

Zur Kenntnis von $[^{238-242}, ^{244}\text{Pu}]$ Plutonium in der Ökosphäre

Von Robert J. Schwankner und Markus Eiswirth

„If elements heavier than uranium exist it is probable that they will be radioactive. The extreme delicacy of radioactivity as a means of chemical analysis would enable such elements to be recognized even if present in infinitesimal quantity.“

E. Rutherford and F. Soddy, Phil. Mag (6) 5:576 (1903)

1. Klassifizierung des in der Natur auffindbaren Plutoniums

Plutonium wurde — nach Neptunium — als zweites Transuranelement 1940 von G. T. Seaborg et al. entdeckt [1]. Sein für die Kerntechnik große Bedeutung erlangendes Isotop ^{239}Pu Plutonium wurde 1941 erstmals gewonnen [2], schon 1942 wurden Spuren aus Pechblende isoliert [3]. 1971 gelang es schließlich, primordiales ^{244}Pu Plutonium in dem Mineral Bastnäsit, einem Fluorocarbonat der seltenen Erden nachzuweisen [4].

In Tab. 1 sind die wichtigsten Plutoniumisotope charakterisiert, insbesondere hinsichtlich ihrer spezifischen Aktivität [5].

Über den Aufbau von Transuranen im Leichtwasserreaktor — der Herstellungsmethode der Wahl — gibt Abb. 1 Auskunft [6], über den Stand der Chemie des Plutoniums berichtet F. Weigel 1982 [7].

Man unterscheidet bei dem heute in der Natur aufgefundenen Plutonium zwischen zwei Quellen:

Natürliches Plutonium („nature made plutonium“): — ^{239}Pu Plutonium aus Kernreaktionen in Uranmineralien,

— ^{244}Pu Plutonium aus der Elementsynthese bei der Entstehung des Sonnensystems.

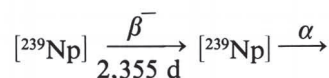
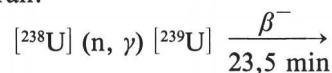
Künstliches Plutonium („man made plutonium“):

Ein Gemisch der Isotope $^{238-242}\text{Pu}$ Plutonium

— aus Tests von Nuklearwaffen bzw. in der Atmosphäre verglühten Isotopenbatterien von Satelliten

— aus der Kerntechnologie.

Der natürliche Aufbau von ^{239}Pu Plutonium ($T_{1/2} = 24131\text{a}$ [8]) erfolgt durch Neutroneneinfang von ^{238}U Uran.



Als Neutronenquelle für diese Elementsynthese dient in geologischen Zeiträumen die Spontanspaltung von ^{238}U Uran ($T_{1/2}(\text{f}) = 1,0 \cdot 10^{16} \text{ a}$; 1 g Natururan liefert 60 n/h [9]) sowie die kosmische Strahlung ($0,1 \text{ n/min} \cdot \text{cm}^2$). Zur Abschätzung des natürlichen ^{239}Pu -Inventars in Uranerzen (totale Uranerzmenge in der

Tab. 1. Nukleardaten der wichtigsten Plutoniumisotope [5]

| Isotop | $T_{1/2} / \text{a}$ | Zerfallsart |
|-------------------|----------------------|-------------|
| ^{238}Pu | 87,74 | α |
| ^{239}Pu | 24 131 | α |
| ^{240}Pu | 6 650 | α |
| ^{241}Pu | 14,4 | β |
| ^{242}Pu | 376 300 | α |
| ^{244}Pu | $8,26 \cdot 10^7$ | α |

Abb. 1. Aufbauschema von Transuranen im LWR [6]

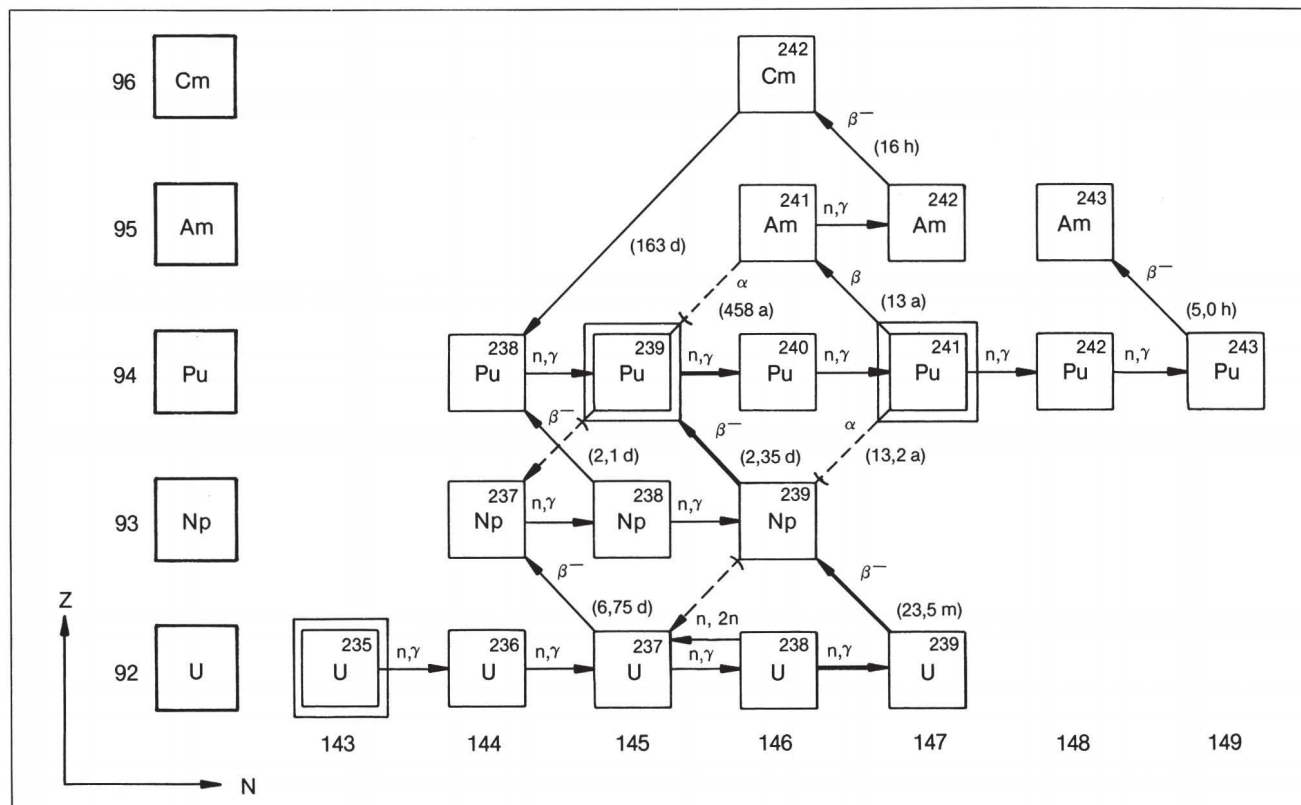
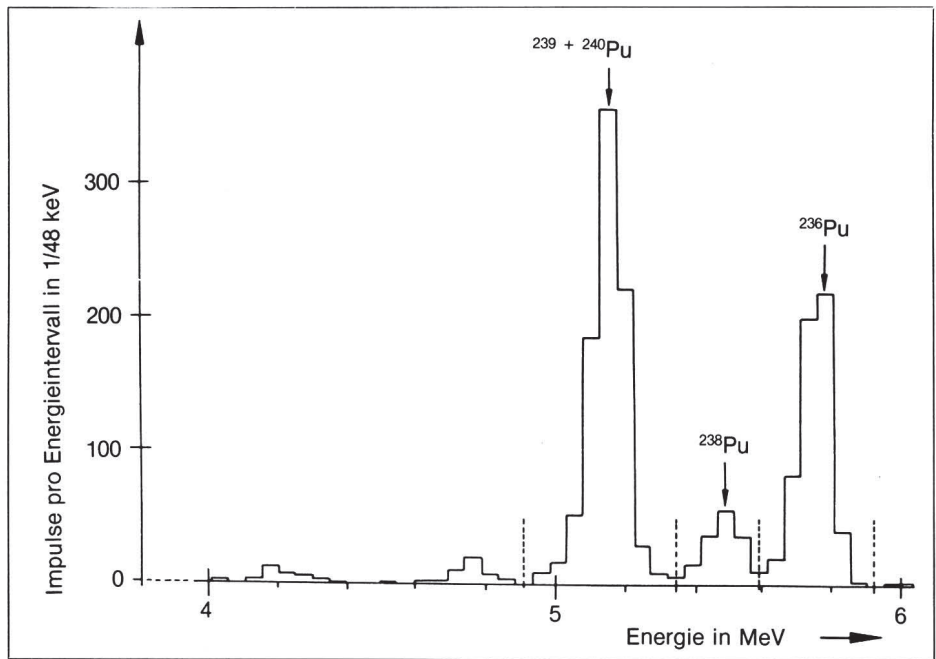


