„Plutonium has a quite extraordinary relationship with people. They made it, and it kills them"

Ian Hacking

Herstellung und Charakterisierung von ^{53}Mn- und ^{239,24x}Pu-Standards zur Anwendung in der Beschleuniger-Massenspektrometrie

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Björn-Alexander Dittmann

aus Köln

Köln 2017

Prüfungsvorsitzende:	Prof. Dr. Ines Neundorf
Berichterstatter:	PD Dr. Erik Strub Prof. Dr. Tibor J. Dunai
Schriftführer:	Prof. Dr. Johannes Ermert
Tag der mündlichen Prüfung:	10. Juli 2017

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von April 2013 bis Dezember 2016 am Department für Chemie und am Department für Geowissenschaften der Universität zu Köln unter Anleitung von Herrn PD Dr. Erik Strub und Herrn Prof. Dr. Tibor Dunai durchgeführt. Teile der experimentellen Arbeiten wurden am Labor für Radiochemie des Paul Scherrer Instituts (PSI) in Villigen, Schweiz, sowie an der Research School of Physics and Engineering, Department of Nuclear Physics der Australian National University (ANU) in Canberra, Australien, durchgeführt.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Referenzstandards von ^{53}Mn und ^{239,24x}Pu zur Anwendung in der Beschleuniger-Massenspektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) hergestellt und charakterisiert. Die Motivation für diese Arbeit begründet sich in der Tatsache, dass vorhandene ^{239,24x}Pu-Standards zu Neige gehen und etablierte ^{53}Mn-Standards unzureichend charakterisiert sind.

Das für die Präparation des ^{53}Mn-Standards benötigte ^{53}Mn wurde in Zusammenarbeit mit dem Labor für Radiochemie des Paul Scherrer Instituts aus bestrahlten Stahlproben abgetrennt und aufgereinigt. Die Charakterisierung des abgetrennten Mangans erfolgte durch Messung an einem Multikollektor Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (MC-ICPMS). Hieraus wurden $^{53/55}$Mn-Standards mit Isotopenverhältnissen in der Größenordnung von $1{\cdot}10^{-09}$ bis $1{\cdot}10^{-13}$ hergestellt, die anschließend mittels AMS an der Australian National University gemessen und verifiziert wurden. Dabei zeigte sich, dass der zurzeit verwendete Rutgers ^{53}Mn-Standard tendenziell zu hohe Werte liefert. Dieses Ergebnis wurde anhand von terrestrischen Proben aus der Atacama-Wüste (Chile) bestätigt, bei denen sich die ^{53}Mn-Konzentration in der Sättigung befinden sollen. Damit wurde belegt, dass das angegebene nominelle $^{53/55}$Mn-Verhältnis des Rutgers Standards zu hoch ist.

Für die Präparation des ^{239,24x}Pu Standards wurden angereicherte und zertifizierte Referenzstandards der einzelnen Isotope ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{242}Pu und ^{244}Pu erworben und daraus eine Stammlösung mit einer Pu-Isotopie von 1.0:1.0:1.0:0.1 (^{239}Pu:^{240}Pu:^{242}Pu:^{244}Pu) präpariert. Die Charakterisierung erfolgte in einem Ringversuch verschiedener, internationaler AMS-Einrichtungen, sowie durch MC-ICPMS und Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS). Basierend auf den Messergebnissen wurde ein *consensus value* für den ^{239,24x}Pu-Standard errechnet.

Ferner wurden zur Optimierung von Pu-Messungen mittels AMS unterschiedliche Probenmatrizes auf Basis binärer und ternärer Mischungen systematisch untersucht.

Im Rahmen eines vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) geförderten Verbundprojektes wurde schließlich in Zusammenarbeit mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) ein Verfahren entwickelt und angewandt, um das Sorptionsverhalten von Plutonium an Tonen im Ultraspurenbereich unter Verwendung der AMS zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass das Verfahren für Plutonium-Konzentrationen von $\approx 1{\cdot}10^{-11}$ bis $\approx 1{\cdot}10^{-16}$M grundsätzlich einsetzbar ist.

Abstract

Within the scope of this thesis, reference standards of ^{53}Mn and ^{239,24x}Pu have been prepared and characterized for the utilization in accelerator mass spectrometry (AMS). The motivation for this work is based on the fact that stocks of existing ^{239,24x}Pu-standards are declining and established ^{53}Mn-standards are inadequately characterized.

In cooperation with the Laboratory of Radiochemistry at the Paul Scherrer Institute, the required ^{53}Mn for the preparation of the ^{53}Mn AMS-standard was separated and purified from irradiated steel samples. Characterization of the separated manganese has been carried out by multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS). $^{53/55}$Mn standards with isotopic ratios ranging from $1{\cdot}10^{-09}$ to $1{\cdot}10^{-13}$ have been prepared and were measured and verified at the Australian National University by means of AMS. It could be shown that the currently used Rutgers ^{53}Mn standards tend to provide too high isotopic ratios. This result was confirmed by measurements of terrestrial samples from the Atacama Desert (Chile) where saturated ^{53}Mn concentrations were expected. Thus, it could be shown that the nominal isotopic ratio of the Rutgers ^{53}Mn standard is too high.

For the preparation of the ^{239,24x}Pu standard, enriched and certified reference standards of each of the individual plutonium isotopes ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{242}Pu and ^{244}Pu were obtained and a stock solution with an isotopic ratio of 1.0:1.0:1.0:0.1 (^{239}Pu:^{240}Pu:^{242}Pu:^{244}Pu) was prepared.

The characterization of the multi-isotope plutonium standard was carried out in an inter-lab comparison of various AMS facilities, by means of MC-ICPMS and resonance ionization mass spectrometry (RIMS). Based on the results from these measurements a consensus value for the ^{239,24x}Pu standard was calculated.

Furthermore, different sample matrices based on binary and ternary mixtures were systematically analyzed to optimize plutonium AMS measurements.

Within the framework of a collaborative project funded by the Federal Ministry of Economics and Energy (BMWi) in cooperation with the Karlsruhe Institute of Technology (KIT), a method was developed to investigate the sorption behavior of ultra-trace amounts of plutonium on clays using accelerator mass spectrometry. The method developed is capable of investigating the sorption behavior of plutonium at concentrations ranging from $\approx 1{\cdot}10^{-11}$ to $\approx 1{\cdot}10^{-16}$M.

Inhaltsverzeichnis

1. Zielsetzung und Motivation 1

2. Grundlagen 4

2.1 Einleitung 4

2.2 Kosmische Strahlung 6

2.2.1 Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit Materie 7

2.3 Kosmogene Radionuklide und Produktionsmechanismen 8

2.3.1 Spallation 9

2.3.2 Neutronen-induzierte Kernreaktionen 10

2.3.3 Myonen-induzierte Kernreaktionen 11

2.3.4 Kosmogen-produziertes ^{53}Mn 11

2.4 Oberflächendatierung (surface exposure dating) 13

2.4.1 Berechnung des Expositionsalters nicht-erodierter Oberflächen 14

2.4.2 Berechnung des Expositionsalters erodierter Oberflächen 14

2.5 Anthropogene Radionuklide 15

2.5.1 Plutonium 17

2.6 Sorption 21

3. Messmethoden 23

3.1 Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) 24

3.2 Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) 26

3.3 Multicollector-ICPMS (MC-ICPMS) 27

4. Stand von Wissenschaft und Technik 29

4.1 Anwendungen von Standards in der Beschleuniger-Massenspektrometrie 29

4.2 Standardmaterialien 30

4.2.1 ^{53}Mn-Standards (TUM Grant-GLS & Rutgers ^{53}Mn-Standard no. 3 & 4) 31

4.2.2 Pu-Standards (UKAEA No. UK Pu 5/92138 & CNA in-house Standard) 33

4.3 Vorarbeiten zur Separation von ^{53}Mn am Paul Scherrer Institut (PSI) 34

5 Experimentelles 35

5.1 Allgemeines 35

5.2 Präparation der ^{53}Mn-AMS-Standards 35

5.2.1 Isolierung und Aufreinigung von ^{53}Mn aus bestrahlten martensitischen Stählen 35

5.2.2 Bestimmung des $^{53/55}$Mn-Verhältnis von STIP 20.1 A mittels MC-ICPMS 37

5.2.3 Verdünnungsserie 38

5.2.4 AMS-Probenpräparation 40

5.3 Bestimmung von ^{53}Mn in terrestrischen Eisenoxiden 41

5.4 Präparation des ^{239,24x}Pu-AMS-Standard 44

5.4.1 Verdünnungsserie 44

5.4.2 AMS-Probenpräparation 46
5.4.3 Probenpräparation und Messung mittels MC-ICPMS 46
5.4.4 Probenpräparation und Messung mittels RIMS 47
5.5 Präparation eines ^{242}Pu-Spikes für Pu-Messungen mit AMS 48
5.6 Sorptionsstudien von Plutonium an Tonen 49
5.6.1 Synthetisches Porenwasser 49
5.6.2 Adsorption von ^{242}Pu(VI) an Kaolinit und OPA 50
5.6.3 Adsorption von ^{239}Pu(IV) an Illit und OPA 51
5.6.4 Radiochemische Abtrennung von Plutonium 53
5.7 Abhängigkeit zwischen Pu-Ionenausbeute und Probenmatrix (CologneAMS) 55
5.7.1 Probenpräparation 56
6. Ergebnisse und Diskussion zu ^{53}Mn 58
6.1 Messung von ^{53}Mn in terrestrischen Eisenoxiden zur Bestimmung des Expositionsalters 58
6.1.1 AMS-Messungen 59
6.1.2 Ergebnisse 59
6.1.3 Diskussion 60
6.1.4 Schlussfolgerung 62
6.2 Isolierung und Aufreinigung von ^{53}Mn aus bestrahlten Stahlproben 63
6.3 Präparation und Charakterisierung der ^{53}Mn-Standards 65
6.3.1. Ergebnisse AMS-Messung der ^{53}Mn-Standards 69
6.3.2. Diskussion der AMS-Ergebnisse des ^{53}Mn-Standards 72
7. Ergebnisse und Diskussion zu Plutonium 74
7.1 ^{239,24x}Pu-Standard 74
7.1.1 Berechnung der nominellen Isotopenverhältnisse 74
7.1.2 AMS-Ergebnisse des ^{239,24x}Pu-Standards 78
7.1.2.1 Ternäres Diagramm: ^{239}Pu, ^{240}Pu und ^{242}Pu (raw ratios) 83
7.1.2.2 Ternäres Diagramm: ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{242}Pu (CNA normiert) 84
7.1.2.3 Ternäres Diagramm: ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{242}Pu (UKAEA normiert) 85
7.1.2.4 Ternäres Diagramm: $^{239+240}$Pu, ^{242}Pu und ^{244}Pu (UKAEA normiert) 86
7.1.2.5 Schlussfolgerungen 88
7.1.3 MC-ICPMS-Ergebnisse 89
7.1.4 RIMS-Ergebnisse 90
7.1.5 Berechnung des consensus value für den ^{239,24x}Pu-Standard 91
7.1.5.1 Ansatz #1 zur Berechnung des CV 92
7.1.5.2 Ansatz #2 zur Berechnung des CV 92
7.1.5.3 Ansatz #3 zur Berechnung des CV 95
7.1.5.4 Diskussion der Ansätze #1 - 3 zur Berechnung des CV 95

7.1.5.5 Vorgeschlagener consensus value für den ^{239,24x}Pu-Standard 97
7.2 Charakterisierung des ^{242}Pu-Spike für AMS-Messungen 98
7.3 Untersuchung der Quellenausbeute bei Pu-AMS-Messungen 100
7.3.1 Binäre Mischungen 101
7.3.1.1 Binäre Mischung 1Fe 101
7.3.1.2 Binäre Mischung 4Fe 102
7.3.1.3 Binäre Mischung 4Ag 103
7.3.2 Ternäre Mischungen 106
7.3.2.1 Ternäre Mischung 1Fe4Nb und 0,5Fe4Nb 106
7.3.2.2 Ternäre Mischung 0,5Fe2Ag 107
7.3.3 Diskussion 108
7.4 Sorption von Plutonium an Tonen 110
7.4.1 Sorption von ^{242}Pu(VI) an Kaolinit und Opalinuston 110
7.4.2 Sorption von ^{239}Pu(IV) an Illit und OPA 115
8. Zusammenfassung und Ausblick 121
9. Literaturverzeichnis 123
10. Anhang 134
A Symbole und Abkürzungen 134
B Physikalische Größen 136
C Wägeprotokolle 137
D AMS-Ergebnisse ^{53}Mn-AMS-Standard 147
E AMS-Ergebnisse ^{239,24x}Pu-Standard 149
11. Danksagung 166
12. Eidesstattliche Erklärung 168

1. Zielsetzung und Motivation

Seit Beginn der Entwicklung der Beschleuniger-Massenspektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) in den späten 1970er Jahren wächst die Anzahl der verfügbaren Anlagen stetig und kontinuierlich. Inzwischen (2017) ist die weltweite Anzahl der AMS-Anlagen auf über 100 angewachsen [Kutschera 2016]. Durch das breite Anwendungsspektrum der Beschleuniger-Massenspektrometrie hat diese in viele Forschungsfelder Einzug erhalten. So können Spuren von kosmogenen und anthropogenen Radionukliden z.B. in der Atmosphäre, Hydrosphäre, Lithosphäre oder Technosphäre gemessen werden [Kutschera 2016].

Als kosmogene Nuklide werden diejenigen Nuklide bezeichnet, die durch Kernreaktionen von Sekundärteilchen der komischen/galaktischen Strahlung, zumeist Neutronen oder Myonen, mit (extra)terrestrischer Materie entstehen. Terrestrische *in-situ* produzierte kosmogene Nuklide sind mittlerweile ein wichtiges Werkzeug der quaternären Geochronologie und Geomorphologie geworden [Matsubara 2014] [Tuniz 1998]. Mit diesen Nukliden können Oberflächendatierungsmethoden wie die Bestimmung von Expositionsaltern, Denudationsaltern und Bedeckungsaltern durchgeführt werden. Zu den am häufigsten verwendeten Nukliden zählen vor allem ^{10}Be, ^{14}C, ^{26}Al, und ^{36}Cl. Im Gegensatz zu stabilen Nukliden, bei denen es hinsichtlich der Datierungszeiträume keine obere Grenze gibt, vorausgesetzt man kennt deren Produktionsraten, ist dies bei kosmogenen Nukliden nicht der Fall. Diese beginnen zu zerfallen sobald sie produziert werden. Nach einer Expositionsdauer, die etwa äquivalent zu 2 - 5 Halbwertszeiten des betrachteten kosmogenen Nuklids ist, nähern sich dessen Zerfallsrate und Produktionsrate an und es wird ein säkulares Gleichgewicht erreicht. An diesem Punkt kann keine weitere Information hinsichtlich der Expositionsdauer gewonnen werden. Die Zeitspanne, die mittels kosmogenen Nukliden abgedeckt werden kann, ist daher limitiert auf 2 - 5 Halbwertszeiten [Dunai 2010]. Um die Zeitskala der datierbaren Zeiträume zu erhöhen, werden Nuklide mit sehr langen Halbwertszeiten benötigt. Eines dieser Nuklide ist ^{53}Mn mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 3{,}7(4)\cdot10^6$ a [Junde 1999]. Die ersten Messungen von kosmogen gebildetem ^{53}Mn in extraterrestrischen Materialien wurden bereits Mitte der 1960er Jahre mittels *low-level* Messtechniken und Neutronenaktivierungsanalyse durchgeführt [Millard 1965] [Honda 1967] [Shedlovsky 1967]. Durch Einführung der AMS-Messtechnik Ende der 1970er Jahre und deren sukzessive Verbesserung konnte die Empfindlichkeit bei AMS-Messungen in den 1990er Jahren um zwei Größenordnungen verbessert werden [Knie 1997]. Dies eröffnete den Weg zur Messung von kosmogenem *in-situ*

gebildetem ^{53}Mn mittels AMS. Die erste systematische Studie hierzu wurde 2006 von Schaefer et al. publiziert [Schaefer 2006].

Neben den kosmogenen Radionukliden kommt den anthropogenen Radionukliden eine immer stärker werdende Bedeutung hinzu. Diese Radionuklide entstehen bei sehr hohen Neutronenflüssen, wie es bei Kernwaffentests oder in Kernreaktoren der Fall ist. Der Eintrag der anthropogenen Radionuklide in die Umwelt erfolgte im Wesentlichen als globaler Fallout der atmosphärischen Kernwaffentests in den Jahren 1945 – 1963, in geringem Maße bei nukleartechnischen Unfällen wie Windscale (1957), Kyschtym (1957), Tschernobyl (1986) und Fukushima (2011) [Huh 1997] [Chino 2011] [Zheng 2012] oder durch Verklappung radioaktiver Abfälle. Zu den wichtigsten anthropogenen Radionukliden zählen ^{129}I, ^{137}Cs, ^{236}U und $^{239,240,\ 242,244}$Pu. Diese werden zum Beispiel bei der Bestimmung von Erosionsraten oder der Rekonstruktion von Veränderungen in der Umwelt verwendet. Uran- und Plutoniumanalytik wird darüber hinaus im Rahmen des nuklearen Sicherungssystems (*Nuclear Safeguards*) eingesetzt. Dieses System dient der Überwachung der Einhaltung des nuklearen Nichtverbreitungsvertrags (*Nuclear Non-Proliferation Treaty*) und beruht in erheblichem Maße auf der Analyse von Umweltproben. Zunächst unerklärliche nukleare Aktivitäten oder Freisetzungen können durch Bestimmung der Uran- bzw. Plutonium-Isotopie in solchen Proben nachgewiesen und Rückschlüsse über die Herkunft/Freisetzung getroffen werden. Hierzu kann die AMS einen entscheidenden Beitrag leisten [Hotchkis 2010].

Parallel zu den Entwicklungen zur Verbesserung der Messempfindlichkeit von AMS-Messungen und dem ständig wachsenden Fundus an AMS-Nukliden (derzeit über 55 [Kutschera 2013]) wächst ebenfalls der Bedarf an verfügbaren und hinreichend charakterisierten AMS-Referenzstandards. Diese sind zwingend notwendig, um die gemessenen Isotopenverhältnisse zu normieren. Darüber hinaus ermöglichen sie Vergleiche innerhalb von Messserien und mit anderen AMS-Anlagen.

Seit der Etablierung von Plutonium als AMS-Nuklid in den 1990er Jahren war das gebräuchliche Referenzmaterial der Primärstandard *UK Pu No. 5/92138* (UKAEA), welcher die Pu-Isotope ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{242}Pu und ^{244}Pu enthält (vgl. Zertifikat Anhang F). Da dieses Material jedoch nicht in ausreichenden Mengen zur Verfügung stand, wurde 2013 ein sekundärer Pu-Standard (CNA) hergestellt und an der ETH Zürich gegen den UKAEA-Standard normiert [Christl 2013]. Dieser Sekundärstandard enthält jedoch nicht das Isotop ^{244}Pu. Da in den letzten Jahren ^{244}Pu verstärkt in den Fokus der Wissenschaft gerückt, aber kaum noch Material

des UKAEA-Primärstandards verfügbar ist, besteht ein hoher Bedarf für ein neues Pu-Referenzmaterial, welches neben den gängigen Pu-Isotopen ebenfalls das seltenere ^{244}Pu enthält um den zu erwartenden Bedarf für die kommenden Jahre und Jahrzehnte decken kann.

Für die Messung von ^{53}Mn mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie existieren derzeit zwei Referenzstandards. Dies sind zum einen der „Grant-GLS Standard“ mit einem nominellen $^{53/55}$Mn-Verhältnis von $2{,}89 \cdot 10^{-10}$ und zum anderen der „Rutgers ^{53}Mn-Standard“ mit einem nominellen $^{53/55}$Mn-Verhältnis von $2{,}59 \cdot 10^{-10}$ [Poutivtsev 2007] [Gladkis 2006]. Da über die nominellen Isotopenverhältnisse beider Standards innerhalb der AMS-*Community* keine Einigkeit herrscht, ist es zweckmäßig ein neues Material zu präparieren, charakterisieren und innerhalb der AMS-*Community* zu etablieren.

In dieser Arbeit wurde daher der Fokus auf die Herstellung und Charakterisierung von ^{53}Mn- und ^{239,24x}Pu-Standards gelegt, da die derzeitig vorhandenen Standardmaterialien entweder unzureichend charakterisiert sind, oder die noch vorhandenen Mengen zu Neige gehen. Die Charakterisierung der neu hergestellten Standardmaterialien sollte außerdem über unabhängige Analysenmethoden bewerkstelligt werden. Neben der Beschleuniger-Massenspektrometrie wurden ebenfalls die Multikollektor-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (MC-ICPMS) und Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) zur Bestimmung der der relevanten Isotopenverhältnisse angewendet.

Für den neu hergestellten ^{239,24x}Pu-Standard wurde ein internationaler Ringversuch durchgeführt, an dem sich unterschiedliche AMS-Anlagen beteiligten. Mit der Etablierung eines *consensus value* für jedes der gemessenen Isotopenverhältnisse sollen diese Standards der AMS-*Community* zur Verfügung gestellt werden.

Ferner sollte im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) geförderten Verbundprojektes *„Verbundvorhaben Rückhaltung endlagerrelevanter Radionuklide im natürlichen Tongestein und in salinaren Systemen“* ein Verfahren entwickelt und angewandt werden, um das Sorptionsverhalten von Plutonium in den Oxidationsstufen (IV) und (VI) an Tonen im Ultraspurenbereich, unter Verwendung der Beschleuniger-Massenspektrometrie, zu untersuchen. Diese Untersuchungen fügen sich nahtlos an eine Vielzahl von bereits durchgeführten Sorptionsuntersuchungen an, jedoch ermöglicht der Einsatz der AMS die Arbeit mit Plutonium-Konzentrationen, die bis zu acht Größenordnungen niedriger sind.

2. Grundlagen

2.1 Einleitung

Mit der Entdeckung der Radioaktivität im Jahre 1896 durch Henri Becquerel waren die meisten Wissenschaftler seiner Zeit davon überzeugt, dass die Ionisierung der Luft nur durch die Strahlung radioaktiver, terrestrischer Elemente verursacht wird. 1912 konnte V.F. Hess durch eine Freiballonfahrt und unter Einsatz eines Elektrometers zeigen, dass der Ionisierungsgrad der Luft tatsächlich bis zu einer Höhe von 1000 m abnimmt, allerdings ab 5000 m etwa doppelt so hoch ist wie auf Höhe des Meeresspiegels [Hess 1912]. Mit diesem Ergebnis bewies Hess die Existenz einer durchdringenden Strahlung, welche aus dem Weltraum in die Erdatmosphäre eindringt. Im Jahr 1925 betitelte A. Millikan erstmalig diese Strahlung als kosmische Strahlung [Millikan 1925]. Die ursprüngliche Annahme, dass es sich bei der kosmischen Strahlung um elektromagnetische Strahlung handelt wurde in den späten 1930er Jahren durch A.H. Compton wiederlegt, da er zeigen konnte, dass diese durch das Erdmagnetfeld abgelenkt und es sich damit um geladene Teilchen handeln musste [Compton 1936].

1934 stellte A.V. Grosse die These auf, dass kosmische Strahlung auf der Erdoberfläche radioaktive Nuklide erzeugen kann und bezeichnete diese hypothetischen Reaktionsprodukte als kosmische (Radio)Nuklide [Grosse 1934]. In der Mitte der 1950er Jahre wurde intensiv die Wechselwirkung kosmischer Strahlung mit Gesteinsmaterialien in Meteoriten und ab 1969 darüber hinaus mit Mondproben untersucht. Diese Untersuchungen konnten jedoch nicht auf terrestrische Proben angewendet werden, da die Produktionsraten der zu untersuchenden kosmogenen Nuklide zu gering war und die Existenz von Isobaren massenspektrometrische Messungen zusätzlich erschwerte. Eine Ausnahme stellt die Messung von *in-situ* ^{36}Cl in terrestrischen Gesteinen über klassische β-Zählung dar [Davis 1955]. Die theoretische Grundlage für solche Untersuchungen wurde im Wesentlichen durch D. Lal und B. Peters gelegt [Lal 1967]. Trotz der ambitionierten und visionären Anstrengungen rückte die Verwirklichung zur Anwendung von terrestrischen, *in-situ* gebildeten kosmogenen Nukliden bis zur Mitte der 1980er Jahre in den Hintergrund, da die vorhandene analytische Instrumentierung nicht in der Lage war, zum einen die sehr niedrigen Konzentrationen der in der Erdoberfläche erzeugten kosmogenen Nuklide routinemäßig zu messen und zum anderen vorhandene Isobare effektiv zu unterdrücken. Dies änderte sich mit der Entwicklung der Beschleuniger-Massenspektrometrie und der statischen Edelgas-Massenspektrometrie

(Noble-Gas Mass Spectrometry, NGMS) ab dem Ende der 1970er Jahre. Mit diesen analytischen Fortschritten wurden die von den Pionieren vorgeschlagenen Untersuchungen möglich und bildeten damit den Grundstein für das theoretische und phänomenologische Verständnis kosmischer Strahlung und deren Interaktion mit Materie, welches zur Beschreibung von Erdoberflächenprozessen von entscheidender Bedeutung ist.

Ursprünglich wurden klassische Teilchenbeschleuniger (Tandembeschleuniger) mit Beschleunigungsspannungen von 1 - 10 MV für den Einsatz in Beschleuniger-Massenspektrometern verwendet, doch der Trend bewegte sich zunehmend in Richtung der Entwicklung von dezidierten AMS-Einrichtungen bis hin zu dem von der ETH-Zürich Anfang der 2000er entwickeltem Konzept, das eine Reduzierung der räumlichen Größe und der verwendeten Beschleunigerspannung bei gleichbleibender Präzision der Messung verfolgte [Synal 2000, 2004] [Wacker 2005]. Die Konsequenz aus diesen Fortschritten zeigt sich besonders deutlich an der wachsenden Zahl der AMS-Anlagen seit Beginn in den frühen 1980er Jahre (Abbildung 1). Heute existieren weltweit über 100 AMS-Einrichtungen. Parallel zu dieser Entwicklung wächst ebenfalls die Anzahl der messbaren Radionuklide. Deren Liste umfasst heute 55 Nuklide, wovon > 50% anthropogenen Ursprungs sind [Kutschera 2013]. Mithin steigt ebenfalls der Bedarf an verfügbaren und präzise charakterisierten Referenzstandards, da die Beschleuniger-Massenspektrometrie zu den relativen Messtechniken zählt.

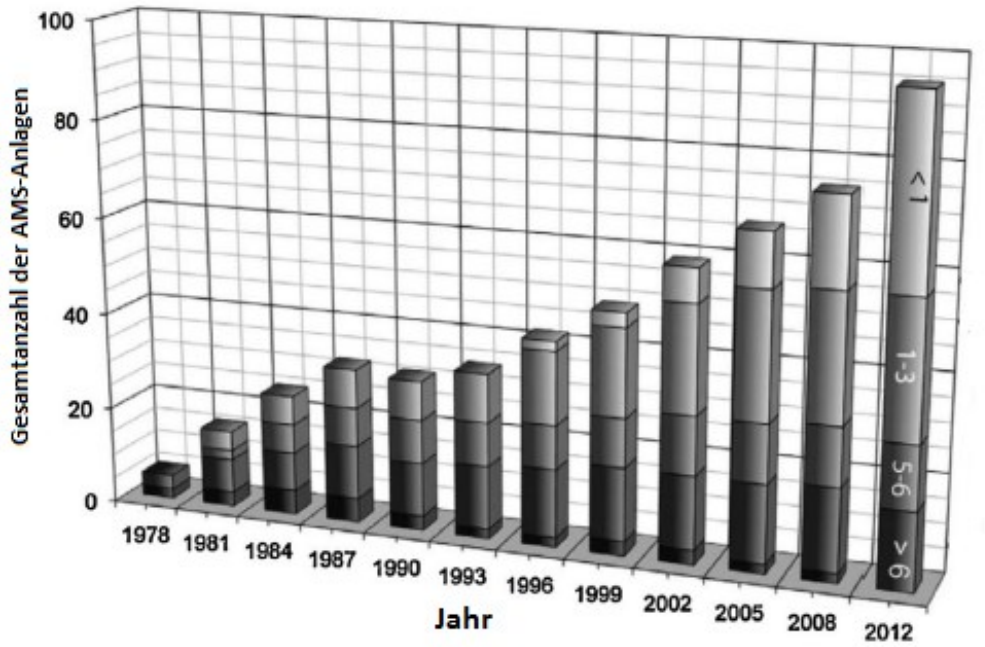

Abbildung 1: Anzahl weltweiter AMS-Anlagen seit 1978. Die unterschiedlichen Graustufen der Säulen repräsentieren die vorhandenen Beschleunigerspannungen in MV. Entnommen und modifiziert aus [Kutschera 2016].

2.2 Kosmische Strahlung

Die kosmische Strahlung besteht über ein weites Energiespektrum im Wesentlichen aus elektromagnetischer Strahlung und Teilchenstrahlung. Letztere unterscheidet man dabei, abhängig von ihrer Energie, in drei Komponenten (Primärstrahlung):

- Solare kosmische Strahlung (*solar cosmic rays*, SCR),
- galaktische kosmische Strahlung (*galactic cosmic rays*, GCR),
- extragalaktische kosmische Strahlung (*extragalactic cosmic rays*, ECR) / Ultra-hochenergetische kosmische Strahlung (*ultra-high energy cosmic rays*, UHECR).

Die solare kosmische Strahlung entsteht hauptsächlich bei Sonneneruptionen und koronalen Masseauswürfen, welche mit dem *11-a-Zyklus* der Sonnenflecken korrelieren [Lal 1967] und besteht im Wesentlichen aus Protonen (≈ 98%), Heliumkernen (≈ 2%) und zu einem geringen Anteil aus schwereren Kernen [Raisbeck 1984]. Der größte Teil der Strahlung besitzt Energien < 1 GeV, typischerweise zwischen 1 - 100 MeV und trägt daher nicht signifikant zur Produktion von kosmogenen Nukliden auf der Erde bei [Masarik 1995].

Die kosmische Strahlung mit Energien im Bereich von 100 MeV bis 10 GeV wird als galaktische kosmische Strahlung bezeichnet. Deren Zusammensetzung besteht hauptsächlich aus Protonen (87%), Heliumkernen (12%) und schweren Kernen (1%). Letztere beinhalten praktisch alle Elemente des Periodensystems, bis hin zu den Aktiniden [Simpson 1983]. Ihren Ursprung hat die galaktische kosmische Strahlung außerhalb unseres Sonnensystems. Dem heutigen Verständnis nach erhält die GCR ihre hohen Energien aus den Überresten von Supernova-Explosionen. Es wird davon ausgegangen, dass die expandierenden stellaren Trümmer einer Supernova eine Schockfront/Stoßwelle erzeugen, wenn sie auf das umgebende Gas trifft. Hierdurch wird das Gas partiell verdichtet und in der Konsequenz alle bereits vorhandenen Magnetfelder verstärkt. Geladene Teilchen können hierdurch sowohl beschleunigt, als auch von den Magnetfeldern reflektiert werden. Letzteres kann über beliebige Zeitskalen stattfinden, wodurch die geladenen Teilchen immer mehr Energie gewinnen, bis sie irgendwann den magnetischen Feldern als kosmische Strahlung entkommen können [Amato 2014].

Noch höher energetische Strahlung kommt vor, spielt aber für quantitative Betrachtungen kosmogener Nuklide praktisch keine Rolle, da sich die Intensität bei Energien > 1 GeV um einen Faktor 50 pro Größenordnung in der Energie reduziert. So wurden in den Jahren (2004 - 2007) durch das *Pierre Auger Observatory* (Argentinien) nur 27 UHECR Ereignisse mit

Energien von ≈ $5 \cdot 10^{19}$ eV auf einer Observationsfläche von 3000 km² detektiert [Watson 2011]. Abbildung 2 zeigt das Energiespektrum von SCR- und GCR-Protonen. Anhand des Spektrums ist zu erkennen, dass die Flussdichte der SCR-Protonen in unserem Sonnensystem signifikant höher ist, als die Flussdichte an GCR-Protonen. Hinsichtlich der Energien besitzt die SCR im Mittel eine um 2 Größenordnungen niedrigere Energie als GCR.

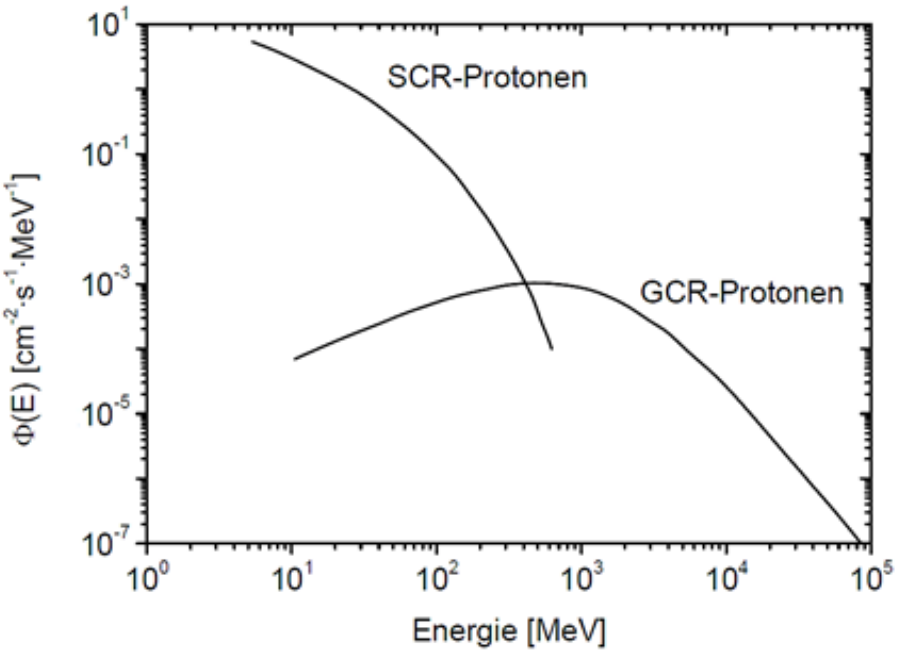

Abbildung 2: Gemitteltes Energiespektrum von SCR- und GCR-Protonen, aus [Michel 1996].

2.2.1 Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit Materie

Beim Eintreten der kosmischen Strahlung in die obere Atmosphäre kollidiert diese mit Atomen und Molekülen (z.B. N_2, O_2) und löst somit Wechselwirkungen aus. Da die Energie der kosmischen Strahlung sehr viel höher ist, als die Bindungsenergie in einem Atomkern (7 - 9 MeV je Nukleon), ist die Spallationsreaktion eine häufig ablaufende Kernreaktion. Die dabei entstehenden Spallationsprodukte (Kernfragmente, Neutronen etc.) lösen eine Kaskade an sekundären Wechselwirkungen und weiteren Spallationsreaktionen aus. Die infolge der Spallation produzierten Teilchen behalten im Wesentlichen dieselbe Flugrichtung wie die einfallende kosmische Strahlung bei, wohingegen elektromagnetische Strahlung (γ-Strahlung) isotrop emittiert wird [Dorman 1999]. Die in dieser Kaskade entstehenden Sekundärteilchen bestehen aus Kaonen ($K^{\pm}$), Pionen ($\pi^{\pm}$), Myonen ($\mu^{\pm}$), Elektronen (e^-), Positronen (e^+), Protonen (p), Neutronen (n) und Photonen (γ). Abbildung 3 illustriert schematisch die durch primäre kosmische Strahlung initiierte Entstehung der Sekundärteilchenkaskade in der Atmosphäre und der Lithosphäre.

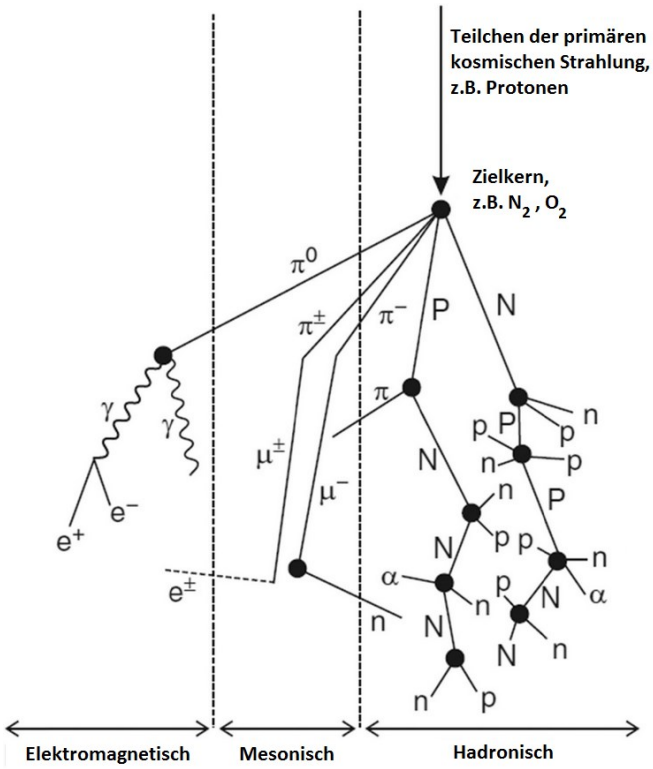

Abbildung 3: Schematische Darstellung der Wechselwirkung primärer kosmischer Strahlung mit der Atmosphäre. Die in der Sekundärteilchenkaskade entstehenden Teilchen sind Hadronen (n, p), Mesonen ($\mu^{\pm}$, $\pi^{\pm,0}$) und elektromagnetische Strahlung (γ, e^-, e^+); entnommen und modifiziert aus [Dunai 2010].

Im zeitlichen Verlauf der Sekundärteilchenkaskade wird der Teilchenfluss immer stärker von Neutronen dominiert, so dass auf Höhe des Meeresspiegels Neutronen mit einem Anteil von ≥ 98% die vorherrschende Teilchenart sind [Masarik 1999]. Hinsichtlich der Neutronenenergie findet man auf Meeresspiegelhöhe Maxima im Bereich von 100 MeV, 1 - 10 MeV und < 1 eV (vgl. Abschnitt 2.3.2) [Goldhagen 2002].

Neben Neutronen und Protonen findet man in Bodennähe (Erdoberfläche) vor allem aber Myonen, da diese nur sehr schwach mit Materie wechselwirken [Eidelman 2004]. In Bezug auf die Produktion kosmogener Nuklide in der Atmosphäre, Hydrosphäre und der Lithosphäre ist aber die hadronische Komponente (Neutronen und Protonen) die bedeutendste. Der myonischen Komponente kommt nur bei der Produktion kosmogener Nuklide in größeren geologischen Tiefen eine stärkere Bedeutung zu [Dunai 2010].

2.3 Kosmogene Radionuklide und Produktionsmechanismen

Mit der Etablierung der Beschleuniger-Massenspektrometrie seit Ende der 1970er und der damit verbundenen Möglichkeit, Radionuklide im Ultraspurenbereich messen zu können, eröffnete sich das Feld der Alters- und Erosionsbestimmung in diversen geologischen

Disziplinen. *In-situ* gebildete kosmogene Nuklide entstehen in 98% der Fälle durch Kernreaktionen mit Teilchen der sekundären kosmischen Strahlung [Masarik 1999]. Die Produktionsraten der kosmogenen Nuklide hängen dabei maßgeblich von den Reaktionsteilnehmern, den Wirkungsquerschnitten und der Teilchenenergie ab. In diesem Zusammenhang sind die drei dominierenden Kernreaktionstypen die Spallation, die Neutronen- und die Myonen-induzierte Kernreaktion. Tabelle 1 fasst die routinemäßig verwendeten kosmogenen Nuklide, deren Halbwertszeit, Targetmineral, Targetelement und die Produktionsmechanismen zusammen. Nachfolgend wird kurz auf die drei Hauptkern-reaktionstypen eingegangen.

Tabelle 1: Routinemäßig verwendete kosmogene Nuklide, deren Halbwertszeiten, Targetminerale, -elemente und Produktionswege, aus [Dunai 2010].

