengen an primordialen Transuranen mehr vorhanden. Dennoch kommen Transurane in der Natur vor, die nicht "Menschen-gemacht" sind. Diese natürlichen Transurane entstehen durch Kernreaktionen von stabilen oder langlebigen Nukliden.

Die wichtigste Kernreaktion zur Erzeugung von Transuranen in der Natur ist die Reaktion von "langsamen" Neutronen mit Uran, denn Uran kommt mit  $3.2 \times 10^{-4}$  % relativ häufig in der Erdkruste vor. Von Bedeutung ist nur die Reaktion des Isotops  $^{238}\text{U}$ , das mit 99.275 % den Hauptbestandteil des natürlichen Urans darstellt. Durch Einfang eines "langsamen" Neutrons entsteht das Isotop  $^{239}\text{U}$ , das durch  $\beta^-$ -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 23.5 min das Nuklid  $^{239}\text{Np}$  liefert. Auch dieses Nuklid ist mit einer Halbwertszeit von 2.35 d kurzlebig und liefert durch  $\beta^-$ -Zerfall das Nuklid  $^{239}\text{Pu}$ . Dieses ist  $2.4 \times 10^4$  Jahren Halbwertszeit relativ langlebig.



Der  $^{239}\text{Pu}$ -Gehalt von Gesteinen stellt somit ein Maß für den mittleren Fluß "langsamer" Neutronen während der letzten  $10^4$  bis  $10^5$  Jahre dar.

Für die Neutronenflüsse unterhalb der Erdoberfläche gibt es unterschiedliche Quellen:

- Neutronen aus der kosmischen Strahlung; der Beitrag durch die kosmische Strahlung spielt nur bei oberflächennahen Proben eine Rolle. Der Fluß nimmt mit zunehmender Tiefe rasch ab.
- Neutronen aus der Spontanspaltung von  $^{238}\text{U}$ ,
- Neutronen aus der Neutronen-induzierten Spaltung von  $^{235}\text{U}$ .
- Neutronen aus ( $\alpha, n$ )-Reaktionen leichter Elemente wie B, Be, F, Li oder O (6,7,10). Die  $\alpha$ -Teilchen stammen aus dem Zerfall der  $\alpha$ -aktiven Nuklide der natürlichen Zerfallsreihen ( $^{232}\text{Th}$ -Serie,  $^{238}\text{U}$ -Serie,  $^{235}\text{U}$ -Serie).

Der Neutronenfluß hängt außerdem stark von Anteil solcher Bestandteile ab, die einen hohen Einfangquerschnitt für "langsame" Neutronen haben wie z.B. einige Elemente der Seltenen Erden.

Da es mehrere Quellen für Neutronen gibt und der Neutronenfluß zusätzlich noch von der chemischen Zusammensetzung der Probe abhängt, ist es außerordentlich schwierig, den Neutronenfluß und damit den  $^{239}\text{Pu}$ -Gehalt für eine bestimmte Probe mit brauchbarer Genauigkeit vorauszusagen.

Die Angaben für den Fluß langsamer Neutronen bewegen sich in der Größenordnung von  $10 \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$  für uranerzhaltige Gesteine.

Eine Abschätzung der mit solchen Neutronenflüssen erzeugbaren Pu-Mengen (Aktivierungsgleichung) ergibt mögliche Pu/U-Verhältnisse von ca.  $5 \times 10^{-13}$ . Somit wären in einer Probe mit 100 g Uran ca.  $5 \times 10^{-11}$  g  $^{239}\text{Pu}$  zu erwarten. Dies entspricht einer Aktivität von 7 Zerfällen pro Minute. Eine solche Menge ist bei geeigneter chemischer Abtrennung des Pu vom Uran  $\alpha$ -spektroskopisch nachweisbar.

Seaborg und Perlman wiesen bereits im Jahre 1948 natürlich vorkommendes Pu in Pechblende (Uranmineral) nach. Diese Ergebnisse wurden seitdem mehrfach bestätigt.

Pu-Konzentrationen in verschiedenen Uranerzen

Probe	Uran-Gehalt (%)	$^{239}\text{Pu}$ -Konz. (g/g Probe)	Verh. $^{239}\text{Pu}/\text{U}$
Pechblende,	-	$5.5 \times 10^{-13}$	-
Great Bear Lake (Kanada)	-	-	-
Pechblende,	13.5	$9.1 \times 10^{-13}$	$7.1 \times 10^{-12}$
Kanada	-	-	-
Pechblende,	38	$4.8 \times 10^{-13}$	$12 \times 10^{-12}$
ehem. Belg. Kongo	-	-	-
Pechblende,	50	$3.8 \times 10^{-12}$	$7.7 \times 10^{-12}$
Colorado	-	-	-
Pechblende	45.3	$7 \times 10^{-12}$	$5 \times 10^{-12}$
ehem. Belg. Kongo	-	-	-
Pechblende,	43.5	$8.7 \times 10^{-12}$	$2 \times 10^{-12}$
(Herkunft fehlt)	-	-	-
Pechblende,	57	$1.6 \times 10^{-12}$	$2.8 \times 10^{-12}$
ehem. Belg. Kongo	-	-	-
Pechblende,	41	$1.3 \times 10^{-12}$	$3.1 \times 10^{-12}$
Katanga	-	-	-