Abb. 2. Alphaspektrum einer vom 27. 2. bis 20. 3. 1970 gesammelten bodennahen Luftprobe der PTB ($\sim 2 \cdot 10^4 \text{m}^3$) [13]



Erdkruste $\sim 3,3 \cdot 10^9 \text{t}$ [5]) wird von einem Verhältnis $[^{239}\text{Pu}] : [^{238}\text{U}] = 10^{-12}$ ausgegangen [9, 10]. Aus diesen Abschätzungen resultiert ein maximaler $[^{239}\text{Pu}]$ Plutoniumgehalt der Erdkruste (an natürlichem Plutonium) von einigen Kilogramm. In der gleichen Größenordnung, jedoch aufgrund seiner Entstehung nicht in konzentrierter Form, liegt das von der stellaren Elementsynthese herrührende langlebige Plutoniumisotop $[^{244}\text{Pu}]$ ($T_{1/2} = 8,26 \cdot 10^7 \text{a}$) vor. Etwa eine Tonne von inzwischen wieder zerfallenem $[^{239}\text{Pu}]$ Plutonium entstand außerdem in dem prähistorischen natürlichen Reaktor der Uranlagerstätte Oklo (Gabun) (vgl. 2.).

Die aus dem fallout oberirdischer Atomwaffentests herrührende weltweite Plutoniumkontamination setzt sich vorwiegend aus $[^{239+240}\text{Pu}]$ Plutonium zusammen. Aus meßtechnischen Gründen werden beide Isotope gemeinsam erfaßt; das Verhältnis beträgt: $[^{240}\text{Pu}] : [^{239}\text{Pu}] = 0,179$ [11].

Die Kontamination beträgt in unseren Breitengraden größenordnungsmäßig [9, 11, 12]:

- $7 \cdot 10^{-20}$ bis $7 \cdot 10^{-17} \text{mol/m}^3$ in der Luft
- $3 \cdot 10^{-17}$ bis $2 \cdot 10^{-16} \text{mol/l}$ in Meer- und Süßwasser
- $1,6 \cdot 10^{-4} \text{mol/km}^2$ in der obersten 20 cm dicken Bodenschicht.

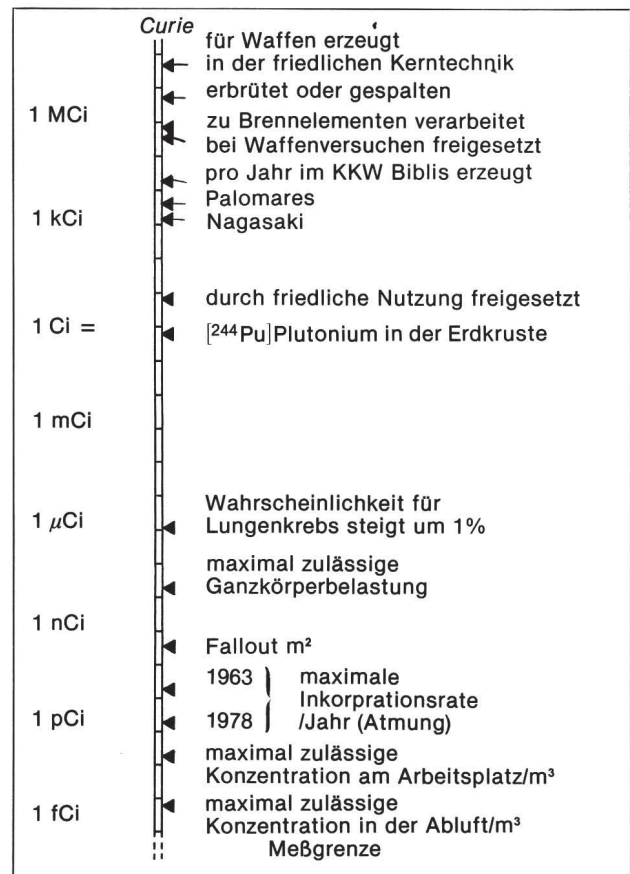
Ein Alphaspektrum (Abb. 2) einer 1970 gesammelten Luftprobe in Braunschweig zeigt eine deutliche Kontamination mit Plutoniumisotopen (das $[^{236}\text{Pu}]$ Plutonium ist dabei im Rahmen des analytischen Aufarbeitungsverfahrens als tracer künstlich zugesetzt worden) [13].