Isotop	Halbwertszeit [a]	Targetmineral	Targetelement	Produktionsmechanismus
^{3}He	stabil	Olivine, Pyroxen		Spallation: 100%
^{10}Be	$(1{,}36\pm0{,}07)\cdot10^{6}$	Quarz (Pyroxen, Olivin)	O, Si, (Mg)	Spallation 96,4%; Myon 3,6%
^{14}C	5730±30	Quarz	O, Si	Spallation 82%; Myon 18%
^{21}Ne	stabil	Quarz, Pyroxen, Olivin	Mg, Al, Si	Spallation > 96,4%; Myon ≤ 3,6%
^{26}Al	$(708\pm17)\cdot10^{4}$	Quarz	Si	Spallation 95,4%; Myon 4,6%
^{36}Cl	$(301\pm2)\cdot10^{4}$	Carbonate, Feldspat	K, Ca, Cl, (Fe, Ti)	K: Spallation 95,4; Myon 4,6% Ca: Spallation 86,6%; Myon 13,4% Fe, Ti: Spallation, geschätzt 100% Cl: Neutroneneinfang an ^{35}Cl
$^{36/38}$Ar	stabil	Feldspat, Amphibole	K, Ca	Spallation: 100% Myon: nicht bestimmt
^{41}Ca	$(104\pm4)\cdot10^{4}$	Fe/Ti-Oxide	Fe, Ti, (Ca)	Fe, Ti: Spallation (100%) ^{40}Ca: Neutroneneinfang
^{53}Mn	$(3{,}7\pm0{,}4)\cdot10^{6}$	Fe-haltige Minerale	Fe, (Mn)	Spallation 90,2%; Myon 9,8%

2.3.1 Spallation

Die Spallationsreaktion ist eine Kernreaktion, bei der ein leichtes Projektil (Neutron, Proton oder leichte Kerne) mit einer kinetischen Energie > 100 MeV mit einem Targetkern interagiert und dabei als Folge eine große Anzahl an Hadronen (überwiegend Neutronen, aber auch zu geringeren Anteilen Protonen) und Kernfragmenten emittiert wird. Die Spallationsreaktion läuft in zwei Stufen ab: *Intra-nukleare Kaskade* und *Kernabregung*.

Im ersten Schritt, der intra-nuklearen Kaskade überträgt das Projektil seine kinetische Energie auf einzelne Nukleonen des Targetkerns, woraus eine Kaskade an Nukleon-Nukleon-Wechselwirkungen resultiert.

Bei niedrigen Projektilenergien (≈ 100 MeV) treten zunächst nur Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Nukleonen auf und man bezeichnet diesen Prozess als *nukleonische Kaskade*. Mit zunehmender Projektilenergie werden auch Pionen erzeugt sowie schwerere Hadronen bzw. Kernfragmente emittiert (*hadronische Kaskade*) [Cugnon 1993].

Zurück bleibt ein hochangeregter Restkern, in dem die durch das Projektil deponierte kinetische Energie gleichmäßig über die Nukleonen verteilt ist. In der zweiten Stufe wird diese überschüssige Energie vor allem durch „Abdampfen" einzelner Neutronen, Protonen, und weniger häufig α-Teilchen abgegeben. Diese Nukleonen besitzen Energien von ≤ 10 MeV. Die Emission der Nukleonen erfolgt isotrop.

2.3.2 Neutronen-induzierte Kernreaktionen

Die in der Sekundärteilchenkaskade entstehenden Neutronen verlieren als Folge inelastischer Stöße mit Atomen und Molekülen in der Atmosphäre Energie. Abbildung 4 zeigt die Energieverteilung von Neutronen der Sekundärteilchenkaskade auf Höhe des Meeresspiegels.

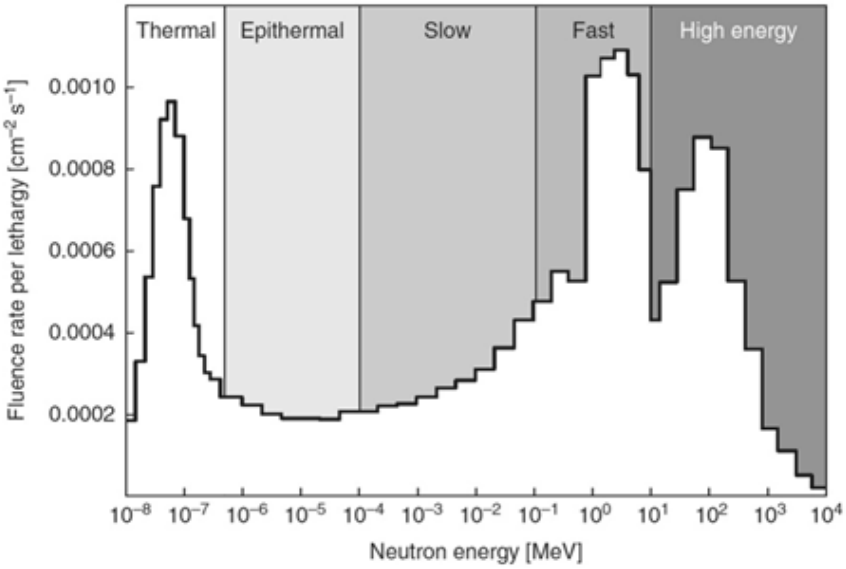

Abbildung 4: Energiespektrum von Neutronen der Sekundärteilchenkaskade auf Höhe des Meeresspiegels, aus [Goldhagen 2002].

Das Energiespektrum zeigt lokale Maxima bei Neutronenenergien von 100 MeV (relativistische Neutronen), 1 - 10 MeV (schnelle Neutronen) und > 1 eV (thermische Neutronen). Der Anteil der thermischen Neutronen ist höhenabhängig und variiert für Höhen > 12 km [Lal 1967]. Da viele Isotope besonders hohe Wirkungsquerschnitte für thermische Neutronen besitzen, zählt der Neutroneneinfang in Form der (n, γ)-Reaktion zu den häufigsten Neutronen-induzierten Kernreaktionen.

2.3.3 Myonen-induzierte Kernreaktionen

Aufgrund der geringen Wechselwirkung von Myonen mit Materie sind Myonen-induzierte Kernreaktionen die dominierende Komponente in tieferen Gesteinslagen. Ein im Zuge der Sekundärteilchenkaskade gebildetes negatives Myon (μ^-) kann nach Abgabe eines Großteils seiner kinetischen Energie im Coulombfeld eines Atoms eingefangen werden und kaskadiert in einem Zeitraum von ≈ 10^{-11} s in die tiefer gelegene K-Schale. Dort erfolgt entweder eine Kernreaktion (Gl. 1) mit dem Atomkern, oder die Myonen zerfallen aufgrund ihrer geringen Lebensdauer von τ = 2,2 µs (Gl. 2) [Kubo 2001].

$$\mu^- + {}^{A}Z \rightarrow \upsilon_\mu + {}^{A}(Z-1) \quad [1]$$

$$\mu^- \rightarrow e^- + \bar{\upsilon}_e + \upsilon_\mu \quad [2]$$

Der dabei entstehende angeregte Kern gibt seine überschüssige Energie durch Abdampfen von Nukleonen ab. Die Wechselwirkungen von schnellen Myonen mit kinetischen Energien > 1 GeV werden in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet. An dieser Stelle sei auf weiterführende Literatur verwiesen, z.B. [Heisinger 2002a].

2.3.4 Kosmogen-produziertes ^{53}Mn

Da sich ein Teil der vorliegenden Arbeit schwerpunktmäßig mit ^{53}Mn befasst, wird im Folgenden kurz auf die wesentlichen Eigenschaften und Verwendungszwecke von (kosmogenem) ^{53}Mn eingegangen.

Mangan ist eines von 26 monoisotopischen Elementen und ist neben Eisen und Titan das dritthäufigste Übergangsmetall. Sein Gehalt in der kontinentalen Erdkruste beträgt 0,96% und kommt damit ähnlich häufig vor wie Phosphor oder Fluor [Lide 2005]. Man findet Mangan in der Natur nicht elementar, sondern ausschließlich in Verbindungen wie Silikaten, Carbonaten oder Oxiden. Seine chemischen Eigenschaften ähneln denen des Eisens, wodurch es häufig mit diesem vergesellschaftet vorkommt.

^{53}Mn kann kosmogen gebildet werden und besitzt eine Halbwertszeit von $t_{1/2}(^{53}\text{Mn}) = (3{,}7\pm0{,}4)\cdot10^6$ a [Junde 1999]. Die Produktion von ^{53}Mn in der Erdatmosphäre durch kosmische Strahlung ist zu vernachlässigen, da keine schwereren Targetelemente als ^{40}Ar in großen Mengen vorhanden sind (Kr ≈ 0,1‰, Xe ≈ 0,01‰) [Lide 2005]. Die Produktion von ^{53}Mn erfolgt also im Wesentlichen *in-situ* durch Spallationsreaktionen hochenergetischer Neutronen an

Fe-, Mn-, Co- und Ni-haltigen Mineralen. Dabei trägt die Produktion an Fe am meisten bei, nicht nur, weil die Massen ähnlich sind, sondern vielmehr, weil der relative Anteil von Co und Ni in den zu untersuchenden Mineralen (zumeist Eisenoxide) wesentlich geringer ist. Die Produktionsrate an ^{53}Mn hängt darüber hinaus nicht nur von der Elementzusammensetzung der bestrahlten Minerale ab, sondern ebenfalls von der geographischen Lage und Abschirmung. Hinsichtlich der Position sind vor allem die Höhenlage der Probe und damit die Massenbelegung der abschirmenden Luftschicht von Bedeutung, da die Teilchenflussdichte der sekundären kosmischen Strahlung in großen Höhen höher ist, und damit mehr *in-situ* ^{53}Mn produziert wird. Ein weiter wichtiger Parameter ist der geographische Breitengrad, da die Teilchenflussdichte der kosmischen Strahlung auch von diesem abhängig ist. Da an den Polen die Feldlinien des Erdmagnetfeldes fast senkrecht zur Erdoberfläche stehen, können hier mehr geladene Teilchen der primären kosmischen Strahlung ungehindert in die Erdatmosphäre eindringen und somit mehr Sekundärteilchenkaskaden auslösen [Dorman 1999]. Im Gegensatz dazu wird die primäre kosmische Strahlung am geomagnetischen Äquator maximal abgeschirmt. Die mittels AMS bestimmten *in-situ* ^{53}Mn-Produktionsraten in Eisenoxiden auf Meeresspiegelhöhe und hohen geomagnetischen Breiten (*sea-level high latitude*, SLHL) decken eine Spanne von 85±29 bis 118±57, mit einem ungewichteten Mittel von 103±11 atoms·a^{-1}(g Fe)$^{-1}$ ab [Schaefer 2006].

Die Hauptschwierigkeit bei der Messung von ^{53}Mn durch die AMS ist die effektive Unterdrückung des stabilen Isobars ^{53}Cr. Diese Unterdrückung muss im Wesentlichen schon während der chemischen Präparation der Mn-Proben erfolgen [Gladkis 2007] [Schaefer 2006], kann aber auch zu einem gewissen Anteil durch die AMS selber erfolgen, zum Beispiel durch den Einsatz gasgefüllter Magnete, oder die Messung des Mangans in hohen Ladungszuständen (bevorzugt Ladungszustände sind +11 bzw. +12). Letzteres kann jedoch derzeit nur durch AMS-Anlagen bewerkstelligt werden, deren Terminal-Spannungen > 10 MV betragen.

Ein grundsätzliches Problem bei der Messung von ^{53}Mn mittels AMS ist die Verfügbarkeit von zuverlässigen ^{53}Mn-Referenzstandards. Da die AMS zu den relativen Messtechniken zählt, hängt die Qualität der Messergebnisse maßgeblich von der Qualität der verfügbaren Referenzstandards ab. Zwar existieren bereits ^{53}Mn-Referenzstandards, jedoch muss deren Zuverlässigkeit und Genauigkeit kritisch hinterfragt werden (vgl. Abschnitt 4.2.1).

Die Quantifizierung von Radionukliden durch Kernstrahlungsmessungen ist in vielen Fällen das Mittel der Wahl, jedoch trifft sie bei ^{53}Mn an ihre Grenzen. Die Halbwertszeit, die bei der

Quantifizierung durch Kernstrahlungsmessung die entscheidende Größe ist, besitzt im Fall von ^{53}Mn eine Unsicherheit von ±10%. Berücksichtigt man die Schwierigkeiten bei der Messung der ^{53}Cr K_α-Röntgenlinie bei 5,415 keV so ist davon auszugehen, dass die kombinierte Unsicherheit bei der radiometrischen Quantifizierung von ^{53}Mn im Bereich von ≈ 20% liegen würde.

Die indirekte Bestimmung von ^{53}Mn durch Neutronen-Aktivierungsanalyse (NAA) und anschließende Messung von ^{54}Mn zeichnet sich zwar durch extrem niedrige Nachweisgrenzen in der Größenordnung von ≈ 10^{-13} aus [Tuniz 1998], setzt allerdings genaue Kenntnisse über die Wirkungsquerschnitte der Neutroneneinfangsreaktion voraus; diese sind jedoch mit σ_{th} = (66±7) b [Woelfle 1972] bzw. σ_{th} = (70±10) b [Mughabghab 2006] ebenfalls nur unzureichend bekannt.

Bedingt durch seine lange Halbwertszeit kann ^{53}Mn zur Bestimmung und Rekonstruktion von Expositionsaltern bis zu einem Alter von ca. 15 Ma verwendet werden [Schaefer 2006]. Dies motiviert die in dieser Arbeit hergestellten ^{53}Mn-Standards und deren Charakterisierung mittels MC-ICPMS, da diese Methode sowohl unabhängig von der ^{53}Mn-Halbwertszeit, als auch unabhängig von den Neutroneneinfangsquerschnitten ist.

2.4 Oberflächendatierung (surface exposure dating)

Wie jeder andere Körper im Sonnensystem ist auch die Erde permanenter kosmischer Strahlung ausgesetzt. Die Wechselwirkung der Materie mit der kosmischen Strahlung besteht im Wesentlichen aus Kernreaktionen. Die Bildung kosmogener Radionuklide folgt den Gesetzmäßigkeiten der klassischen Aktivierungsgleichung (Sättigungsverhalten) und korreliert mit der Zeit. Somit kann grundsätzlich jede geologisch stabile Oberfläche durch Messung der akkumulierten kosmogenen Radionuklide datiert werden. Jede potentielle Oberfläche, die zur Oberflächendatierung ausgewählt wird, kann allerdings im Verlauf ihrer Exposition Erosion[1] erfahren, was bei der Berechnung der Expositionsalter berücksichtigt werden muss. Nachfolgend werden Modelle zur Berechnung der Expositionsalter von erodierten und von nicht-erodierten Oberflächen dargestellt.

[1] Erosion: Flächenhafte Abtragung von Material über einen definierten Zeitraum. Die Abtragungen können äolisch (durch Wind), marin (durch Meeresbrandung bzw. -strömung) durch Auswaschung oder durch Niederschläge erfolgen [Schaetzel 2005].

2.4.1 Berechnung des Expositionsalters nicht-erodierter Oberflächen

Eine der kosmischen Strahlung ausgesetzte geologische Oberfläche wird in Abhängigkeit von ihrer Expositionszeit *t* kosmogene Radionuklide akkumulieren. Unter der Annahme, dass es sich um eine nicht-erodierte Oberfläche handelt, lässt sich die Konzentration der akkumulierten kosmogenen Radionuklide (C_{total}) in Abhängigkeit von der geologischen Tiefe (*z*) bei der Probennahme nach Gl. 3 berechnen [Lal 1991] [Niedermann 2002]:

$$C_{total}(t,z) = C_0(z)e^{-t\lambda} + \sum_i \frac{P_i(0)e^{-z\rho/\Lambda_i}}{\lambda}\left(1 - e^{-t\lambda}\right) \qquad [3]$$

C_0	: Radionuklidkonzentration zu Beginn der Bestrahlung (Exposition)	λ	: Zerfallskonstante
		P	: Produktionsrate
i	: Produktionsmechanismus (Spallation, Neutroneneinfang, etc.)	ρ	: Dichte der Proben-Bedeckungsschicht
T	: Expositionszeit	Λ_i	: Absorptionslänge

Wenn die Radionuklidkonzentration zu Beginn der Expositionsdauer vernachlässigt werden kann ($C_0 = 0$) und die zu untersuchenden Proben direkt von einer geologischen Oberfläche stammen ($z = 0$), lässt sich die Expositionszeit (T_{exp}) durch Gl. 4 berechnen:

$$T_{exp} = -\frac{1}{\lambda} ln\left(\frac{C_{cos}(0, T_{exp})\lambda}{P_i(0)}\right) \qquad [4]$$

Gl. 4 stellt durch Vernachlässigung von Erosion ε, Anfangskonzentrationen $C_0 = 0$ und der Tatsache, dass es sich um eine Oberflächenprobe handelt, den einfachsten Fall zur Berechnung der Expositionszeit T_{exp} dar.

2.4.2 Berechnung des Expositionsalters erodierter Oberflächen

Im Laufe ihrer Exposition können sich Oberflächen durch Erosion Zwischen- oder Wiederbedeckung stark verändern. Hierdurch reduziert sich die in den Proben gemessene Konzentration an kosmogenen Radionukliden, da Material an die Oberfläche tritt, welches zuvor abgeschirmt und damit nicht direkt der kosmischen Strahlung ausgesetzt war.

Die Anreicherung kosmogener Radionuklide in einer erodierenden Oberfläche wird unter der Annahme einer konstanten Erosionsrate (ε) durch Gl. 5 beschrieben [Niedermann 2002] [Lal 1991]:

$$C_{total}(t,\varepsilon,z) = C_0(z)e^{-t\lambda} + \sum_i \frac{P_i(z)e^{-\rho(z_0-\varepsilon t)/\Lambda_i}}{\lambda + \rho\varepsilon/\Lambda_i}\left(1 - e^{-(\lambda+\rho\varepsilon/\Lambda_i)t}\right) \qquad [5]$$

z_0 : Initiale Abschirmungstiefe

An dieser Stelle wird für detailliertere Informationen auf weiterführende Literatur hingewiesen, z.B. [Dunai 2010].

2.5 Anthropogene Radionuklide

Lise Meitner, Otto Hahn und Fritz Strassmann entdeckten im Dezember 1938, 9 Monate vor Ausbruch des Zweiten Weltkriegs, die induzierte Kernspaltung durch Bestrahlung von Uran mit Neutronen [Hahn 1939]. Hiermit war das nukleare Zeitalter (Atomzeitalter) eingeläutet, indem sowohl die friedliche, als auch die destruktive Nutzung der Kernenergie Einzug in die menschliche Zivilisation erhielten.

In den USA wurde unter der Präsidentschaft von Franklin D. Roosevelt im Anschluss an diese Entdeckung damit begonnen, Kernwaffen zu entwickeln; getrieben von der Angst, dass das Deutsche Reich ein ähnliches Vorhaben verfolgt. Während der nächsten fünf Jahrzehnte, beginnend mit dem ersten Kernwaffentest der USA (Trinity-Test) in der Wüste New Mexicos im Jahr 1945 bis zum Ende des Kalten Krieges 1991 wurden insgesamt durch die USA, UdSSR/Russland, England Frankreich und China 2012 Kernwaffentests durchgeführt, wovon 530 atmosphärische/oberirdische Tests (bis 1963) waren [Bergkvist 2000]. Durch die massive Kernwaffenproduktion und Testprogramme, aber auch in Folge der verstärkten Nutzung der Kernenergie zur Stromerzeugung wurde eine Vielzahl an anthropogenen Radionukliden in unterschiedlichen Abfallformen produziert und sowohl absichtlich als auch zufällig in die Umwelt freigesetzt.

Beginnend mit dem ersten Kernwaffentest im Jahr 1945 bis zum Verbot von Kernwaffentests in der Atmosphäre, unter Wasser und im Weltraum im Jahr 1963 durch den *Nuclear Test Ban Treaty* (NTBT) wurden schätzungsweise $2 \cdot 10^8$ TBq an Radioaktivität (Fallout-Nuklide) in die Atmosphäre freigesetzt [Choppin 2003]. Tabelle 2 zeigt eine Auswahl der durch Kernwaffentests freigesetzten Nuklide mit Halbwertszeiten $t_{1/2} > 10$ a zusammen.

Tabelle 2: Globaler Fallout-Eintrag ausgewählter Nuklide durch atm. Kernwaffentests [UNSCEAR 2000C].

Radionuklid	Halbwertszeit [a]	(Haupt)-Zerfallskanal	Globale Freisetzung [PBq]
^{3}H	12,33	β^-	186 000
^{14}C	5730	β^-	213
^{90}Sr	28,78	β^-	622
^{137}Cs	30,07	β^-	948
^{239}Pu	24110	α	6,52
^{240}Pu	6563	α	4,35
^{241}Pu	14,35	β^-	142

Ab 1960 traten durch die verstärkte Industrialisierung der Kernenergie weitere, wenn auch im Verhältnis geringfügigere Emissionen an anthropogenen Radionukliden ein. Dabei spielt die Freisetzung von Radionukliden aus den Wiederaufbereitungsanlagen La Hague und Sellafield eine tragende Rolle [Gray 1995] [Jackson 1998] [Jackson 2000]. Nukleare Unfälle, wie der Brand im britischen Kernreaktor Windscale 1957, oder die Reaktorexplosion in Tschernobyl 1986 haben zusätzlich große Mengen an Radioaktivität unkontrolliert in die Atmosphäre freigesetzt. Allein beim Tschernobyl-Unfall wurde die Menge an freigesetzten Radionukliden auf $1{,}2 \cdot 10^7$ TBq geschätzt, wovon $8{,}5 \cdot 10^4$ TBq auf (volatiles) ^{137}Cs und $6{,}1 \cdot 10^3$ TBq auf (refraktäres) Plutonium entfallen [UNSCEAR 2000C].

Obwohl viele der über die letzten 70 Jahre freigesetzten Radionuklide, bedingt durch ihre kurze Halbwertszeit von $t_{1/2} < 3$ a vollständig zerfallen sind, sind die langlebigen Radionuklide auch heute noch gegenwärtig. In Abhängigkeit von ihrem Ursprung besitzen diese Nuklide charakteristische Isotopensignaturen (*nuclear fingerprints)*. Solche charakteristischen Isotopensignaturen sind am Beispiel des Plutoniums in Tabelle 3 dargestellt, welche beispielsweise durch den Einsatz von Multicollector-ICPMS, AMS oder RIMS bestimmt werden können.

Tabelle 3: Pu-Isotopie einiger ausgewählter Pu-Quellen [Eriksson 2013].

Pu-Quelle	$^{238}Pu/^{239}Pu$	$^{240}Pu/^{239}Pu$	$^{241}Pu/^{239}Pu$	$^{242}Pu/^{239}Pu$
Atmosphärischer Fallout (*)	$(17{,}7\pm0{,}32)\cdot10^{-4}$	0,1808±0,0057	$(2{,}64\pm0{,}20)\cdot10^{-3}$	$(4{,}0\pm0{,}3)\cdot10^{-3}$
Kyschtym Unfall	$(3{,}34\pm0{,}89)\cdot10^{-5}$	0,0282±0,0001	$(2{,}31\pm0{,}06)\cdot10^{-4}$	$(7{,}15\pm0{,}26)\cdot10^{-5}$
Sellafield Verklappung	0,0118	0,1838	0,0116	0,0053
Tschernobyl Unfall	0,00334	0,563	0,14	0,0429

(*) Mittelwerte für die nördliche Hemisphäre

Damit ist es möglich, diese Nuklide nicht nur zu quantifizieren, sondern auch einer Quelle zuzuordnen. In den Geowissenschaften werden vor allem ^{137}Cs und $^{239,240}Pu$ (Fallout-Plutonium) als anthropogener Tracer zur Bestimmung von Bodenerosionen, zur Modellierung

von Boden- und Sedimenttransporten oder zur Aufklärung mariner Prozesse verwendet [Navas 2005] [Everett 2008] [Lindahl 2010] [Hoo 2011].

Im Rahmen des nuklearen Überwachungssystems (*nuclear safeguard system*), das sowohl zur Überwachung als auch der Einhaltung des 1968 initiierten Atomwaffensperrvertrags (*Nuclear Non-Proliferation Treaty*) verwendet wird, beruht im erheblichen Maße auf der Analyse von Umweltproben. Nicht angezeigte oder illegale nukleare Ereignisse können sowohl durch die Bestimmung von z.B. Uran- und Plutonium-Partikeln, aber vor allem durch deren Isotopensignatur nachgewiesen und zugeordnet werden [Hotchkis 2010].

2.5.1 Plutonium

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl ein Multiisotopen-Plutoniumstandard hergestellt als auch eine Machbarkeitsstudie zur Bestimmung der Sorption von Plutonium an Tonen unter Endlager-relevanten Bedingungen mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie untersucht. Im Folgenden wird daher ein kurzer Einblick in das aquatische Verhalten von Plutonium gegeben. An dieser Stelle sei auf die weiterführende Literatur verwiesen, welche die Komplexität der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Plutoniums im Detail wiedergibt [Morss 2011] [Clark 2000].

<u>Aquatische Chemie des Plutoniums</u>

Die Chemie des Plutoniums in wässriger Lösung ist einzigartig und sowohl durch die geringen Redox-Potentialdifferenzen zwischen den einzelnen Oxidationsstufen als auch auf Grund der hohen Oxophilie der Pu-Kationen komplexer als die der meisten anderen Elemente. Abbildung 5 illustriert die formalen Redoxpotentiale zwischen den einzelnen Oxidationsstufen. Pu ist das einzige Element des Periodensystems, das in wässriger Lösung gleichzeitig in vier Oxidationsstufen vorliegen kann. Insgesamt gibt es fünf Oxidationsstufen, Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI) und Pu(VII) die einfach hergestellt und in wässriger Lösung unter geeigneten Bedingungen stabilisiert werden können.

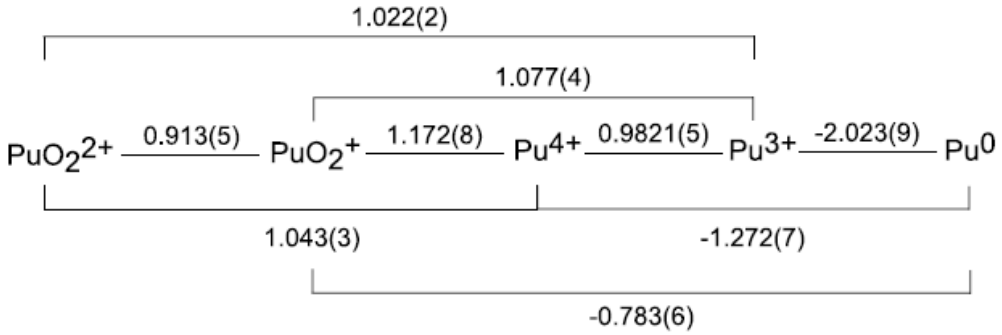

Abbildung 5: Formale Redox-Potentiale für ausgewählte Plutonium-Redoxpaare bei 25°C in V gegen Standard-Wasserstoffelektrode unter sauren Bedingungen (1M $HClO_4$), Daten aus [Lemire 2001].

Die gleichzeitige Existenz mehrerer in Lösung vorhandener Oxidationsstufen des Plutoniums hängt dabei im Wesentlichen von zwei Faktoren ab: Zum einen der Tendenz der Disproportionierung von Pu(IV) und zum anderen von der relativ langsamen Kinetik der Reaktionen, die entweder die Bildung der Pu=O-Einheit, bzw. deren Aufbrechen beinhalten. Darüber hinaus spielen Parameter wie Pu-Konzentration, Ionenstärke, pH-Wert, Temperatur und die An- bzw. Abwesenheit von Komplex-Liganden eine Rolle. Die Disproportionierung von Pu(IV) erfolgt nach Gl. (8), welche sich als Gesamtgleichung aus den beiden Teilgleichungen (6) und (7) ergibt [Clark 2000]:

$$2Pu^{4+} + 2H_2O \rightleftarrows Pu^{3+} + PuO_2^+ + 4H^+ \quad (6)$$

$$Pu^{4+} + PuO_2^+ \rightleftarrows Pu^{3+} + PuO_2^{2+} \quad (7)$$

$$3Pu^{4+} + 2H_2O \rightleftarrows 2Pu^{3+} + PuO_2^{2+} + 4H^+ \quad (8)$$

Der in Gleichung (6) beschriebene Teilschritt stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Disproportionierung von Pu(IV) dar, da es hier zur Bildung der Pu=O-Einheit des Plutonyl(V)-Kations kommt. Bei der in Gleichung (7) beschriebene Teilreaktion handelt es sich um eine einfache Elektronentransfer-Reaktion, die relativ schnell abläuft, da weder kovalente Bindungen geknüpft, noch aufgebrochen werden.

Genau wie Pu(IV) neigt auch Pu(V) zur Disproportionierung. Anhand Abbildung 5 ist zu erkennen, dass diese Disproportionierung nach zwei Mechanismen Ablaufen kann:

a) 2 Pu(V) → Pu(VI) + Pu(IV)
b) 3 Pu(V) → 2 Pu(VI) + Pu(III).

Exemplarisch wird nachfolgend die Disproportionierung von Pu(V) in Pu(VI) und Pu(III) anhand der Teilgleichungen (9), (10) und der resultierenden Gesamtgleichung (11) beschrieben:

$$PuO_2^+ + Pu^{3+} + 4H^+ \rightleftarrows 2Pu^{4+} + 2H_2O \quad (9)$$

$$PuO_2^+ + Pu^{4+} \rightleftarrows Pu^{3+} + PuO_2^{2+} \quad (10)$$

$$3PuO_2^+ + 4H^+ \rightleftarrows Pu^{3+} + 2PuO_2^{2+} + 2H_2O \quad (11)$$

Anhand der Teilgleichungen (9) und (10) ist zu erkennen, dass die Disproportionierung von Pu(V) maßgeblich von der Wasserstoffionen-Konzentration der Lösung abhängt und das folglich Pu(V) bei nahezu neutralem pH am stabilsten ist [Rabideau 1957]. Analog zur Disproportionierung von Pu(IV) besteht auch dieser Reaktionsmechanismus aus der Kopplung einer langsamen Teilreaktion (Gl. 9) mit einer schnellen Reaktion (Gl. 10). Hinsichtlich der Stabilität von Pu(V) gilt es jedoch weiterhin zu beachten, dass es durch α-Radiolyse (Autoradiolyse)[2] auch bei nahezu neutralen pH-Werten verstärkt zur Bildung von kolloidalem Pu(IV) und Pu(VI) kommen kann. Diese Nebenreaktion spielt jedoch nur bei höheren Konzentrationen (im millimolarem Bereich) eine Rolle.

Die niedrigeren Oxidationsstufen (III) und (IV) sind unter stark sauren, nicht-komplexierenden Bedingungen (z.B. in Perchlorsäure) stabil und liegen dann als einfach hydratisierte Aquo-Komplexe $Pu(H_2O)_n^{3+}$ und $Pu(H_2O)_n^{4+}$ vor. Hierbei kann *n* Werte von 8, 9 und 10 einnehmen [Morss 2011].

Pu(IV) nimmt jedoch eine weitere Sonderstellung ein: Wenn keine stark sauren Bedingungen vorliegen, unterliegt Pu(IV) der Hydrolyse und bildet dabei mehrkernige Metalloligomere. Diese komplexen Hydroxide und Oxihydroxide [Lemire 2001] sind in Lösung stabil und bilden im Zuge der Alterung strukturell schwer definierbare Niederschläge, die schlecht auskristallisiertem PuO_2 ähneln. Der derzeit bevorzugte Mechanismus (Gl. 12) zur Erklärung der Pu-Polymerisation basiert auf der Kondensation von $[Pu(OH)_x]^{(4-x)+}$ in einer Olationsreaktion[3], die zur Bildung hydroxo-verbrückter Pu-Polymere führt [Johnson 1978]:

$$Pu{-}OH + Pu{-}OH_2 \rightarrow Pu{-}OH{-}Pu + H_2O \quad (12)$$

In den Anfängen der Pu-Chemie konzentrierte man sich vor allem auf die Vermeidung von Pu(IV)-Polymeren, da sie schwer zu handhaben waren und die chemische Prozessierung von Plutonium erschwerten. In neueren Betrachtungen wird dagegen vor allem die Freisetzung von Plutonium unter den Bedingungen eines nuklearen Endlagers problematisiert, da sowohl

[2] Autoradiolyse: Als Folge des α-Zerfalls in wässrigen Lösungen, werden durch die emittierten α-Teilchen (Energien ≈ 5 MeV) vor allem Ionen (H^+, OH^-), Radikale (z.B. HO_2^-), solvatisierte Elektronen und H_2O_2 erzeugt [Vladimirova 2002].

[3] Olation: Reaktionen, bei denen eine Verbrückung von Elementatomen mit Hydroxid-Ionen unter Verdrängung von koordinativ gebundenem Wasser erfolgt (Holleman 2007].

die Zerfallswärme, als auch der niedrige Säuregehalt von Grundwässern die Bildung von Pu(IV)-Polymeren und damit deren unkontrollierte Freisetzung begünstigen.

Im Gegensatz zu Pu(III) und Pu(IV) hydrolysieren die pentavalenten und hexavalenten Pu-Kationen auf Grund ihrer hohen positiven Ladung in wässriger Lösung sofort und bilden trans-di-Oxo-Kationen (Plutonyl-Kationen) der Form $PuO_2^{+}{}_{(aq)}$ und $PuO_2^{2+}{}_{(aq)}$ [Clark 2000].

Heptavalentes Plutonium ist unter sauren, wässrigen Bedingungen nicht stabil und kann nur in stark basischem Milieu als tetra-Oxo-Kation der Form PuO_4^{-} synthetisiert werden. Unter diesen Bedingungen ist es vollständig durch Hydroxid-Ionen koordiniert und liegt als $PuO_4(OH)_2^{3-}$ vor.

Als Folge der Hydrolyse der höherwertigen Oxidationsstufen ändert sich ebenfalls die effektive Ladung der einzelnen Pu-Oxidationsstufen. Bei den Plutonyl-Kationen liegt eine kovalente Bindung zwischen dem zentralen Plutonium-Atom und den beiden linear angrenzenden Sauerstoffatomen vor, welche die effektive Ladung des fünf- bzw. sechswertigen Plutoniumatoms reduziert, siehe Tabelle 4.

Tabelle 4: Effektive Ladungen von Plutonium in unterschiedlichen Oxidationsstufen, Daten aus [Choppin 1983].

Spezies	**Pu^{3+}**	**Pu^{4+}**	**PuO_2^{+}**	**PuO_2^{2+}**
Oxidationsstufe	III	IV	V	VI
Effektive Ladung	+3	+4	+2,2	+3,3

Aus diesen Eigenschaften resultiert, dass Pu(III) und Pu(IV) in Lösung sowohl die meisten stabilen Komplexe, als auch die meisten Niederschläge mit den geringsten Löslichkeitsprodukten bildet; dafür aber das höchste Sorptionsverhalten aufweist. Im Gegensatz dazu bilden Pu(V) und Pu(VI) schwächere Komplexe und die fünf- bzw. sechswertigen Verbindungen besitzen höhere Löslichkeitsprodukte. In der Konsequenz bedeutet dies, dass im Endlagerszenario die größte Gefahr von der Freisetzung von Pu(V) ausgeht; Pu(VI) besitzt zwar weitgehend identische Eigenschaften, ist jedoch nur unter stark sauren Bedingungen langzeitstabil.

Neben den vorliegenden Oxidationsstufen sind vor allem Faktoren wie Redoxreaktionen, Hydrolyse und Pu-Komplexierung durch natürliche Liganden (Carbonate, Huminsäure-Anionen etc.) entscheidend für die Verteilung und den Transport von Plutonium unter Umwelt- und Endlager-relevanten Bedingungen. Abbildung 6 illustriert modellhaft mögliche (geo)chemische Reaktionen von Plutonium in natürlichen Systemen.

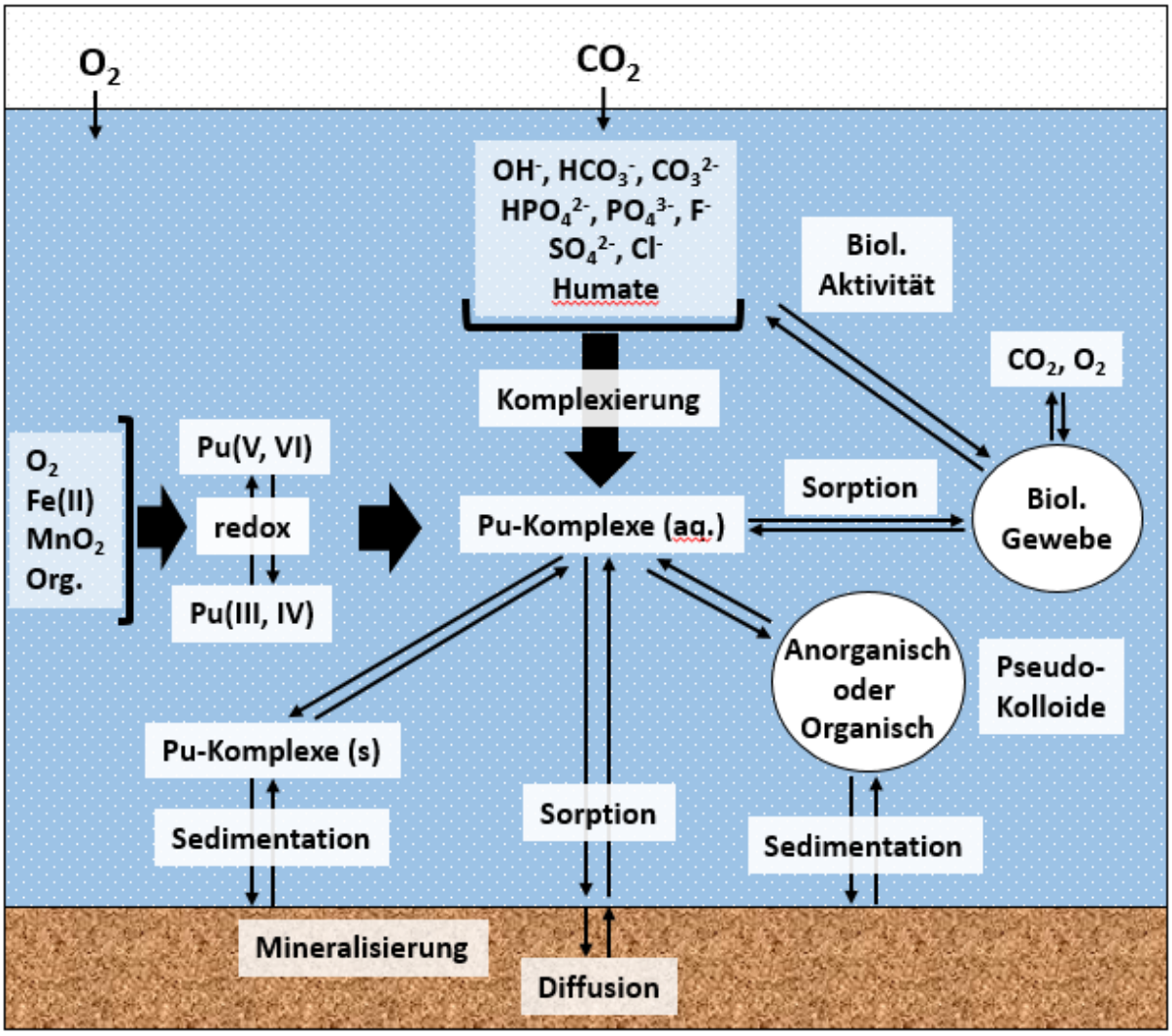

Abbildung 6: Schematische Darstellung möglicher (geo)chemischer Reaktionen von Plutonium in natürlichen Systemen, entnommen und modifiziert aus [Choppin 2001].

2.6 Sorption

Sorption ist ein Oberbegriff für Prozesse, bei denen nicht eindeutig zwischen Adsorption und Absorption unterschieden werden kann. Die Wechselwirkungen von Atomen, Molekülen und Ionen in Lösung (*Sorptiv*) mit Mineraloberflächen (*Sorbent*) kann durch verschiedene Prozesse beschrieben werden. Die unterschiedlichen Prozesse sind schematisch in Abbildung 7 dargestellt. Die nachfolgenden Erklärungen zu den einzelnen Prozessen erfolgt nur unter Berücksichtigung von Metall-Kationen als Sorptiv.