In einer Reihe weiterer Arbeiten wird von hohen Pu-Gehalten in vulkanischen Gesteinen berichtet. Die Pu/U-Verhältnisse dieser Proben erreichen Werte bis  $1.7 \times 10^{-5}$ . Diese Ergebnisse sind um Größenordnungen verschieden von den Pu/U-Verhältnissen von Uranerzhaltigen Gesteinen. Diese hohen Pu-Gehalte können nicht durch Neutroneneinfang und anschließenden  $\beta^-$ -Zerfall von  $^{238}\text{U}$  entstanden sein, da kein physikalischer Prozeß denkbar ist, der Neutronenflüsse in der erforderlichen Höhe in geologischem Material geliefert haben könnte. In diesen Arbeiten werden die hohen Pu-Gehalte damit erklärt, daß  $^{239}\text{Pu}$  ein Glied in der Zerfallskette eines unbekanntes überschweren Elements ist. Diese Erklärung muß inzwischen als falsch betrachtet werden, so daß die hohen Pu-Gehalte ungeklärt sind. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Plutonium in Gesteinen mit dem durchschnittlichen Urangehalt der Erdkruste. Die Methode soll durch die Wahl eines geeigneten Spike zwischen "natürlich gebildetem" und "man-made" Plutonium unterscheiden können.  $10^{-17}$  g Pu/g Gestein sollen mit der Methode nachweisbar sein. Das Verfahren soll dann zur Untersuchung von Gesteinsproben aus der KTB herangezogen werden.

Zur Entwicklung des chemischen Verfahrens werden zunächst Uranerzproben untersucht, deren Pu-Gehalte in der Größenordnung von  $10^{-12}$  bis  $10^{-13}$  g Pu/g Gestein (vgl. Tab.) liegen.

Mit einer 100 g-Probe Pechblende aus Joachimsthal wurde folgende Aufarbeitung durchgeführt:

- Aufschluß mit Königswasser
- Zugabe eines isotopen Spike ( $^{242}\text{Pu}$ ) zur Bestimmung der chemischen Ausbeute
- Extraktion von  $\text{Pu}^{4+}$  mit Thionyltrifluoracetat
- Extraktion mit Diethylether zur Abtrennung von Fe
- Anionenaustausch mit  $\text{HI}/\text{HCl}$  als Elutionsmittel (4mal)
- Anionenaustausch mit  $3\text{n HCl}$  als Elutionsmittel (1mal)
- Elektrodeposition
- $\alpha$ -Messung

Die Auswertung der unten dargestellten  $\alpha$ -Spektren ergab einen Pu-Gehalt der untersuchten Pechblende-Probe von

$$1.5 \pm 0.3 \times 10^{-12} \text{ g Pu/g Pechblende.}$$

Die Probe enthält 18.8 % Uran, so daß man ein Pu/U-Verhältnis von

$$8.1 \pm 1 \times 10^{-12} \text{ g Pu/g U}$$

erhält.

Eine Kontamination der Probe mit "man-made" Pu (Pu aus Reaktoren - z. B. Tschernobyl - oder aus Kernwaffentests) kann man erkennen, da dieses Pu neben dem im  $\alpha$ -Spektrum nicht unterscheidbaren Isotop  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{240}\text{Pu}$  auch das Isotop  $^{238}\text{Pu}$  enthält. Eine Kontamination mit "man-made" Pu ist also eindeutig an

einer Erhöhung der Zählrate im Energiebereich von  $^{238}\text{Pu}$  (5.499 MeV) zu erkennen. Der verwendete Pu-Spike enthält neben dem  $^{242}\text{Pu}$  auch die Isotope  $^{238}\text{Pu}$  und  $^{239,240}\text{Pu}$ . Aus diesem Grund muß die Kontamination mit "man-made" Pu durch Differenzbildung der Spektren von Pechblende + Spike und dem reinen Spike-Spektrum bestimmt werden. Auch die eigentliche Bestimmung des  $^{239}\text{Pu}$ -Gehaltes der Pechblende muß durch Differenzbildung erfolgen. Dieses Verfahren ist naturgemäß mit einem relativ großen Fehler behaftet, so daß die angestrebte Reduzierung der Nachweisgrenze auf ca.  $10^{-17}$  g Pu/g Gestein mit diesem Spike nicht möglich ist. Es wurde daher ein neuer "isotopenreiner"  $^{242}\text{Pu}$ -Spike angeschafft, der neben dem  $^{242}\text{Pu}$  praktisch keine weiteren Pu-Isotope enthält (vgl. unteres Spektrum). Die laufenden Untersuchungen werden bereits mit diesem Spike durchgeführt. Der neue Spike hat gegenüber dem bisher häufig verwendeten  $^{238}\text{Pu}$ -Spike den Vorteil, daß das  $^{242}\text{Pu}$  weder im "natürlich gebildeten" noch im "man-made" Pu (nur in sehr geringen Aktivitätsmengen) vorkommt und die  $\alpha$ -Energie von  $^{242}\text{Pu}$  sich nicht mit den  $\alpha$ -Energien der relevanten Pu-Isotope überschneidet. Dadurch wird die zur Unterscheidung zwischen "natürlich gebildetem" und "man-made" Pu erforderliche Isotopenanalyse im  $\alpha$ -Spektrum nicht gestört.