Ein Vergleich zeigt, daß seit 1945 durch oberirdische Kernwaffentests die 10^3 – 10^4 -fache Menge des natürlichen Plutoniuminventars freigesetzt wurde, damit also die Hauptquelle für derzeit in der Natur aufgefundenenes Plutonium in globalem fallout zu sehen ist. Dieser wird bezüglich $[^{239}\text{Pu}]$ Plutonium auf $1,48 \cdot 10^{17} \text{s}^{-1}$ ($= 300$ – 400kCi) $\cong 5$ – 10t geschätzt [11, 14].

Eine Plutoniumbilanz hat C. Keller zur Verdeutlichung aufgestellt (Abb. 3) [5]. Eine weitere Quelle ist im Ausbau der Kerntechnologie zu sehen. Der dort anfallende hochaktive Abfall (HAW) weist ein breites Spektrum an Actiniden auf $[^{235-238}\text{U}]$ Uran; $[^{238-242}\text{Pu}]$

Plutonium; $[^{241}\text{Am}]$ Americium; $[^{242+244}\text{Cm}]$ Curium. Modellrechnungen zeigen, daß nach einigen hundert Jahren Einlagerungszeit die kurzlebigen Spaltprodukte so weit abgeklungen sind, daß die langlebigen Actiniden wie etwa $[^{239}\text{Pu}]$ Plutonium das Verhalten des HAW bestimmen [16–18]. Das $[^{238}\text{Pu}]$ Plutonium eignet sich aufgrund seiner relativ kurzen Halbwertszeit (87,74 a) und der damit verbundenen Wärmeproduktion für Isotopenbatterien (vgl. Abb. 4 u. Tab. 2) [6]. Es wurde der Ökosphäre durch beim Wiedereintritt in die Erdatmosphäre verglühte thermonukleare Batten-

Abb. 3. Plutoniumbilanz aus [15]



Tab. 2. Daten von SNAP-Generatoren [6]

| Name | Einsatz | Elektrische Leistung [Watt] | Gesamtgewicht [kg] | Lebensdauer [Jahre] |
|--------------------------------------|---|-----------------------------|--------------------|---------------------|
| SNAP ¹⁾ 19B SNAP 27 | Wettersatellit Apollo Mondstationen | 30 | 13,6 | >1 |
| Pionier RTG ²⁾ Transit | Jupiter-Sonden Navigations-Satellit | 63,5 30 | 30,9 13,2 | >1 3 |
| Viking RTG Mehr-Hundert-Watt-RTG | Mars-Sonden Nachrichtensatelliten und Raumsonden | 30 35 | 12,7 15,9 | 5 2 |
| | | 145 | 34,1 | 5—10 |

¹⁾ SNAP: Space Nuclear Auxiliary Power

²⁾ RTG: Radioisotope Thermoelectric Generator

rien militärischer Satelliten, sog. SNAP-Generatoren (= system for nuclear auxiliary power) in der Größenordnung von ~ 1 kg (~17 kCi) [²³⁸Pu] zugeführt und ist seitdem weltweit detektierbar, s. z. B. Abb. 2 [9].

Weitere Quellen sind im Absturz amerikanischer Atombomber und der dabei erfolgten Freisetzung von [²³⁹Pu]Plutonium (1966 Palomares/Spanien; 1968 Thule/Grönland) ebenso zu sehen wie durch den Betrieb von Atomwaffenlaboratorien und -fabriken.

In den nächsten beiden Abschnitten werden zwei Quellen von „nature made“-Plutonium näher betrachtet.

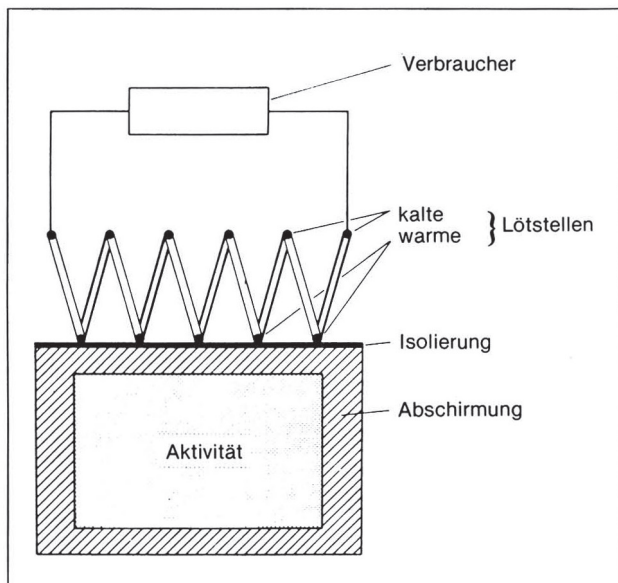
2. Das Oklo-Phänomen

Die Meinung, daß Kernreaktionen zur Elementsynthese hauptsächlich in Sternen ablaufen, ist vor einigen Jahren ins Schwanken geraten [20].

Schon in den fünfziger Jahren hatte *J. B. Orr* vergeblich nach Spuren einer „fossilen“ Kettenreaktion im kanadischen Uranmineral Thucholit gefahndet, den [²³⁵U]Uran-Gehalt jedoch unangetastet gefunden [21, 22].

Tatsächlich wurde das [²³⁸U] : [²³⁵U]-Verhältnis sehr lange als invariant angenommen [23]. So legten *A. N. Hamer* und *E. J. Robbins* von der britischen Atom-

Abb. 4. Aufbau eines SNAP-Generators [6]



Tab. 3. Massenspektrometrische Untersuchung von Erzkonzentrationen nach [24]

| Erz | Lagerstätte | Maximal mögliche prozentuale Abweichung (D) |
|---|------------------------|---|
| (1) Wheal Edward | Cornwall, England | 0.025 |
| (2) Magnesia Uranium Concentrate | Portugal | 0.041 |
| (3) Shinkolobwe Pitchblende | Congo | 0.046 |
| (4) Shinkolobwe „Ionex“ | Congo | 0.046 |
| (5) Mondola, Lot 1 | Northern Rhodesia | 0.028 |
| (6) Mindola, Lot 4 (high-copper content) | Northern Rhodesia | 0.024 |
| (7) South African Concentrate | The Rand, South Africa | 0.033 |
| (8) Rum Jungle | Northern Australia | 0.038 |
| (9) Mary Kathleen | Queensland, Australia | 0.043 |
| (10) Radium Hill | South Australia | 0.033 |
| (11) Blind River | Ontario, Canada | 0.028 |
| (12) Beaver Lodge | Alberta, Canada | 0.028 |