Liegen keine spezifischen Anziehungskräfte zwischen Metall-Kation und Mineraloberfläche vor, kommt es lediglich zu Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen dem hydratisierten Metall-Kation und der geladenen Mineraloberfläche. Das Metall-Kation behält hierbei seine Hydrathülle. Der Vorgang ist unspezifischen und reversibel und wird als *Physisorption* oder

außersphärische Sorption bezeichnet und ist abhängig von der Oberflächenladung, aber unabhängig von der Sorptiv-Konzentration.

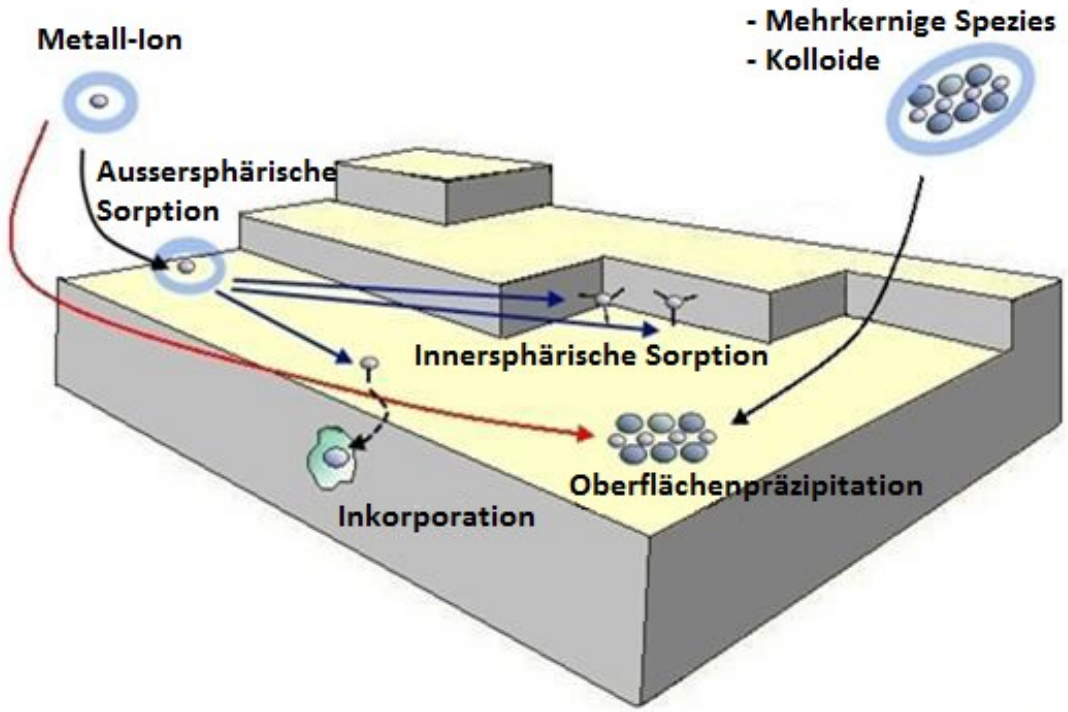

Abbildung 7: Darstellung der verschiedenen Sorptionsprozesse bei der Wechselwirkung von Metall-Kationen mit Mineraloberflächen, entnommen und modifiziert aus [Manceau 2002].

Kommt es zur Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Sorptiv mit einem oder mehreren Ligandenatomen der Mineraloberfläche, spricht man von *Chemisorption* bzw. *innersphärischer Sorption*. Dieser langsam und reversibel ablaufende Prozess ist sowohl spezifisch als auch abhängig von der Sorptiv-Konzentration. Kommt es zur Diffusion des sorbierten Metall-Kations in den Sorbenten, so spricht man von *Inkorporation*.

Die Oberflächenpräzipitation ist ein Spezialfall der Sorption, bei dem es nicht zur Ausbildung von Bindungen zwischen Sorptiv und Sorbat kommt. Sie tritt meist als Folge einer übersättigten Lösung oder durch Bildung schwerlöslicher polynuklearer Spezies in Folge von Polymerisation ein.

Der vorherrschende Sorptionsmechanismus und die daraus resultierende Beladung der Mineraloberfläche mit Metallionen wird von verschiedenen Parametern beeinflusst, hierzu zählen: Oxidationsstufe, Speziation, Sorptiv-Konzentration, Reaktionszeit bzw. Kontaktzeit, Oberflächenladung, Kapazität an Sorptionsplätzen, Affinität für verschiedene Spezies, Ionenstärke der Lösung, Konzentration von Konkurrenzspezies und Komplexbildern, Temperatur und pH-Wert [Allard 1983].

3. Messmethoden

Kernstrahlungsmessungen sind die gängigste Methode zur Charakterisierung und Quantifizierung von Radioisotopen. Pu kann bis in den Bereich von ≈ 50 µBq (≅ 20 fg) alphaspektrometrisch quantifiziert werden. Um auf diesem Level sinnvolle Ergebnisse zu erhalten, werden Messzeiten ≥ 4 Wochen benötigt [Fifield 2008]. Bei der Bestimmung der Pu-Isotopie findet die α-Spektrometrie jedoch ihre Grenze bei der Auflösung der Hauptenergien von ^{239}Pu (E_α = 5156,59 keV, p_α = 70,77%) [Browne 2014] und ^{240}Pu (E_α = 5168,17, p_α = 72,80%) [Browne 2006], da die Differenz der Energien mit 12 keV kleiner ist, als die Kanalbreite von ≈ 20 keV eines konventionellen α-Spektrometers [Sautter 1993].

Auch die Quantifizierung von ^{53}Mn ist anspruchsvoll, da es sich um ein Elektroneneinfangnuklid handelt, das keine charakteristische γ-Strahlung emittiert. Die Bestimmung von ^{53}Mn durch direkte Messung des Zerfalls in das Tochternuklid ^{53}Cr ist zwar über die Röntgenlinien möglich ($E_{X\text{-}Ray}$ = 5,376 keV, $p_{X\text{-}Ray}$ = 14,81%) [Junde 1999], aber dann nicht mehr isotopenspezifisch, da alle neutronenarmen Mn-Nuklide die gleichen Linien zeigen. Ein zertifizierter Kalibrierstandard für eine solche Röntgenmessung ist kommerziell nicht erhältlich. Eine indirekte Bestimmung von ^{53}Mn durch Neutronenaktivierung und Messung des γ-Zerfalls von ^{54}Mn ($t_{1/2}$ = 312,2 d, E_γ = 834,848 keV, p_α = 99,97%) [Dong 2014] ist zwar möglich und wurde auch durchgeführt [Herr 1970], aber eine auf diesem Weg durchgeführte Quantifizierung kann nicht präziser sein, als der Wert für den Wirkungsquerschnitt der ^{53}Mn(n,γ)^{54}Mn Reaktion. Dieser ist aber mit σ_{th} = 66±7 b bzw. σ_{th} = 70±10 b nur unzureichend bekannt.

Zur vollständigen Charakterisierung der für die Beschleuniger-Massenspektrometrie hergestellten und zu etablierenden ^{239,24x}Pu- und ^{53}Mn-Standards wurden in dieser Arbeit mehrere voneinander unabhängige Methoden verwendet. Die Kombination aus AMS, RIMS und MC-ICPMS ermöglicht eine präzise und genaue Bestimmung aller relevanten Isotopenverhältnisse.

3.1 Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)

Die Beschleuniger-Massenspektrometrie ist eine ultrasensitive analytische Methode zur Zählung einzelner Atome. Meistens werden langlebige Radionuklide (Halbwertszeiten $> 1 \cdot 10^5$ a) gemessen, da die meisten stabilen Nuklide ubiquitär über den AMS-Nachweisgrenzen vorliegen. Ursprünglich wurde AMS für die 5 Radionuklide ^{10}Be, ^{14}C, ^{26}Al, ^{36}Cl und ^{129}I angewendet, deren Analysen vor allem in Archäologie, Geologie und Umweltwissenschaften Anwendung finden. Die Liste erweitert sich stetig und umfasst heute 55 Radionuklide. Dazu zählen sowohl Aktinoide wie Uran und Plutonium als auch langlebige kosmogene Nuklide wie ^{53}Mn, ^{59}Ni oder ^{60}Fe [Kutschera 2013].

Die AMS überwindet grundlegende Einschränkungen radiometrischer Methoden und konventioneller Massenspektrometrie. Zu ihren Vorteilen zählt vor allem die hohe Empfindlichkeit, bedingt durch die effektive Unterdrückung von Isobaren und molekularen Interferenzen, die geringen Probenmengen und relativ kurze Messzeiten.

Jedoch hat die AMS auch einige praktische Limitierungen: Die Nachweisgrenzen hängen von der Effizienz zur Erzeugung des Ionenstrahls, ausreichender Strahlenergie zur Unterdrückung isobarer Interferenzen, der Kontrolle des Untergrunds im AMS-System und der unteren Grenze der Probenkontamination (chemische Probenaufbereitung) ab [Tuniz 1998]. Wesentliche Anteile zur Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten AMS-Standards erfolgten ebenfalls mittels AMS. Da die generelle Methodik weithin etabliert ist [Litherland 1987], wird nachfolgend nur auf Pu-spezifische Details einer Messung eingegangen.

Abbildung 8 zeigt die schematische Darstellung eines AMS-Systems auf Basis des 14UD-Pelletron Beschleunigers an der Australian National University (Canberra, Australien) [Fifield 1996, 2008]. Das Probenmaterial liegt als PuO_2/Fe_2O_3-Matrix vor und wird zur Erhöhung der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit mit Niob-, Silber- oder Aluminium-Pulver vermischt und in eine Aluminiumkathode gepresst. Diese wird in einer Sputterquelle mit Cs^+-Ionen beschossen [Yntema 1985]. Bei diesem Prozess werden unterschiedlichste Anionenspezies produziert, die mit einer Zugspannung von +35 kV extrahiert, in einem Vorbeschleuniger (100 kV) beschleunigt und in einem ersten Massenseparator (*Injection Magnet*) entsprechend ihrem *m/z*-Verhältnis separiert. In diesem Schritt werden üblicherweise PuO^--Anionen sequentiell ausgewählt, da deren Ausbeute etwa zwei Größenordnungen höher als die der Pu^--Anionen ist [Fifield 1996]. Die Empfindlichkeit der

Massenselektion wird durch die Interferenz mit ^{238}U begrenzt, da das Auflösungsvermögen des *Injection Magnet* ebenfalls limitiert ist. So kann bei der Auswahl von $^{239}Pu^{16}O^-$ ebenfalls Interferenzen in Form von $^{238}U^{16}OH^-$ oder $^{238}U^{17}O^-$ den Magneten durchlaufen [Child 2008].

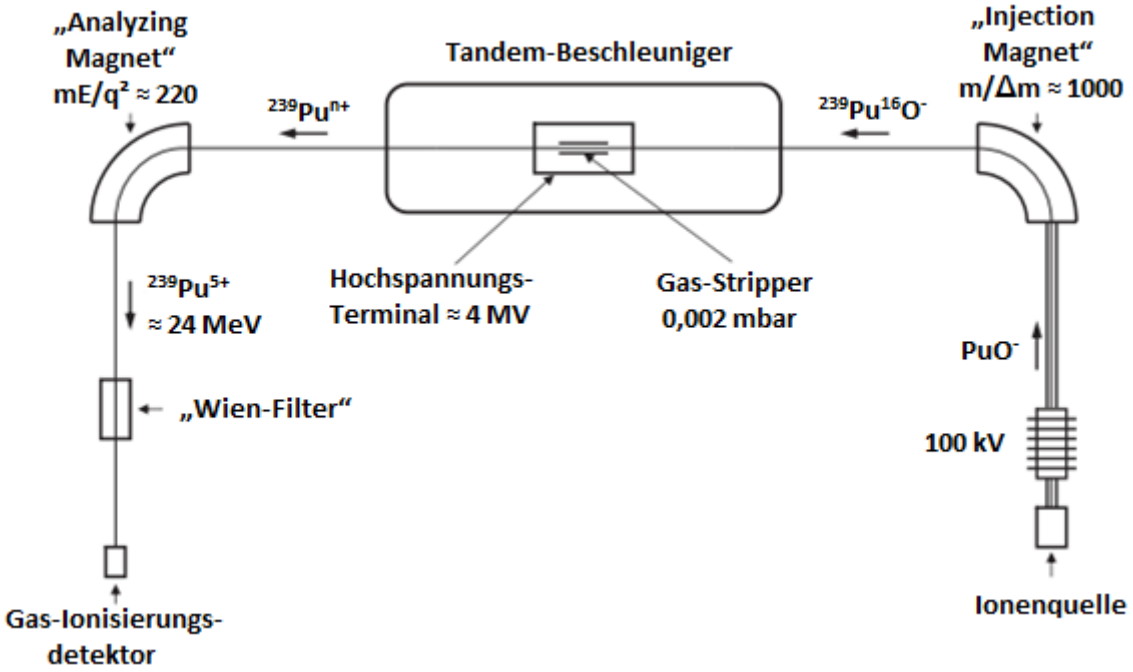

Abbildung 8: Schematischer Aufbau der AMS-Anlage auf Basis eines 14UD-Pelletrons an der Australian National University in Canberra, übernommen und modifiziert aus [Fifield 2008].

Nach dem *Injection Magnet* liegen nur noch Anionen gleicher Masse vor und werden in den auf ca. +4 MV operierenden 14UD-Beschleuniger injiziert und so auf Energien von 4 MeV beschleunigt. Die Dissoziation der Molekülionen („Coulomb-Explosion“) und das „Strippen“ zu mehrfach geladenen Kationen erfolgt in einem Gas-Stripper innerhalb des Hochspannungsterminals (HV-Terminal). Als Stripper-Gas wird vorwiegend Argon oder Helium verwendet. Die so erzeugten mehrfach geladenen Kationen werden vom positiv geladenen Terminal zu dem auf Nullpotential liegenden Beschleunigerende hin erneut beschleunigt („Tandem-Prinzip“).
In dem darauffolgenden *Analyzing Magnet* werden die Pu-Isotope aufgrund Ihrer Masse durch Variation der Spannung am HV-Terminal separiert. Die höchste Transmission (ca. 3%) und Strahlstabilität bei Plutonium wird bei einem Ladungszustand von +5 und einer Beschleunigerspannung von ca. 4 MV erreicht, was einer Maximalenergie von ca. 24 MeV entspricht [Everett 2008]. Nach dem *Analyzing Magnet* liegen im Ionenstrahl neben dem ausgewählten Pu-Isotop nur noch Ionen mit identischem *m/z*-Verhältnis (z.B. ^{238}UH) vor. Um diese isobaren Ionen zu unterdrücken, erfolgt eine weitere Analyse/Separation unter Verwendung eines elektrostatischen Feldes. Hierzu verwendet man entweder einen

Elektrostatischen Analysator („ESA“, Auswahlkriterium: E/q), einen Geschwindigkeitsfilter („Wien-Filter“, Auswahlkriterium: E/M) oder eine Kombination aus beidem. Typischerweise beschränkt man sich bei der Messung von Plutonium auf einen Wien-Filter. Dieser hat zwar eine geringere Auflösung als der ESA, ist allerdings einfacher einzustellen und lässt sich für die Optimierung der Ionenoptik (*beam tuning*) ausschalten [Fifield 2008].

Die Detektion der Pu-Ionen erfolgt in einem mit 2-Methylpropan gefüllten Gasionisations-detektor, der im Proportionalbereich betrieben wird. Die Ausrichtung des elektrischen Feldes innerhalb des Detektors liegt senkrecht zur Flugrichtung der eintreffenden Ionen. Durch Kollision der Ionen mit dem Detektorgas werden freie Elektronen erzeugt. Die dabei von den Anoden gesammelten Elektronen liefern ein Maß über die Energie des einfallenden Ions [Priest 2008].

3.2 Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS)

Die Resonanzionisations-Massenspektrometrie findet ebenfalls Einsatz in der isotopen-selektiven Ultraspurenanalytik. Die Genauigkeit der Messergebnisse ist vergleichbar mit denen der AMS. Die grundsätzliche Idee der RIMS ist es, den Analyten nicht nur element- sondern auch isotopenspezifisch zu ionisieren. Dabei wird ausgenutzt, dass die elektro-magnetischen Übergänge im Atom in geringem Maße von der Isotopie abhängen [Kluge 1994].

An der RIMS-Anlage des Instituts für Kernchemie der Universität Mainz erfolgt die mehrstufige, resonante Anregung und Ionisation durch drei gepulste und durchstimmbare Farbstofflaser eines Nd:YAG/Titan-Saphir-Lasersystems. Die in Pulsen ionisierten Atome werden in einem Massenspektrometer entsprechend Ihrer Massen getrennt und detektiert. Abbildung 9 zeigt den Aufbau der RIMS zur Messung von Plutonium mit einem Flugzeitmassenspektrometer (Time-of-Flight, ToF) [Trautmann 2004]. Die Nachweisgrenze für Plutonium liegt bei $\approx 1 \cdot 10^6$ Atomen [Grüning 2004].

Die Vorteile der RIMS sind vergleichbar mit denen der AMS: Hohe Elementselektivität durch gezielte resonante Ionisation, eine hohe Empfindlichkeit bedingt durch die effektive Unterdrückung an isobaren Interferenzen, geringe Probenmengen und relativ kurze Messzeiten. Der präparative Aufwand zur Probenherstellung (Kathoden/Filament) ist vergleichbar zeitaufwändig im Vergleich zur AMS-Technik.

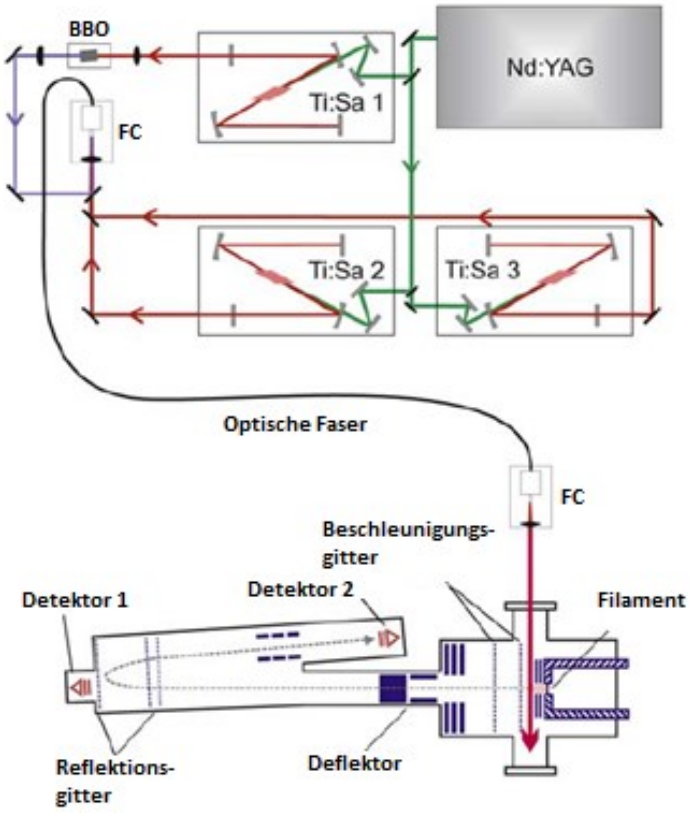

Abbildung 9: Schematischer Aufbau des RIMS-ToF am Institut für Kernchemie der Universität Mainz, übernommen und modifiziert aus [Trautmann 2004].

3.3 Multicollector-ICPMS (MC-ICPMS)

Die MC-ICPMS ist eine präzise Methode zur Messung von Isotopenverhältnissen und wurde entwickelt, um die Limitierungen konventioneller Massenspektrometrie-Techniken zu überwinden. Dieses Ziel wird erreicht durch eine Kombination einer induktiv gekoppelten Argon-Plasma-Quelle („ICP“) mit einem ESA, einem magnetischen Sektorfeld und einer Reihe von Detektoren („Faraday-Cups“) zur simultanen Kollektion der Ionenstrahlen, wie sie auch bei der TIMS („*Thermal Ionization Mass Spectrometry*“) Anwendung findet [Rehkämper 2001]. Die in der Plasmaquelle erzeugten hohen Temperaturen (6000 - 8000 K) ermöglichen die Ionisierung nahezu aller Elemente, welche hierfür in Form eines Aerosols in die Quelle eingebracht werden. Die hierbei erzeugten Kationen werden entlang eines elektrischen Potentialgradienten beschleunigt und durch eine Ionenoptik fokussiert. Der Ionenstrahl durchläuft zunächst einen Energiefilter, was zu einem gleichmäßigen Energiespektrum führt, und anschließend durch ein magnetisches Sektorfeld, in dem die Ionen aufgrund ihres *m/z*-Verhältnisses getrennt werden. Die Detektion der Ionen erfolgt mittels Faraday-Cups als Spannungssignal. Die Isotopenverhältnisse werden berechnet durch Vergleich der Signale,

welche an den unterschiedlichen Faraday-Cups gemessen werden. Abbildung 10 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer MC-ICPMS.

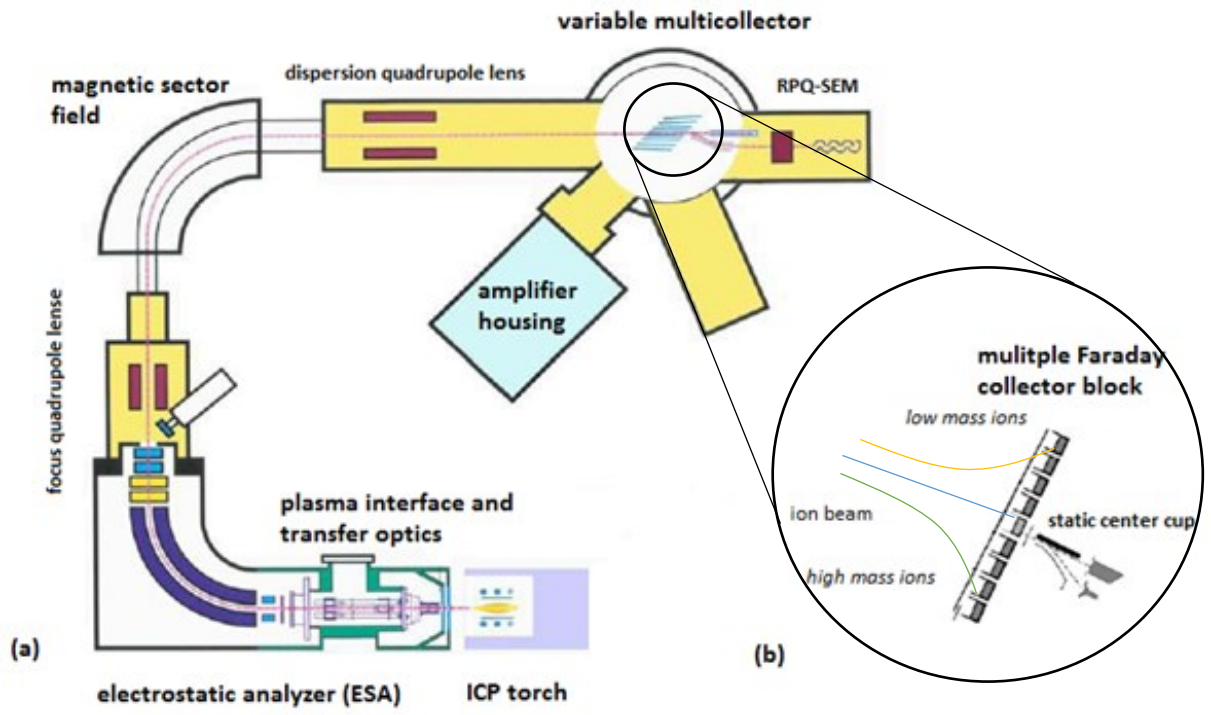

Abbildung 10: a) Schema eines Sektorfeld MC-ICPMS, entnommen und modifiziert aus [Weyer 2003] und **b)** Skizze des *Faraday collector block*, übernommen und modifiziert aus [Moldovan 2004].

Die Vorteile der MC-ICPMS im Vergleich zu anderen Techniken liegen in ihrem hohen Ionisierungspotential, wodurch nahezu alle Elemente des Periodensystems analysiert werden können, geringen Probenmengen, relativ kurzen Messzeiten und einer hohen Präzision sowie Genauigkeit bei der Bestimmung von Isotopien. Dass nahezu alle Elemente im Plasma ionisiert werden können, hat jedoch auch praktische Nachteile, da dies die Bildung von mehrfach geladener Spezies, Oxiden oder Metallargiden (MAr^+) begünstigt. Der große Nachteil der (MC)-ICPMS ist, dass auch molekulare Isobare auftreten können. Die Anwendung z.B. in den Geowissenschaften ist daher mit aufwändigen Mess- und Korrekturverfahren verknüpft und erfordert eine effektive chemische Probenaufbereitung. Dieser Nachteil entfällt allerdings z.B. bei der Charakterisierung des in dieser Arbeit beschriebenen Pu-Standards, da dieser ausschließlich Pu enthält (Zerfallsprodukte nicht berücksichtigt). Die Präzision der MC-ICPMS Messungen ist in diesem Fall erwartbar höher als bei AMS-Messungen, wie sich im Folgenden (Abschnitt 7.1.3) zeigen wird.

4. Stand von Wissenschaft und Technik

4.1 Anwendungen von Standards in der Beschleuniger-Massenspektrometrie

Absolutmessungen können mit der AMS nicht direkt, bzw. nur sehr aufwändig durchgeführt werden [Gartenmann 1999]. Unter konstanten Spektrometerbedingungen ist die zeitliche Verteilung der Detektion einzelner Ionen statistisch, wie auch der Sputter-Prozess in der Ionenquelle. Wie bei Kernstrahlungsmessungen folgen im Endeffekt die Zählraten einer Poisson-Statistik. Die Unsicherheit eines gemessenen Isotopenverhältnisses ist dann abhängig von der Zählstatistik des selteneren Isotops. Die Genauigkeit des endgültigen Isotopenverhältnisses wird erreicht, indem die Messungen mit denen eines bekannten Standards verglichen werden. Die Genauigkeit der Charakterisierung dieser Standards ist von entscheidender Bedeutung, da von ihnen die Qualität der AMS-Ergebnisse abhängt. Aus diesem Grund und um die Vergleichbarkeit von AMS-Messungen zu gewährleisten, schlug Kunihiko Nishiizumi folgendes Protokoll vor:

1. Alle AMS-Institutionen sollen die Quelle/den Ursprung der verwendeten Standards angeben;
2. die bei Berechnungen verwendete Halbwertszeit der gemessenen Radionuklide soll deutlich gekennzeichnet und nachvollziehbar sein und
3. alle im Zusammenhang mit der AMS-Messung stehenden Berechnungen sollten die Halbwertszeit verwenden, die bei der Herstellung des Primärstandards verwendet wurde [Int 01].

Die Vorschläge von Nishiizumi werden idealerweise durch Bereitstellung neuer Standardmaterialien erreicht, welche die zuvor aufgeführten Forderungen erfüllen. Diese neuen Standardmaterialien sollten in ausreichender Menge erzeugt werden und über deren Zusammensetzung/Isotopie muss innerhalb der *AMS-Community* Einigkeit in Form eines *consensus value* erzielt werden, sofern keine zur Zertifizierung zugelassenen Messmethoden Anwendung finden bzw. durchgeführt werden können.

Im Folgenden wird zunächst der Unterschied zwischen Primärstandards und Sekundärstandards erläutert und existierende Standardmaterialien beschrieben, um anschließend die Notwendigkeit neuer $^{53/55}$Mn- und ^{239,24x}Pu-Standards zu motivieren.

4.2 Standardmaterialien

Die grundsätzliche Unterscheidung von Standardmaterialien erfolgt auf Basis von *ISO 17034:2016(en) – General requirements for the competence of reference material producers* [Int 02]. Die für diese Arbeit relevanten Definitionen sind:

Primärstandard:
Ein Standard, der mit den höchsten metrologischen Qualitäten entworfen oder weithin anerkannt ist und dessen Wert ohne Bezug auf andere Standards derselben Einheit angenommen wird.

Sekundärstandard (*in-house standard*):
Ein Standard, dessen Nominalwert durch Vergleich mit der gleichen Einheit eines Primär-standards erhalten wird.

Zertifiziertes Referenzmaterial (*certified reference material*, CRM):
Ein Referenzmaterial, dass durch ein metrologisch gültiges Verfahren für eine oder mehrere spezifizierte Eigenschaften gekennzeichnet ist, begleitet von einem Zertifikat, das den Wert der angegebenen Eigenschaft, die damit verbundene Unsicherheit und eine Aussage über die metrologische Rückführbarkeit liefert.

Rückführbarkeit (*traceability*)
Die Rückführbarkeit beschreibt den Vorgang, durch den ein Messergebnis durch eine dokumentierte, ununterbrochene metrologische Kette mit einem internationalen oder einem nationalen Messstandard verglichen werden kann.

Die derzeitig vorhandenen ^{53}Mn und ^{239,24x}Pu Primär- und Sekundärstandards werden im nachfolgenden Abschnitt aufgeführt und beschrieben.

4.2.1 ^{53}Mn-Standards (*TUM* Grant-GLS & *Rutgers* ^{53}Mn-Standard no. 3 & 4)

Derzeit existieren zwei ^{53}Mn-Standards, die in der AMS-*Community* Verwendung finden. Einer dieser Standards wurde durch M. Poutivtsev an der TU München präpariert. Ausgangsmaterial für diesen ^{53}Mn-Standard (Bezeichnung: Grant-GLS) ist der Eisenmeteorit Grant. Durch den extraterrestrischen Ursprung weist der Meteorit einen hohen Gehalt an ^{53}Mn auf, welcher durch Aktivitätsmessung der K_α- und K_β-Linien der Tochter ^{53}Cr zu 350 cpm (^{53}Mn)·kg^{-1} (Meteorit) bestimmt wurde. Jedoch zeigte Imamura auch, dass ^{53}Mn nicht homogen in der Gesamtmasse des Meteoriten verteilt ist [Imamura 1980]. Die wesentliche Unsicherheit bei der Bestimmung der ^{53}Mn-Konzentration resultiert dennoch aus der Unsicherheit der zur Berechnung verwendeten ^{53}Mn-Halbwertszeit, die über 10% beträgt ($t_{1/2}$(^{53}Mn) = (3,7±0,4) · 10^6 a). Aus diesem Grund wurde zur Charakterisierung des Grant-GLS ein von der ^{53}Mn-Halbwertszeit unabhängiger (Primär)Standard hergestellt [Poutivtsev 2007]. Das eröffnete die Möglichkeit, sowohl die ^{53}Mn-Konzentrationen im Meteoriten Grant, als auch die in dem hergestellten Standard Grant-GLS neu zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde ^{53}Mn in einer Kernreaktion aus angereichertem ^{54}Fe hergestellt (Gl. 13):

$$^{54}Fe\left(\,^{3}He,\alpha\gamma\right)^{53}Fe \xrightarrow{EC} {}^{53}Mn \qquad [13]$$

Zur Bestimmung der Menge an produziertem ^{53}Mn wurde der Zerfall des kurzlebigen ^{53}Fe ($t_{1/2}$(^{53}Fe) = 8,51(2) min, E_γ = 377,88(9) keV, p_γ = 42%) [Junde 1999] gemessen. Hier besteht allerdings die Möglichkeit, dass ein systematischer Fehler dadurch entstanden sein könnte, dass die Produktion des ^{53m}Fe-Zustandes unzureichend berücksichtigt wurde. Aus dem bestimmten $^{53/55}$Mn-Verhältnis des Primärstandard (r_{Prim} = (2,25±0,09)·10^{-10}) wurde durch direkten Vergleich die Isotopie im Eisenmeteorit Grant und damit in dem an der TU München produzierten Standard Grant-GLS bestimmt. Das $^{53/55}$Mn Verhältnis beträgt demnach ($r_{Grant\text{-}GLS}$ = (2,96±0,06)·10^{-10})[4] [Schäfer 2006].

Neben dem Grant-GLS-Standard wurde ein weiterer Satz ^{53}Mn-Standards an der Rutgers University in New Jersey, USA präpariert (Rutgers Standard 3 & 4; $^{53/55}$Mn = 2,59·10^{-10}) [Gladkis 2006]. Das Ausgangsmaterial war ein 200 g Aliquot des Meteoriten Grant (Bezeichnung: USNM 836). Der ^{53}Mn-Gehalt wurde durch Aktivitätsmessung der ^{53}Cr K_α-Röntgenlinie bei 5,415 keV bestimmt. Dieser Standard findet vor allem an der Australian National University Anwendung.

[4] Aus Gründen die nicht explizit in den angegebenen Referenzen erläutert werden, besitzt der Primärstandard eine Unsicherheit von 4%, der auf den Primärstandard normierte Grant-GLS allerdings nur eine Unsicherheit von 2%.

Als nomineller Wert wird hier allerdings ein $^{53/55}$Mn-Verhältnis von r($^{53/55}$Mn) = 250·10^{-12} verwendet. Darüber hinaus gibt es Hinweise, dass das tatsächliche nominelle $^{53/55}$Mn-Verhältnis des Rutgers Standards sogar noch niedriger (r($^{53/55}$Mn) ≈ 200·10^{-12}) sein könnte [Wallner PC2017].

Diese unbefriedigende Situation motiviert die Präparation eines neuen Satzes an $^{53/55}$Mn-Standards im Rahmen der vorliegenden Arbeit. Damit sollten zwei grundsätzliche Verbesserungen erzielt werden:

1. Es sollte eine höhere Präzision und Richtigkeit erzielt werden als derzeit sowohl für Grant-GLS als auch den Rutgers Standard angenommen werden kann.
2. Die neu zu präparierenden Standards sollen $^{53/55}$Mn-Verhältnisse in der Größenordnung von 1·10^{-9} - 1·10^{-13} abdecken. Die simultane Herstellung der unterschiedlichen $^{53/55}$Mn-Isotopenverhältnisse hat den Vorteil, dass diese im Vergleich zu Verdünnungen, die zu einem späteren Zeitpunkt aus einer Stammlösung (Referenzmaterial) hergestellt werden präziser sind, da Verdunstungs- oder Adsorptionseffekte vernachlässigbar sind.

Die tatsächlichen $^{53/55}$Mn-Verhältnisse in terrestrischen und extraterrestrischen Proben variieren um mehrere Größenordnungen. Die zu erwartenden $^{53/55}$Mn-Verhältnisse in Proben extraterrestrischen Ursprungs liegen in der Größenordnung von ≈ 1·10^{-9} - 1·10^{-10}, bei Probenmaterial terrestrischem Ursprungs liegen die zu erwartenden Isotopenverhältnisse bei ≈ 1·10^{-11} - 1·10^{-12}. Ein Satz von ^{53}Mn-Standards mit Isotopenverhältnissen im Bereich 1·10^{-9} - 1·10^{-13} kann also beide Anwendungsbereiche abdecken und ermöglicht eine Rückführbarkeit auf das gleiche Ausgangsmaterial.

4.2.2 Pu-Standards (UKAEA No. *UK Pu 5/92138 &* CNA in-house Standard)

Es existieren zurzeit zwei etablierte Standards zur Normierung von Pu-Isotopenmessung mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie. Der Primärstandard *UKAEA No. UK 5/92138* und ein am *Centro National de Aceleradores* (CNA) präparierter Sekundärstandard. Die Nominalwerte bzw. *consensus values* für diese Standards sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Nominalwerte der Pu-Standards UK 5/92138 und CNA [Christl 2013].

Nuklide	Name	Ratio (±1σ) [at/at]
$^{240}Pu/^{242}Pu$	UK 5/92138	0,940 (0,2%)
$^{239}Pu/^{242}Pu$	UK 5/92138	0,975 (0,2%)
$^{240}Pu/^{239}Pu$	UK 5/92138	0,964 (0,1%)
$^{244}Pu/^{242}Pu$	UK 5/92138	0,328 (0,3%)
$^{240}Pu/^{242}Pu$	CNA	0,281 (2,1%)
$^{239}Pu/^{242}Pu$	CNA	0,534 (2,4%)
$^{240}Pu/^{239}Pu$	CNA	0,530 (2,1%)

Die wachsende Anzahl an Pu-Messungen führte dazu, dass der für Plutonium verwendete UKAEA-Primärstandard *UK Pu 5/92138* nur noch für wenige Messungen (weltweit) ausreicht. Ein Sekundärstandard (CNA) wurde 2013 produziert und unter Verwendung des UKAEA-Primärstandards an der ETH Zürich kalibriert. Dieser Standard enthält die Isotope ^{239}Pu, ^{240}Pu und ^{242}Pu, nicht jedoch ^{244}Pu, welches vor allem in den letzten Jahren in den Fokus der Astrophysik gerückt ist [Paul 2001] [Wallner 2015] [Hotokezaka 2015]. Die Isotopenverhältnisse des CNA-Standards weisen im direkten Vergleich mit dem UKAEA-Standard deutlich höhere Unsicherheiten im Bereich von 2 - 2,5% (1σ) auf. Die Motivation dieser Arbeit ist es daher, einen neuen Pu-Multiisotopenstandard zu präparieren, der neben den drei Hauptnukliden ^{239}Pu, ^{240}Pu und ^{242}Pu ebenfalls das seltenere Isotop ^{244}Pu enthält, und dessen Isotopenverhältnisse mit Unsicherheiten < 2% (1σ) zu bestimmen.

4.3 Vorarbeiten zur Separation von ^{53}Mn am Paul Scherrer Institut (PSI)

^{53}Mn ist kommerziell nicht erhältlich und muss künstlich durch Kernreaktionen an geeigneten Targetmaterialien hergestellt werden. Das *SINQ Target Irradiation Program* (STIP) wurde 1996 am PSI initiiert. Ziel des Programms war es, Veränderungen der mechanischen Eigenschaften, Strahlenschäden und Auswirkungen auf die strukturelle Integrität von Materialien unter Bedingungen einer Hochleistungs-Spallationsquelle zu untersuchen [Dai 2001, 2005]. Im Rahmen des STIP I-Programms wurden 1500 Stahlproben über einen Zeitraum von 1,5 Jahren kontinuierlich mit Neutronen und Protonen mit Energien von maximal 570 MeV beschossen [Dressler 2012]. Nach einer Abklingzeit von 6 Monaten wurden die bestrahlten Proben umfangreichen Untersuchungen und Materialprüfverfahren unterzogen. Nach Abschluss der Untersuchungen standen insgesamt 38 ferritische bzw. martensitische[5] Stahlproben aus dem STIP I-Programm zur Verfügung. Zum Radionuklidinventar dieser Proben zählten vor allem ^{54}Mn (A(^{54}Mn) ≈ 70 MBq), ^{44}Ti (A(^{44}Ti) ≈ 300 MBq), ^{60}Co (A(^{60}Co) ≈ 70 MBq) sowie geringere Mengen an anderen exotischen Radionukliden, wie beispielsweise ^{26}Al und Radiolanthanide. Die Bestimmung der Aktivitäten erfolgte ca. 12 Jahre nach Bestrahlungsende mittels γ-Spektrometrie. Unter den genannten Bedingungen besitzen ^{53}Mn und ^{54}Mn ähnliche Produktionsraten. Auf Basis der gemessenen ^{54}Mn-Aktivität wurde die Menge an erzeugtem ^{53}Mn auf ≈ $5 \cdot 10^{19}$ Atome berechnet. Da die zielgerichtete Produktion kleinster Mengen ^{53}Mn sehr zeit- und kostenintensiv ist und andererseits mit den STIP-Proben ein großes Reservoir zur Verfügung stand, wurde am Paul Scherrer Institut im Rahmen der *ERAWAST Initiative* (*Exotic Radionuclides from Accelerator Waste for Science and Technology*) die Entscheidung getroffen, die exotischen Radionuklide aus den bestrahlten Stahlproben zu isolieren und aufzureinigen.

Die chemische Aufarbeitung der Stahlproben erfolgte bis zur Separation von Ti/Mn nach [Dressler 2012]. Die sich anschließende Separation von Cr und Mn wurde mittels Urotropin-Fällung erzielt [Dittmann 2015a]. Die Prozessierung der STIP-Proben bis hin zur Abtrennung von Cr und Mn wurde in Vorarbeit durch Mitarbeiter des *Laboratory of Radiochemistry and Environmental Chemistry* am PSI durchgeführt. Die Rückgewinnung und finale Aufreinigung der Mn-Fraktion aus den Urotropin-haltigen Lösungen wird in Abschnitt 5.2.1 beschrieben.