energiebehörde eine sorgfältige massenspektroskopische Analyse von zwölf Erzkonzentrationen [24] vor. Die maximale von ihnen aufgefundene prozentuale Abweichung des Isotopenverhältnisses beträgt 0,046% (s. Tab. 3). Im Jahr 1971 wurden durch die Apollo-12-Mission lunare Proben zugänglich, welche von *J. N. Roshoff* und *M. Tatsumoto* analysiert wurden. Auch sie fanden keine nennenswerten Abweichungen in der Isotopenzusammensetzung (vgl. Tab. 4) [25]. Am 7. 6. 1972 wurde der Glaube in die isotopische Konstanz jäh erschüttert. Bilanzierte man bis zu diesem Zeitpunkt den „normalen“ [²³⁵U]Urangehalt zu $0,7202 \pm 0,001\%$, so wies eine Erzprobe bei Routineanalysen 0,7171% auf; im Laufe der beiden Folgemonate wurde eine Probe mit 0,44%, später sogar eine mit einer Abreicherung auf 0,29% (!) identifiziert. Die Herkunft der Erzproben war das 1956 von der französischen Atomenergiebehörde erschlossene, auf 20 000 t geschätzte Uranvorkommen Oklo in der heutigen westafrikanischen Republik Gabun. Erst 16 Jahre nach der Exploration fielen also isotopische Anomalien auf [26].

Tab. 4. Isotopenzusammensetzung von Uran aus lunaren Proben (Apollo-12-Mission [25])

| Probe | Gestein | U (ppm) | ²³⁴ U/ ²³⁸ U Aktivitätsverhältnis | ²³⁸ U/ ²³⁵ U Atomverhältnis |
|-------------|---------------------|---------|---|---|
| 12013,10,09 | Breccia | 5.67 | 1.01 | 137.7 |
| 12013,10,42 | Breccia | 10.80 | 0.99 | 138.0 |
| 12013,10,45 | Breccia | 5.75 | 1.02 | 137.6 |
| 12034,16 | Breccia | 3.58 | 1.00 | 137.7 |
| 12033,53 | Fines | 2.67 | 0.99 | 137.7 |
| 12070,56 | Fines (contingency) | 1.64 | 1.01 | 137.8 |
| 12009,22 | Crystalline rock | 0.243 | 1.00 | 138.0 |
| 12021,122 | Crystalline rock | 0.261 | 1.00 | 137.8 |
| 12022,37 | Crystalline rock | 0.198 | 0.99 | 137.7 |
| 12035,10 | Crystalline rock | 0.199 | 0.99 | 137.6 |
| 12038,42 | Crystalline rock | 0.157 | 1.01 | 137.6 |
| 12052,66 | Crystalline rock | 0.365 | 1.00 | 137.8 |
| 12063,49 | Crystalline rock | 0.191 | 0.99 | 137.7 |
| 12064,21 | Crystalline rock | 0.278 | 1.01 | 137.9 |
| Fehler (%) | | | | 0.25 |

Die radiochemische Analyse wies insbesondere nur durch Spaltung erklärbar Verschiebungen der isotopischen Zusammensetzung von Neodym und Samarium nach [9, 10, 15]. Am 25. 9. 1972 gab die französische Atomenergie-Kommission bekannt, einem prähistorischen Reaktor auf der Spur zu sein; mit dem Alter von 1—2 Milliarden Jahren, der also zu einer Zeit aktiv war, als gemäß der Theorie der Kontinentalverschiebung Afrika und Amerika noch vereint waren. Damit war belegt, daß der erste terrestrische Kernreaktor nicht von Menschenhand geschaffen worden war wie jener Pile, der in der Tribüne des Chicagoer Sportstadions am 2. 12. 1942 unter der Leitung von *Enrico Fermi* erstmals kritisch geworden war [27]. Modellrechnungen veranschlagten eine Laufzeit — abgesehen von kurzen Unterbrechungen — zwischen 600 000 und 1,5 Millionen Jahren wobei 500 t Uran involviert waren und in diesem Zeitraum etwa 10^{12} kWh Energie freigesetzt wurden.

Der integrierte Neutronenfluß lag bei 10^{21} n/cm² bei einer durchschnittlichen Leistung von 10 kW, das entspricht dem 10^{-5} -ten Teil heutiger Reaktorleistungen, jedoch über mehrere 100 000 Jahre hinweg.

Aufgrund der unterschiedlichen Halbwertzeit von ²³⁵U]Uran ($T_{1/2} = 7,04 \cdot 10^8$ a) und ²³⁸U]Uran ($T_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$ a) betrug der Gehalt an dem thermisch spaltbaren *gu*-Nuklid ²³⁵U]Uran seinerzeit etwa 3%! Geologische Daten weisen die Oklo-Lagerstätte als sedimentär aus, womit also Leichtwasser zur Moderation in ausreichendem Maße zur Verfügung stand.

Die von der Theorie geforderten Voraussetzungen: — hoher Urangehalt der Lagerstätte (Massenanteil von 20—25%)

— Wassergehalt (Volumenanteil $\sim 20\%$)

— Fehlen von neutronenabsorbierenden Erzbegleitern

waren somit erfüllt.

Die Analyse der Isotopenzusammensetzung des Spalt-rutheniums in den Oklo-Proben läßt die „Brennstoffzusammensetzung“ zum Zeitpunkt mittleren Abbrandes abschätzen:

93% ²³⁸U]Uran
3% ²³⁵U]Uran
4% ²³⁹Pu]Plutonium [28].

Die etwas unterschiedliche Spaltproduktverteilung von ²³⁹Pu]Plutonium und ²³⁵U]Uran gestattet unter Korrektur des durch schnelle Neutronen ausgelösten ²³⁸U]Uran-Spaltanteils, den Anteil des ²³⁹Pu]Plutoniums zu ermitteln [29].

In Oklo war durch die ²³⁵U]Uran-Kettenreaktion der natürliche Neutronenfluß (kosmischer Anteil sowie Spontanspaltungsanteil von ²³⁸U]Uran) lokal drastisch heraufgesetzt.

Dies führte nach konservativen Abschätzungen [9] unter der Annahme eines mittleren Abbrandes von 0,5% bei einer Spaltung von 4 t ²³⁵U]Uran zu einer, ohne menschliches Zutun erfolgten, Plutoniumproduktion von etwa einer Tonne.

Davon wurde aufgrund des niedrigen *n*-Flusses nur etwa 5% gespalten, der Rest zerfiel mit einer Halbwertzeit von 24131a durch α -Emission zu ²³⁵U]Uran, das heute noch an genau derselben Stelle zu finden ist, wo das ²³⁹Pu]Plutonium gebildet wurde.