[5] Rostfreie Stähle können aufgrund ihrer Kristallstruktur in 3 Haupttypen unterschieden werden: Austentitisch, ferritisch oder martensitisch. Martensitische Stähle können kohlenstoffarme oder -reiche Stähle sein, die um die Zusammensetzung des Typs 410 aus Eisen, 12% Chrom und bis zu 1,2% Kohlenstoff zusammengesetzt sind.

5 Experimentelles

5.1 Allgemeines

Die experimentellen Arbeiten wurden mit dem Ziel durchgeführt, neue ^{53}Mn- und ^{239,24x}Pu-Standards für die Beschleuniger-Massenspektrometrie herzustellen, zu charakterisieren und innerhalb der *AMS-Community* zu etablieren.

^{53}Mn-Standard

In Kooperation mit dem Paul Scherrer Institut in Villigen, Schweiz, wurde ^{53}Mn aus bestrahlten martensitischen Strahlproben extrahiert, aufgereinigt und über MC-ICPMS charakterisiert. Anschließend wurden ^{53}Mn-Standards mit $^{53/55}$Mn-Isotopenverhältnissen in der Größenordnung von 10^{-9} - 10^{-13} hergestellt. Diese wurden an der AMS-Anlage der *Research School of Engineering and Physics, Department Nuclear Physics* der Australian National University (ANU) in Canberra, Australien gemessen und verifiziert.

^{239,24x}Pu-Standard

Der Plutonium-Multiisotopenstandard wurde in der Abteilung Nuklearchemie der Universität zu Köln hergestellt und im Rahmen eines international angelegten Ringversuches auf verschiedenen AMS-Anlagen gemessen. Darüber hinaus wurden zu Zwecken der unabhängigen Charakterisierung RIMS-Messungen am Institut für Kernchemie der Johannes Gutenberg Universität Mainz und MC-ICPMS Messungen am Institut für Geologie und Mineralogie der Universität zu Köln durchgeführt. Auf Basis dieser Messungen wird in Abschnitt 7.1.5.1 ein *consensus value* vorgeschlagen.

5.2 Präparation der ^{53}Mn-AMS-Standards

5.2.1 Isolierung und Aufreinigung von ^{53}Mn aus bestrahlten martensitischen Stählen

Die chemische Aufarbeitung der martensitischen Stahlproben erfolgte bis zur Abtrennung von Cr in Vorarbeit durch Mitarbeiter des Paul Scherrer Instituts (vgl. Kapitel 4.3). Abbildung 11 illustriert die Methode zur Separation von Mangan aus der Urotropin-haltigen Lösung.

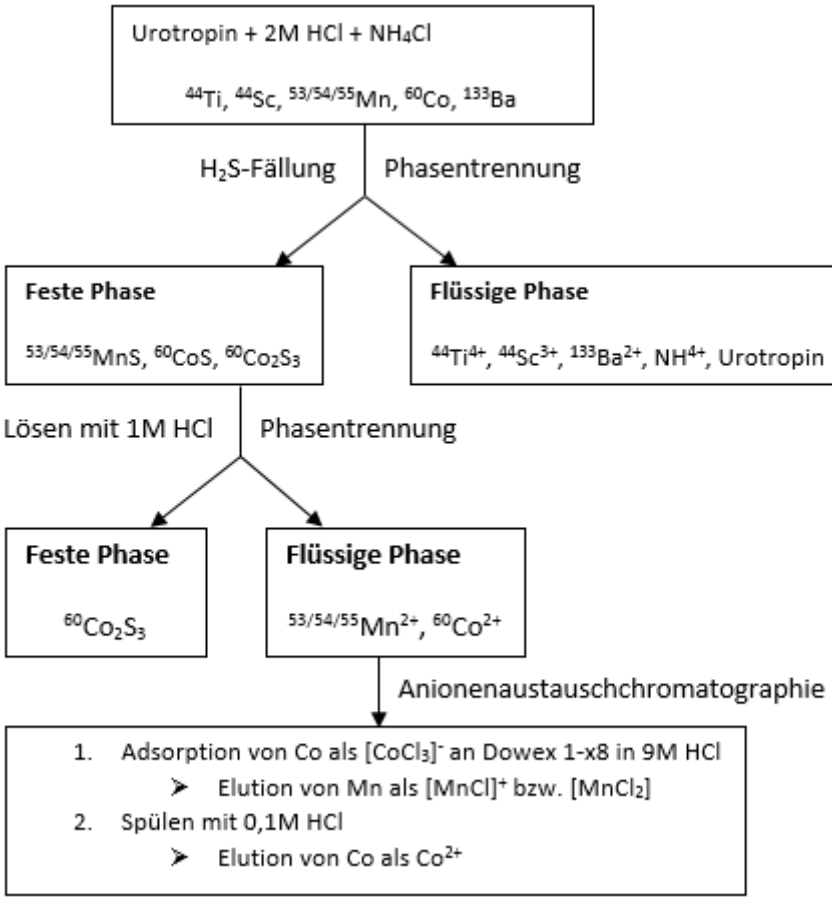

Abbildung 11: Schematische Darstellung zur Abtrennung und Aufreinigung von Mn nach einer Urotropin-Fällung zur Separation von Cr.

Nach der Abtrennung von Cr lag $^{53/54/55}$Mn in 10 x 45 mL Aliquoten einer urotropinhaltigen NH_4Cl/NaCl-Lösung vor, die noch Spuren der Radionuklide ^{44}Ti ($t_{1/2}$ = 63 a), ^{44}Sc ($t_{1/2}$ = 3,927 h), ^{60}Co ($t_{1/2}$ = 5,271 a) und ^{133}Ba ($t_{1/2}$ = 10,51 a) enthielt. Da der Salzgehalt der Lösung insgesamt hoch war, konnten Trenntechniken wie fraktionierte Kristallisation oder Ionenaustausch-chromatographie nicht zum Einsatz kommen. Ein 15 mL Aliquot einer Probenlösung wurden zur Bestimmung der relativen Aktivitäten der in der Probe enthaltenen Radionuklide an einem γ-Spektrometer gemessen. Somit konnte im Verlauf der Probenaufbereitung die Qualität der Abtrennung überprüft werden. Die hierfür relevanten Linien sind ^{44}Ti ($E_{\gamma1}$ = 67,68 keV, $p_{\gamma1}$ = 93,03%; $E_{\gamma2}$ = 78,36 keV, $p_{\gamma2}$ = 96,4%), ^{44}Sc (E_{γ} = 1,157 MeV, p_{γ} = 99,9%) [Cameron 1999], ^{54}Mn (E_{γ} = 834,85 keV, p_{γ} = 99,97%) [Dong 2014], ^{60}Co ($E_{\gamma1}$ = 1,173 MeV, $p_{\gamma1}$ = 99,85%, $E_{\gamma2}$ = 1,332 MeV, $p_{\gamma2}$ = 99,98%) [Tuli 2003], ^{133}Ba ($E_{\gamma1}$ = 356,01 keV, $p_{\gamma1}$ = 62,05%, $E_{\gamma2}$ = 80,99 keV, $p_{\gamma2}$ = 34,06%) [Khazov 2011]. Die Ergebnisse der Aktivitätsbestimmungen zu Beginn und zum Ende des Trennungsgangs und die daraus resultierenden Mn-Ausbeuten sind tabellarisch im Ergebnisteil (Abschnitt 6.2) zu finden.

Die Abtrennung des Mangans erfolgte im ersten Schritt durch eine Sulfid-Fällung: Die Probenlösung wurde im Wasserbad auf 60°C erwärmt und tropfenweise mit NH_4OH, bis zur einsetzenden Trübung, basisch gestellt (pH ≥ 8). Die Fällung erfolgte durch Einleiten von H_2S und Druckluft. Dabei verbleiben Ti, Sc und Ba in Lösung, da sie keine schwerlöslichen Sulfide bilden. Die Niederschläge bestehen aus MnS und CoS und (durch Oxidation an Luft) Co_2S_3. Sie wurden für 10 min bei 4000 rpm zentrifugiert, die Flüssigphase abgetrennt und der Rückstand mit 15 mL 0,5M NaOH gewaschen. Der Vorgang wurde zweimal wiederholt, wobei im letzten Schritt 15 mL MQ™-Wasser verwendet wurden. Die Qualität der Abtrennung wurde durch Messung der festen und flüssigen Phasen an einem γ-Spektrometer überprüft.

Durch Zugabe von 10 mL 1M HCl wurden die zweiwertigen Metallsulfide in Lösung gebracht; Co_2S_3 ist in verdünnter HCl unlöslich. Die Lösung wurde für 8 min bei 4000 rpm zentrifugiert, die flüssige Phase abgetrennt und der Vorgang wiederholt. Die flüssigen Phasen wurden anschließend vereinigt und bei 100°C auf der Heizplatte abgeraucht. Der feste Rückstand wurde an einem γ-Spektrometer gemessen um die Qualität der Abtrennung zu überprüfen. Nach dem Abrauchen der flüssigen Phase verblieb ein weißer, leicht rosafarbener Rückstand im Probenglas, der mit 3 mL 9M HCl aufgenommen wurde. Co und Mn wurden durch Anionenaustauschchromatographie voneinander getrennt. Hierzu wurde eine 2 mL Säule (2 mL Empty column, *Eichrom®*) komplett mit Anionenaustauschharz (D1-X8, chloride resin, 100 - 200 mesh, *Dow®*) gefüllt und mit 10 mL 9M HCl vorkonditioniert. Die Probenlösung wurde auf die Säule gegeben und Mn mit 15 mL 9M HCl eluiert. Zur Bestimmung der Ausbeute und der Qualität der Abtrennung wurde sowohl das Eluat als auch die Säule auf einem γ-Spektrometer gemessen. Zur Elution von Co und zur Regeneration des Austauscherharz wurde mit 10 mL 0,1M HCl gespült. Die Säule wurde nach jeweils 5 Probendurchläufen ersetzt und neu präpariert.

5.2.2 Bestimmung des $^{53/55}$Mn-Verhältnis von STIP 20.1 A mittels MC-ICPMS

Zur Bestimmung des Mn-Gehaltes und des $^{53/55}$Mn-Verhältnisses wurde durch die *Hot Laboratory Division* (AHL) am Paul Scherrer Institut ein Aliquot der Probe STIP 20.1 A an einer Neptune Multicollector-ICPMS (Thermo Scientific™) gemessen. Alle Messungen wurden mit einer Massenauflösung von m/Δm = 400 und einem Probendurchsatz von 0,1 mL·min^{-1} durchgeführt. Die Mn-Konzentration der Probenlösung wurde durch Verdünnung mit MQ™-Wasser auf ≈ 1 µg/g eingestellt. Für die Massendiskriminierung wurde der Probenlösung ein

zertifizierter Fe-Standard (IRMM-014) hinzugefügt. Gemessen wurde mit 10^{11} Ω Widerständen an den Verstärkern im statischen Modus mit einer Integrationszeit von 16 s. Der Center-Cup wurde auf eine Masse von 52,992 u eingestellt. Die relevanten Maschinenparameter und die Einstellung der Faraday-Cups sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengefasst.

Tabelle 6: Maschinenparameter zur Messung von Pu an einer Neptune MC-ICPMS.

Radiofrequenz-Energie (RF power)	1200 W
Beschleunigerspannung	-2000 V
Sample Cone	Nickel
Skimmer Cone	Nickel X-Cone
Massenauflösung	m/Δm = 400
Binning	7 x 7
Messzeit je Zyklus	16 s
Probenaufgabe-System	Stable Sample Introduction SSI (ESI)
Sprühkammer	PFA-ST (ESI)
Verstärker	10^{11} Ω

Tabelle 7: Anordnung der Faraday-Cups zur Messung von Mangan.

Cups	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3
Isotop	^{50}Cr	^{51}V	^{52}Cr	52,992 u	^{54}Cr	^{55}Mn	^{56}Fe
Verstärker	10^{11} Ω	10^{11} Ω	10^{11} Ω	10^{11} Ω	10^{11} Ω	10^{11} Ω	10^{11} Ω

Die Ergebnisse der MC-ICPMS Messung der Probe STIP 20.1 A sind im Ergebnisteil (Abschnitt 6.3) zusammengefasst.

5.2.3 Verdünnungsserie

Wie bereits oben dargestellt (Abschnitt 4.2.1), können bei Realproben unterschiedliche $^{53/55}$Mn-Verhältnisse auftreten: Extraterrestrisches Material, z.B. Eisenmeteorite, weisen ein $^{53/55}$Mn-Verhältnis in der Größenordnung von 10^{-9} - 10^{-10} auf; bei terrestrischen Proben liegen die zu erwartenden Größenordnungen der Mn-Isotopenverhältnisse im Bereich von 10^{-11} - 10^{-13}. Idealerweise sollte ein AMS-Standardmaterial $^{53/55}$Mn-Verhältnisse in der Größenordnung der unbekannten Proben aufweisen. Daher wurden aus dem gleichen Ausgangsmaterial insgesamt fünf Standards präpariert, die den Bereich von $^{53/55}$Mn = 10^{-9} - 10^{-13} abdecken.

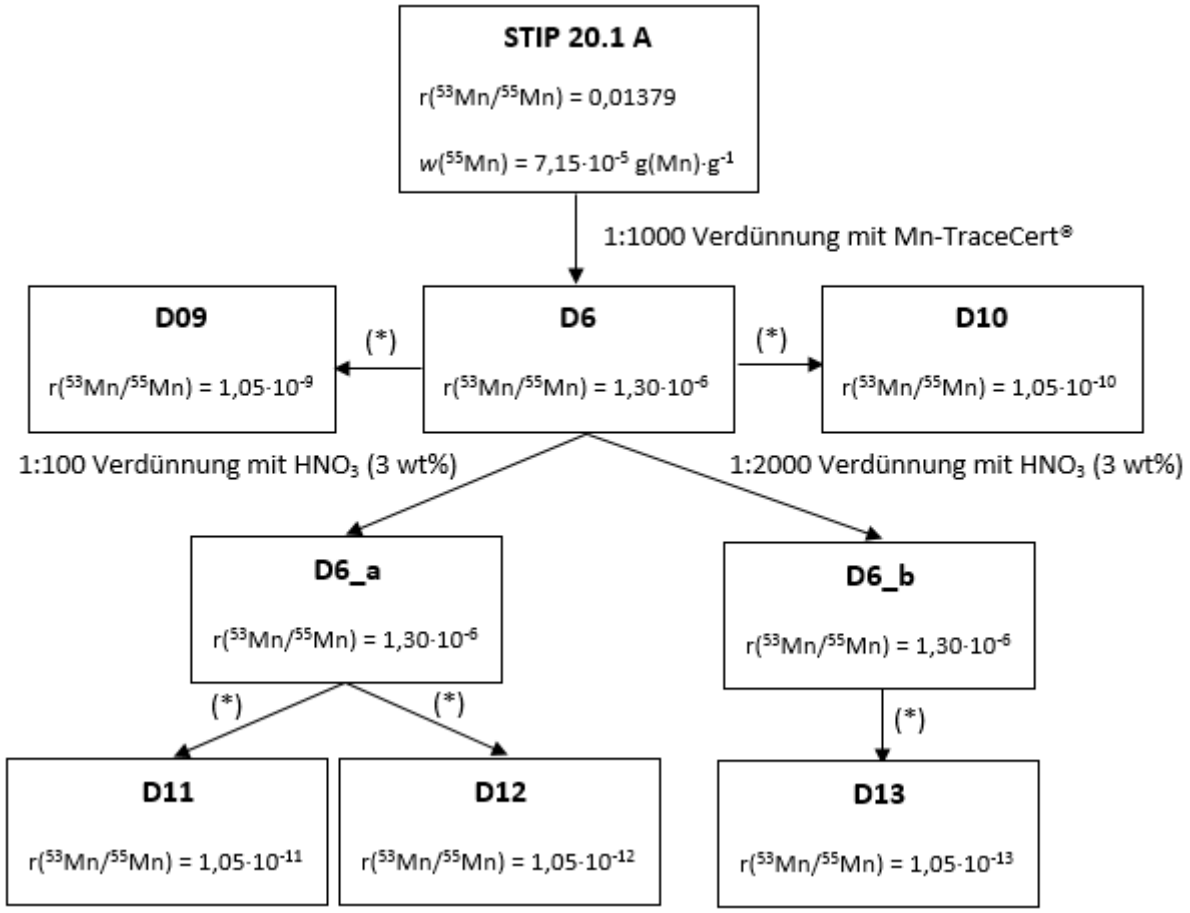

Abbildung 12: Verdünnungsstrategie zur Präparation der ^{53}Mn-Standards.

Abbildung 12 zeigt ausgehend von der ^{53}Mn-Stammlösung (STIP 20.1 A) das Verdünnungsschema zur Präparation der $^{53/55}$Mn-Standards. Für die Präparation der Zwischenverdünnung (D6) wurde ein zertifizierter Mangan-Standard (1000 ppm Mn in HNO_3, TraceCert®, *Sigma-Aldrich*) zugesetzt. Für alle weiteren Verdünnungen, in der Abbildung gekennzeichnet durch (*), wurde ^{55}Mn in Form einer $MnCl_2$-Lösung hinzugefügt. Diese Lösung wurde aus 480,20 g $MnCl_2{\cdot}4H_2O$ (puriss. p.a. ACS reagent, *Sigma-Aldrich*) und 323,31 g MQ™-Wasser hergestellt und anschließend durch *Sigma-Aldrich – Analytical Services and Development* nach ISO Guide 34 / ICP ISO17025 zertifiziert, rückführbar auf NIST SRM® 3132. Das vollständige Wägeprotokoll der Verdünnungsserie ist im Anhang C (Tabellen C.1 a - q) zu finden.

5.2.4 AMS-Probenpräparation

Zur Überprüfung und Verifizierung der $^{53/55}$Mn-Isotopenverhältnisse der neu hergestellten ^{53}Mn-Standards mittels AMS wurden zwei unterschiedliche Verfahren zur Präparation der Mn-Probenmatrix angewendet:

Präparation als MnO_2:

Zur Präparation von MnO_2 wurden jeweils 180 µL des entsprechenden ^{53}Mn-Standards (D09 - D13) in ein zuvor gereinigtes 15 mL Zentrifugenröhrchen (BD Falcon™) eingewogen, mit 6 mL MQ™-Wasser verdünnt und nacheinander mit 3 mL 1M NH_4OH (hergestellt aus: ≥ 25% NH_4OH, semiconductor grade SLSI PURANAL™, *Honeywell*) und 200 µL 10wt% H_2O_2 (hergestellt aus: ≥ 30% H_2O_2, semiconductor grade VLSI PURANAL™, *Honeywell*) versetzt. Die Proben wurden für 2 min bei 3000 rpm zentrifugiert und die wässrige Phase abgetrennt. Das MnO_2 wurde zweimal mit jeweils 10 mL MQ™-Wasser gewaschen und die wässrigen Phasen verworfen. Das gewaschene MnO_2 wurde in 1 mL MQ™-Wasser dispergiert, vollständig in einen Porzellantiegel überführt und bei 100°C im Trockenschrank über Nacht getrocknet. Zur Präparation der AMS-Kathoden wurden jeweils ca. 2,5 mg MnO_2 mit 5 mg Ag-Pulver (99,999% trace metals basis, *Koch-Light Laboratories Ltd.*) homogen vermischt und in Cu-Kathoden gepresst.

Präparation als MnF_2:

Jeweils 180 µL des entsprechenden ^{53}Mn-Standards (D09 - D13) wurden in ein zuvor gereinigtes 30 mL PFA-Gefäß überführt, mit 320 µL MQ™-Wasser versetzt und auf einer Heizplatte bei 90°C bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde anschließend in 6 mL MQ™-Wasser gelöst, in ein 15 mL Zentrifugenröhrchen (BD Falcon™) überführt, überstöchiometrisch mit 0,15 g $(NH_4)_2CO_3$ (99,999% trace metals basis, *Aldrich Chemical Co.*) versetzt und in einem Wasserbad bei 70°C für eine Stunde erwärmt. Der Niederschlag wurde dreimal mit MQ™-Wasser gewaschen und jeweils bei 3000 rpm für 10 min zentrifugiert. Das $MnCO_3$ wurde in ein 30 mL PFA-Gefäße überführt und bei 100°C im Trockenschrank getrocknet. Der Rückstand wurde mit 40% HF versetzt, auf einer Heizplatte bei 80°C erwärmt bis das $MnCO_3$ vollständig in Lösung gegangen war und anschließend bis zur Trockne eingedampft. Zur Präparation der AMS-Kathoden wurden jeweils ca. 2,5 mg des erhaltenen MnF_2 mit 5 mg Ag-Pulver homogen vermischt und in Cu-Kathoden gepresst.

Präparation der Mn-Blanks:

Mn-Blanks wurden sowohl als MnO_2 als auch als MnF_2 präpariert. Hierzu wurden jeweils 6 mL einer Mn-Trägerlösung verwendet mit $w(Mn) = 1\ mg \cdot mL^{-1}$ ($999 \pm 4\ mg \cdot kg^{-1}$ TraceCert®, *Fluka Analytical*). Die chemische Präparation ist identisch zu der zuvor beschriebenen Präparation der Standards als MnO_2 und MnF_2.

5.3 Bestimmung von ^{53}Mn in terrestrischen Eisenoxiden

Probenmaterial

Die in dieser Arbeit untersuchten Eisenoxid-Proben (SG-1) stammen von einer Oberfläche in der Atacama Wüste östlich der Cordillera de la Costa (Küstengebirge) in Chile (Abbildung 13).

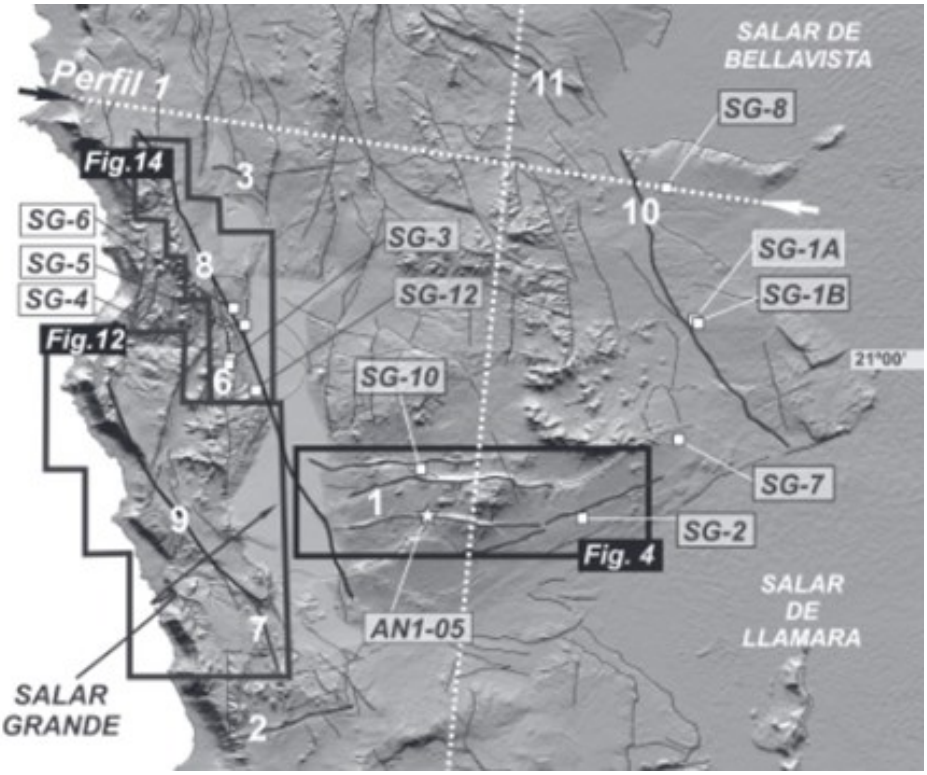

Abbildung 13: Probennahme von zwei ungestörten Oberflächen (SG-1) östlich der Cordillera de la Costa, Abbildung entnommen und modifiziert aus [Carrizo 2008].

Die Oberfläche liegt in Längstal vor dem Andenfuß auf einem tektonisch gehobenen Block [Carrizo 2008]. Sedimentschüttung auf die Oberfläche, bzw. Erosion durch Schichtfluten von distalen Regenereignissen, sind seit der Hebung ausgeschlossen [Carrizo 2008]. Die Probenlokalität befindet sich nahe des hyperariden Zentrums der Atacama Wüste (< 1mm/Jahr Niederschlag) [Houston 2003]. Seit Anfang des Miozäns (vor ca. 23 Ma) ist das Klima im Probennahmegebiet vorwiegend arid/hyperarid [Dunai 2005]. Die langanhaltende

(permanente) Trockenheit, im Zusammenspiel mit der geringen Hangneigung (< 1 - 2º), tragen zur ausgezeichneten Erhaltung der Oberfläche bei. Weiterhin ist die Oberfläche durch eine Gipskruste fixiert, welche außerhalb lokalisierter flacher (< 50 cm) sogenannter Deflationsbereiche, intakt ist. Die Proben wurden ausnahmslos außerhalb der Deflationsbereiche gesammelt und lagen auf der intakten Gipskruste. Expositionsalter von Quarzklasten auf dieser Oberfläche ergaben ^{21}Ne-Alter von 18 - 19 Ma [Carrizo 2008]. Diese Quarzklasten wurden von der exakt gleichen Lokalität gesammelt von der auch die untersuchten Eisenoxide stammen. Die Probennahme der Eisenoxide erfolgte im Rahmen einer Feldkampagne in 2007. Alle Proben stammen aus einem Bereiche mit ca. 50 m Radius. Die Beprobung der Oberfläche erfolgte unter der Annahme, dass keine offensichtlichen Änderungen der Hanglage, des Oberflächentyps und dass augenscheinlich keine Erosion stattgefunden hat. Die exakten Koordinaten der Oberflächen sind S20°59'09.0"; W69°33'20.5" und wurden mittels GPS ermittelt. Die Höhe der Entnahme beträgt 943 m über Normalnull (NN).

Chemie

Die Methode zur Isolierung des Elements Mangan aus Eisenoxiden ist im Wesentlichen den Arbeiten von [Merchel 1999] sowie [Fujioka 2010] entnommen und wurde nur leicht modifiziert:

Jeweils 600 mg zerkleinertes und gesiebtes Probenmaterial (Probenbezeichnung: SG-1B, SG-1E, SG-1F, SG-1J und SG-1K) mit einer Korngröße von 250 - 500 µm wurden zur Bestimmung der Elementzusammensetzung an einem Röntgenfluoreszensspektrometer (PW2400 Sequential WDXRF Spectrometer, *PANalytical*) analysiert. Fokus wurde dabei vor allem auf die Elemente Fe, Mn, Cr, Ti und Al gelegt. Die finale Probeneinwaage für die chemische Aufarbeitung wurde so gewählt, dass der Gesamtgehalt an Mn ca. 3 mg entsprach. Die Proben wurden in 250 mL PFA-Gefäße überführt, mit 100 mL konz. HCl versetzt und auf einer Heizplatte bei 80°C erwärmt. Die in HCl gelösten Proben wurden von den unlöslichen Rückständen (hauptsächlich Quarz) abgetrennt, in ein neues PFA-Gefäß überführt, bis zur Trockne eingedampft und der hieraus erhaltene Rückstand in 200 mL 8M HCl aufgenommen. Zur Bestimmung des Mn-Gesamtgehaltes mittels optischer Emissionsspektrometrie (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP-OES) wurden jeweils 200 µL Aliquote entnommen und auf 10 mL mit 3 wt% HNO_3 verdünnt. Analog wurden zur Bestimmung des Fe-Gesamtgehalts 10 µL Aliquote entnommen und auf 10 mL mit 3 wt% HNO_3

verdünnt. Die ICP-OES-Analyse wurde von *ALS Water Ressources Group*, Fyshwick ACT, Australia durchgeführt.

Eisen wurde über Solventextraktion in Methylisobutylketon (MIBK, V ≈ 200 mL) aus den Proben extrahiert. Die wässrige, Mn-haltige Phase wurde getrocknet, in 2 mL 10M HCl aufgenommen und auf eine mit 10M HCl vorkonditionierte Anionenaustauschsäule (Glass Econo-Column, 20 cm, Ø 1,0 cm und AG®1-X8 chloride resin, 100 - 200 mesh, *BioRad)* geladen. Der erste Spülschritt wurde mit 18 mL 10M HCl durchgeführt um neben Alkali- und Erdalkalimetallen vor allem Cr und Ti zu entfernen. Mn wurde mit 40 mL 7M HCl eluiert und anschließend bis zur Trockne eingedampft. Insgesamt wurde die Anionenaustausch-chromatographie dreimal durchgeführt, wobei bei den letzten beiden Durchläufen Suprapur®-HCl (30% HCl, Suprapur®, *Merk Millipore*) in den entsprechenden Molaritäten verwendet wurde.

Die weitere Präparation des Mn erfolgte im Gegensatz zum Originalprotokoll nicht als MnO_2, sondern als MnF_2. Es wurde versucht, MnF_2 ohne Präparation der $MnCO_3$-Zwischenstufe (vgl. Abschnitt 5.2.4) direkt aus der Mn-Fraktion der Anionensäule herzustellen. Hierfür wurde die Mn-Fraktion bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 2 mL 7M HCl aufgenommen und in ein 15 mL PFA-Gefäß überführt. Die Lösung wurde mit 4 mL 40% HF versetzt und bis zur Trockne abgeraucht. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt. Der Rückstand wurde in 2 mL 40% HF aufgenommen, mit einer entsprechenden Menge Ag-Pulver (99,999% trace metals basis, *Koch-Light Laboratories Ltd.*) im Verhältnis 1:2 (MnF_2:Ag) und einige Tropfen 30% H_2O_2 versetzt und bei 120°C bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde homogenisiert und jeweils ca. 3 mg in Cu-Kathoden gepresst.

Für die Präparation des ^{53}Mn-Referenzmaterials (Rutgers ^{53}Mn-Standard) wurden jeweils 200 µL der Standardlösung in ein 15 mL PFA-Gefäß überführt und bis zur Trockne eingedampft. Die Umsetzung zum MnF_2 erfolgt in analoger Weise zu den zuvor präparierten MnF_2-Proben.

5.4 Präparation des ^{239,24x}Pu-AMS-Standard

Einige der in dieser Arbeit durchgeführten Vorarbeiten zu dem ^{239,24x}Pu-AMS-Standard sind bereits veröffentlicht [Dittmann 2015]. Im vorliegenden Abschnitt werden diese Arbeiten kurz vorgestellt und zusammengefasst.

Für die Präparation des ^{239,24x}Pu-AMS-Standards wurden von den einzelnen *Spike Isotopic Reference Materials* der Isotope ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{242}Pu und ^{244}Pu des *Joint Research Centers, Institute for Reference Materials and Measurements* (JRC IRMM) verwendet. Diese lagen als angereicherte $Pu(NO_3)_4$-Lösungen in flammversiegelten Quarzampullen vor. Die Isotopie der einzelnen Referenzmaterialien (Tabelle 8) wurde im Rahmen der Zertifizierung durch JRC IRMM mittels TIMS bestimmt [Verbruggen 2007].

Tabelle 8: Isotopie der verwendeten Referenzmaterialien laut Zertifikat, dargestellt als Massenanteil.

ID	Isotop	Massenanteil [%]			
		^{239}Pu	^{240}Pu	^{242}Pu	^{244}Pu
IRMM-081a	^{239}Pu	97,763	2,202	0,007	0
IRMM-083	^{240}Pu	0,614	98,963	0,054	0
IRMM-043	^{242}Pu	0,239	8,528	87,866	0,019
IRMM-042a	^{244}Pu	0,033	0,666	1,322	97,908

Für den zu präparierenden neuen ^{239,24x}Pu-AMS-Standard wurde, in Anlehnung an die Isotopie des UKAEA-Primärstandards, eine Isotopie von $\begin{pmatrix} ^{239}Pu & ^{240}Pu & ^{242}Pu & ^{244}Pu \\ 1{,}0 & 1{,}0 & 1{,}0 & 0{,}1 \end{pmatrix}$ angestrebt (vgl. Abschnitt 4.2.2). Dabei sollte genügend Material des neuen Standards hergestellt werden, um damit mindestens 100.000 AMS-Kathoden präparieren zu können, unter der Annahme, dass jede Kathode jeweils 5 pg der Hauptisotope (^{239,240,242}Pu) enthält.

5.4.1 Verdünnungsserie

Abbildung 14 zeigt das der Präparation des ^{239,24x}Pu-Standards zugrunde liegende Verdünnungsschema. Die in den einzelnen Verdünnungsschritten angegebenen Pu-Molalitäten geben nur die zu erwartenden Größenordnungen wieder. Die exakten Molalitäten bzw. Atomzahlen die sich auf Basis der Einwaagen ergeben, werden im Ergebnisteil zusammengefasst und diskutiert.

Die für die Arbeiten benötigten FEP- und PE-Flaschen wurden zuvor mit 8M HNO_3 (hergestellt aus: 65% HNO_3, BDH AriStar® Ultra, *VWR Analytical*) für 24 h bei 80°C ausgekocht, mit MQ™-Wasser gespült und anschließend bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Die einzelnen

Verdünnungen mit 5M HNO_3 wurden gravimetrisch (Analysenwaage, Sartorius R160P) durchgeführt. Aliquote der Zwischenverdünnungen (#2, #4, #5) und IRMM-043 wurden in eine FEP-Flasche eingewogen und mit 5M HNO_3 auf eine Gesamtmasse von 100 g aufgefüllt. Diese Pu-Lösung (#7), im Folgenden als Stammlösung bezeichnet, ist die Basis für die Pu-Arbeitslösung. Für die Präparation der Arbeitslösung wurde 1 g der Stammlösung und 99 g 5M HNO_3 in eine FEP-Flasche eingewogen. Die Konzentration an Plutonium in der Arbeitslösung ist so eingestellt, dass 100 mg (≡ 86,7 µL Aliquot) die je Hauptisotop geforderten 5 pg Plutonium enthalten. Das Wägeprotokoll der Verdünnungsserie ist im Anhang C (Tabelle C.2 a-i) dokumentiert.

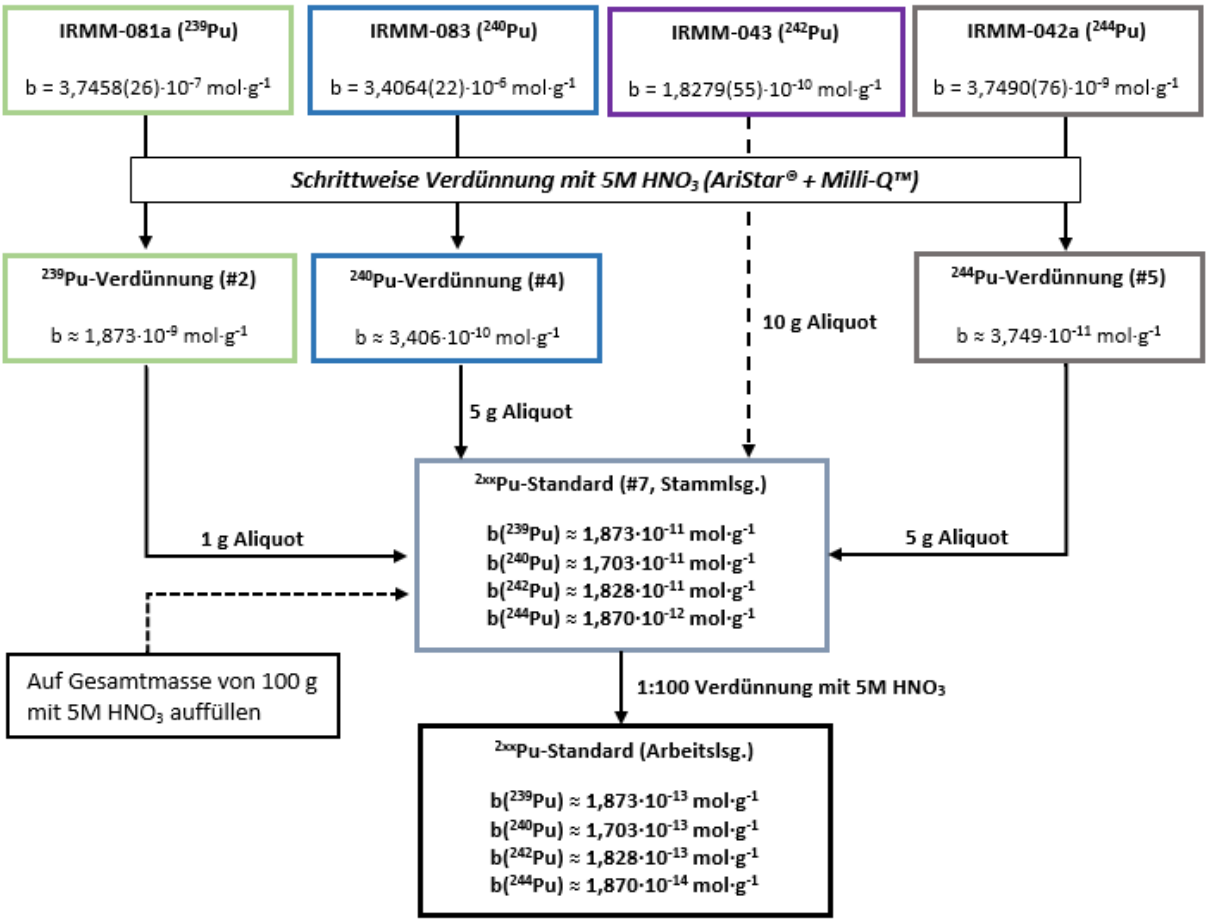

Abbildung 14: Verdünnungsstrategie für die Präparation des ^{239,24x}Pu-AMS-Standards.

5.4.2 AMS-Probenpräparation

Plutonium wird bei AMS-Messungen üblicherweise in Form einer PuO_2/Fe_2O_3-Matrix gemessen. Fe_2O_3 dient hierbei als Träger. Typische Träger-Mengen liegen in der Größenordnung von ca. 2 mg.

Für die Herstellung der verwendeten Fe-Träger-Lösung wurden 2,1646 g $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ (≥ 99,999% trace metals basis, *Sigma-Aldrich*) und 47,4983 g 2M HNO_3 (hergestellt aus: 65% HNO_3, BDH AriStar® Ultra, *VWR Analytical*) in eine FEP-Flasche eingewogen. Der Massenanteil (*w*) an Eisen in der Lösung berechnet sich nach Gl. 14:

$$w(Fe) = \frac{m_{Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O} \cdot M_{Fe}}{m_{HNO_3} \cdot M_{Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O}} \left[\frac{g\ (Fe)}{g}\right] \qquad [14]$$

$$w(Fe) = \ 0{,}0063\ g(Fe) \cdot g^{-1}$$

Hieraus lässt sich die Menge an Fe_2O_3 in Abhängigkeit von der Einwaage der Träger-Lösung berechnen (Gl. 15):

$$m(Fe_2O_3) = m(Träger) \cdot w(Fe) \cdot \frac{[2 \cdot M_{Fe} + 3 \cdot M_O]}{2 \cdot M_{Fe}} \cdot 1000\ [g] \qquad [15]$$

Für die Präparation einer einzelnen AMS-Kathode wurden jeweils 86,7 µL (≡ 100 mg) der Pu-Arbeitslösung, 200 µL der Fe-Träger-Lösung und 1 mL konz. *sub-boiled* HNO_3 in ein 30 mL PFA-Gefäß (Savillex™) überführt und für mindestens 24 h bei 100°C auf einer Heizplatte abgeraucht. Der Rückstand wurde in einen 1,5 mL Quarzmörser überführt und bei 800°C für 8 h in einem Muffelofen kalziniert. Die so erhaltene PuO_2/Fe_2O_3-Matrix wurde im Quarzmörser mit Nb-Pulver im Verhältnis 1:4 (Fe/Pu:Nb) vermischt, homogenisiert und in Aluminium-Kathoden gepresst.

5.4.3 Probenpräparation und Messung mittels MC-ICPMS

Die Referenz-Messung des hergestellten ^{239,24x}Pu-AMS-Standards wurde an einer Neptune Multicollector ICPMS (*Thermo Scientific™*) in Köln/Bonn durchgeführt. Da es sich um die erste Messung von Pu an dieser Maschine handelte, wurde die Messung von Prof. Dr. C. Münker durchgeführt. Alle Messungen wurden mit einer Massenauflösung von m/Δm = 400 und einem Probendurchsatz von 0,1 $mL{\cdot}min^{-1}$ durchgeführt. Zur Einstellung und Optimierung des Massenspektrometers und um den Effekt der Massendiskriminierung zu korrigieren, wurde

ein 5 ppb ^{Nat}U-Standard (New Brunswick Laboratory, CRM 112-A) verwendet. Die Uran- und Plutonium-Isotope wurden simultan in verschiedenen Faraday-Cups gemessen. Die relevanten Maschinenparameter und die Einstellung der Faraday-Cups sind in den Tabellen 9 und 10 zusammengefasst. Für die Messungen wurden zwei Verdünnungen mit einem Massenanteil von ca. 5 pg·g^{-1} (≡ 5 ppt) und ca. 50 pg·g^{-1} (≡ 50 ppt) je Pu-Isotop hergestellt.

Tabelle 9: Maschinenparameter zur Messung von Pu an einer Neptune MC-ICPMS.

Radiofrequenz-Energie (RF power)	1200 W
Beschleunigerspannung	-2000 V
Sample Cone	Nickel
Skimmer Cone	Nickel X-Cone
Massenauflösung	m/Δm = 400
Messzyklen je Probe	20
Messzeit je Zyklus	8,4 s
Probenaufgabe-System	Cetac Aridus II
Sprühkammer	PFA-100
Verstärker	10^{12} Ω, 10^{11} Ω

Tabelle 10: Anordnung der Faraday-Cups zur Messung von Plutonium.

Cups	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3
Isotop	^{235}U	^{238}U	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu	^{244}Pu
Verstärker	10^{12} Ω	10^{11} Ω	10^{11} Ω	10^{11} Ω	10^{11} Ω	10^{11} Ω	10^{12} Ω
Isobar			^{238}UH$^+$				

Für die Probenlösung mit einem Massenanteil von ca. 5 pg·g^{-1} wurde 2,3517 g der Arbeitslösung in ein 30 mL PFA-Gefäß eingewogen, bei 100°C abgeraucht und anschließend in 20,1872 g einer 0,3M HNO_3-Lösung aufgenommen. Die Probenlösung mit einem Massenanteil von ca. 50 pg·g^{-1} wurde direkt aus der Arbeitslösung des ^{239,24x}Pu-Standards hergestellt. Basierend auf den Einwaagen ergeben sich für die Probenlösungen Massenanteile von 4,5 pg·g^{-1} bzw. 45 pg·g^{-1}.

5.4.4 Probenpräparation und Messung mittels RIMS

Die Messung des hergestellten ^{239,24x}Pu-AMS-Standards mittels RIMS wurde am Institut für Kernchemie der Johannes Gutenberg Universität Mainz durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden 15 mL der Arbeitslösung nach der in [Trautmann 2004] beschriebenen Methode durch Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. Tobias Reich präpariert und gemessen.

5.5 Präparation eines ^{242}Pu-Spikes für Pu-Messungen mit AMS

Für die Herstellung eines neuen ^{242}Pu-Spikes wurde das *Spike Isotopic Reference Material IRMM-085*, mit einer zertifizierten Molalität von b = 3,9098(60)·10^{-8} mol(^{242}Pu)·kg^{-1} verwendet. Typische Spike-Mengen bei AMS-Messungen betragen ≤ 5 pg. Die Konzentration der Spike-Arbeitslösung ist so ausgelegt, dass die entsprechenden Pu-Mengen einfach aliquotiert werden können. Alle für die Verdünnungen verwendeten FEP-Flaschen wurden zuvor für 24 h mit 8M HNO_3 bei 80°C ausgekocht, mit MQ™-Wasser gespült und anschließend im Trockenschrank bei 60°C getrocknet. Die Verdünnung des Referenzmaterials erfolgte in mehreren Schritten mit 5M HNO_3 nach dem Schema in Abbildung 15. Das vollständige Wägeprotokoll ist im Anhang C (Tabellen C.3 a-d) zu finden.

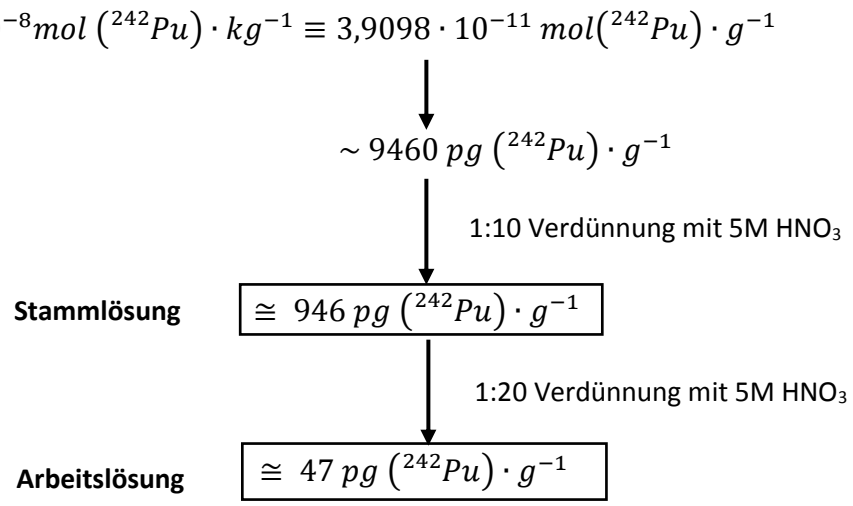

Abbildung 15: Verdünnungsstrategie zur Präparation des ^{242}Pu-Spikes ausgehend von *SRM* IRMM-085.

Da das Referenzmaterial ausschließlich mit 5M HNO_3 verdünnt wird kann sich die Isotopie bei diesem Vorgehen nicht verschieben. Aus diesem Grund wurde auf eine erneute Messung der Isotopenzusammensetzung der Arbeitslösung verzichtet.

5.6 Sorptionsstudien von Plutonium an Tonen

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) geförderten Verbundprojektes in Zusammenarbeit mit dem Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) wurde ein analytisches Verfahren erprobt, um das Sorptionsverhalten von Plutonium an Tonen im Ultraspurenbereich unter Verwendung der Beschleuniger-Massenspektrometrie zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Batch-Experimente zur Sorption von Plutonium in den Oxidationsstufen +IV und +VI an den Mineralien Kaolinit KGa-1b (The Clay Mineral Society der Purdue University, West Lafayette, USA), und Illit (Bezogen über: Institut für Nukleare Entsorgung (KIT-INE), Karlsruhe, Deutschland) und Opalinuston OPA, (Felslabor Mont Terri, Kanton Jura, Schweiz) durchgeführt.

5.6.1 Synthetisches Porenwasser

Bei der Durchführung von Sorptionsstudien werden häufig $NaClO_4$- oder $NaNO_3$-Lösungen als Hintergrundelektrolyt verwendet, da beide Salze elektrochemisch inert sind und nur geringe Komplexbildungseigenschaften zeigen. Das Porenwasser des Opalinuston besteht aus einer Vielzahl von Salzen, die sowohl Einfluss auf Komplexbildung als auch auf mögliche Konkurrenzreaktionen an Mineraloberflächen haben können. Um diesem Einfluss Rechnung zu tragen und um einheitliche Bedingungen für die Experimente zu schaffen, wird für die Sorptionsstudien synthetisches Porenwasser verwendet. Das synthetische Porenwasser besitzt einen pH-Wert von 7,6 und eine Ionenstärke von $I = 0{,}4$. Die genaue Zusammensetzung des Porenwassers ist in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11: Zusammensetzung des synthetischen OPA-Porenwassers nach [Pearson 1998].

Salz	**Konzentration [g·L^{-1}]**
NaCl	12,38
KCl	0,12
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	3,46
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	3,79
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	0,14
Na_2SO_4	2,00
$NaHCO_3$	0,04

5.6.2 Adsorption von ^{242}Pu(VI) an Kaolinit und OPA

Die Untersuchung der Sorption von Plutonium an Tonen im Ultraspurenbereich mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie schloss sich an die Vorarbeiten von [Dittmann 2013] an. Das Ziel war, eine Methode zu etablieren, die konsistente und reproduzierbare Ergebnisse bei der Messung von niedrigen Pu-Konzentrationen aus Adsorptionsexperimenten liefert. Aus diesem Grund wurden die ^{242}Pu(VI)-Lösungen aus [Dittmann 2013] erneut verwendet. Diese besitzen einen ^{242}Pu-Massenanteil von w(c1) = 5,09(66)·10^{-10} und w(c2) = 6,33(82)·10^{-12} [g(^{242}Pu)·g^{-1}]. Es wurde davon ausgegangen, dass sich seit der Präparation die Oxidationsstufe nicht signifikant verändert hatte, da sowohl die Pu-Konzentration, als auch dessen α-Aktivität sehr niedrig ist [Morss 2011].

Als Spike-Material wurde das NIST *Standard Reference Material® (SRM®) 4330C* (^{239}Pu) verwendet, mit einer zertifizierten spezifischen ^{239}Pu-Aktivität von a = 38,41(18) Bq·g^{-1}. Da die spezifische Aktivität, bzw. der Massenanteil an ^{239}Pu des *SRM®* für die direkte Verwendung als Spike zu hoch ist (typische Pu-Spike-Einwaage bei AMS-Messungen: 2 - 5 pg [Heinze PC2013]), muss dieses weiter verdünnt werden. Ein 10 µL Aliquot (≡ 0,01151 g) von *SRM® 4330C* und 10 mL 2M HNO_3 (≡ 10,69520 g) wurden in eine zuvor gereinigte 30 mL FEP-Flasche eingewogen. Basierend auf den Einwaagen ergibt sich für den ^{239}Pu-Spike eine spezifische Aktivität von a = 41,33(19) mBq·g^{-1} (≡ 1,797(8)·10^{-11} g(^{239}Pu)·g^{-1}).

In Tabelle 12 sind die experimentellen Randbedingungen des Batch-Experiments aufgeführt.

Tabelle 12: Übersicht der experimentellen Randbedingungen des Kaolinit/OPA Batch-Experimentes zur Adsorption von ^{242}Pu(VI), durchgeführt unter Laborbedingungen. Probenbezeichnung (ID): O = OPA; K = Kaolinit; 20 bzw. 200 s:L-ratio; c1 ≈ 5·10^{-12}M, c2 ≈ 5·10^{-13}M.

Feststoff	ID	Bedingung	s:L [g·L^{-1}]	^{242}Pu(VI) [mol·L^{-1}]	^{239}Pu-Spike [g]	^{242}Pu(VI)-Lsg. [g]
KGa-1b	K20c1	aerob	20	~5·10^{-12}	0,3227	0,0217
KGa-1b	K20c2	aerob	20	~5·10^{-13}	0,3264	0,2200
KGa-1b	K20B	aerob	20	Blank	0,3224	0
OPA	O20c1	aerob	20	~5·10^{-12}	0,3297	0,0215
OPA	O20c2	aerob	20	~5·10^{-13}	0,3226	0,2197
OPA	O20B	aerob	20	Blank	0,3269	0
KGa-1b	K200c1	aerob	200	~5·10^{-12}	0,3224	0,0215
KGa-1b	K200c2	aerob	200	~5·10^{-13}	0,3224	0,2150
KGa-1b	K200B	aerob	200	Blank	0,3294	0
OPA	O200c1	aerob	200	~5·10^{-12}	0,3227	0,0215
OPA	O200c2	aerob	200	~5·10^{-13}	0,3229	0,2197
OPA	O200B	aerob	200	Blank	0,3225	0

Als Hintergrundelektrolyt wurde das oben beschriebene synthetische Porenwasser verwendet. Die Verwendung des gleichen Hintergrundelektrolyten ermöglicht den direkten

Vergleich der experimentellen Daten. Das Feststoff-zu-Lösungsverhältnis (s:L-Verhältnis) wurde beibehalten und beträgt 20 $g \cdot L^{-1}$ bzw. 200 $g \cdot L^{-1}$. Im Vergleich zu den Vorarbeiten von [Dittmann 2013] mussten die ^{242}Pu-Konzentrationen angepasst werden, da die ^{242}Pu-Zählraten an der AMS so hoch waren, dass eine Totzeit-Korrektur notwendig wurde. Die in dieser Sorptionsstudie verwendeten ^{242}Pu(VI)-Konzentrationen betrugen c1(^{242}Pu) ≈ $5 \cdot 10^{-12}$ bzw. c2(^{242}Pu) ≈ $5 \cdot 10^{-13}$ $mol \cdot L^{-1}$.

Entsprechend dem angegebenem s:L-Verhältnis wurden die OPA/Kaolinit-Tonproben mit einer Korngröße < 500 µm in 25 mL HDPE-Flaschen (*Zinsser Analytic*) eingewogen, mit 10 mL synthetischem Porenwasser versetzt und für 7 Tage auf einem Magnetrührer vorkonditioniert. Das Wägeprotokoll ist im Anhang C (Tabelle C.4) zu finden. Die Tonsuspensionen wurden vollständig in Zentrifugenröhrchen (15 mL, *BD Falcon™*) überführt und anschließend mit der jeweiligen ^{242}Pu(VI)-Lösung versetzt.

Der pH-Wert wurde mit Hilfe von 0,01 und 0,1M NaOH bzw. HCl auf 7,6 eingestellt (Lab 850 pH-Meter mit Temperatursensor, *Schott Instruments* und pH-Elektrode BlueLine 18 pH, *Schott*). Die Proben wurden für weitere 7 Tage fortwährend durch einen Vertikal-Rotator (PTR-60, *Grant Instruments*) durchmischt, der pH-Wert alle 24 h überprüft und bei Bedarf angepasst. Zur Bestimmung der Sorption und des Verteilungskoeffizienten müssen die Fest- und Flüssigphase separiert und das Plutonium radiochemisch abgetrennt werden. Die radiochemische Separation von Plutonium wird in Abschnitt 5.6.4 beschrieben.

5.6.3 Adsorption von ^{239}Pu(IV) an Illit und OPA

In einem weiteren Experiment sollte die Abhängigkeit der Plutonium-Konzentration auf das Sorptionsverhalten an Illit und OPA untersucht werden. Der zu untersuchende Konzentrationsbereich lag zwischen c1(^{239}Pu) ≈ $2 \cdot 10^{-11}$ bis c6(^{239}Pu) ≈ $2 \cdot 10^{-16}$ $mol \cdot L^{-1}$. Dieser wurde so gewählt, dass mögliche Limitierungen seitens der AMS-Messung aufgezeigt werden können. Im Gegensatz zur vorhergehenden Sorptionsstudie an Kaolinit und OPA wurde in diesem Batch-Experiment ^{239}Pu(IV) verwendet, da diese Oxidationsstufe am einfachsten zugänglich und einstellbar ist. Zur Präparation der unterschiedlichen ^{239}Pu(IV)-Konzentrationen wurde das *Spike Isotopic Reference Material IRMM-081a* verwendet. Das Verdünnungsschema zur Präparation der ^{239}Pu-Verdünnungsreihe ist in Abbildung 16 dargestellt. Vor der Verwendung der ^{239}Pu-Verdünnungen wurden diese mit einer Spatelspitze $NaNO_2$ (99,999% trace metals basis, *Sigma-Aldrich*) versetzt, um die Oxidationsstufe auf +IV

einzustellen. Da die Reduktion von Pu(VI) bzw. Pu(V)→Pu(IV) sehr langsam abläuft, erfolgte die Zugabe 72 h vor Verwendung [Lehto 2010]. Die experimentellen Rahmenbedingungen sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Die experimentelle Durchführung ist identisch zum Kaolinit/OPA Batch-Experiment (vgl. Abschnitt 5.6.2), das Wägeprotokoll ist im Anhang C (Tabelle C.5) zu finden.

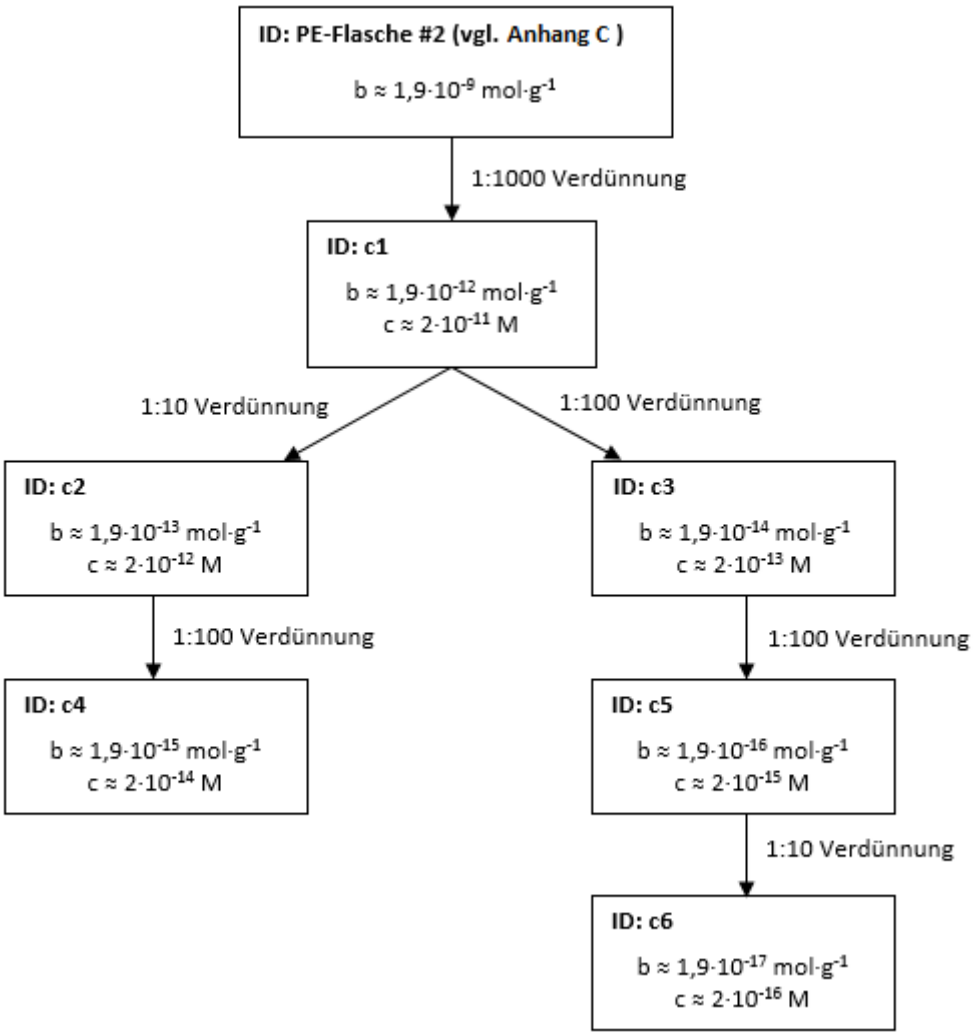

Abbildung 16: Strategie zur Präparation der ^{239}Pu(IV)-Verdünnungsserie. Die angegebenen Pu-Konzentrationen (c) beziehen sich auf die im Batch-Experiment verwendete Menge an Hintergrundelektrolyt.

Tabelle 13: Übersicht der experimentellen Randbedingungen des Illit/OPA Batch-Experimentes zur Adsorption von ^{239}Pu(IV), durchgeführt unter Laborbedingungen. Probenbezeichnung (ID): O = OPA; I = Illit; 2, 20 bzw. 200 s:L-ratio; c1 ≈ $2\cdot10^{-11}$M bis c6 ≈ $2\cdot10^{-16}$M; UZ = Flüssigphase ultrazentrifugiert.

Feststoff	ID	Bedingung	s:L [g·L^{-1}]	Hintergrund-elektrolyt	pH-Wert	^{239}Pu(IV) [mol·L^{-1}]
Illit	I2B	aerob	2	0,1 M NaCl	~7,6	Blank
Illit	I2c1	aerob	2			~$2\cdot10^{-11}$
Illit	I2c2	aerob	2			~$2\cdot10^{-12}$
Illit	I2c3	aerob	2			~$2\cdot10^{-13}$
Illit	I2c4	aerob	2			~$2\cdot10^{-14}$
Illit	I2c5	aerob	2			~$2\cdot10^{-15}$
Illit	I2c6	aerob	2			~$2\cdot10^{-16}$
OPA	O20B	aerob	20	Porenwasser		Blank
OPA	O20c1	aerob	20			~$2\cdot10^{-11}$
OPA	O20c2	aerob	20			~$2\cdot10^{-12}$
OPA	O20c3	aerob	20			~$2\cdot10^{-13}$
OPA	O20c4	aerob	20			~$2\cdot10^{-14}$
OPA	O20c5	aerob	20			~$2\cdot10^{-15}$
OPA	O20c6	aerob	20			~$2\cdot10^{-16}$
OPA	O200B	aerob	200			Blank
OPA	O200c1	aerob	200			~$2\cdot10^{-11}$
OPA	O200c6	aerob	200			~$2\cdot10^{-16}$

5.6.4 Radiochemische Abtrennung von Plutonium

Die Aufarbeitungsmethode zur Isolierung von Plutonium aus Umweltproben ist der Beschreibung von [Priest 2001] [Everett 2008] und [Dittmann 2013] entnommen und wurde entsprechend für Tonsuspensionen angepasst und modifiziert.

Zur Charakterisierung der Tonsuspensionen und zur Bestimmung des an Ton sorbierten Anteils an Plutonium wurde zunächst eine Phasenseparation durchgeführt. Die Proben wurden dazu für 45 min bei 3500 U/min (Megafuge 40, *Thermo Scientific™*) zentrifugiert. Die flüssige Phase (ca. 9,75 mL) wurde mit einer Eppendorf®-Pipette in ein 30 mL Teflon Vial (*Savillex®*) überführt. Die feste Phase wurde mit MQ™-Wasser resuspendiert und ebenfalls in 30 mL Teflon Vials überführt.

Da Pu(IV) in wässriger Lösung zur Bildung kolloidaler Polymere neigt [Morss 2011], ist eine Separation dieser Spezies mittels normaler Zentrifugation nicht ohne weiteres möglich. Exemplarisch wurden daher die Proben I2c1, I2c2, O20c1 und O20c2 (vgl. Tabelle 13) zusätzlich ultrazentrifugiert, um den Beitrag an Pu-Polymeren zu quantifizieren. Jeweils 4 mL Aliquots der flüssigen Phase wurden am KIT-INE in Ultrazentrifugationsbehälter (Centrifuge Tubes 16x38 mm, *Beckman Coulter*) überführt und eingeschweißt. Zur Phasentrennung wurden die Behälter bei 90000 U/min (XL-90K, *Beckman Coulter*) für eine Stunde zentrifugiert.

Ein Teil (ca. 3,5 mL) der klaren, überstehenden Lösung wurden mit einer Spritze entnommen und in ein 30 mL Teflon Vial überführt.

Da die AMS nur Isotopenverhältnisse und keine absoluten Mengen bestimmt, wurden in den Batch-Experimenten die separierten Phasen anschließend mit einem Pu-Spike versetzt, um eine Quantifizierung zu ermöglichen. Die abgetrennten Phasen aus dem OPA/Kaolinit Batch-Experiment zur Sorption von ^{242}Pu(VI) wurden jeweils mit 300 µL des zuvor hergestellten ^{239}Pu-Spike mit $w = 1{,}797(8)\cdot10^{-11}$ g(^{239}Pu)·g^{-1}, und die Proben aus dem Illit/OPA Batch-Experiment zur Sorption von ^{239}Pu(IV) entsprechend mit 200 µL des ^{242}Pu-Spikes mit $w = 2{,}213(15)\cdot10^{-11}$ g(^{242}Pu)·g^{-1} versetzt. Anschließend erfolgte die Trocknung der festen und flüssigen Phasen bei 100°C im Trockenschrank. Der Rückstand der flüssigen Phasen wurde mit 15 mL 8M HNO_3 aufgenommen und für die folgende Säulenchromatographie aufbewahrt.

Die getrockneten festen Tonphasen wurden mit 15 mL 8M HNO_3 versetzt, die Gefäße verschlossen und für 48 h bei 100°C in einer Graphitblock-Heizplatte (*AHF Analysentechnik AG*) erwärmt, um das sorbierte Plutonium auszulaugen. Im Anschluss erfolgte eine erneute Trennung der Phasen. Die abgekühlten HNO_3/Ton-Suspensionen wurden in Zentrifugenröhrchen (50 mL, *BD Falcon™*) überführt und für 30 min bei 3500 U/min zentrifugiert. Die flüssigen Phasen wurden abgetrennt und in 50 mL Zentrifugenröhrchen überführt. Der Vorgang wurde einmal wiederholt und die flüssigen Phasen vereinigt. Alle Proben wurden mit einer Spatelspitze $NaNO_2$ versetzt um die Oxidationsstufe des Plutoniums auf +IV einzustellen.

Die Abtrennung und Aufreinigung des Plutoniums erfolgte über Anionenaustausch-chromatographie. Die Probe wurde auf eine mit 25 mL 8M HNO_3 vorkonditionierte Anionenaustauschsäule (Glass Econo-Column, 20 cm, Ø 0,7 cm und ≈ 1,7 g AG®1-X8 chloride resin, 100 - 200 mesh, *BioRad)* geladen, wobei Plutonium in Form des Hexanitratoplutonat-Anions $[Pu(NO_3)_6]^{2-}$ adsorbiert wird. Weitere 25 mL 8M HNO_3 wurden verwendet, um Probenreste aus dem Zentrifugenröhrchen und von der Glaswand der Säule in das Austauscherharz zu spülen. Es folgte ein weiterer Spülschritt mit 30 mL 12M HCl. Hier wurde die Menge an verwendeter HCl im Gegensatz zum Originalprotokoll um ca. 60% reduziert, da bei den Adsorptionsuntersuchungen keine signifikanten Mengen an Thorium zu erwarten waren. Jedoch konnte nicht vollständig auf den Spülschritt verzichtet werden, da in Vorbereitung auf die Elution des Plutoniums das Austauscherharz mit Cl^- vorkonditioniert sein muss. Die Elution des Plutoniums als Pu(III) erfolgte mit 25 mL einer warmen (≈ 40 - 50°C), frisch hergestellten konz. HCl/0,5M NH_4I-Lösung in 30 mL PFA-Gefäße.

Das Eluat wurde bis zur Trockne auf einer Heizplatte eingedampft. Zurück blieb ein weißer, kristalliner Rückstand mit sichtbar, gräulichen Einschlüssen von Iod. Zur Entfernung des Iods wurde der Rückstand mit 2 mL konz. HNO_3 versetzt und bei 90°C auf der Heizplatte erwärmt, bis die zuvor gelblich Lösung in farblos überschlug. Um das bei diesem Schritt gebildete Ammoniumnitrat zu entfernen wurde die Lösung mit 1 mL konz. HCl versetzt und anschließend bis zur Trockne abgeraucht. Der Rückstand wurde mit 1 mL konz. HNO_3 aufgenommen, mit 200 µL der in Abschnitt 5.4.2 hergestellten Fe-Träger-Lösung versetzt und bis zur vollständigen Trockne eingedampft (48 h, 100°C). Der getrocknete Rückstand, der im Wesentlichen nur noch aus $Fe(NO_3)_3$ und $Pu(NO_3)_4$ besteht wurde in 1,5 mL Quarzmörser überführt und für 8 h bei 800°C in einem Muffelofen kalziniert. Die so erhaltene PuO_2/Fe_2O_3-Matrix wurde im Quarzmörser zerkleinert, homogenisiert und ohne Zugabe eines Metallpulvers direkt in Al-Kathoden gepresst. Die quantitative Bestimmung des zu untersuchenden (sorbierten) Pu-Isotops erfolgte auf Basis der gemessenen Isotopenverhältnisse und der zuvor eingewogenen Menge an Pu-Spike.

5.7 Abhängigkeit zwischen Pu-Ionenausbeute und Probenmatrix (CologneAMS)

Die Ionisierungseffizienz eines Elements ist bei der AMS von großer Bedeutung. Die meisten zu messenden Elemente liegen in oxidischer Form (also als Isolatoren) vor, daher wird zur Erhöhung der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit des AMS-Targets üblicherweise ein Metall beigemischt. Hierdurch soll zum einen die Ionisierungseffizienz erhöht, ein Ladungsaufbau während des *Sputterns* mit Cs^+ verhindert, aber auch der Quellen-Output zu Gunsten der Zählstatistik gestreckt werden. Bei Pu-Messungen haben sich vor allem Aluminium, Silber und Niob als „Konduktoren“ etabliert [Priest 2001] [Everett 2008] [Chamizo 2015]. Die optimalen Mischungsverhältnisse zwischen PuO_2/Fe_2O_3 und Konduktor sind abhängig von der verwendeten Cs-Sputterquelle. Im Falle der CologneAMS beträgt das optimale Mischungsverhältnis von Probenmaterial mit Niob 1:4 [Wiesel 2013].

Bei diesem Ansatz der Probenpräparation gibt es jedoch praktische Nachteile: (1) Wäge- und Mischverfahren sind aufgrund elektrostatischer Effekte empfindlich und daher zeitaufwändig und (2) ist es schwierig die Oxide homogen im Metallpulver zu dispergieren, was in der Folge zu instabilen Strahlströmen führt. Es wurde daher in dieser Arbeit überprüft, inwieweit die Zugabe eines Metallpulvers überhaupt zwingend notwendig ist. Alternativ wurde getestet, ob

der Ansatz der Ag-Mitfällung, der z.B. bei ^{10}Be- und ^{26}Al-Messungen zum Einsatz kommt [Stone 2004], auch für Pu-Messungen geeignet sein könnte.

Parallel wurde überprüft, ob die Menge an eingesetztem Plutonium reduziert werden kann. Das wäre dann möglich, wenn eine genügend hohe Zählstatistik auch mit einer kleineren Menge an Plutonium erreicht werden kann. Seit der Etablierung von Plutonium an der CologneAMS werden Standard-Kathoden mit jeweils 5 pg je Hauptisotop beladen. Eine Reduzierung der Pu-Menge um 50% würde die Menge der herstellbaren Pu-Kathoden aus dem in Abschnitt 5.4 beschriebenen Standardmaterial auf ≈ 200.000 erhöhen.

5.7.1 Probenpräparation

Die Arbeitslösung des ^{239,24x}Pu-Standards wurde im Verhältnis 1:1 mit 5M HNO_3 verdünnt. Hierfür wurden 2,2883 g der Arbeitslösung mit 2,2670 g 5M HNO_3 in ein zuvor gereinigtes 15 mL PFA-Gefäß eingewogen. Ein 86,7 µL Aliquot (≈ 100 mg) enthält ≈ 2,5 pg Pu je Hauptisotop. Für alle nachfolgenden Probenpräparationen wurde die verdünnte Lösung des Pu-Standards verwendet. Das Wägeprotokoll zur Präparation der unterschiedlichen Pu-Matrizes ist im Anhang C (Tabelle C.6) zu finden.

<u>PuO_2/Fe_2O_3/(Nb)-Matrix:</u>

Die Präparation der PuO_2/Fe_2O_3-Matrix erfolgte nach der in Abschnitt 5.4.2 beschriebenen Methode. Es wurden jeweils vier Kathoden hergestellt, die sowohl mit als auch ohne Nb-Pulver gepresst wurden. Darüber hinaus wurden vier weitere Kathoden hergestellt, welche die 4-fache Menge an Fe_2O_3 enthalten. Diese Proben wurden ebenfalls ohne Zugabe von Nb-Pulver in Al-Kathoden gepresst.

<u>PuO_2/Ag-Matrix:</u>

Für die Mitfällung an Silberhydroxid wurde eine Ag-Trägerlösung hergestellt. Hierfür wurden 1,1516 g $AgNO_3$ (≥ 99,5% puriss. p.a., *Sigma-Aldrich*) und 46,8575 g 2M HNO_3 in eine lichtundurchlässige 50 mL HDPE-Flasche eingewogen. Der Ag-Massenanteil der Lösung berechnet sich nach Gl. 16 zu:

$$w(Ag) = \frac{m_{AgNO_3} \cdot M_{Ag}}{m_{HNO_3} \cdot M_{AgNO_3}} \left[\frac{g\ (Ag)}{g}\right] \qquad [16]$$

$$w(Ag) = 0{,}0156\ g(Ag) \cdot g^{-1}$$

Für die Präparation der PuO_2/Ag-Matrix wurde zu 86,7 µL der verdünnten ^{239,24x}Pu-Arbeitslösung eine der geforderten Ag-Masse entsprechende Menge an $AgNO_3$-Lösung in ein 15 mL PFA-Gefäß eingewogen. Die Mengen der $AgNO_3$-Lösung wurden so gewählt, dass nach der Thermolyse 2 mg bzw. 8 mg PuO_2/Ag-Matrix erhalten werden. Durch tropfenweise Zugabe von 2M NaOH erfolgte die Fällung der Hydroxide bei einem pH-Wert von 8 - 11 [Strähle 2006]. Der Niederschlag wurde auf einer Heizplatte bei 80°C bis zur Trockne eingedampft, wobei sich das gefällte AgOH in Ag_2O umwandelt. Anschließend wurde der Rückstand 3-mal mit 5 mL MQ™-Wasser gewaschen, um überschüssiges NaOH zu entfernen. Der gewaschene Rückstand wurde mit 1 mL MQ™-Wasser resuspendiert, in 1,5 mL Quarzmörser überführt und in einem Heizblock bei 100°C getrocknet. Die Thermolyse zum metallischen Silber und die Kalzinierung des Plutoniums erfolgten bei 800°C für 8 h im Muffelofen. Nach Abkühlen der Proben wurde das Material in entsprechende Al-Kathoden gepresst.

<u>PuO_2/Fe_2O_3/Ag-Matrix:</u>

Die Präparation der PuO_2/Fe_2O_3/Ag-Matrix ist identisch zur Präparation der zuvor beschriebenen PuO_2/Ag-Matrix, jedoch wird neben der $AgNO_3$-Lösung zusätzlich der Fe-Träger hinzugefügt. Das Verhältnis von Fe_2O_3/Ag betrug (1:4).

6. Ergebnisse und Diskussion zu ^{53}Mn

6.1 Messung von ^{53}Mn in terrestrischen Eisenoxiden zur Bestimmung des Expositionsalters

Fünf Eisenoxid-Proben (hämatitische Klasten) von einer Oberfläche in der Atacama-Wüste wurden zur Bestimmung von ^{53}Mn ausgewählt (vgl. Abschnitt 5.3). In einer vorhergehenden Studie wurde das Expositionsalter der Oberfläche durch Messung von ^{21}Ne in Quarzklasten auf 18 - 19 Ma bestimmt [Carrizo 2008]. Die durchgeführte Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) der Eisenoxid-Proben zeigte, dass diese relativ hohe Eisen- (50 - 60 wt%) und mäßige Mn-Gehalte (≈ 300 - 700 $\mu g \cdot g^{-1}$) besitzen. Die Ergebnisse der RFA-Analyse sind in den Tabellen 14 und 15 zusammengefasst. Für die Häufigkeit von ^{53}Cr wurde ein Wert von 9,501% angenommen [Schiller 2014]. Bedingt durch die lange Expositionsdauer, waren bei den Proben $^{53/55}Mn$-Isotopenverhältnisse in der Größenordnung von 10^{-10} - 10^{-11} zu erwarten, was wiederum für die Messung von ^{53}Mn mittels AMS von Vorteil ist, da der isobarische Untergrund der Mn-Blanks typischerweise im Bereich von ≈ 10^{-13} - 10^{-14} liegt.

Tabelle 14: Zusammenfassung der mittels RFA-Analyse ermittelten Zusammensetzung des Probenmaterials der Oberfläche SG-1.

Molmasse [g·mol^{-1}]	60,08	79,87	101,96	159,70	70,94	51,99
ID	**SiO_2 [wt%]**	**TiO_2 [wt%]**	**Al_2O_3 [wt%]**	**Fe_2O_3 [wt%]**	**MnO [wt%]**	**Cr [µg/g]**
SG-1 B	1,5470	0,0028	0,5299	76,1966	0,0404	16,7
SG-1 E	1,5043	0,0085	0,4205	78,8243	0,0954	10,1
SG-1 F	0,6047	0,0107	0,1458	80,6935	0,0699	11,3
SG-1 J	1,6830	0,0079	0,1598	80,1784	0,2688	57,9
SG-1 K	1,4716	0,0008	0,1498	79,9374	0,0620	20,4

Tabelle 15: Element-Zusammensetzung der SG-1 Proben.

Molmasse [g·mol^{-1}]	28,09	47,87	26,98	55,85	54,93	52,94
ID	**Si [µg/g]**	**Ti [µg/g]**	**Al [µg/g]**	**Fe [µg/g]**	**Mn [µg/g]**	**^{53}Cr [µg/g]**
SG-1 B	7219	17	2805	533376	313	2
SG-1 E	7020	51	2226	551770	739	1
SG-1 F	2822	64	772	564855	541	1
SG-1 J	7854	47	846	561249	2028	6
SG-1 K	6867	5	793	559562	480	2

6.1.1 AMS-Messungen

Die AMS-Messung von ^{53}Mn wurde an der Heavy Ion Accelerator Facility der ANU in Canberra, Australien durchgeführt [Gladkis 2007] [Fifield 2010] [Fujioka 2010]. Die in der Ionenquelle erzeugten MnF^--Ionen wurden extrahiert und in den 14UD-Beschleuniger injiziert. Der Quellen-Output (typischerweise ≈ 100 - 200 nA nach dem *Injection Magnet*) wurde so eingestellt, dass die ^{53}Cr-Zählraten im Gasionisationsdetektor handhabbar waren und keine Totzeit-Korrektur erforderlich machten. Die am Beschleuniger anliegende Spannung betrug 13,6 MV für ^{55}Mn und 14,1 MV für ^{53}Mn. Am *Analyzing Magnet* wurde Mn^{12+} ausgewählt. Die Mn^{12+}-Ströme nach dem *Analyzing Magnet* betrugen typischerweise ≈ 30 - 40 nA, was einer Mn^{12+}-Transmissionsrate von etwa 4,5% entspricht. Der $^{55}Mn^{12+}$-Strom wurde in einem, kurz vor dem gasgefüllten Magneten (GFM) befindlichen Faraday-Cup gemessen [Gladkis 2007]. Die Separation von ^{53}Cr und ^{53}Mn erfolgte innerhalb des mit N_2 gefüllten GFM. Anschließend erfolgte die Detektion in einer Gas-Ionisationskammer.

6.1.2 Ergebnisse

Die gemessenen $^{53/55}Mn$-Isotopenverhältnisse wurden auf den Rutgers ^{53}Mn-Standard, mit einem nominellen $^{53/55}Mn$-Isotopenverhältnis von $250 \cdot 10^{-12}$ normiert [Gladkis 2007] [Fujioka 2010]. Die gemessene Blank-Probe zeigte ein Isotopenverhältnis von $(0{,}2 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-12}$ an, weniger als 1% der übrigen detektierten Zählraten. Die Blank-korrigierten und normierten Isotopenverhältnisse der gemessenen Proben decken einen Bereich von (46 bis 345)$\cdot 10^{-12}$ ab. Die Probe SG-1 F lieferte keinen Strahlstrom und wurde daher nicht gemessen.

Die ^{53}Mn-Konzentrationen wurden basierend auf den ^{nat}Fe- und ^{55}Mn-Konzentrationen, die mittels ICP-OES aus Aliquoten der aufgelösten Proben stammen, und der gemessenen und normierten $^{53/55}Mn$-Isotopenverhältnisse berechnet. Die entsprechenden Analysenergebnisse der ICP-OES-Messungen sind im Anhang F zu finden. Die berechneten ^{53}Mn-Konzentrationen liegen letztlich zwischen $2{,}8 \cdot 10^8$ und $10{,}9 \cdot 10^8$ atoms$\cdot g^{-1}$(Fe). Die mittels Fehlerfortpflanzung berechneten Unsicherheiten berücksichtigen den AMS-Zählratenfehler, 5% Standard-Reproduzierbarkeit und 4% Unsicherheit der ICP-OES-Ergebnisse.