Und so resümiert *C. Keller*:

„Das während des Reaktorbetriebs in Oklo über natürlich ablaufende Kernreaktionen gebildete Plutonium ist praktisch keinen Zentimeter gewandert, ob-

wohl Wasser Zutritt zu diesem Plutonium hatte — einem Plutonium, das nicht in Glas eingeschmolzen, in vakuumdichte Edelstahlzylinder verpackt und in Salzlagerstätten entfernt von der Biosphäre aufbewahrt wurde (wie es heute mit dem radioaktiven Abfall der Kernreaktoren vorgesehen ist — dieser verfestigte Abfall enthält aber nicht das gesamte Plutonium, wie es in Oklo der Fall war, sondern nur 0,5—1% des Plutoniums, das bei der Wiederaufarbeitung der bestrahlten Kernbrennstoffe nicht gewonnen werden kann). Der Grund für diese feste Fixierung des Plutoniums in der Oklo-Lagerstätte dürfte darin zu suchen sein, daß das Plutonium in das sehr stabile Kristallgitter des Minerals Uraninit (UO₂) eingebaut und so gegen eine mögliche Diffusion ‚geschützt‘ wurde“ [9].

3. Die ²⁴⁴Pu]Plutonium-Hypothese

Das Vorkommen von ²⁴⁴Pu]Plutonium im frühen Sonnensystem erklärt sich durch die Synthese über schnellen Neutroneneinfang (*r*-Prozeß) in Supernovae.

Im Jahre 1954 fanden *M. Studier* und Mitarbeiter vom Argonne National Laboratory nach einem Thermionuklear-Test im Südpazifik das ²⁴⁴Pu]Plutonium mit einer Halbwertzeit von $8,3 \cdot 10^7$ a, das ist 1/56 des Erdalters [30].

Mit diesem Wert für die Halbwertzeit schien es zunächst aussichtslos, primordiales ²⁴⁴Pu]Plutonium aufzufinden.

Experimentelle Befunde von *J. Reynolds* [3] hinsichtlich des relativ großen Anteils höherer Xenonisotope (^{134–136}Xe) in Meteoriten paßten zu der 1960 von *P. Kuroda* ausgesprochenen Annahme [32], daß ein unbekanntes, inzwischen zerfallenes Transuranisotop aufgrund seiner Spontanspaltcharakteristik eine Anomalie des Xenonmassenspektrums hervorgerufen haben könnte. Dieses konnte von *E. Alexander* und Mitarbeitern 1970 durch die massenspektroskopische Analyse fissionen Xenons aus einer Probe von 13 mg ²⁴⁴Pu]Plutonium (als PuO₂) verifiziert werden.

Die partielle Halbwertzeit von ²⁴⁴Pu]Plutonium, das sich zu 0,13% durch Spontanspaltung umwandelt, beträgt $6,6 \cdot 10^{10}$ a [33].

Erste Hinweise auf einen experimentellen Nachweis von primordiales ²⁴⁴Pu]Plutonium in terrestrischem Material stammen aus dem Jahr 1971.

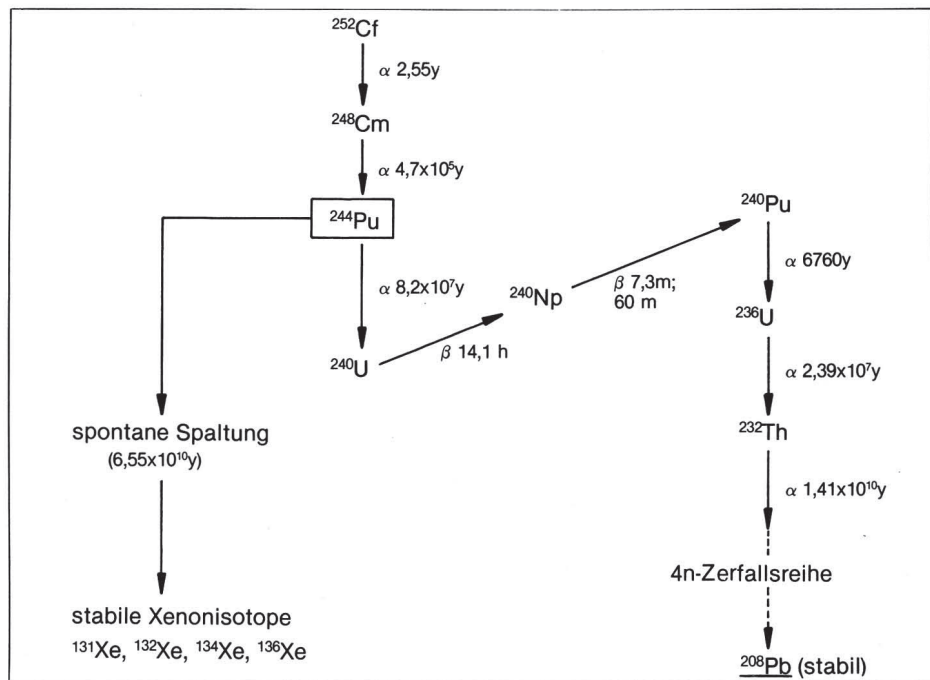
D. Hofmann und Mitarbeiter arbeiteten 85 kg des präkambrischen Minerals Bastnäsit (ein Fluorocarbonat der seltenen Erden) auf und nahmen für sich in Anspruch, $2 \cdot 10^7$ Atome von ²⁴⁴Pu]Plutonium massenspektroskopisch detektiert zu haben [4].

Einen weiteren indirekten Nachweis bietet das als Uranbegleiter (300—1000 ppm) stets gefundene Thorium (vgl. Abb. 5) [20].

Astrophysikalisch betrachtet dürfte sich nach heutigem Kenntnisstand ²⁴⁴Pu]Plutonium ($T_{1/2} = 8,3 \cdot 10^7$ a) durch schnellen Neutroneneinfang (*r*-Prozeß) gleichermaßen neben ²³⁸U]Uran ($T_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$ a) gebildet haben und zwar auch noch während der Phase der Separierung des solaren Systems.

Da die Halbwertzeit von ²⁴⁴Pu]Plutonium etwa 54mal kleiner als die von ²³⁸U]Uran ist, ergibt sich unter der Annahme gleicher Bildungsraten für das Konzentrationsverhältnis heute:

Abb. 5. Zur Copräsenz von Uran und Thorium [20]



$$\frac{\text{Menge an } [^{244}\text{Pu}]\text{Plutonium}}{\text{Menge an } [^{238}\text{U}]\text{Uran}} \approx 2^{-54} \approx 10^{-16}$$

Bei einem mittleren Urangehalt von 2 ppm der obersten Erdschicht (bis 20 km Tiefe entsprechend $4 \cdot 10^{13}$ t) errechnet sich eine nachweisbare Quantität von $[^{244}\text{Pu}]\text{Plutonium}$ [15].