Anhand der berechneten ^{53}Mn-Konzentrationen lassen sich die minimalen ^{53}Mn-Expositionsalter T_{exp} berechnen. Wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, wurde die Oberfläche (*z = 0*) unter der Annahme beprobt, dass keine Erosionseffekte (ε = 0) stattgefunden haben.

Somit kann auch die Produktion von ^{53}Mn durch negativen Myonen-Einfang vernachlässigt werden. Das Minimum des Expositionsalters lässt sich somit gemäß Gl. [4] berechnen.

Neben den gemessenen $^{53/55}$Mn-Konzentrationen wurden folgende Parameter zur Berechnung von $T_{Exp}(^{53}Mn)$ verwendet.

$t_{1/2}(^{53}Mn)$: $(3,7\pm0,4)\cdot10^{6}$ a

$\lambda(^{53}Mn)$: $1,87\cdot10^{-7}$ a^{-1}

$P(^{53}Mn)$: 106 atoms·g^{-1}(Fe)

Die verwendete Produktionsrate $P(^{53}Mn)$ basiert auf der von [Schaefer 2006] publizierten ^{53}Mn „sea-level high-latitude“ Produktionsrate $P_{SLHL}(^{53}Mn)$ = 103±11 atoms·g^{-1}(Fe) und wurde korrigiert durch Neuskalierung nach [Stone 2000] mit einem Skalierungsfaktor von γ = 1,025. Die Neuskalierung der Produktionsrate begründet sich in der Tatsache, dass die auf 943 m NN gesammelten Proben ursprünglich auf Höhe des Meeresspiegels abgelagert wurden [Carrizo 2008] [Dunai 2005]. Alle gemessenen und berechneten Werte der SG-1-Proben sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Ergebnisse der ^{53}Mn AMS-Messungen und berechnete Expositionsalter (T_{exp}) der Eisenoxid-Proben.

ID	Probe [g]	Mn (µg·g^{-1})	Fe (wt%)	$^{53}Mn/^{55}Mn$ ($\cdot10^{-12}$)	^{53}Mn ($\cdot10^{8}$ atoms·g^{-1}(Fe))	T_{exp} (Ma)
SG-1 B	9,7	204	70,9	345 ± 17	10,85 ± 0,98	n/a
SG-1 E	4,0	545	65,0	119 ± 10	10,92 ± 1,23	n/a
SG-1 F	5,6	402	65,4	-	-	-
SG-1 J	1,6	201	69,7	180 ± 4	5,69 ± 0,45	saturiert
SG-1 K	6,5	378	68,8	46 ± 7	2,77 ± 0,47	3,60 ± 0,87

6.1.3 Diskussion

Die Ergebnisse zeigen für die Probe SG-1 J, dass unter der Annahme von ε = 0, sich die ^{53}Mn-Konzentration mit einer Unsicherheit von 1σ in der Sättigung befindet. Das sich hieraus ergebende Minimum des Expositionsalters beträgt unter Berücksichtigung einer Unsicherheit von $2\sigma \approx 1\cdot10^{7}$ a. Analog erhält man für die Probe SG-1 K ein minimales Expositionsalter von $(3,6\pm0,9)\cdot10^{6}$ a (1σ). Die berechneten Expositionsalter sind, vergleichen mit ^{21}Ne-Altern (18 - 19 Ma) von Proben derselben Lokation deutlich niedriger, jedoch in sich konsistent [Carrizo 2008].

Im Gegensatz dazu sind die ^{53}Mn-Konzentrationen von SG-1- B $(10,9\pm1,0)\cdot10^8$ atoms$\cdot g^{-1}$(Fe) (1σ) und SG-1 E $(10,9\pm1,2)\cdot10^8$ atoms$\cdot g^{-1}$(Fe) (1σ) signifikant höher (Faktor ≈ 2) als die für diese Oberfläche theoretisch berechneten Sättigungskonzentrationen von $\approx 5,6\cdot10^8$ atoms$\cdot g^{-1}$(Fe). Aus diesem Grund können für diese beiden Proben keine schlüssigen bzw. konsistenten Expositionsalter berechnet werden.

Nachfolgend werden vier Ansätze vorgestellt, um diese anormal hohen ^{53}Mn-Konzentrationen zu erklären:

1. Der Wert der Produktionsrate P_{SLHL} ist zu niedrig: Um mit den bestimmten ^{53}Mn-Konzentrationen für diese beiden Proben innerhalb einer Unsicherheit von 2σ konsistent zu sein, wäre ein P_{SLHL}-Wert von mindestens P_{SLHL} = 120 atoms$\cdot g^{-1}$(Fe)$\cdot a^{-1}$ erforderlich. Dies würde jedoch bedeuten, dass der derzeitig verwendete (empirische) Wert von 103 atoms$\cdot g^{-1}$(Fe) um 20% zu niedrig wäre. Generell ist jedoch festzuhalten, dass für die Produktionsrate von ^{53}Mn auf Meeresspiegelhöhe und hoher geographischer Breite Werte im Bereich von 103 bis 120 atoms$\cdot g^{-1}$(Fe)$\cdot a^{-1}$ in der Literatur verzeichnet sind [Fujioka 2010] [Heisinger 2002] [Schaefer 2006].
2. Die Halbwertszeit von ^{53}Mn ist zu niedrig: Anstelle von $(3,7\pm0,4)\cdot10^6$ a wäre ein Wert von $\approx 4,3\cdot10^6$ a (+17%) erforderlich, um eine Konsistenz mit den hier bestimmten Werten zu erzielen. Diese Erklärung unterstützt die These, dass die tatsächliche Halbwertszeit von ^{53}Mn höher ist, als die derzeit akzeptierte Halbwertszeit. Herpers et al. schlugen bereits 1973 eine Halbwertszeit von $t_{1/2}(^{53}Mn) = 3,9\cdot10^6$ a vor [Herpers 1973]. 2007 ergänzte Poutivtsev das Spektrum der möglichen ^{53}Mn-Halbwertszeiten um einen weiteren Wert. Dieser beträgt $t_{1/2}(^{53}Mn) = (4,10\pm0,25)\cdot10^6$ a [Poutivtsev 2007].
3. Der Nominalwert des $^{53/55}$Mn-Isotopenverhältnisses des Rutgers ^{53}Mn-Standards ist zu hoch: In vorhergehenden Studien wurde die Möglichkeit einer solchen systematischen Abweichung bereits diskutiert [Gladkis 2007] [Fujioka 2010]. Eine Reduzierung des Nominalwertes um mindestens 18% wäre notwendig, um mit den theoretisch vorhergesagten ^{53}Mn-Konzentrationen saturierter Proben innerhalb der Fehlergrenzen konsistente Werte zu liefern. Der hier angesprochene Punkt wird im späteren Verlauf bei der Diskussion der AMS-Ergebnisse der neu hergestellten ^{53}Mn-Standards erneut aufgegriffen (vgl. Abschnitt 6.3.2).

4. Die Annahmen über die geologischen Rahmenbedingungen sind nicht korrekt: Es wurde davon ausgegangen, dass der Bereich der Probennahme, ausgehend vom Meeresspiegel auf die aktuelle Höhe von 943 m NN mit einer konstanten Hebungsrate von ≈ 40 - 50 m/Ma stattgefunden hat [Carrizo 2008] [Dunai 2005]. Es ist jedoch denkbar, dass diese Hebungsrate über bestimmte Zeiträume beschleunigt oder verlangsamt wurde. Hätte z.B. ⅔ der Hebung zu einem frühen Zeitraum stattgefunden, der außerhalb der Expositionsdatierung mittels ^{53}Mn liegt ($T_{exp} > 15$ Ma) und die Hebung von 600 m auf die aktuelle Höhe von 943 m NN mit einer Hebungsrate vom 30 m/Ma, könnten die höheren ^{53}Mn-Konzentrationen der Proben SG-1 B und SG-1 E erklärt werden.

Wahrscheinlicher ist, dass mindestens zwei der oben genannten Faktoren zutreffen, da durch die Korrektur der Einzelfaktoren eine Konsistenz der berechneten ^{53}Mn-Sättigungskonzentrationen nur knapp erreicht werden kann.

6.1.4 Schlussfolgerung

Die direkte Synthese von MnF_2 aus der finalen Mn-Fraktion der Anionensäule zeigte hinsichtlich der ^{53}Cr-Zählraten ($^{53}Cr/^{55}Mn$) keine signifikante Verbesserung im Vergleich zur Standardmethode [Merchel 1999]. Die ^{53}Cr-Zählraten der Untersuchung von Fujioka et al. [Fujioka 2010] liegen im Bereich von 0,5 - 15,3 mit durchschnittlich 4,8 Hz/nA und überlappen mit den ^{53}Cr-Zählraten der in dieser Arbeit präparierten Atacama-Proben von 0,5 - 5,5 mit durchschnittlich 3,3 Hz/nA [Fujioka PC2017]. Relativierend ist zu sagen, dass ein direkter Vergleich der ^{53}Cr-Zählraten beider Untersuchungen kritisch zu hinterfragen ist, da bei [Fujioka 2010] Mn im Ladungszustand +11 gemessen wurde (im Gegensatz zu +12 in dieser Arbeit).

Die ^{53}Mn AMS-Messungen der Atacama-Proben deuten auf einen Überschuss von ^{53}Mn hin. Dies lässt sich auf mögliche Unsicherheiten der zur Berechnung verwendeten Parameter wie Produktionsrate (P_{SLHL}), Halbwertszeit ($t_{1/2}(^{53}Mn)$), nominelles Isotopenverhältnis des Rutgers ^{53}Mn-Standards oder der geologischen Rahmenbedingungen zurückzuführen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse zur Präparation der neuen ^{53}Mn-Standards (vgl. Abschnitt 6.3.1) ist die wahrscheinlichste Ursache zur Erklärung des gemessenen ^{53}Mn-Überschusses eine Abweichung des $^{53/55}Mn$-Isotopenverhältnis des Rutgers ^{53}Mn-Standards, welcher offensichtlich einen zu hohen nominellen Wert aufweist in Kombination mit möglichen Unsicherheiten der geologischen Rahmenbedingungen.

6.2 Isolierung und Aufreinigung von ^{53}Mn aus bestrahlten Stahlproben

Die chemische Isolierung und Aufreinigung der Mn-Fraktion wurde, wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, durchgeführt. Die Ausbeute der radiochemischen Abtrennung von Mangan wurde mittels γ-Spektrometrie durch Messung von ^{54}Mn verfolgt. Tabelle 17 fasst die Ergebnisse der γ-spektrometrischen Messung und der daraus berechneten Mn-Ausbeuten zusammen. Der Übersicht halber enthält die Tabelle nur die Aktivitäten zu Beginn des Trennungsgangs (A_s) und der finalen, aufgearbeiteten Mn-Fraktion (A_e), ohne Berücksichtigung der vorhandenen ^{44}Ti/^{44}Sc-Verunreinigungen. Da es sich bei den Messungen um Relativ-Messungen handelt, wurde auf eine Effizienzkalibrierung des γ-Spektrometers verzichtet.

Tabelle 17: Zusammenfassung der radiochemisch aufgearbeiteten STIP-Proben.

Proben-ID	A_s(^{54}Mn) [kBq]	A_s(^{60}Co) [kBq]	A_s(^{133}Ba) [kBq]	A_e(^{54}Mn) [kBq]	A_e(^{60}Co) [kBq]	A_e(^{133}Ba) [kBq]	Ausbeute (^{54}Mn) [%]
STIP 20.1 A	5,176	1,909	7,213	5,003	-	-	96,65
STIP 20.1 B	6,443	2,344	8,753	1,942	-	-	30,17
STIP 17 A	1,038E+01	4,296E-01	3,322	9,670	-	-	93,16
STIP 17 B	9,926	4,468E-01	3,229	7,324	-	-	73,78
STIP 17 C	9,072	4,142E-01	3,023	8,730	-	-	88,98
STIP 20.3 A	1,103E+01	4,521	5,320	1,054E+01	-	-	95,56
STIP 20.3 B	1,079E+01	4,487	5,282	1,079	-	-	*100*
STIP 20.3 C	8,373	-	-	5,018	-	-	66,86
STIP 32,43	2,430E+01	6,256E-01	5,237	2,304E+01	-	3,074E-01	94,81
STIP 35 A	8,113	4,614	3,995	7,066	-	-	87,09
STIP 35 B	8,225	4,595	3,992	7,381	-	-	89,74
STIP 35 C	8,675	4,941	4,275	7,169	-	-	82,64
STIP 16 A	3,446E+01	3,180E+01	3,885E+01	3,658E+01	-	4,921E-01	88,74
STIP 16 B	3,666E+01	3,423E+01	4,147E+01	3,397E+01	5,731E-02	7,419E-01	92,66
STIP 18 A	2,766E+01	1,265E-01	-	2,626E+01	-	-	94,94
STIP 18 B	2,926E+01	1,309E-01	-	2,621E+01	-	-	89,58
STIP 6, 9, 11	3,661E+01	-	1,823E+01	3,620E+01	-	-	98,88
STIP 19	1,654E+01	-	-	1,654E+01	-	-	*100*
STIP 12	2,713E+01	-	1,315E+01	2,518E+01	-	5,025E-01	92,81

Im Mittel betragen die Mn-Ausbeuten 87%. Die Gründe für die Mn-Verluste sind auf die Probenhandhabung zurückzuführen. Insbesondere bei Proben, deren Niederschläge aus der Sulfid-Fällung zur Entfernung der Hauptbeiträge an ^{44}Ti/^{44}Sc- und ^{133}Ba mehrfach gewaschen wurden, zeigen tendenziell niedrigere Mn-Ausbeuten an. Bei der anschließend durchgeführten Anionenaustauschchromatographie sind keine Mn-Verluste zu erwarten. Als Beleg ist in Abbildung 17 exemplarisch ein Radiochromatogramm zur Separation von ^{54}Mn, ^{60}Co und ^{133}Ba mittels Anionenaustausch in 9M HCl dargestellt.

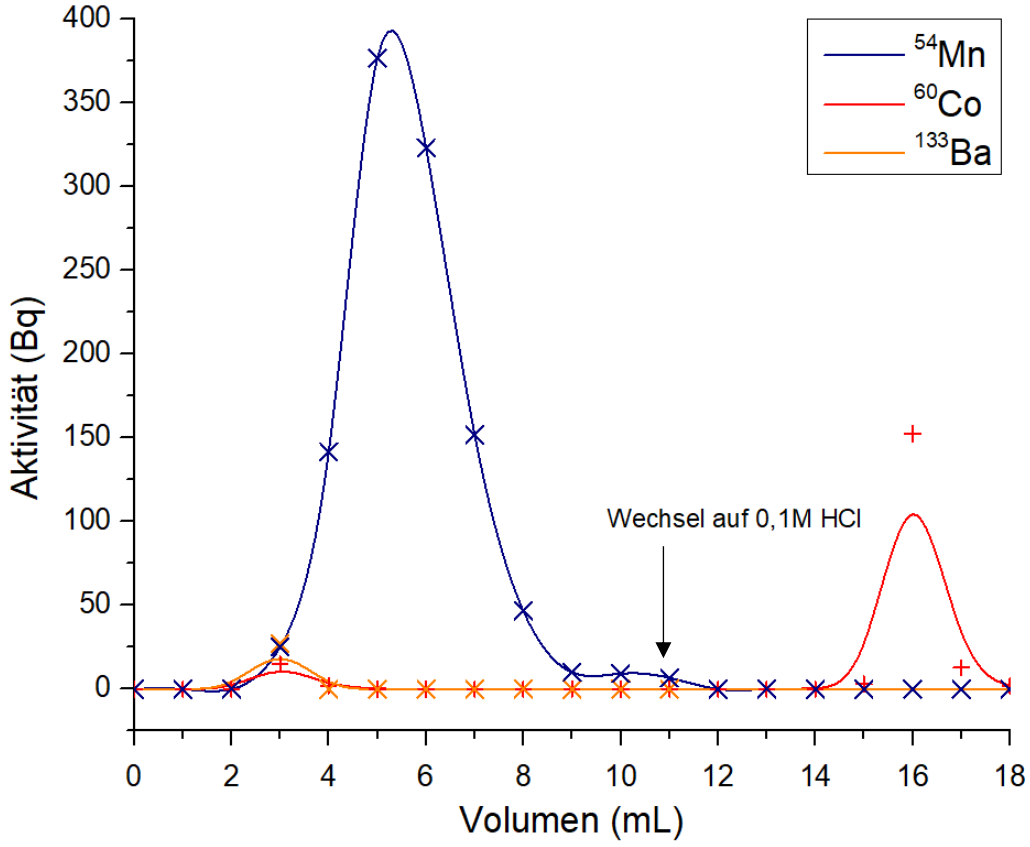

Abbildung 17: Radiochromatogramm von ^{54}Mn, ^{60}Co und ^{133}Ba an Dowex® D1-X8 (100 - 200 mesh, 2 mL Eichrom® column) in 9M HCl.

Unter den gewählten Bedingungen liegt Mangan vorwiegend als $MnCl_3^-$ bzw. $[Mn(Cl)_2(H_2O)_4]$ vor. Dieser anionische Komplex retardiert nur sehr schwach an dem stark basischen Anionenaustauscher, was an der Breite des Elutionspeaks erkennbar ist. Cobalt hingegen besitzt in 9M HCl seinen höchsten Adsorptionskoeffizienten und adsorbiert fast quantitativ an dem Austauscherharz [Korkisch 1988]. Barium bildet in HCl keine anionischen Komplexe und wird im Totvolumen eluiert. Dabei wird eine geringe Menge Cobalt parallel mit Barium eluiert. Dies ist wahrscheinlich auf die Bildung des elektrisch neutralen Tetraaquadichloro-Cobalt(II)-Komplex $[Co(Cl)_2(H_2O)_4]$ zurückzuführen. Die Elution von Cobalt und Regenerierung des Austauscherharzes erfolgt mit 0,1M HCl.

6.3 Präparation und Charakterisierung der ^{53}Mn-Standards

Grundlage zur Herstellung der ^{53}Mn-Standards ist die Probe STIP 20.1 A. Diese wurde in der Hot Laboratory Division (AHL) des Paul Scherrer Instituts mittels MC-ICPMS durch Dr. Niko Kivel gemessen und charakterisiert. Für die Mn-Massenanteile $w(^{53}Mn)_{STIP}$ und $w(^{55}Mn)_{STIP}$, sowie das $^{53/55}$Mn-Isotopenverhältnis $r(^{53}Mn/^{55}Mn)_{STIP}$ wurden folgende Werte bestimmt:

Massenanteil ^{55}Mn: $$w\left(^{55}Mn\right)_{STIP} = 7{,}152(32) \cdot 10^{-5} g(^{55}Mn) \cdot g^{-1}$$

Massenanteil ^{53}Mn: $$w\left(^{53}Mn\right)_{STIP} = 9{,}506(43) \cdot 10^{-7} g(^{53}Mn) \cdot g^{-1}$$

^{53}Mn/^{55}Mn-Isotopenverhältnis: $$r\left(^{53}Mn/^{55}Mn\right)_{STIP} = 0{,}013792(20)$$

Die Präparation der ^{53}Mn-Standards erfolgte nach dem in Abschnitt 5.2.3 dargestellten Verdünnungsschema. Im Folgenden wird die Berechnung der Zwischenverdünnung D6, ausgehend von STIP 20.1 A, mit einem angestrebten $^{53/55}$Mn-Isotopenverhältnis von $r(^{53}Mn/^{55}Mn)_{D6} \approx 1 \cdot 10^{-6}$ durchgeführt. Die Unsicherheiten wurden, sofern nicht anders vermerkt, über die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung berechnet.

Für die Verdünnung von STIP 20.1 A wurde ^{55}Mn in Form eines zertifizierten Mangan-Standards (Mn-TraceCert®, w(TC) = 0,989 ± 0,0015 mg(^{55}Mn)·g^{-1}; nachfolgend als (TC) bezeichnet) verwendet. Die bestimmten Massen ergeben sich als arithmetisches Mittel aus sieben unabhängigen Wägungen (Tabelle 18). Als Unsicherheit wird die Standardabweichung verwendet.

Tabelle 18: Mittelwert der Einwaagen zur Herstellung der Zwischenverdünnung D6.

	$\bar{m}$ [mg]	$\Delta\bar{m}$ [mg]
TC	103131,14	0,08
STIP	134,08	0,07
∑(Gesamt)	103265,22	0,15

Zur Berechnung des $^{53/55}$Mn-Isotopenverhältnisses werden zunächst basierend auf den Einwaagen mittels Gl. (17), (18) und (19) die Gesamtmassen von ^{53}Mn und ^{55}Mn berechnet:

$$m\left(^{55}Mn\right)_{STIP} = \frac{\bar{m}(STIP) \cdot w(STIP)}{1000}\ [g] \qquad (17)$$

$$m\left(^{55}Mn\right)_{TC} = \frac{w(TC) \cdot \overline{m}(TC)}{1000}\ [g] \tag{18}$$

$$m\left(^{53}Mn\right)_{STIP} = \overline{m}\left(^{55}Mn\right)_{STIP} \cdot r\left(^{53}Mn/^{55}Mn\right)_{STIP} \cdot \frac{M\left(^{53}Mn\right)}{M\left(^{55}Mn\right)}\ [g] \tag{19}$$

Die verwendeten molaren Massen der Mn-Isotope sind im Anhang B zu finden. Aus den berechneten ^{53}Mn- und ^{55}Mn-Massen werden absolute Atomzahlen (N) gemäß Gl. (20), (21) und (22) berechnet:

$$\mathrm{N}\left(^{55}Mn\right)_{TC} = \frac{m\left(^{55}Mn\right)_{TC} \cdot N_{Av}}{M\left(^{55}Mn\right)}\ [atoms] \tag{20}$$

$$\mathrm{N}\left(^{55}Mn\right)_{STIP} = \frac{m\left(^{55}Mn\right)_{STIP} \cdot N_{Av}}{M(^{55}Mn)}\ [atoms] \tag{21}$$

$$\mathrm{N}\left(^{53}Mn\right)_{STIP} = N\left(^{55}Mn\right)_{STIP} \cdot r\left(^{53}Mn/^{55}Mn\right)_{STIP}\ [atoms] \tag{22}$$

Das $^{53/55}$Mn-Isotopenverhältnis der Zwischenverdünnung D6 ergibt sich aus Gl. (23):

$$r\left(^{53}Mn/^{55}Mn\right)_{D6} = \frac{N\left(^{53}Mn\right)_{STIP}}{N\left(^{55}Mn\right)_{STIP} + N\left(^{55}Mn\right)_{TC}} = 1{,}297(6) \cdot 10^{-6} \tag{23}$$

Die spezifischen Atomzahlen (*N*) der ^{53}Mn- und ^{55}Mn-Massenanteile für die Zwischenverdünnung D6 ergeben sich aus den absoluten Atomzahlen (N) und der Gesamtmasse der Lösung. Alle berechneten Parameter werden in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Berechnete Parameter der Zwischenverdünnung D6.

	m(^{55}Mn) [g]	**m(^{53}Mn) [g]**	**N(^{55}Mn) [atoms]**	**N(^{53}Mn) [atoms]**	***N*(^{55}Mn)$_{D6}$ [atoms(^{55}Mn)·g^{-1}]**	***N*(^{53}Mn)$_{D6}$ [atoms(^{53}Mn)·g^{-1}]**
TC	0,1020(2)	-	1,118(2)E+21	-		
STIP	9,59(4)E-6	1,275(6)E-7	1,051(5)E+17	1,450(6)E+15		
D6	1,020(4)E-1	1,274(3)E-7	1,118(2)E+21	1,450(6)E+15	1,083(2)E+19	1,404(7)E+13

Für alle weiteren Verdünnungen wird ^{55}Mn in Form von $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ verwendet. Die Einwaagen zur Präparation der $MnCl_2$-Stammlösung sind im Anhang C zu finden. Der berechnete Massenanteil an $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ in der Stammlösung beträgt:

$$w(MnCl_2 \cdot 4H_2O)_{Stammlsg.} = 0{,}5976(1)\ g(MnCl_2 \cdot 4H_2O) \cdot g^{-1}$$

Der Mn-Massenanteil der $MnCl_2$-Stammlösung berechnet sich nach Gl. 24:

$$w(Mn)_{Stammlsg.} = \frac{w(MnCl_2)_{Stammlsg.} \cdot M_{Mn}}{M_{MnCl_2 \cdot 4H_2O}}\ [g(Mn) \cdot g^{-1}] \qquad (24)$$

$$w(Mn)_{Stammlsg.} = 0{,}1659\ g(Mn) \cdot g^{-1} \qquad \text{(Grav. Bestimmung)}$$

Da der berechnete Mn-Massenanteil der $MnCl_2$-Stammlösung mit 4 signifikanten Stellen angegeben wird, die Unsicherheit jedoch erst auf der fünften Nachkommastelle auftritt, ist diese zu vernachlässigen.

Zur Verifizierung des berechneten Mn-Massenanteils wurde ein Aliquot der $MnCl_2$-Stammlösung durch *Sigma-Aldrich – Analytical Services and Development* nach ICP ISO17025 Bedingungen gemessen (Analysenbericht im Anhang F). Der gemessene Mn-Massenanteil der $MnCl_2$-Stammlösung beträgt:

$$w(Mn)_{Stammlsg.} = 166584\ mg(Mn) \cdot kg^{-1} \qquad (\textit{Sigma-Aldrich})$$

Der durch *Sigma-Aldrich* bestimmte Mn-Massenanteil ist in guter Übereinstimmung mit dem, basierend auf den Einwaagen, berechneten Mn-Massenanteil der $MnCl_2$-Stammlösung. Die Abweichung beträgt 0,42%. Für die Herstellung und Berechnung der Isotopie der ^{53}Mn-Standards (D09 - D13), sowie für die Zwischenverdünnungen D6_a und D6_b wurde der durch *Sigma-Aldrich* bestimmte Mn-Massenanteil der $MnCl_2$-Stammlösung verwendet.

Im Folgenden werden exemplarisch die Berechnungen für die Zwischenverdünnung D6_a durchgeführt. Die Zwischenverdünnung D6_a ist eine 1:100 Verdünnung der zuvor präparierten Lösung D6 mit 3 wt% HNO_3. Die zur Berechnung benötigten Einwaagen ergeben sich als arithmetisches Mittel aus sieben unabhängigen Wägungen. Die Unsicherheit wurde über die Standardabweichung berechnet. Das zugrundeliegende Wägeprotokoll ist im Anhang C zu finden.

Es ergeben sich nachfolgende Einwaagen:

$$\overline{m}(D6) = 0{,}5988(2)\ g$$
$$\overline{m}(HNO_3) = 58{,}60\ g$$

Die berechnete Unsicherheit der Masse von HNO_3 beeinträchtigt erst die vierte Nachkommastelle, somit kann der Wägefehler vernachlässigt werden.

Basierend auf den Einwaagen werden zunächst die spezifischen Atomzahlen von ^{53}Mn und ^{55}Mn gemäß Gl. (25) berechnet. Hierzu werden die spezifischen Atomzahlen $N(^{5x}Mn)_{D6}$ aus Tabelle 19 verwendet:

$$N\left(^{5x}Mn\right)_{D6_a} = \frac{N\left(^{5x}Mn\right)_{D6} \cdot \overline{m}(D6)}{\overline{m}(HNO_3) + \overline{m}(D6)}\ [atoms(^{53}Mn) \cdot g^{-1}] \qquad (25)$$

Da sich das $^{53/55}Mn$ Isotopenverhältnis nicht ändert, ist es zweckmäßig den Mn-Massenanteil der Zwischenverdünnung zu berechnen. Somit lässt sich ebenfalls der Verdünnungsansatz (vgl. Abbildung 12) verifizieren. Der Beitrag an ^{53}Mn kann vernachlässigt werden. Die Berechnung erfolgt gemäß Gl. (26):

$$w\left(^{55}Mn\right)_{D6_a} = \frac{N\left(^{55}Mn\right)_{D6_a} \cdot M(^{55}Mn)}{N_{Av}}\ [g(^{55}Mn) \cdot g^{-1}] \qquad (26)$$

Die Berechnung der Mn-Massenanteile erfolgt für die Zwischenverdünnung D6_b und die Standards D09 - D13 analog. Die $^{53/55}Mn$-Isotopenverhältnisse ergeben sich jeweils aus den separat berechneten spezifischen Atomzahlen. Die dazugehörigen Wägeprotokolle sind im Anhang C (Tabellen C.1 a - q) zu finden. Tabelle 20 stellt alle berechneten Parameter der Zwischenverdünnungen D6, D6_a und D6_b sowie der ^{53}Mn-Standards D09 - D13 zusammen.

Tabelle 20: Zusammenfassung der berechneten Parameter der ^{53}Mn-Standards D09 - D13 und der Zwischenverdünnungen D6, D6_a und D6_b.

^{53}Mn-Verdünnung	***N*(^{53}Mn) [atoms(^{53}Mn)·g^{-1}]**	***N*(^{55}Mn) [atoms(^{55}Mn)·g^{-1}]**	***w*(^{55}Mn) [g(^{55}Mn)·g^{-1}]**	**r(^{53}Mn/^{55}Mn)**
D6	1,404(6)E+13	1,083(2)E+19	9,878(15)E-04	1,297(6)E-06
D6_a	1,420(7)E+11	1,095(2)E+17	9,992(16)E-06	1,297(6)E-06
D6_b	7,989(38)E+09	6,161(10)E+15	5,621(9)E-07	1,297(6)E-06
D09	2,190(10)E+14	2,092E+23	0,1467	1,047(5)E-09
D10	2,182(10)E+13	2,092E+23	0,1644	1,043(5)E-10
D11	2,194(10)E+12	2,091E+23	0,1468	1,049(5)E-11
D12	2,143(10)E+11	2,091E+23	0,1644	1,049(5)E-12
D13	2,195(10)E+10	2,091E+23	0,1627	1,050(5)E-13

6.3.1. Ergebnisse AMS-Messung der ^{53}Mn-Standards

Zur Überprüfung der berechneten $^{53/55}$Mn-Isotopenverhältnisse wurden AMS-Messungen an der ANU in Canberra, Australien durchgeführt. Die zuvor hergestellten Standards wurden sowohl als MnO_2 als auch als MnF_2 präpariert und gemessen.
Insgesamt gab es vier Messserien (I, II, III, IV). Die erste Messserie (Runs 15 - 22) war nur für die Proben D09 und D10 geeignet, da die zur Verfügung stehende Messzeit zu kurz und die Anzahl der registrierten ^{53}Mn-Ereignisse sehr niedrig war. Die ersten drei Messserien waren für die als MnO_2 präparierten Standards, die letzte Messserie für die als MnF_2 präparierten Standards.

Die Untergrundbeiträge an ^{53}Cr wurden durch ^{53}Mn-freie MnO_2 und MnF_2-Proben (Blanks) bestimmt. Die MnF_2-Blanks lieferten pro Run ca. 3 - 6 Detektorereignisse an ^{53}Cr. Auf dieser Grundlage wurde eine Blankkorrektur durchgeführt, was eine Unsicherheit von $\approx 10^{-13}$ in den korrigierten $^{53/55}$Mn-Isotopenverhältnissen ausmacht. In den als MnO_2 präparierten Proben war der ^{53}Cr-Untergrund erwartungsgemäß etwas höher (Faktor 5), konnte aber insbesondere bei den Messserien II und III gut korrigiert werden.
Tabellen 21 a/b fassen die $^{53/55}$Mn-Isotopenverhältnisse als gewichtete Mittel aus den einzelnen Messserien I-IV zusammen. Die hierfür zugrundeliegenden Daten sind im Anhang D zu finden. Die berechneten Unsicherheiten berücksichtigen Zählratenfehler, und die Unsicherheit des zur Normierung verwendeten Rutgers ^{53}Mn-Standards. Das nominelle Isotopenverhältnis dieses Standards wurde auf $r(^{53}Mn/^{55}Mn)_{Rutgers} = 250 \cdot 10^{-12}$ festgesetzt. Aus den gewichteten Mittelwerten der einzelnen Messserien wurde für jedes Standardmaterial erneut ein gewichtetes Mittel berechnet. Die in kursiv geschriebenen Werte wurden als Ausreißer behandelt und sind bei der Berechnung des gewichteten Mittels nicht berücksichtigt [Wallner PC2017]. Die Ergebnisse der so bestimmten $^{53/55}$Mn-Isotopenverhältnisse sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 21 a: ^{53}Mn AMS-Ergebnisse der als MnO_2 und MnF_2 gemessenen Standards D09-D11.

			D09			**D10**			**D11**		
Serie	**Runs**	**Material**	**r($^{53}Mn/^{55}Mn$)** ($\cdot 10^{-12}$)	**Unsicherheit [abs.]**	**^{53}Mn [counts]**	**r($^{53}Mn/^{55}Mn$)** ($\cdot 10^{-12}$)	**Unsicherheit [abs.]**	**^{53}Mn [counts]**	**r($^{53}Mn/^{55}Mn$)** ($\cdot 10^{-12}$)	**Unsicherheit [abs.]**	**^{53}Mn [counts]**
I	15-22	MnO_2	1387	70	2080	148,5	16,1	166	*17,2*	*16,6*	-
II	31-40	MnO_2	1300	65	15283	128,5	8,5	666	10,9	1,7	121
III	54-67	MnO_2	1164	175	25781	125,4	6,3	1050	12,5	0,6	173
IV	103-135	MnF_2	1354	68	12880	133,7	10,5	2131	13,9	0,9	365
Gewichtetes Mittel			**1336**	**52**		**129,4**	**6,2**		**12,77**	**0,86**	

Tabelle 21 b: ^{53}Mn AMS-Ergebnisse der als MnO_2 und MnF_2 gemessenen Standards D12 und D13.

			D12			**D13**		
Serie	**Runs**	**Material**	**r($^{53}Mn/^{55}Mn$)** ($\cdot 10^{-12}$)	**Unsicherheit [abs.]**	**^{53}Mn [counts]**	**r($^{53}Mn/^{55}Mn$)** ($\cdot 10^{-12}$)	**Unsicherheit [abs.]**	**^{53}Mn [counts]**
I	15-22	MnO_2	-	-	-	-	-	-
II	31-40	MnO_2	*0,1*	*0,1*	-	*-0,4*	*0,2*	-
III	54-67	MnO_2	1,2	1,6	20	-0,1	1,0	0
IV	103-135	MnF_2	1,34	0,19	53	0,16	0,09	1
Gewichtetes Mittel			**1,34**	**0,19**		**< 0,3 (2σ)**		

Tabelle 22: Zusammenfassung der berechneten gewichteten Mittelwerte der ^{53}Mn-Standards D09 - D13 aus den AMS-Messserien I-IV.

Standard	**r($^{53}Mn/^{55}Mn$) ($\cdot 10^{-12}$)**	**Unsicherheit (abs.)**	**Unsicherheit (%)**
D09	1336	52	3,9
D10	129,4	6,2	4,8
D11	12,77	0,86	6,7
D12	1,34	0,19	14.3
D13	< 0,3	-	-

Im Folgenden werden die gewichteten Mittel der gemessenen Isotopenverhältnisse relativ zum gewichteten Mittel von D09 angegeben und in ein halblogarithmisches Diagramm eingetragen (Abbildung 18).

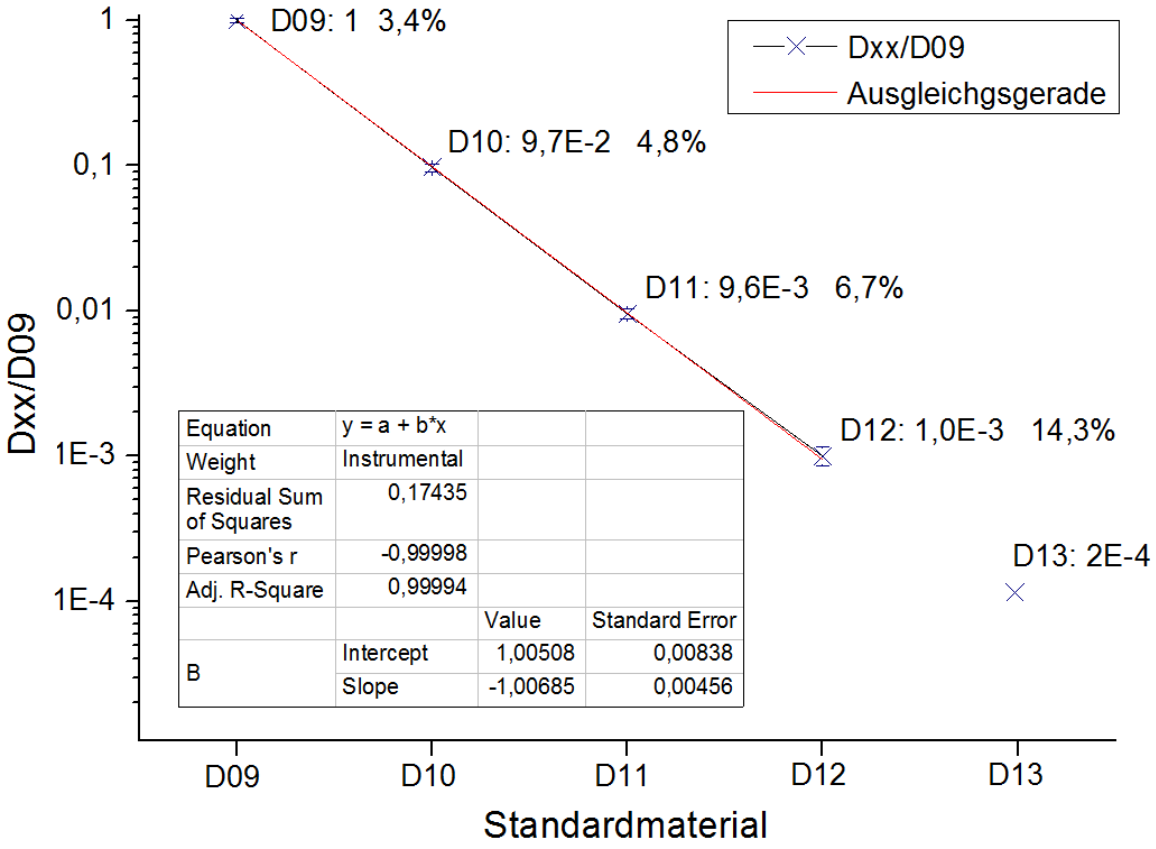

Abbildung 18: Halblogarithmische Auftragung der gemessenen Isotopenverhältnisse relativ zum Standard D09.

Da die Messung des Standards D13 nach durchgeführter Blank-Korrektur nur ein detektiertes ^{53}Mn-Ereignis zeigte, wurde darauf verzichtet, dass daraus resultierende $^{53/55}Mn$-Isotopenverhältnis bei der Berechnung der Regressionsgerade zu berücksichtigen. Es ist zu erkennen, dass trotz unterschiedlicher *beam tunings* an den verschiedenen Messtagen, und damit variablen Normierungsfaktoren die Ergebnisse in sich konsistent sind. Da sich die präparierten ^{53}Mn-Standards jeweils um exakt eine Zehnerpotenz unterscheiden, ist bei der Auftragung der gemittelten Isotopenverhältnisse, relativ zu D09 ein linearer Zusammenhang zu erwarten. Dieser konnte bestätigt werden. Unter Ausschluss des Ergebnisses der Messung von D13 ergibt sich für das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgerade ein Wert von $R^2 = 99{,}99$ %.

Das gemessene Isotopenverhältnis des Standards D13 ist allein auf Grund des Beitrags des ^{53}Cr-Untergrunds zunächst nur als Näherung zu betrachten. Die normierten und gewichteten Mittel der als MnO_2 gemessenen D13-Proben liefern nach Anwendung der ^{53}Cr-Korrektur in

den ^{53}Mn-*Bingrenzen* sowohl positive als auch negative Isotopenverhältnisse. Im Mittel sind die D13-Proben nicht signifikant unterschiedlich zu den MnO_2-Blanks. Darüber hinaus liegt die Unsicherheit des Isotopenverhältnisses in der Größenordnung von $\approx 1 \cdot 10^{-12}$. Die als MnF_2 gemessenen Proben liefern zwar realistische Isotopenverhältnisse, allerdings mit einer Unsicherheit ≥ 50%. Da die Blanks der MnF_2-Proben niedriger sind, besitzt auch die Probe D13 ein niedrigeres Limit, welches jedoch unter Berücksichtigung der Ergebnisse der MnO_2-Runs nicht besser als zu $0{,}3 \cdot 10^{-12}$ (2σ) bestimmt werden kann.