Auch das $[^{239}\text{Pu}]\text{Plutonium}$ ist bei der Elementsynthese im frühen Universum gebildet worden, aber aufgrund seiner „kurzen“ Halbwertszeit (24131a) aus dieser Quelle, ebenso wie aus dem Oklo-Reaktor, heute nicht mehr zugänglich.

4. Zum Nachweis von $[^{239}\text{Pu}]\text{Plutonium}$

Die hohe Radiotoxizität von Transuranisotopen liegt in den α -Emissionseigenschaften begründet (vgl. Tab. 5) [34]. So beträgt die maximale, von der Internationalen Strahlenkommission (ICRP) festgelegte Körperbürde eines beruflich nicht exponierten Menschen für $[^{239}\text{Pu}]\text{Plutonium}$ $0,65 \mu\text{g}$ ($= 2,8 \cdot 10^{-9}$ mol) [35]; dies entspricht (in unseren Breiten) der fallout-Kontamination von 20 m^2 Erdboden [3].

Im folgenden soll kurz demonstriert werden, wie derartige Grenzwerte zustande kommen.

Die Knochenasche eines nicht beruflich exponierten Menschen enthält ungefähr 10^{-13} g pro g an α -aktiven Nukliden (hauptsächlich $[^{238}\text{U}]\text{Uran}$ und Folgeprodukte), dies entspricht 37 Bq ($= 1 \text{ nCi}$) bzw. 37α -Zerfällen pro Sekunde.

Die maximale Körperbürde in α -Emittoren wurde von der ICRP auf $1,48 \text{ kBq}$ ($= 40 \text{ nCi}$) entsprechend $0,65 \mu\text{g}$ $[^{239}\text{Pu}]\text{Plutonium}$ festgelegt [35]. Die maximal tolerierbare Grenzkonzentration in Trinkwasser (MPC_w) für ein Radionuklid berechnet sich aus

$$\text{MPC}_w = \frac{\text{maximale Körperbürde}}{\text{Menge an konsumiertem Trinkwasser} \cdot \text{Retentionsfaktor}}$$

Mit einem Retentionsfaktor von durch Ingestion aufgenommenen Plutonium von $0,003\%$ (s. Abb. 6 [6], [35], [37]), einer jährlich konsumierten Wassermenge

Tab. 5. α -Emissionsenergien wichtiger Plutoniumisotope

| Isotop | $T_{1/2}/\alpha$ | Emissionsenergie (keV) | Linienintensität (%) |
|---------------------|-------------------|------------------------|----------------------|
| $[^{236}\text{Pu}]$ | 2,852 | 5768 | 69,0 |
| | | 5721 | 31,0 |
| | | 5615 | 0,18 |
| $[^{238}\text{Pu}]$ | 87,71 | 5498 | 71,1 |
| | | 5454 | 28,7 |
| | | 5359 | 0,13 |
| | | 5215 | 0,005 |
| $[^{239}\text{Pu}]$ | 24 131 | 5155,5 | 73,3 |
| | | 5143,0 | 15,1 |
| | | 5104,7 | 11,5 |
| | | 5115 | 24,4 |
| $[^{240}\text{Pu}]$ | 6 650 | 5158,9 | 75,5 |
| | | 5115 | 24,4 |
| | | 5014,2 | 0,092 |
| | | 4851,5 | 0,003 |
| $[^{242}\text{Pu}]$ | 376 300 | 4900,9 | 74 |
| | | 4856,6 | 26 |
| $[^{244}\text{Pu}]$ | $8,26 \cdot 10^7$ | 4589,1 | 80,7 |
| | | 4546,1 | 19,5 |

Tab. 6. Zusammenstellung von Methoden der Plutoniumspurenanalytik [42]

| Methode | Nachweisgrenze für $[^{239}\text{Pu}]$ | | | Isotopendifferenzierung | Präkonzentrierung |
|--|---|-------------------|----------------------|-------------------------|-------------------|
| | Aktivität in $10^{-5} \text{ fCi s}^{-1} \text{ (fCi)}$ | Teilchenzahl | mol | | |
| I: Alpha-spektroskopie | | | | | |
| — Halbleitendetektoren | 10 | $4 \cdot 10^8$ | $6,7 \cdot 10^{-16}$ | ja | ja |
| — Gitterionisationskammer | 10 | $4 \cdot 10^8$ | $6,7 \cdot 10^{-16}$ | ja | ja |
| — Flüssigszintillator-Spektrometer | 10 | $4 \cdot 10^8$ | $6,7 \cdot 10^{-16}$ | nein | ja |
| II: β -verzögerte Neutronenmessung | 1000 | $4 \cdot 10^{11}$ | $6,7 \cdot 10^{-13}$ | nein | ja |
| III: Spaltspurmethode | 25 | $1 \cdot 10^{13}$ | $1,7 \cdot 10^{-11}$ | nein | ja |
| IV: Laserspektroskopie | 0,1 | $4 \cdot 10^6$ | $6,6 \cdot 10^{-18}$ | ja | ja |
| V: (n,f)-Reaktion | 46 | $2 \cdot 10^9$ | $3,1 \cdot 10^{-15}$ | ja | nein |

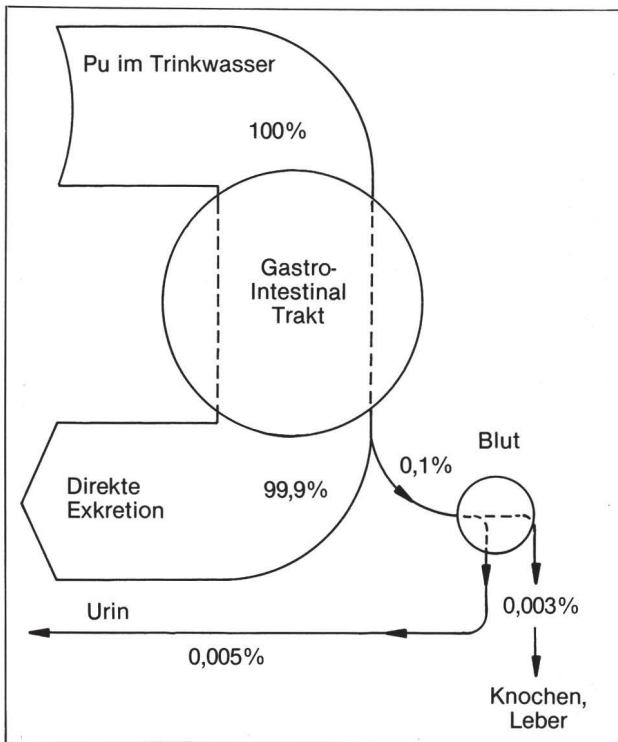


Abb. 6. Die Aufnahme von Plutonium in den Gastrointestinaltrakt [37]

von 880 l [38] erhält man für ^{239}Pu Plutonium unter Zugrundelegung eines Lebensalters von 70 a einen MPC_w-Wert von $1,3 \cdot 10^{-9}$ mol/l.