6.3.2. Diskussion der AMS-Ergebnisse des ^{53}Mn-Standards

Eine Betrachtung der mittels AMS gemessenen und auf den Rutgers ^{53}Mn-Standard normierten Isotopenverhältnisse (Tabelle 22) mit den berechneten, nominellen Isotopenverhältnissen der Standards D09 - D13 (Tabelle 20) zeigt eine Abweichung von ≈ 20%. Diese Feststellung ist konsistent mit der in Abschnitt 4.2.1 erwähnten Vermutung, dass das angegebene nominelle Isotopenverhältnis des Rutgers ^{53}Mn-Standard zu hoch sein könnte als auch mit den für die Atacama-Wüste gemessenen ^{53}Mn-Konzentrationen, die über den theoretisch zu erwartenden Werten liegen (Abschnitt 6.1.3.)

Generell ist festzuhalten, dass sich die präparierten Standards hinsichtlich ihrer Mn-Isotopie um jeweils exakt eine Größenordnung unterscheiden. Somit konnte gezeigt werden, dass das zugrundeliegende Verdünnungsschema (Abschnitt 5.2.3) und auch die Präparation korrekt durchgeführt wurden. Im Zusammenhang mit den offensichtlich unsicheren Nominalwerten des Rutgers-Standards und den „zu hohen" Sättigungswerten der Atacama-Proben liegt die Vermutung nahe, dass der hier beschriebene neue Standard akkurater ist als die bisher verwendeten Standards. Zur endgültigen Verifizierung dieser Vermutung sind sicherlich weitere Messungen nötig. Auch eine genauere Bestimmung der Halbwertzeit von ^{53}Mn und/oder des Wirkungsquerschnitts der Kernreaktion $^{53}Mn(n,\gamma)^{54}Mn$ könnte hier zur Klärung beitragen. Da es derzeit keinen zertifizierten ^{53}Mn-Standard für die Anwendung mittels AMS gibt, wird für die Etablierung eines *consensus value* der in dieser Arbeit neu hergestellten ^{53}Mn-Standards, folgendes Vorgehen vorgeschlagen:

1. Da die Mn-Isotopie der der präparierten ^{53}Mn-Standards maßgeblich von der Isotopie und dem Mn-Massenanteil der verwendeten STIP 20.1 A-Lösung abhängt, sollten diese idealerweise von mehreren unabhängigen Institutionen im Rahmen eines Ringversuchs mittels MC-ICPMS gemessen und charakterisiert werden.

2. Da die Zwischenverdünnung (D6) mit einem $^{53/55}$Mn-Isotopenverhältnis von $r(^{53}Mn/^{55}Mn)_{D6} \approx 1{,}3 \cdot 10^{-6}$ noch mittels MC-ICPMS messbar ist, sollte diese Lösung ebenfalls innerhalb eines Ringversuches erneut gemessen und charakterisiert werden.
3. Die zur Einstellung der Isotopenverhältnisse verwendete ^{55}Mn-Stammlösung wurde bereits hinsichtlich ihrer Mn-Konzentration durch *Sigma-Aldrich – Analytical Services and Development* nach ICP ISO17025 Bedingungen gemessen. Es ist an dieser Stelle optional, eine erneute Bestimmung durchzuführen.

Als Grundlage für ein solches Validierungsverfahren wurden bereits während der Präparation der ^{53}Mn-Standards am Paul Scherrer Institut von den verwendeten Lösungen Rückstellproben genommen und in Quarzampullen für eine mögliche, spätere Verwendung eingeschweißt.

Bei diesem vorgeschlagenen Vorgehen kann ein *consensus value* der einzelnen Mn-Standards künftig auf Grundlage der im Ringversuch ermittelten gewichteten Mittelwerte der $^{53/55}$Mn-Isotopenverhältnisse, der ermittelten ^{55}Mn-Konzentration der $MnCl_2$-Stammlösung und den entsprechenden Einwaagen aus dem Wägeprotokoll berechnet bzw. verifiziert werden. Bis zur Durchführung eines solchen Ringversuches wird vorgeschlagen, mit den berechneten Nominalwerten (Tabelle 20) zu arbeiten.

7. Ergebnisse und Diskussion zu Plutonium

7.1 ^{239,24x}Pu-Standard

7.1.1 Berechnung der nominellen Isotopenverhältnisse

Grundlage zur Berechnung der nominellen Isotopie des ^{239,24x}Pu-AMS-Standards sind die in der Anlage F aufgeführten Isotopenverhältnisse der Referenzmaterialien und die dazugehörigen Einwaagen. Nachfolgend wird exemplarisch die Berechnung der Isotopenzusammensetzung für IRMM-081a (^{239}Pu) und dessen Verdünnungen durchgeführt. Die Unsicherheiten werden über die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung berechnet:

Molalität IRMM-081a: $b(^{239}Pu) = 3{,}7458(26) \cdot 10^{-7} mol(^{239}Pu) \cdot g^{-1}$

In Abhängigkeit von dem ^{239}Pu-Gesamtgehalt ist die Stoffmenge der weiteren enthaltenen Pu-Isotope durch nachfolgende Stoffmengenverhältnisse gegeben:

Tabelle 23: Stoffmengenverhältnis von IRMM-081a in Abhängigkeit von ^{239}Pu.

Isotopenverhältnis	Wert
$n(^{238}Pu)/n(^{239}Pu)$	0,00003103(29)
$n(^{240}Pu)/n(^{239}Pu)$	0,0224338(51)
$n(^{241}Pu)/n(^{239}Pu)$	0,0002472(34)
$n(^{242}Pu)/n(^{239}Pu)$	0,00007570(78)

Ausgehend von $b(^{239}Pu)$ und den Stoffmengenverhältnissen kann $b(^{240}Pu)$ und $b(^{242}Pu)$ berechnet werden. Es ergeben sich folgende Molalitäten:

$$b\left(^{240}Pu\right) = 8{,}4033(61) \cdot 10^{-9}\, mol\left(^{240}Pu\right) \cdot g^{-1}$$
$$b\left(^{242}Pu\right) = 2{,}8356(293) \cdot 10^{-11}\, mol\left(^{242}Pu\right) \cdot g^{-1}$$

Da die AMS Atomzahlverhältnisse angibt, ist es zweckmäßig, die Molalitäten gemäß Gl. (27) als *spezifische Atomzahlen* (*N*) auszudrücken.

$$N = b \cdot N_{Av} \ \left[\frac{atoms}{g}\right] \tag{27}$$

$$N\left(^{239}Pu\right) = 2{,}2558(16) \cdot 10^{17} atoms\left(^{239}Pu\right) \cdot g^{-1}$$
$$N\left(^{240}Pu\right) = 5{,}0606(37) \cdot 10^{15} atoms\left(^{240}Pu\right) \cdot g^{-1}$$
$$N\left(^{242}Pu\right) = 1{,}7076(176) \cdot 10^{13} atoms\left(^{242}Pu\right) \cdot g^{-1}$$

Basierend auf den Einwaagen wurden die spezifischen Atomzahlen für die einzelnen Verdünnungen zur Herstellung der Stammlösung ausgerechnet. Die verwendeten Massen ergaben sich als arithmetisches Mittel von fünf unabhängigen Wägungen. Als Fehler wurde die Standardabweichung verwendet. In den Fällen, wo identische Einzelwägungen zu einer Standardabweichung von σ = 0 führten, wurde als Unsicherheit die für den entsprechenden Wägebereich zertifizierte Unsicherheit der Waage verwendet.

1. Verdünnung von IRMM-081a (^{239}Pu):

Tabelle 24: Mittelwert der Einwaagen für die 1. Verdünnung von IRMM-081.

	$\bar{m}$ [g]	$\Delta\bar{m}$ [g]
IRMM-081	1,01777	0,00002
5M HNO3	19,03077	0,00001
∑	20,04854	0,00003

Die spezifischen Atomzahlen der 1. Verdünnung ergeben sich nach Gl. (28) zu:

$$N\left(^{239}Pu, 1.\text{Verdünnung}\right) = \frac{N\left(^{239}Pu\right) \cdot \bar{m}(5M\ HNO_3)}{m(Gesamt)} \quad \left[\frac{atoms}{g}\right] \tag{28}$$

$$N\left(^{239}Pu, 1.\text{Verdünnung}\right) = 1{,}1452(07) \cdot 10^{16} atoms\left(^{239}Pu\right) \cdot g^{-1}$$
$$N\left(^{240}Pu, 1.\text{Verdünnung}\right) = 2{,}2690(86) \cdot 10^{14} atoms\left(^{240}Pu\right) \cdot g^{-1}$$
$$N\left(^{242}Pu, 1.\text{Verdünnung}\right) = 8{,}6688(895) \cdot 10^{11} atoms\left(^{242}Pu\right) \cdot g^{-1}$$

2. Verdünnung von IRMM-081a:

Tabelle 25: Mittelwert der Einwaagen für die 2. Verdünnung von IRMM-081a.

	$\bar{m}$ [g]	$\Delta\bar{m}$ [g]
IRMM-081, 1. Verdünnung	1,00759	0,00004
5M HNO3	9,00284	0,00004
∑	10,01043	0,00008

$$N\left(^{239}Pu, 2.\text{Verdünnung}\right) = 1{,}1526(08) \cdot 10^{15} atoms\left(^{239}Pu\right) \cdot g^{-1}$$
$$N\left(^{240}Pu, 2.\text{Verdünnung}\right) = 2{,}5858(19) \cdot 10^{13} atoms\left(^{240}Pu\right) \cdot g^{-1}$$
$$N\left(^{242}Pu, 2.\text{Verdünnung}\right) = 8{,}7255(901) \cdot 10^{10} atoms\left(^{242}Pu\right) \cdot g^{-1}$$

Für die weiteren Referenzmaterialien (IRMM-083, -043, -042a) erfolgte die Berechnung der spezifischen Atomzahlen in Abhängigkeit von den Einwaagen analog (vgl. Anhang C). Nachfolgend sind die spezifischen Atomzahlen der einzelnen Referenzmaterialien zur Herstellung der Stammlösung zusammengefasst:

2. Verdünnung von IRMM-083 (^{240}Pu):

$$N\left(^{240}Pu, 2.\,\text{Verdünnung}\right) = 2{,}0782(13) \cdot 10^{14} atoms\left(^{240}Pu\right) \cdot g^{-1}$$
$$N\left(^{239}Pu, 2.\,\text{Verdünnung}\right) = 1{,}2939(21) \cdot 10^{12} atoms\left(^{239}Pu\right) \cdot g^{-1}$$
$$N\left(^{242}Pu, 2.\,\text{Verdünnung}\right) = 8{,}7255(1704) \cdot 10^{10} atoms\left(^{242}Pu\right) \cdot g^{-1}$$

IRMM-043 (^{242}Pu):

Das Referenzmaterial IRMM-042 konnte ohne Zwischenverdünnung direkt zur Präparation der Stammlösung verwendet werden.

$$N\left(^{242}Pu, 2.\,\text{Verdünnung}\right) = 1{,}1008(33) \cdot 10^{14} atoms\left(^{242}Pu\right) \cdot g^{-1}$$
$$N\left(^{239}Pu, 2.\,\text{Verdünnung}\right) = 3{,}0371(179) \cdot 10^{11} atoms\left(^{239}Pu\right) \cdot g^{-1}$$
$$N\left(^{240}Pu, 2.\,\text{Verdünnung}\right) = 1{,}0687(49) \cdot 10^{13} atoms\left(^{240}Pu\right) \cdot g^{-1}$$
$$N\left(^{244}Pu, 2.\,\text{Verdünnung}\right) = 2{,}3337(1323) \cdot 10^{10} atoms\left(^{244}Pu\right) \cdot g^{-1}$$

1. Verdünnung von IRMM-042a (^{244}Pu):

$$N\left(^{244}Pu, 2.\,\text{Verdünnung}\right) = 2{,}2973(47) \cdot 10^{13} atoms\left(^{244}Pu\right) \cdot g^{-1}$$
$$N\left(^{239}Pu, 2.\,\text{Verdünnung}\right) = 7{,}8567(933) \cdot 10^{09} atoms\left(^{239}Pu\right) \cdot g^{-1}$$
$$N\left(^{240}Pu, 2.\,\text{Verdünnung}\right) = 1{,}5893(42) \cdot 10^{11} atoms\left(^{240}Pu\right) \cdot g^{-1}$$
$$N\left(^{244}Pu, 2.\,\text{Verdünnung}\right) = 3{,}1268(67) \cdot 10^{11} atoms\left(^{244}Pu\right) \cdot g^{-1}$$

Zur Herstellung der Stammlösung des ^{239,24x}Pu-Standards wurden Aliquote der verdünnten Referenzmaterialien eingewogen und mit 5M HNO_3 auf eine Gesamtmasse von 100 g verdünnt. Die Einwaagen sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: Mittelwert der Einwaagen zur Präparation der Arbeitslösung des ^{239,24x}Pu-Standards.

	$\bar{m}$ [g]	$\Delta\bar{m}$ [g]
m(5M HNO_3)	78,9993	0,00005
m(^{239}Pu, 2. Verdünnung)	1,00207	0,00005
m(^{240}Pu, 2. Verdünnung)	4,9978	0,00003
m(^{242}Pu)	10,04802	0,00001
m(^{244}Pu, 1. Verdünnung)	4,99723	0,00002
∑	100,04442	0,00016

Unter Berücksichtigung der Einwaagen und der zuvor ausgerechneten spezifischen Atomzahlen lassen sich unter Verwendung von Gl. (28) die Beiträge der Einzelisotope in der Stammlösung berechnen. Die berechneten spezifischen Atomzahlen und die dazugehörigen Unsicherheiten sind in den Tabellen 27 und 28 zusammengefasst.

Tabelle 27: Spezifische Atomzahlen der Arbeitslösung des ^{239,24x}Pu-Standards.

Isotop	**atoms (^{2xx}Pu)·g^{-1}**			
	^{239}Pu	**^{240}Pu**	**^{242}Pu**	**^{244}Pu**
^{239}Pu	$1{,}1545\cdot10^{13}$	$2{,}5900\cdot10^{11}$	$8{,}7397\cdot10^{08}$	–
^{240}Pu	$6{,}4637\cdot10^{10}$	$1{,}0382\cdot10^{13}$	$5{,}6581\cdot10^{09}$	–
^{242}Pu	$3{,}0503\cdot10^{10}$	$1{,}0734\cdot10^{12}$	$1{,}1056\cdot10^{13}$	$2{,}3438\cdot10^{09}$
^{244}Pu	$3{,}9244\cdot10^{08}$	$7{,}9384\cdot10^{09}$	$1{,}5619\cdot10^{10}$	$1{,}1475\cdot10^{12}$
∑	$1{,}1641\cdot10^{13}$	$1{,}1722\cdot10^{13}$	$1{,}1078\cdot10^{13}$	$1{,}1498\cdot10^{12}$

Tabelle 28: Berechnete Unsicherheiten der spezifischen Atomzahlen der Arbeitslösung des ^{239,24x}Pu-Standards.

Isotop	**atoms (^{2xx}Pu)·g^{-1}**			
	^{239}Pu	**^{240}Pu**	**^{242}Pu**	**^{244}Pu**
^{239}Pu	$8{,}0511\cdot10^{09}$	$1{,}8997\cdot10^{08}$	$9{,}0258\cdot10^{06}$	–
^{240}Pu	$1{,}0433\cdot10^{08}$	$6{,}7409\cdot10^{09}$	$8{,}5132\cdot10^{08}$	–
^{242}Pu	$1{,}7995\cdot10^{08}$	$4{,}9559\cdot10^{09}$	$3{,}3266\cdot10^{10}$	$7{,}0524\cdot10^{06}$
^{244}Pu	$4{,}6585\cdot10^{06}$	$2{,}1182\cdot10^{07}$	$3{,}3683\cdot10^{07}$	$2{,}3267\cdot10^{09}$
∑	$8{,}3400\cdot10^{09}$	$1{,}1908\cdot10^{10}$	$3{,}4160\cdot10^{10}$	$2{,}3337\cdot10^{09}$

Hieraus ergeben sich folgende nominellen Isotopenverhältnisse:

Tabelle 29: Berechnete (nominelle) Isotopie der AMS-relevanten Isotopenverhältnisse des ^{239,24x}Pu-Standards, basierend auf den Einwaagen und der zertifizierten Isotopie der verwendeten Referenzmaterialien.

	r(^{240}Pu/^{242}Pu)	**r(^{239}Pu/^{242}Pu)**	**r(^{240}Pu/^{239}Pu)**	**r(^{244}Pu/^{242}Pu)**
r	1,058	1,051	1,007	0,104
Δr (1σ)	0,003	0,003	0,001	0,001

7.1.2 AMS-Ergebnisse des ^{239,24x}Pu-Standards

Der ^{239,24x}Pu-Standard wurde in einem internationalen Ringversuch an insgesamt fünf AMS-Einrichtungen gemessen. Die beteiligten Institutionen waren:

- Universität zu Köln – Institut für Kernphysik (ColAMS)
- ETH Zürich – Laboratory for Ion Beam Physics (ETH)
- Australian National University – Research School of Physics and Engineering (ANU)
- Universidad de Sevilla – Centro National de Aceleradores (CNA)
- University Luigi Vanvitelli, Dept. of Mathematics and Physics – Center for Isotopic Research on the Cultural and Environmental heritage (CIRCE)

Das Messregime für Plutonium an den einzelnen AMS-Einrichtungen ist unterschiedlich. Die Einstellung des zu messenden Massenbereiches (*beam tuning*; Massenbereich: 238 u bis 244 u) unter Verwendung von Referenzstandards, wird an den verschiedenen AMS-Einrichtungen unterschiedlich gehandhabt. Zwei Fälle können dabei unterschieden werden:

1. Präzise Einstellung des Massenbereichs: Nominalwerte der Isotopenverhältnisse des Referenzstandards weichen um ≤ 1% ab, was eine nachträgliche Normierung der bestimmten Isotopenverhältnisse (*raw ratios*) unbekannter Proben (theoretisch) überflüssig macht. Das Isotopenverhältnis ergibt sich dabei unmittelbar aus dem Quotienten der gemessenen Zählraten.
2. Grobe Einstellung des Massenbereichs: Nominalwerte des Referenzstandards weichen um ≥ 1% ab, was zur Folge hat, dass unbekannte Proben nachträglich auf den in der Messung verwendeten Referenzstandard normiert werden müssen.

Der besseren Vergleichbarkeit halber wurden die Ergebnisse der einzelnen AMS-Einrichtungen (vgl. Anhang D) nach nachfolgendem Schema prozessiert und vereinheitlicht:

1. Aus den gemessenen Isotopenverhältnissen der Einzelmessungen erfolgte die Berechnung eines gewichteten Mittelwertes und dessen Unsicherheit gemäß Gl. (29) und Gl. (30):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \cdot x_i}{\sum_{i=1}^{n} w_i} \quad \text{mit } w_i = \frac{1}{(\Delta x_i)^2} \tag{29}$$

$$\Delta\bar{x} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^{n} w_i}} \tag{30}$$

2. Die Berechnung des Normierungsfaktors (f_{ratio}) für die gemessenen Standards UKAEA und CNA erfolgte gemäß Gl. (31). Die Unsicherheit des Normierungsfaktors (Δf_{ratio}) wurde mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung Gl. (32) berechnet:

$$f_{ratio} = \frac{r_{nominell,STD}}{r_{measured,STD}} \tag{31}$$

$$\Delta f_{ratio} = f_{ratio} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta r_{nominell,STD}}{r_{nominell,STD}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta r_{measured,STD}}{r_{measured,STD}}\right)^2} \tag{32}$$

3. Die Anwendung des Normierungsfaktors auf den gewichteten Mittelwert des Isotopenverhältnisses. Die Berechnung erfolgte nach Gl. (33), die Unsicherheit des normierten Isotopenverhältnisses (Δr_{norm}) wurde mittels Gauß'scher Fehlerfort-pflanzung Gl. (34) berechnet:

$$r_{norm} = f_{ratio} \cdot r_{measured} \tag{33}$$

$$\Delta r_{norm} = r_{norm} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta r_{measured}}{r_{measured}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta f_{ratio}}{f_{ratio}}\right)^2} \tag{34}$$

Die sich hieraus ergebenden Ergebnisse sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

Tabelle 30: Zusammenfassung der nach CNA- und UKAEA-normierten sowie der nicht normierten Mittelwerte der einzelnen AMS-Einrichtungen, für die Isotopenverhältnisse $^{240}Pu/^{242}Pu$, $^{239}Pu/^{242}Pu$, $^{240}Pu/^{239}Pu$ und $^{244}Pu/^{242}Pu$ des $^{239,24x}Pu$-Standards.

Einrichtung	Serie #	Normierung	r($^{240}Pu/^{242}Pu$)	Unsicherheit (abs.)	r($^{239}Pu/^{242}Pu$)	Unsicherheit (abs.)	r($^{240}Pu/^{239}Pu$)	Unsicherheit (abs.)	r($^{244}Pu/^{242}Pu$)	Unsicherheit (abs.)
ETH	1	nicht normiert	1.059	0.009	0.962	0.009	1.101	0.010	0.104	0.001
ETH	1	UKAEA	1.105	0.014	1.056	0.014	1.046	0.013	0.121	0.007
ETH	1	CNA	1.115	0.027	1.043	0.029	1.074	0.026	–	–
ETH	2	nicht normiert	1.031	0.009	0.999	0.009	1.026	0.009	0.103	0.001
ETH	2	UKAEA	1.063	0.014	1.051	0.013	1.008	0.013	0.107	0.002
ETH	2	CNA	1.085	0.027	1.041	0.028	1.043	0.025	–	–
ETH	3	nicht normiert	1.046	0.012	1.004	0.012	1.042	0.012	0.097	0.001
ETH	3	UKAEA	1.099	0.018	1.065	0.017	1.026	0.017	0.109	0.001
ETH	3	CNA	1.089	0.029	1.045	0.030	1.050	0.028	–	–
ANU	1	nicht normiert	1.119	0.005	1.159	0.005	0.965	0.004	0.108	0.001
ANU	1	UKAEA	1.075	0.005	1.130	0.016	0.951	0.005	0.108	0.008
ANU	1	CNA	–	–	–	–	–	–	–	–
ANU	2	nicht normiert	1.055	0.004	1.058	0.004	0.998	0.004	0.108	0.001
ANU	2	UKAEA	1.054	0.006	1.060	0.006	0.998	0.005	0.105	0.001
ANU	2	CNA	1.082	0.024	1.089	0.027	1.007	0.023	–	–
ColAMS	1	nicht normiert	1.079	0.002	1.090	0.002	0.991	0.003	–	–
ColAMS	1	UKAEA	–	–	–	–	–	–	–	–
ColAMS	1	CNA	1.116	0.024	1.081	0.027	1.040	0.022	–	–
ColAMS	2	nicht normiert	1.122	0.006	1.127	0.006	0.995	0.010	0.095	0.001
ColAMS	2	UKAEA	1.059	0.007	1.046	0.007	0.960	0.016	0.101	0.001
ColAMS	2	CNA	1.129	0.026	1.106	0.030	1.029	0.028	–	–
ColAMS	3	nicht normiert	1.047	0.002	1.164	0.003	0.899	0.004	0.090	0.000
ColAMS	3	UKAEA	–	–	–	–	–	–	–	–
ColAMS	3	CNA	1.115	0.024	1.095	0.027	1.026	0.023	–	–

Tabelle 30: Fortsetzung.

Einrichtung	Serie #	Normierung	r(^{240}Pu/^{242}Pu)	Unsicherheit (abs.)	r(^{239}Pu/^{242}Pu)	Unsicherheit (abs.)	r(^{240}Pu/^{239}Pu)	Unsicherheit (abs.)	r(^{244}Pu/^{242}Pu)	Unsicherheit (abs.)
CNA	1	nicht normiert	1.192	0.006	1.197	0.005	0.991	0.008	0.114	0.001
CNA	1	UKAEA	1.143	0.018	1.135	0.020	1.000	0.019	0.116	0.002
CNA	1	CNA	1,030	0,023	1,018	0,026	1,014	0,023	–	–
CIRCE	1	nicht normiert	1.033	0.013	1.133	0.011	0.937	0.018	0.091	0.001
CIRCE	2	CNA	1.103	0.042	1.113	0.036	1.006	0.039	–	–

Aus den Werten für die einzelnen Isotopenverhältnisse wurde ein arithmetisches Mittel berechnet. Die Unsicherheit des arithmetischen Mittels wurde als Standardfehler des Mittelwertes ($SD_{\bar{x}} = \sigma/\sqrt{n}$) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 31 dargestellt.

Tabelle 31: Arithmetische Mittel für die CNA- und UKAEA-normierten, sowie die nicht normierten Isotopenverhältnisse aller durchgeführten Messungen.

	Normierung	r(^{240}Pu/^{242}Pu)	r(^{239}Pu/^{242}Pu)	r(^{240}Pu/^{239}Pu)	r(^{244}Pu/^{242}Pu)
Arithm. Mittel	nicht normiert	1.078	1.089	0.995	0.101
Standardabweichung		0.043	0.080	0.056	0.008
SD$\bar{x}$		0.016	0.025	0.018	0.003
Arithm. Mittel	UKAEA	1.085	1.078	0,998	0.110
Standardabweichung		0.032	0.038	0.034	0.007
SD$\bar{x}$		0.012	0.018	0.013	0.003
Arithm. Mittel	CNA	1,096	1.070	1.032	–
Standardabweichung		0.029	0.034	0.022	–
SD$\bar{x}$		0.010	0.011	0.007	–

Die Daten in Tabelle 31 zeigen, dass die Skalierung zwischen den einzelnen Plutonium-Isotopen nicht den in Tabelle 29 berechneten nominellen Isotopenverhältnissen des ^{239,24x}Pu-Standards entspricht, da sowohl die Normierung mittels CNA- als auch dem UKAEA-Standard signifikant unterschiedliche Ergebnisse liefert. Diese Tatsache ist besonders auffällig bei den Ergebnissen aus Sevilla (CNA) und Neapel (CIRCE), wo die Abweichung bis zu 12% in beiden Richtungen für verschieden gemessene Isotopenverhältnisse beträgt. Die Ergebnisse aus Zürich (ETH) und Köln (CologneAMS) weichen im Mittel ca. ±6% ab. Dies legt den Schluss nahe, dass die gemessenen Isotopenverhältnisse möglicherweise direkt abhängig sind von der Qualität des *beam tunings* der zu messenden Isotope.

Die gewichteten Mittelwerte der Isotopenverhältnisse aus den einzelnen Messserien lassen sich nicht ohne weiteres direkt miteinander vergleichen, da alle relativen Isotopen-konzentrationen immer voneinander abhängig sind. Eine Möglichkeit, diese Daten im Gesamtzusammenhang zu analysieren, ist eine Auftragung in ternären oder quaternären (isobarische) Diagramme. Da quaternäre (3D) Diagramme nicht besonders anschaulich sind, werden im Folgenden die relativen Anteile der 3 Hauptisotope ^{239}Pu, ^{240}Pu und ^{242}Pu verglichen und in einem weiteren Schritt wird zusätzlich ^{244}Pu betrachtet. In den nachfolgenden ternären Diagrammen ergeben sich die Unsicherheiten in x-, y- und z-Richtung aus den zuvor berechneten Unsicherheiten der Isotopenverhältnisse (vgl. Tabelle 30). Da diese näherungsweise identisch sind, werden der Übersicht halber die Unsicherheiten („Fehlerbalken“) in x-, y- und z-Richtung vereinfacht durch Kreise dargestellt. Für die nachfolgenden Diskussionen werden die gravimetrischen Nominalwerte des ^{239,24x}Pu-Standards als zuverlässig und richtig angesehen.

7.1.2.1 Ternäres Diagramm: ^{239}Pu, ^{240}Pu und ^{242}Pu (raw ratios)

Abbildung 19 zeigt zunächst die Streuung der nicht normierten gewichteten Mittelwerte der einzelnen AMS-Einrichtungen (hier: *raw ratios*). Folgende Punkte sind direkt aus der Auftragung ersichtlich:

- Die Verteilung/Streuung der Messwerte ist nicht statistisch verteilt, sondern lediglich Abhängig von der Präzision des durchgeführten *beam tunings,*
- ETH unterschätzt ^{239}Pu, überschätzt jedoch ^{240}Pu und ^{242}Pu,
- CologneAMS, CNA und CIRCE überschätzen ^{239}Pu, unterschätzen jedoch ^{240}Pu und ^{242}Pu.

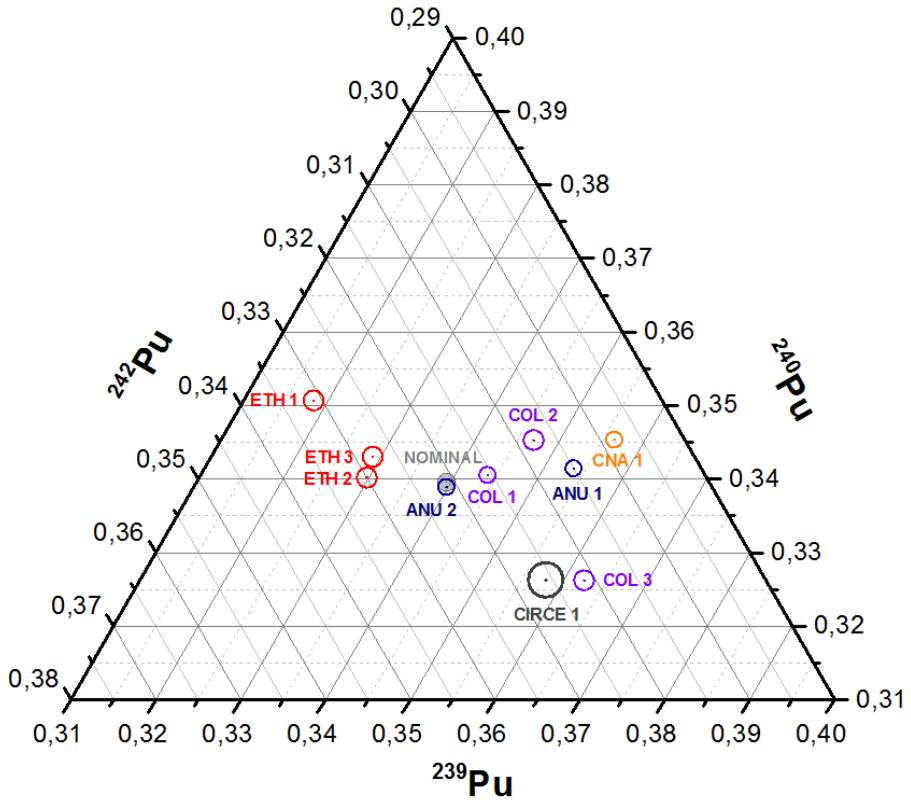

Abbildung 19: Ternäres Diagramm der relativen ^{239,240,242}Pu-Anteile der nicht normierten und gewichteten Mittelwerte.

Das *beam tuning* ist innerhalb der durchgeführten Messserien der einzelnen AMS-Einrichtungen konsistent und reproduzierbar. Die beiden ANU-Messungen müssen jedoch differenziert betrachtet werden: Die Messung ANU 2 reproduziert innerhalb des Fehlers den nominellen Wert des ^{239,24x}Pu-Standards. Dies ist zu erwarten, da an der ANU das *beam tuning* mit einer maximalen Abweichung von ≤ 1% an das nominelle Isotopenverhältnis des Referenz-Standards (UKAEA) angepasst wird. Um diese Bedingungen über den gesamten Verlauf einer Messung zu gewährleisten, werden sogenannte *bracketing measurements* durchgeführt, bei

denen die Isotopenverhältnisse des Referenz-Standards überprüft werden und ggf. eine Tuning-Korrektur durchgeführt wird. Grundlage für dieses Vorgehen ist die Tatsache, dass sowohl die Transmissionswahrscheinlichkeit, als auch die Detektionseffizienz für alle Pu-Isotope identisch ist [Fifield PC2014]. Die Gründe, warum das *beam tuning* bei der Messung ANU 1 nicht präzise auf die Isotopenverhältnisse des UKAEA-Standards angepasst wurden, konnte an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden.

7.1.2.2 Ternäres Diagramm: ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{242}Pu (CNA normiert)

Aufgrund der Unsicherheit des CNA-Standards sind die aufgetragenen Unsicherheitsbereiche sehr groß; dennoch fällt direkt ins Auge, das die Streuung der einzelnen Messserien untereinander deutlich geringer ist als in Abbildung 19. Das belegt, dass die Normierung auf einen Referenz-Standard erwartungsgemäß die unterschiedlichen *beam tunings* korrigiert und somit die Präzision der Messung verbessert. Unter der Annahme, dass der nominelle Wert des ^{239,24x}Pu-Standards nahe am wahren Wert liegt, kann man sagen, dass sich die Richtigkeit der Werte durch die CNA-Normierung verbessert.

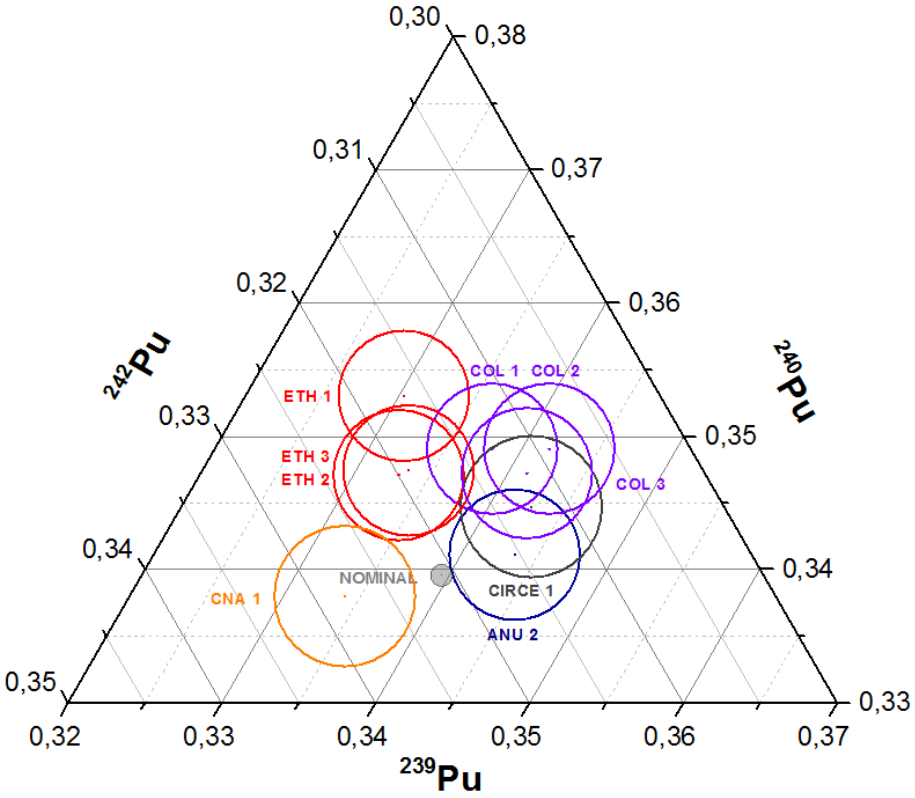

Abbildung 20: Ternäres Diagramm der relativen ^{239,240,242}Pu-Anteile der CNA-normierten und gewichteten Mittelwerte.

Insbesondere der normierte Wert der Messung ANU 2 sticht dabei hervor. Dieser ist im Vergleich zum nicht normierten Wert zu höheren ^{239}Pu-Anteilen und zu niedrigeren $^{240/242}$Pu-Anteilen verschoben. Da die normierten Werte alle signifikant vom nominellen Wert abweichen, liegt die Vermutung nahe, dass der angegebene *consensus value* des CNA-Standards hinsichtlich des $^{240/242}$Pu-Anteils zu niedrig sein könnte. Dieser Verdacht erhärtet sich, wenn man die UKAEA-normierten relativen Anteile der einzelnen Pu-Isotope betrachtet (Abbildung 21), die keine solch deutliche Tendenz erkennen lassen.

7.1.2.3 Ternäres Diagramm: ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{242}Pu (UKAEA normiert)

Die Präzision der Messung ist im Vergleich zu den CNA-normierten Werten erneut verbessert, was auf Grund der geringeren Unsicherheit der Isotopie des UKAEA-Standards zu erwarten ist. Jedoch sind die drei Messungen der ETH nach wie vor zu höheren $^{240/242}$Pu-Werten verschoben.

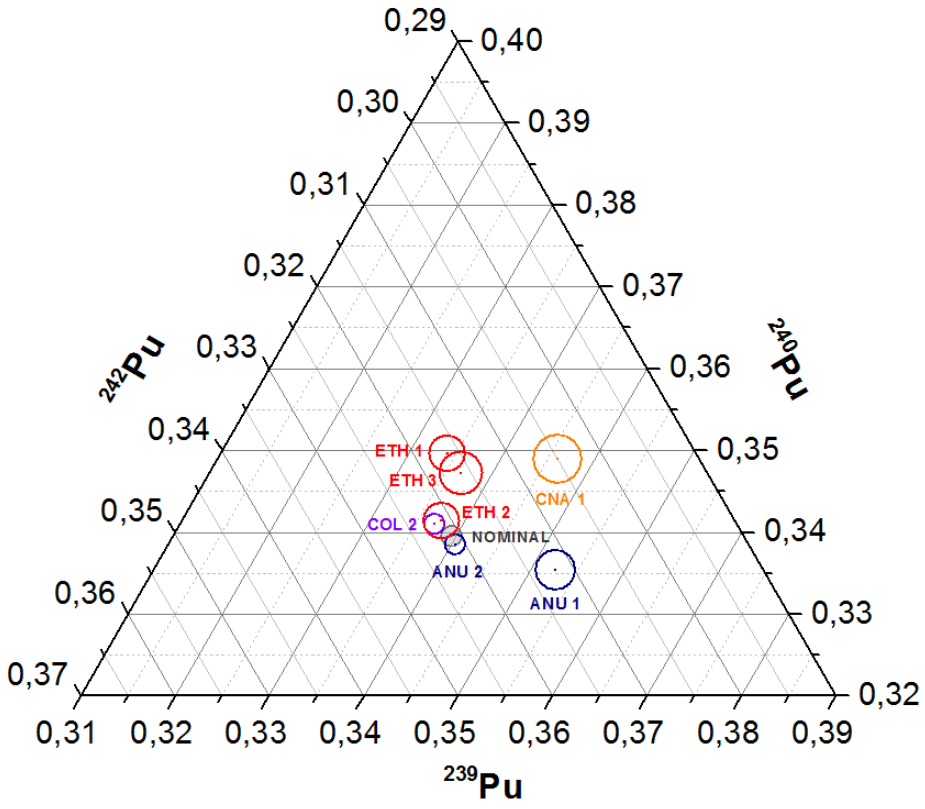

Abbildung 21: Ternäres Diagramm der relativen ^{239,240,242}Pu-Anteile der UKAEA-normierten und gewichteten Mittelwerte.

Mittelt man alle drei ETH-Messungen, so überschneidet sich die daraus resultierende Fehlergrenze mit der des nominellen Wertes des ^{239,24x}Pu-Standards. Die Messung CNA 1 weicht sowohl deutlich vom nominellen Wert als auch von den Messwerten der anderen

Institutionen ab. Es ist auffällig, dass ebenfalls die nicht normierten Werte von CNA 1 sehr stark zu höheren $^{240/242}$Pu-Verhältnisse verschoben sind. Dieser Trend zeigt auch bei Normierung auf den UKAEA-Standard. Ein systematischer Fehler kann daher in Betracht gezogen werden, obwohl diese Fehler eigentlich durch die Normierung auf einen Referenzstandard eliminiert werden sollten. An dieser Stelle kann nicht abschließend geklärt werden, welche Art von systematischem Fehler diese Abweichungen verursachen könnte.
Die Normierungen der Messung COL 2 und ANU 2 sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit dem nominellen Wert. Es zeigt sich, dass die Normierung auf UKAEA die zu erwarteten Werte wiedergibt. Diese Tatsache unterstützt die Annahme, dass die zertifizierten Isotopenverhältnisse des UKAEA-Standards konsistent sind. Die Messung ANU 2 zeigt zwar eine marginale Abweichung im Vergleich zum nicht normierten Wert, was nicht ungewöhnlich ist, da die Normierungsfaktoren nicht exakt $f = 1$ betragen. Anhand Abbildung 20 und 21 ist zu erkennen, dass es scheinbar eine negative Korrelation zwischen den gemessenen Anteilen von ^{239}Pu und ^{240}Pu gibt. Daher wird im nachfolgenden Diagramm (Abbildung 22) die Summe $^{239+240}$Pu gebildet, wodurch deren Abhängigkeit eliminiert wird. Die Summe wird gegen die Anteile von ^{242}Pu und ^{244}Pu in einem ternären Diagramm aufgetragen.