Nach dem vorstehend Gesagten ist es aus radioökologischen Gründen [39] unabdingbar, Nachweismethoden für die vollständige Erfassung von Plutoniumspuren (^{239}Pu Plutonium, $T_{1/2} = 24313$ a, $\lambda = 9,03 \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1}$) im Konzentrationsbereich $< 10^{-13}$ mol/l zu entwickeln.

In Tab. 6 sind die momentanen Nachweisgrenzen für Plutonium unter den gegebenen Randbedingungen aufgelistet [40, 4], wobei nur ein Verfahren eine in-situ-Messung der Proben erlaubt. So ist es z. B. beim Studium des Migrationsverhaltens in der Umwelt durch die Ermittlung der Isotopenzusammensetzung nötig, Rückschlüsse auf den Ursprung des Plutoni-

ums ziehen zu können. Des weiteren ist es von Bedeutung, ob zur Probengewinnung üblicherweise in der chemischen Analytik anfallende Trennoperationen wie Filtrieren, Zentrifugieren, Extrahieren, Adsorbieren anfallen. Bei all diesen Operationen wird in dem hier diskutierten Bereich einer Picogramm-Chemie durch unkontrollierte Chemi- bzw. Physisorption der Zustand des ursprünglichen Systems verändert, was zu völlig falschen Schlüssen für das chemische Verhalten von Plutoniumspuren führen kann. Üblicherweise wird die Lücke, die zwischen den Erfassungsgrenzen der Standardmethoden im Routinebetrieb und der geforderten Nachweisempfindlichkeit klafft, durch Präkonzentration geschlossen.

Dies geschieht durch analytische Probenvorbereitung, wobei jedoch jeder Verfahrensschritt (Destillation, Filtration, Extraktion, Mitfällung . . .) mit unkontrollierbaren Adsorptionsverlusten verknüpft ist, was so zu falscher Einschätzung des Realsystems führen kann. Auch ein Zusatz von ^{236}Pu Plutonium ($T_{1/2} = 2,851$ a; $\lambda = 7,7 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$) als Indikator vor den Konzentrierungsprozessen kann über die sorptionsbedingten Verluste nur bedingt Information liefern, da er nicht in identischer chemischer Form vorliegt, sowie aufgrund seiner relativ hohen Zerfallskonstante durch Eigenstrahlungseffekte sowie Probenradiolyse den chemischen und physikochemischen Zustand des in Picogramm-Mengen ($< 4 \cdot 10^{-15}$ mol) vorliegenden ^{239}Pu Plutoniums in unbekannter Weise beeinflusst (Bildung von Radiokolloiden, Polymeren, Adsorbaten, Redoxreaktionen durch radiolyseinduzierte Radikalreaktionen).

Aus diesen Gründen lautet die Aufgabenstellung, eine Methode zur *Direktbestimmung* von ^{239}Pu Plutonium-Spuren im Picogrammbereich in großen Proben volumina unter Anwendung der $^{239}\text{Pu}(n,f)$ -Reaktion (neutroneninduzierte Spaltung) zu entwickeln. Die Idee eines derartigen Verfahrens besteht darin, die relativ kleine Zerfallskonstante des ^{239}Pu -Isotops ($\lambda = 9,03 \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1}$) durch die um den Faktor 600 höhere Reaktionsrate der Kernspaltung ($R = \sigma \cdot \phi \cdot f_A = 5,1 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$; $\phi =$ Neutronenfluß; $\sigma =$ eff. Wirkungsquerschnitt; $f_A =$ kumulative Spaltausbeute eines Leitnuklids $\approx 5\%$) zu substituieren. Der α -Emitator ^{239}Pu wird dabei in meßtechnisch mit Hilfe der γ -Spektroskopie leicht erfassbare, relativ kurzlebige

Abb. 7. Gammaskpektrum einer ^{239}Pu Plutoniumprobe: $1,73 \cdot 10^{-12}$ mol in 250 ml Reinstwasser [42]

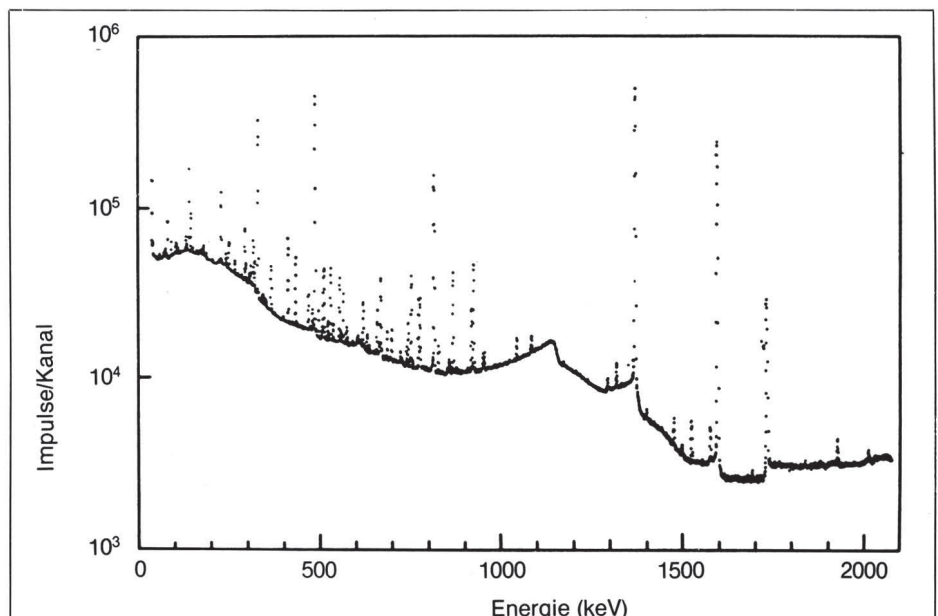




Abb. 8. Im Kernforschungszentrum Karlsruhe werden im Rahmen eines radioökologischen Forschungsprojekts die Transferfaktoren für die Transurane Plutonium, Americium, Curium untersucht. Das abgebildete Gewächshaus wird zur Vermeidung von Kreuzkontaminationen (fallout!) mit gefilterter Zuluft gespeist. Die Erde wird gezielt mit Radionukliden in einer Konzentration von ca. $3,7 \text{ s}^{-1}/\text{g}$ ($= 10^{-10} \text{ Ci/g}$) und Nuklid kontaminiert, was etwa dem 10 000fachen des bisher in der Natur aufgefundenen Wertes entspricht. Foto: KfK

Spaltprodukte überführt. Die quantitative Auswertung derartiger Messungen gestattet die rechnerische Ermittlung der eingesetzten Plutoniummenge [42, 43]. Abb. 7 zeigt ein Gammaskopogramm einer Reinstwasserprobe mit einem Plutoniumbeimengung von $1,37 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l}$ nach 40h Bestrahlung im Forschungsreaktor München. Aus der Analyse der Spaltprodukte läßt sich auf die Plutoniumkonzentration rückrechnen [42, 43].

Erst ein derartiges Verfahren, das ohne sorptionsändernden Eingriff auskommt, gestattet das Studium der Ultramikrochemie ($<10^{-12} \text{ mol/l}$) von Plutonium (Physi- und Chemisorption; Polymer- und Radiokolloidbildung; Protolyseverhalten; Komplexbildung z. B. durch Huminsäuren usw.).

Die Kenntnis des Verhaltens von Spurenkonzentrationen von Plutonium in aquatischen Systemen gestattet sodann zusammen mit radioökologischen Modellexperimenten (Abb. 8) eine sicherere Beurteilung des Langzeitverhaltens von Transuraneintrag in die Natur [44–47].

Literatur

- [1] G. T. Seaborg, E. M. McMillan, J. J. Kennedy und A. C. Wahl, Phys. Rev. **69**, 366 (1946)
- [2] I. W. Kennedy, G. T. Seaborg, E. Segrè und A. C. Wahl, Phys. Rev. **70**, 555 (1946)
- [3] G. T. Seaborg und M. L. Perlman, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1571 (1948)
- [4] D. C. Hofmann, F. O. Lawrence, V. L. Mewherter und F. M. Rourke, Nature **234**, 132 (1971)
- [5] M. C. Lederer und S. Shirley, Table of Isotopes. New York-Chichester-Brisbane-Toronto 1978
- [6] K. Müller-Christiansen und M. Wollesen, Plutonium GRS — S — 27
- [7] F. Weigel, Plutonium and Plutonium Compounds. In: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 18, 1982
- [8] A. H. Jaffrey, Nucl. Phys. **16**, 354 (1977)
- [9] C. Keller und J. B. de Alleluia, Chem.-Ztg. **103**, 139 (1979)

- [10] W. Müller und K. Maas (Hrsg.), Themen zur Chemie der Lanthanide und Actinide. Heidelberg 1974
- [11] W. C. Hansen (Hrsg.), Transuranic Elements in the Environment. DOE/TIC — 22 800
- [12] BMJ, Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung. Bonn 1978
- [13] G. Wehner, Plutoniumgehalt in der bodennahen Luft in Braunschweig PTB-Ra 2/71
- [14] M. Wilhelmi, KfK, 1974
- [15] C. Keller und J. B. de Alleluia, bild der wissenschaft **16**, 56 (1/1979)
- [16] A. G. Herrmann, Radioaktive Abfälle. Berlin-Heidelberg-New York 1983
- [17] L. C. Cohen, Scientif. Am. **236**, 21 (1977)
- [18] H. O. Haug, KfK — 3221. Karlsruhe 1981
- [19] P. W. Krey, Science **158**, 769 (1967)
- [20] P. K. Kuroda, The Origin of the Chemical Elements. Berlin-Heidelberg-New York 1982
- [21] J. B. Orr, Phys. Rev. **76**, 155 (1949)
- [22] J. B. Orr, Phys. Rev. **79**, 401 (1950)
- [23] R. Schwankner, Radiochemie-Praktikum. Paderborn-München-Wien-Zürich 1980
- [24] A. N. Hamer und E. J. Robbins, Geochim. Cosmochim. Acta **19**, 143 (1960)
- [25] J. N. Rosholt und M. Tatsumoto, Proceedings of the Second Lunar Science Conference, Vol. 2. The M.I.T. Press, 1971
- [26] H. Bouzigues, R. J. M. Boyer, C. Seyve und P. Teuliers, The Oklo Phenomenon. Wien 1975, S. 237
- [27] H. Wohlfahrt (Hrsg.), 40 Jahre Kernspaltung — Eine Einführung in die Originalliteratur. Darmstadt 1979
- [28] C. Fréjacques, C. Blain, C. Devillers, R. Hagemann und J.-C. Raffensch, The Oklo Phenomenon. Wien 1975, S. 509
- [29] R. Hagemann, C. Devillers, M. Lucas, T. Lecomte und J.-C. Raffensch, The Oklo Phenomenon. Wien 1975, S. 415
- [30] M. H. Studier, P. R. Fields, P. H. Sellers, A. M. Friedman, C. M. Stevens, J. F. Mech, H. Diamond, J. Sedlet und J. R. Huizenga, Phys. Rev. **93**, 1433 (1954)
- [31] J. H. Reynolds, Phys. Rev. Letters **4**, 351 (1960)
- [32] P. K. Kuroda, Nature **187**, 36 (1960)
- [33] E. C. Alexander jr., R. S. Lewis, J. H. Reynolds und M. C. Michel, Science **173**, 681 (1970)
- [34] B. L. Cohen, Health Physics **32**, 359 (1977)
- [35] IAEA, Safe Handling of Plutonium. Wien 1974
- [36] M. Taube, Plutonium — A General Survey. Weinheim 1974
- [37] JCRP, JCRP 19. Oxford-New York-Toronto-Sydney-Braunschweig 1972
- [38] Gemeinsames Ministerialblatt, G 3191, Ausgabe A, 369 (1979)
- [39] W. Feldt, Radioökologie. GSF — K 90, 1982
- [40] N. Trautmann, Projektbericht Entsorgung. KfK, PBE 8 (1979)
- [41] N. Trautmann, G. Herrmann und W. Ruster, in: Methods of low-level counting and spectrometry. IAEA, Wien 1981
- [42] R. Schwankner, Eine neue Methode zur Direktbestimmung geringster Plutoniumkonzentrationen in aquatischen Systemen. Diplomarbeit Universität München 1983
- [43] J. I. Kim und R. Schwankner (In Vorbereitung)
- [44] A. M. Friedman (Hrsg.), Actinides in the Environment. Washington D.C. 1976
- [45] OECD, The Migration of long-lived Radionuclides in the Geosphere. Paris 1979
- [46] J. J. Alberts und M. A. Wahlgren, Environmental Science & Technology, **15**, 95 (1981)
- [47] K. Bunzl und W. Kracke, Health Physics **41**, 554 (1981)

Anschrift der Verfasser:

Dipl.-Chem. Robert J. Schwankner und Dipl.-Chem. Markus Eiswirth, Institut für Physikalische Chemie der Universität München, Sophienstr. 11, 8000 München 2