7.1.2.4 Ternäres Diagramm: $^{239+240}$Pu, ^{242}Pu und ^{244}Pu (UKAEA normiert)

Es zeigt sich, dass hinsichtlich der relativen Anteile von ^{244}Pu alle Messungen in sich konsistent sind, was auf eine hohe Präzision bei der Messung von ^{244}Pu hindeutet. Durch die Zusammenfassung der ^{239}Pu und ^{240}Pu-Anteile verbessert sich allgemein auch die Präzision der Messung der anderen Pu-Isotope. Dies untermauert die Vermutung, dass es eine Korrelation zwischen der Messung von ^{239}Pu und ^{240}Pu gibt. Das heißt, dass letztlich ein wechselseitiger Untergrund eine Quelle für Unsicherheiten sein könnte. Das ist insofern plausibel, als $^{239/240}$Pu das einzige hier betrachtete Isotopenpaar mit einer Massendifferenz von nur 1 u ist. Diese Vermutung kann an dieser Stelle ebenfalls nicht abschließend geklärt werden.

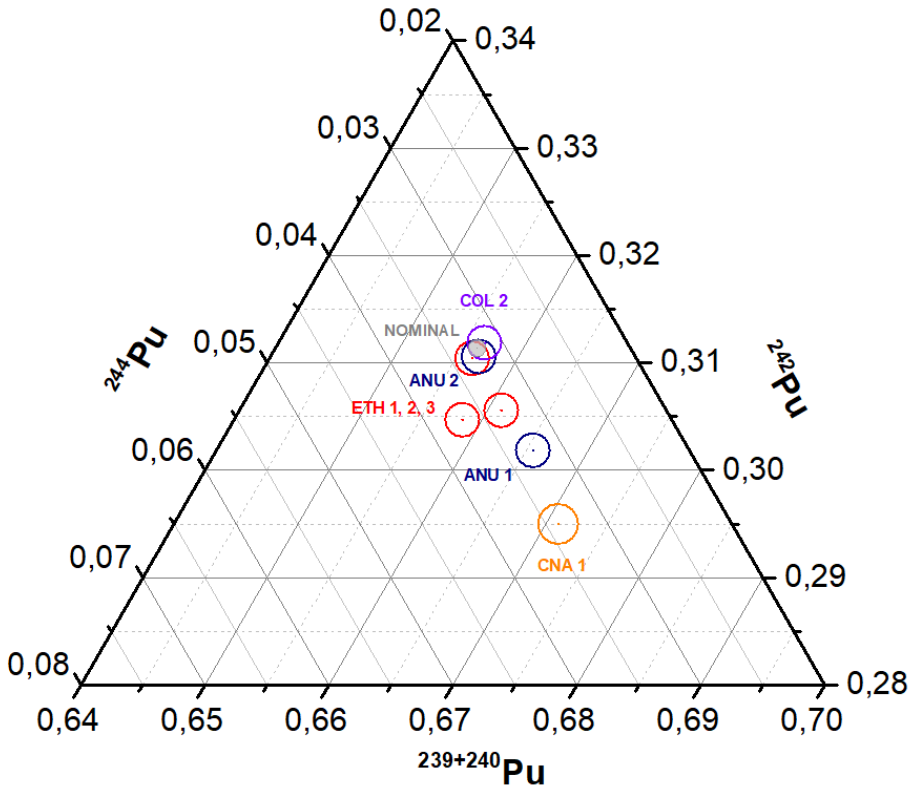

Abbildung 22: Ternäres Diagramm der relativen $^{239+240,242,244}$Pu-Anteile der UKAEA-normierten und gewichteten Mittelwerte.

Betrachtet man insgesamt die Messung CNA 1, so fällt auf, dass es bei der Messung scheinbar systematische Unstimmigkeiten gibt. CNA 1 zeigt in allen dargestellten ternären Diagrammen signifikante Abweichungen für ^{239}Pu-, ^{240}Pu- und ^{242}Pu. Für die Abweichungen könnten verschiedene Gründe angenommen werden:

- Die Einstellung der entsprechenden Massenbereiche (*beam-tuning*) ist bei der durchgeführten Messserie nicht optimal. Dies ist anhand der *raw ratios* und der CNA/UKAEA-normierten Isotopenverhältnisse zu erkennen. Dieser Effekt sollte jedoch mittels Normierung auf einen Referenzstandard kompensiert bzw. eliminiert werden können, was bei der vorliegenden Messserie offenbar nicht der Fall war.
- Die Abweichungen der gemessenen Isotopenverhältnisse könnten auf mögliche Kontaminationen in der Ionenquelle zurückzuführen sein. Hierfür spricht, dass die Kontaminationen keinen konstanten Beitrag zu den zu messenden Isotopenverhältnissen liefern. Da dies ebenfalls für die gemessenen Referenzstandards zutrifft, versagt in der Konsequenz auch die Normierung.
- Ursprünge für solche Kontaminationen können in den unterschiedlichen Zählraten, bzw. Pu-Massenanteilen der gemessenen Proben liegen. Die Zählraten betrugen im

Falle der CNA 1 Messung für den UKAEA-Standard ≈ 100 cps, für den CNA-Standard ≈ 1500 cps und für den ^{239,24x}Pu-Standard ≈ 500 cps. Darüber hinaus zeigten die Strahlströme der UKAEA-Proben stärkere Schwankungen, was auf eine inhomogene Probenmatrix als Folge des Mischens mit Nb-Pulver hindeutet [Chamizo PC2017].

Die Messserie ANU 1 zeigt einen ähnlichen Trend wie die Messung CNA 1. Daher liegt es nahe, dass ähnliche Gründe wie bei CNA 1 zu den systematischen Abweichungen der gemessenen Isotopenverhältnisse geführt haben könnten. Neben den offensichtlich unterschiedlichen Zählraten der gemessenen Proben lässt sich darüber hinaus nicht ohne weitergehende Untersuchungen feststellen, worin die Ursache für diese Abweichungen liegen könnte. Zur Klärung des Sachverhalts bietet es sich daher an, bei zukünftigen Messungen sowohl die Pu-Massenanteile in den Probenmatrizes identisch zu wählen als auch eine Probenmatrix zu verwenden, welche in sich homogen ist und stabile Strahlströme liefert (vgl. Abschnitt 7.3).

7.1.2.5 Schlussfolgerungen

Obwohl die Reproduzierbarkeit innerhalb einer individuellen Messserie mit jeweils ≤ 1% angegeben wurde, deuten die Unterschiede zwischen den verschiedenen Messserien und auch zwischen den Messungen der fünf beteiligten AMS-Einrichtungen insgesamt darauf hin, dass diese Reproduzierbarkeit möglicherweise nicht die wahre interne und externe Streuung der Messwerte wiederspiegelt.

Ein Vergleich der arithmetischen Mittel, sowohl für die CNA- als auch die UKAEA-normierten Werte (vgl. Tabelle 31), zeigt aber eine näherungsweise gute Übereinstimmung mit den berechneten nominellen Isotopenverhältnissen des ^{239,24x}Pu-Standards. Alle arithmetischen Mittel zeigen eine Abweichung von 1 - 4%, was auf Grund der Abweichungen der individuellen Messungen zu erwarten war. Da die Streuung der Messwerte zwischen Einzelmessungen als zufällig angesehen werden kann, ist davon auszugehen, dass eine Erhöhung der Anzahl an Messungen die finale Messunsicherheit verbessern würde.

Insgesamt wurde aus den hier dargestellten Ergebnissen des AMS-Ringversuchs entschieden, alle AMS-Messungen jeweils mit dem gleichen statistischen Gewicht bei der Berechnung des *consensus value* zu berücksichtigen.

7.1.3 MC-ICPMS-Ergebnisse

Die Ergebnisse der MC-ICPMS-Messung des ^{239,24x}Pu-Standards sind in den Tabellen 32 und 33 zusammengefasst. Zur Berücksichtigung der instrumentellen Massendiskriminierung wurden die gemessenen Isotopenverhältnisse unter Verwendung des exponentiellen Massenfraktionierungsgesetzes [Ranen 2008] (Gl. 35, 36) wie folgt korrigiert:

$$R^{x/y}_{korrigiert} = R^{x/y}_{gemessen} \cdot (m^x/m^y)^{\beta} \tag{35}$$

Wobei $R^{x/y}$ das Isotopenverhältnis von *Isotop x* zu *Isotop y* und m^x/m^y das Verhältnis ihrer Atomgewichte ist. Der Exponentialfaktor β wurde aus der Messung des ^{nat}U-Standards (CRM 112-A) mit dem Isotopenverhältnis $R^{a/b}$ ($^{238/235}$U = 137,837(15)) [Richter 2010] bestimmt. Alle für die Berechnung verwendeten Atomgewichte sind im Anhang B zu finden.

$$\beta = \frac{ln\left(R^{a/b}_{Standard}/R^{a/b}_{gemessen}\right)}{ln(m^a/m^b)} \tag{36}$$

Tabelle 32: Zusammenfassung der Messergebnisse des ^{239,24x}Pu-Standards mit einer Konzentration von 50 ppt. Die Unsicherheit der Einzelmessung ist als interner Standardfehler (1σ in %) angegeben.

Messserie	r(^{240}Pu/^{242}Pu)	r(^{239}Pu/^{242}Pu)	r(^{239}Pu/^{240}Pu)	r(^{244}Pu/^{242}Pu)	r(^{238}U/^{235}U$_{raw}$)
1	1,063 ± 0,021	1,054 ± 0,027	0,987 ± 0,011	0,104 ± 0,050	139,3908 ± 0,008
2	1,064 ± 0,025	1,056 ± 0,030	0,989 ± 0,018	0,104 ± 0,054	139,3704 ± 0,012
3	1,064 ± 0,027	1,055 ± 0,031	0,987 ± 0,017	0,104 ± 0,058	139,3740 ± 0,007
4	1,063 ± 0,020	1,054 ± 0,021	0,988 ± 0,016	0,104 ± 0,053	139,3863 ± 0,010
5	1,063 ± 0,024	1,054 ± 0,025	0,987 ± 0,012	0,104 ± 0,071	139,3848 ± 0,011
$\bar{r}$ ± 2σ [%]	1,064 ± 0,11	1,055 ± 0,16	0,988 ± 0,11	0,104 ± 0,17	-

Tabelle 33: Zusammenfassung der Messergebnisse des ^{239,24x}Pu-Standards mit einer Konzentration von 5 ppt. Die Unsicherheit der Einzelmessung ist als interner Standardfehler (1σ in %) angegeben.

Messserie	r(^{240}Pu/^{242}Pu)	r(^{239}Pu/^{242}Pu)	r(^{239}Pu/^{240}Pu)	r(^{244}Pu/^{242}Pu)	r(^{238}U/^{235}U$_{raw}$)
1	1,069 ± 0,188	1,064 ± 0,192	0,992 ± 0,079	0,104 ± 0,534	139,4825 ± 0,010
2	1,066 ± 0,176	1,062 ± 0,157	0,991 ± 0,070	0,105 ± 0,496	139,5189 ± 0,012
$\bar{r}$ ± 2σ [%]	1,068 ± 0,24	1,063 ± 0,31	0,992 ± 0,17	0,104 ± 1,70	-

Die externe Reproduzierbarkeit ist bei beiden Messungen unterschiedlicher Konzentrationen sehr gut. Sie beträgt bei der Probenlösung mit einer Pu-Konzentration von 50 ppt je Hauptisotop 0,1% (2σ), bei den Probenlösungen mit einer Pu-Konzentration von 5 ppt je

Hauptisotop 1% (2σ). Diese Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit bereits publizierten Ergebnissen von Pu-Messungen mittels MC-ICPMS [Taylor 2001] [Lindahl 2010].

Vergleicht man die Ergebnisse mit den gerechneten nominellen Isotopenverhältnissen des ^{239,24x}Pu-Standards (Tabelle 29), so sieht man auch hier eine sehr gute Übereinstimmung. Die gemessenen Isotopenverhältnisse weichen bei der Messung der 50 ppt Probenlösung um ±0,5% und bei der 5 ppt Probenlösung um ±1,5% von den nominellen Werten des ^{239,24x}Pu-Standards ab. Zur späteren Berechnung des *consensus value* werden daher die Messergebnisse der 50 ppt Probenlösung verwendet. Es ist anzunehmen, dass die Ergebnisse der 50 ppt Probenlösung eine höhere Richtigkeit besitzen, da die 5 ppt Lösung stärker vom Untergrund der Messung beeinflusst wird. Dieser Untergrund wird im Wesentlichen durch molekulare Interferenzen in dem zu messenden Massenbereich verursacht. Die hier dargestellten Messergebnisse untermauert nochmals die Vermutung, dass die nominellen Isotopenverhältnisse des CNA-Standards zu hoch sein könnten.

7.1.4 RIMS-Ergebnisse

Um eine weitere unabhängige Messmethode zur Bestimmung der Isotopie des ^{239,24x}Pu-Standards zu erhalten, wurde dieser mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie durch Mitarbeiter des Instituts für Kernchemie der Universität Mainz gemessen. Die Ergebnisse der RIMS-Messung sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 34: Zusammenfassung der RIMS-Ergebnisse des ^{239,24x}Pu-Standards.

Messung #	r(^{240}Pu/^{242}Pu)	r(^{239}Pu/^{242}Pu)	r(^{240}Pu/^{239}Pu) (*)	r(^{244}Pu/^{242}Pu)
1	1,216	0,916	1,328	0,113
2	1,155	0,906	1,275	0,111
3	1,199	0,933	1,285	0,115
$\bar{r} \pm 1\sigma$	1,190 ± 0,031	0,918 ± 0,014	1,296 ± 0,028	0,113 ± 0,002

(*) Gerechnetes Isotopenverhältnis, da dieses nicht explizit gemessen wurde.

Im direkten Vergleich mit den Ergebnissen der AMS- und MC-ICPMS-Messungen fällt auf, dass die bestimmten Pu-Isotopenverhältnisse stark von dem berechneten nominellen Wert des ^{239,24x}Pu-Standards abweichen. Es ist allerdings auffällig, dass wieder die beiden Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu über- bzw. unterschätzt werden. Tabelle 35 stellt die relativen Anteile der einzelnen Pu-Isotope des ^{239,24x}Pu-Standards und die mittels RIMS-Messung bestimmten gemittelten Pu-Anteile, sowie die daraus resultierenden Abweichungen gegenüber.

Tabelle 35: Abweichung der relativen Pu-Anteile der mittels RIMS gemessenen Isotopenverhältnisse im Vergleich zu den nominellen Werten des ^{239,24x}Pu-Standards.

	^{239}Pu	^{240}Pu	^{242}Pu	^{244}Pu
Nominal	0,327	0,329	0,311	0,035
RIMS	0,285	0,369	0,310	0,032
Abweichung [%]	12,9	10,8	0,25	8,4

Im direkten Vergleich mit den Nominalwerten des ^{239,24x}Pu-Standards werden die Isotope ^{239}Pu und ^{244}Pu um ca. 13% bzw. 8,5% unterschätzt, ^{240}Pu jedoch um ca. 11% überschätzt. ^{242}Pu hingegen wird präzise bestimmt, mit einer Abweichung von lediglich 0,25%. Die signifikanten Abweichungen bei der Messung der Isotope ^{239}Pu, ^{240}Pu und ^{244}Pu können an dieser Stelle nicht unmittelbar erklärt werden, da außer den finalen Werten der mittels RIMS gemessenen Isotopenverhältnisse keine weiteren Daten übermittelt wurden. Wie auch bei den AMS-Daten ist festzuhalten, dass prinzipiell ein gegenseitiger Einfluss der beiden Massen 239 u und 240 u am plausibelsten scheint; bis zu einer abschließenden Klärung ist diese Annahme aber rein phänomenologisch begründet.

Aus diesem Grund wurden die RIMS-Daten in der vorliegenden Arbeit vorerst nicht bei der Berechnung des *consensus value* für den neuen Multiisotopen-Plutoniumstandard berücksichtigt.

7.1.5 Berechnung des *consensus value* für den ^{239,24x}Pu-Standard

Zur Berechnung des *consensus value* (CV) des ^{239,24x}Pu-Standard werden nachfolgend verschiedene Ansätze vorgestellt und diskutiert, die sich im Wesentlichen dadurch unterscheiden, wie die im Ringversuch ermittelten Werte gewichtet werden. Bei allen Ansätzen wurden die nominellen Isotopenverhältnisse berücksichtigt, die sich unmittelbar aus den IRMM-Zertifikaten (Bestimmung der zertifizierten Isotopenverhältnisse durch TIMS) und den Einwaagen zur Präparation des ^{239,24x}Pu-Standards ergeben. Sofern AMS-Messungen zur Berechnung des CV Berücksichtigung finden, wurden lediglich die UKAEA-normierten Isotopenverhältnisse verwendet. Neben dem nicht vorhandenen Isotop ^{244}Pu weichen darüber hinaus, wie im vorhergehenden Kapitel erwähnt, die CNA-normierten AMS-Werte teilweise signifikant und offenbar systematisch von der nominellen Isotopie des CNA-Standards ab.

7.1.5.1 Ansatz #1 zur Berechnung des CV

Zunächst wurden anlagenspezifische arithmetische Mittelwerte der gemessenen UKAEA-normierten Isotopenverhältnisse auf Grundlage der übermittelten Messergebnisse (Anhang D) berechnet. Aus diesen einzelnen arithmetischen Mitteln erfolgte die Berechnung eines Gesamt-arithmetischen Mittels $\bar{r}_{\text{Avrg.}}$(UKAEA) über alle zuvor berechneten Mittelwerte. Der *consensus value* ergibt sich ebenfalls als arithmetisches Mittel aus den gemittelten AMS-Werten (Gewichtung 1/3), den MC-ICPMS-Werten (Gewichtung 1/3) und dem berechneten Nominalwert (Gewichtung 1/3). Als Fehler wird jeweils die Standardabweichung (2σ) angegeben, siehe Tabelle 36.

Tabelle 36: Zusammenfassung der arithmetischen Mittel der relevanten UKAEA-normierten Isotopenverhältnisse und des berechnetem *consensus value* nach Ansatz 1.

	r(^{240}Pu/^{242}Pu)	**r(^{239}Pu/^{242}Pu)**	**r(^{240}Pu/^{239}Pu)**	**r(^{244}Pu/^{242}Pu)**
$\bar{r}$(ETH, UKAEA), (2σ)	1,089 ± 0,045	1,057 ± 0,014	1,027 ± 0,038	0,112 ± 0,015
$\bar{r}$(ANU, UKAEA), (2σ)	1,065 ± 0,029	1,095 ± 0,099	0,975 ± 0,066	0,107 ± 0,004
$\bar{r}$(ColAMS, UKAEA), (2σ)	*1,059 ± 0,036*	*1,046 ± 0,020*	*0,960 ± 0,020*	*0,101 ± 0,008*
$\bar{r}$(CNA, UKAEA), (2σ)	*1,143 ± 0,036*	*1,135 ± 0,040*	*1,000 ± 0,019*	*0,116 ± 0,006*
$\bar{r}_{\text{Avrg.}}$(UKAEA), (2σ)	1,088 ± 0,079	1,083 ± 0,081	0,991 ± 0,059	0,109 ± 0,013
$\bar{r}$(MC-ICPMS, 50 ppt), (2σ)	1,064 ± 0,001	1,055 ± 0,002	1,012 ± 0,001	0,104 ± 0,001
$\bar{r}$(Nominal), (2σ)	1,058 ± 0,006	1,051 ± 0,006	1,007 ± 0,002	0,104 ± 0,002
***consensus value*, (2σ)**	**1,070 ± 0,032**	**1,063 ± 0,035**	**1,003 ± 0,022**	**0,106 ± 0,006**

Die in kursiv geschriebenen Isotopenverhältnisse sind Einzelmessungen, deren Fehler sich aus der Zählstatistik ergibt.

7.1.5.2 Ansatz #2 zur Berechnung des CV

Wie zuvor beschrieben, besteht aufgrund der Datenlage, die anhand der ternären Diagramme diskutiert wurde, die Vermutung, dass es sich bei den AMS-Werten ANU 1 und CNA 1 um systematische Abweichungen handelt. Um dies zu überprüfen, wurde ein Test auf mögliche Ausreißer durchgeführt. Dazu wurde zunächst überprüft, ob alle AMS-Ergebnisse als Gesamtheit normalverteilt sind. Sind alle Werte normalverteilt, kann ein Ausreißer-Test nach *Grubbs* oder *Nalimov* durchgeführt werden [DIN ISO 5725, 1991]. Zur Prüfung ob eine Normalverteilung von Merkmalsausprägungen (hier: AMS-Messwerte) vorliegt, wird zweckmäßig der *χ^2-Test* durchgeführt. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass genügend Merkmalsausprägungen vorhanden sind [Janssen 2007]. Ist dies nicht der Fall wird als Anpassungstest auf Normalverteilung der *Kolmogorov-Smirnoff-Test* herangezogen. Dieser wird im Folgenden exemplarisch für die UKAEA-normierten ^{240}Pu/^{242}Pu-Isotopenverhältnisse

der AMS-Messungen durchgeführt. Alle aus den nachfolgenden Rechenschritten erhaltenen Zwischenergebnisse sind in Tabelle 37 zusammengefasst.

1) Die UKAEA-normierten $^{240}Pu/^{242}Pu$-Isotopenverhältnisse (x_i) werden nach aufsteigender Reihenfolge geordnet und anschließend durch Gl. (37) *z-transformiert* um die Fläche unter der Standardnormalverteilung zu ermitteln. Hierbei ist x_i die Merkmalsausprägung, $\bar{x}$ der Mittelwert und σ die Standardabweichung:

$$z = \frac{(x_i - \bar{x})}{\sigma} \tag{37}$$

2) Aus den z-transformierten Werten wird unter Verwendung der Dichtefunktion der Normalverteilung Gl. (38) der Flächenanteil berechnet:

$$\Phi(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{\frac{-x_i{}^2}{2}} \tag{38}$$

3) Es werden nun die Flächenabstände betrachtet. Diese sollten bei Normalverteilung identisch sein und einem Wert von *f = 1/n* (hier: *f = 1/7*) entsprechen. Diese Abstände werden summiert und in einer weiteren Spalte (*f*) dargestellt.

4) Die Berechnung der absoluten Differenz zwischen den berechneten Flächen unter der Standardnormalverteilung und den Abständen *f* erfolgt gemäß Gl. 39:

$$d = |\Phi(z) - f| \tag{39}$$

Tabelle 37: Zusammenfassung der verwendeten und gerechneten Parameter des *Kolmogorov-Smirnoff-Tests* für die UKAEA-normierten $^{240}Pu/^{242}Pu$-Isotopenverhältnisse.

i	x_i	z	$\Phi(z)$	f	d
1	1,054	-0,979	0,164	0,143	0,021
2	1,059	-0,824	0,205	0,286	0,081
3	1,063	-0,699	0,242	0,429	0,186
4	1,075	-0,325	0,373	0,571	0,199
5	1,099	0,423	0,664	0,714	0,050
6	1,105	0,610	0,729	0,857	0,128
7	1,189	1,794	0,964	1,000	0,036

$\sigma = 0{,}047$
$\bar{x} = 1{,}092$

Das Maximum dieser Differenz (*d*) wird als Prüfgröße im *Kolmogorov-Smirnoff-Test* bezeichnet. Diese Prüfgröße muss bei der betreffenden Fallzahl n = 7 den tabellierten kritischen Wert überschreiten, damit eine signifikante Abweichung von einer Normalverteilung vorliegt [Sachs 2004]. Unter Berücksichtigung des Signifikanzniveaus (1 - α) von 95% beträgt der kritische Wert $a_{krit,n=7} = 0{,}483$. Damit ist $d < a_{krit,n=7}$ und damit können die Werte als normalverteilt betrachtet werden. Dieser Test wurde für alle UKAEA-normierten Isotopenverhältnisse durchgeführt. Es zeigte sich, dass alle Messwerte der einzelnen betrachteten Isotopenverhältnisse konsistent mit einer Normalverteilung sind.

Hiermit ist die Voraussetzung geschaffen, die Daten im Hinblick auf Ausreißer zu überprüfen. Zu diesem Zweck wird der *Nalimov-Test* durchgeführt. Bei diesem Ausreißer-Test gilt ein bestimmter Wert x_i als Ausreißer, wenn die Statistik *q* (Gl. 40) mit:

$$q = \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{n}{n-1}} \tag{40}$$

einen bestimmten kritischen Wert $q_{krit.}$ überschreitet [Lozán 1998]. Hierbei beschreibt x_i den UKAEA-normierten Einzelwert, $\bar{x}$ den UKAEA-normierten Mittelwert und σ die Standardabweichung. Die Anzahl an Freiheitsgraden wird beschrieben durch *f = n – 2*. Für alle überprüften Werte wurde ein Signifikanzniveau von 95% verwendet. Der kritische Wert beträgt im vorliegenden Fall $q_{krit.,f=5} = 1{,}849$. Nachfolgend wurde der Ausreißer-Test exemplarisch auf die $^{240}Pu/^{242}Pu$ Isotopenverhältnisse angewendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 38 dargestellt.

Tabelle 38: Exemplarisch berechnete *Nalimov-Parameter* (*q*) für die UKAEA-normierten $^{240}Pu/^{242}Pu$-Isotopenverhältnisse.

i	x_i	z	q
1	1,054	-0,979	1,058
2	1,059	-0,824	0,889
3	1,063	-0,699	0,775
4	1,075	-0,325	0,351
5	1,099	0,423	0,457
6	1,105	0,610	0,659
7	1,143	1,794	1,938

$\sigma = 0{,}047$
$\bar{x} = 1{,}092$

Es zeigt sich, dass $x_{(^{240}Pu/^{242}Pu)} = 1{,}143$ (CNA 1) mit einer Statistik *q = 1,938* den kritischen Wert $q_{krit.,f=5} = 1{,}849$ überschreitet und dem *Nalimov-Test* entsprechend als Ausreißer klassifiziert werden darf. Alle anderen Isotopenverhältnisse besitzen Statistiken mit Werten

unterhalb des kritischen Wertes. Im Folgenden werden, analog zu Ansatz 1 die arithmetischen Mittel berechnet. Der Ausreißer wird bei der Mittelwertbildung ausgelassen. Tabelle 39 fasst die arithmetischen Mittel ($\bar{r} \pm 2\sigma$) unter Berücksichtigung der Ausreißer zusammen.

Tabelle 39: Zusammenfassung der arithmetischen Mittel der relevanten UKAEA-normierten Isotopenverhältnisse unter Berücksichtigung von Ausreißern und des berechnetem *consensus value* nach Ansatz 2.

	r(^{240}Pu/^{242}Pu)	**r(^{239}Pu/^{242}Pu)**	**r(^{240}Pu/^{239}Pu)**	**r(^{244}Pu/^{242}Pu)**
$\bar{r}$(ETH, UKAEA), (2σ)	1,089 ± 0,045	1,057 ± 0,014	1,027 ± 0,037	0,113 ± 0,015
$\bar{r}$(ANU, UKAEA), (2σ)	1,065 ± 0,029	1,095 ± 0,099	0,975 ± 0,066	0,107 ± 0,004
$\bar{r}$(ColAMS, UKAEA), (2σ)	1,059 ± 0,036	1,046 ± 0,020	0,960 ± 0,020	0,101 ± 0,008
$\bar{r}$(CNA, UKAEA), (2σ)	-	1,135 ± 0,040	1,000 ± 0,019	0,116 ± 0,006
$\bar{r}_{\text{Avrg.}}$(UKAEA), (2σ)	1,071 ± 0,032	1,083 ± 0,081	0,991 ± 0,059	0,109 ± 0,013
$\bar{r}$(MC-ICPMS, 50 ppt), (2σ)	1,064 ± 0,001	1,055 ± 0,002	1,012 ± 0,001	0,104 ± 0,001
$\bar{r}$(Nominal), (2σ)	1,058 ± 0,006	1,051 ± 0,006	1,007 ± 0,002	0,104 ± 0,002
***consensus value*, (2σ)**	**1,064 ± 0,013**	**1,063 ± 0,035**	**1,003 ± 0,022**	**0,106 ± 0,006**

7.1.5.3 Ansatz #3 zur Berechnung des CV

Bei diesem Ansatz wurde der *consensus value* für den neuen Multiisotopen-Plutoniumstandard nur auf Basis der MC-ICPMS-Daten und des nominellen Isotopenverhältnisses als arithmetischer Mittelwert ($\bar{r} \pm 2\sigma$) ausgerechnet, siehe Tabelle 40.

Tabelle 40: Zusammenfassung der gravimetrisch und durch MC-ICPMS ermittelten Isotopenverhältnisse, sowie des daraus resultierenden *consensus value* nach Ansatz 3.

	r(^{240}Pu/^{242}Pu)	**r(^{239}Pu/^{242}Pu)**	**r(^{240}Pu/^{239}Pu)**	**r(^{244}Pu/^{242}Pu)**
$\bar{r}$(MC-ICPMS, 50 ppt), (2σ)	1,064 ± 0,001	1,055 ± 0,002	1,012 ± 0,001	0,104 ± 0,001
$\bar{r}$(Nominal), (2σ)	1,058 ± 0,006	1,051 ± 0,006	1,007 ± 0,002	0,104 ± 0,002
***consensus value*, (2σ)**	**1,061 ± 0,008**	**1,053 ± 0,007**	**1,010 ± 0,007**	**0,104 ± 0,001**

7.1.5.4 Diskussion der Ansätze #1 - 3 zur Berechnung des CV

Die Berechnung des CV nach Ansatz #1 zeigt im Vergleich zu den anderen Ansätzen sowohl hinsichtlich der Werte der einzelnen Isotopenverhältnisse als auch bezogen auf die berechnete Unsicherheit von 2σ die größte Abweichung zu den als „wahr" angenommenem berechneten (nominellen) Isotopenverhältnissen. Dies ist auch unmittelbar einsichtig, da die arithmetischen Mittel der einzelnen Isotopenverhältnisse ohne Berücksichtigung von Ausreißern eine relativ hohe Streuung zeigen und somit zu hohen Standardabweichungen im Bereich von 2,5% führen.

Diese Vermutung wurde bei der Berechnung des CV im Ansatz #2 überprüft und bestätigt. Der Ausreißer-Test nach *Nalimov* identifizierte bei dem Isotopenverhältnis $^{240}Pu/^{242}Pu$ den Wert der Messserie CNA 1 als möglichen Ausreißer. Diese Vermutung ergab sich jedoch auch schon bei der graphischen Auftragung der relativen Pu-Anteile in den ternären Diagrammen (Abbildungen 21 und 22).

Betrachtet man die gemittelten Isotopenverhältnisse der Ansätze #1 und #2 so fällt auf, dass die AMS-Ergebnisse in sich konsistent sind. Die Korrektur auf statistische Ausreißer ändert die finalen Isotopenverhältnisse nur minimal. Die Standardabweichung des Ausreißer-korrigierten AMS-Mittels verringert sich erwartungsgemäß. Der durchgeführte *Nalimov-Test* ist insofern kritisch zu hinterfragen, als er so interpretiert werden muss, dass bei der durchgeführten Messserie der *Universidad de Sevilla* (CNA) zumindest bei der Messung von ^{240}Pu und ^{242}Pu ein systematischer Fehler aufgetreten ist. Eine bestätigte Ursache dafür konnte aber bisher nicht gefunden werden und müsste durch weitere Messungen und Untersuchungen identifiziert werden.

Allgemein liegt die bei AMS-Messungen erzielte Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen im Mittel bei ca. 1 - 4% [Wallner PC2017]. Vor diesem Hintergrund ist die in diesem Ringversuch erzielte Genauigkeit der Ergebnisse, verglichen mit dem als wahr angenommenen nominellen Isotopenverhältnis des neu präparierten Multiisotopen-Plutoniumstandards sehr gut.

Als Zwischenergebnis lässt sich zusammenfassen, dass der neu präparierte und auf Basis von AMS, MC-ICPMS und gravimetrischen Bestimmungen nach Ansatz #1 bzw. Ansatz #2 berechnete *consensus value* des Multiisotopen-Plutoniumstandard hinsichtlich der Unsicherheiten auf den einzelnen Isotopenverhältnissen mindestens vergleichbar mit dem Sekundärstandard CNA ist. Darüber hinaus enthält er im Gegensatz zum sekundären CNA-Standard zusätzlich das Isotop ^{244}Pu.

Hinsichtlich der Präzision und der Genauigkeit sind die MC-ICPMS Ergebnisse im Vergleich zu den AMS-Ergebnissen besser. Der Sachverhalt ist jedoch insofern ebenfalls kritisch zu betrachten, da im vorliegenden Fall nur eine einzige Messserie durch MC-ICPMS vorliegt. Dadurch wird die Präzision der Ergebnisse möglicherweise überschätzt. Zwar ist zu vermuten, dass Ansatz #3 aufgrund der Leistungsfähigkeit moderner MC-ICPMS-Anlagen für eine genauere Festlegung des CV zukünftig in Betracht gezogen werden könnte; dies sollte aber idealerweise in einem weiteren Ringversuch erfolgen.

7.1.5.5 Vorgeschlagener *consensus value* für den ^{239,24x}Pu-Standard

Auf Grundlage der oben diskutierten Ergebnisse dieser Arbeit wird als *consensus value* die nach Ansatz #1 berechnete Isotopenzusammensetzung vorgeschlagen. Innerhalb der Fehlerbreite überschneiden sich diese Isotopenverhältnisse mit denjenigen aus Ansatz #2. Ansatz #3 wird hier ebenfalls nicht in Betracht gezogen, da die MC-ICPMS-Ergebnisse nur aus einer durchgeführten Messserie stammen. Belastbarere und damit auch vertrauenswürdigere Ergebnisse auf Basis des Ansatzes #3 könnten in einem MC-ICPMS-Ringversuch erhalten werden.

Demnach wird für den in dieser Arbeit erstellten Multiisotopen-Plutoniumstandard folgender *consensus value* vorgeschlagen:

^{239,24x}Pu-Standard	r(^{240}Pu/^{242}Pu)	r(^{239}Pu/^{242}Pu)	r(^{240}Pu/^{239}Pu)	r(^{244}Pu/^{242}Pu)
***consensus value*, (2σ)**	**1,070 ± 0,032**	**1,063 ± 0,035**	**1,003 ± 0,022**	**0,106 ± 0,006**

Die Unsicherheiten der ^{239,240,242}Pu-Isotopenverhältnisse betragen im Mittel ±3% (2σ). Somit konnte im Vergleich mit dem CNA-Standard, dessen Unsicherheiten im Mittel ±4,6% (2σ) betragen, eine deutliche Verbesserung erzielt werden. Die Unsicherheit des $^{244/242}$Pu-Isotopenverhältnisses beträgt ±5,6% (2σ).

7.2 Charakterisierung des ^{242}Pu-Spike für AMS-Messungen

Das *Spike Isotopic Reference Material IRMM-085* ist durch die zertifizierte Molalität von b = 3,9098(60)·10^{-8} mol(^{242}Pu)·kg^{-1} (Lsg.) (Zertifizierungsdatum 01.01.2000) und den folgenden Isotopenverhältnissen charakterisiert:

Tabelle 41: Isotopenzusammensetzung von IRMM-085 in Abhängigkeit von ^{242}Pu.

Isotopenverhältnis	Wert
$n(^{238}Pu)/n(^{242}Pu)$	0,0000083(56)
$n(^{239}Pu)/n(^{242}Pu)$	0,0008268(40)
$n(^{240}Pu)/n(^{242}Pu)$	0,0001079(40)
$n(^{241}Pu)/n(^{242}Pu)$	0,0000054(24)
$n(^{244}Pu)/n(^{242}Pu)$	0,0000150(40)

Der Gehalt von Spike-Lösungen wird typischerweise als Massenanteil $w_i = m_i/(m_i + m_j)$ angegeben, mit m_i der Masse der betrachteten Mischungskomponente *i* und m_j der Masse der betrachteten Mischungskomponente *j*. Die zertifizierte Molalität des Referenzmaterials wird zunächst unter Verwendung der molaren Masse von ^{242}Pu (vgl. Anhang B) als Massenanteil ausgedrückt. Alle auftretenden Unsicherheiten wurden in den nachfolgenden Berechnungen mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung berechnet:

$$w\left(^{242}Pu\right)_{(IRMM-085)} = 9{,}464(15) \cdot 10^{-9} g\left(^{242}Pu\right) \cdot g^{-1}$$

Aus den Einwaagen (vgl. Anhang C, Tabelle C.3 a-d) des Referenzmaterials und der zur Verdünnung verwendeten 5M HNO_3 ergibt sich für die Stammlösung folgender Massenanteil:

$$w\left(^{242}Pu\right)_{(Stammlsg.)} = 9{,}465(15) \cdot 10^{-10} g\left(^{242}Pu\right) \cdot g^{-1}$$

Der Beitrag der übrigen Pu-Isotope in der Stammlösung ergibt sich analog aus dem zuvor berechneten Massenverhältnis und der Isotopenzusammensetzung und ist in Tabelle 42 aufgelistet.

Tabelle 42: Zusammensetzung der Stammlösung des ^{242}Pu-Spikes.

Isotop	***w*** **[g (^{2xx}Pu)·g^{-1} (Lsg.)]**
^{238}Pu	0,77(52)·10^{-14}
^{239}Pu	7,729(39)·10^{-13}
^{240}Pu	1,013(42)·10^{-13}
^{241}Pu	0,51(23)·10^{-14}
^{242}Pu	9,465(15)·10^{-10}
^{244}Pu	0,143(13)·10^{-13}

Die angegebenen Massenverhältnisse beziehen sich auf das Zertifizierungsdatum. Ausgehend von diesem Datum wurde eine Zerfallskorrektur exemplarisch für die Zeitpunkte 01.01.2017 und 01.01.2050 durchgeführt; aufgrund der langen Halbwertszeiten der Pu-Isotope ändert sich die Isotopenzusammensetzung in diesen Zeiträumen praktisch nur in Bezug auf die kurzlebigen Isotope ^{238}Pu und ^{241}Pu signifikant.

Zunächst erfolgte aus den zuvor berechneten Massenanteilen (Tabelle 42) die Berechnung der spezifischen Aktivität der einzelnen Pu-Isotope nach Gl. (41):

$$a_0(^{2xx}Pu) = \frac{\ln(2) \cdot N_{Av} \cdot w(^{2xx}Pu)}{t_{1/2} \cdot M(^{2xx}Pu)} \qquad (41)$$

Aus den berechneten spezifischen Aktivitäten a_0 wurde über das Zerfallsgesetz Gl. (42) die spezifische Aktivität *a(t)* für die Zeitpunkte 01.01.2017 und 01.01.2050 berechnet:

$$a(t) = a_0 \cdot e^{-\left(\frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \cdot t\right)} \qquad (42)$$

Die errechneten spezifischen Aktivitäten $a(t)$ werden durch Umformen von Gl. (41) als Massenanteile ausgedrückt (Tabelle 43).

Tabelle 43: Zerfallskorrigierte spezifische Aktivitäten und Massenanteile für die Zeitpunkte 01.01.2017 und 01.01.2050.

Isotop	***a*(01.01.2000) [Bq·g^{-1}]**	***a*(01.01.2017) [Bq·g^{-1}]**	***a*(01.01.2050) [Bq·g^{-1}]**	***w*(01.01.2017) [g (^{2xx}Pu)·g^{-1} (Lsg.)]**	***w*(01.01.2050) [g (^{2xx}Pu)·g^{-1} (Lsg.)]**
^{238}Pu	0,49(33)·10^{-02}	0,43(29)·10^{-02}	0,33(22)·10^{-02}	0,68(46)·10^{-14}	0,52(35)·10^{-14}
^{239}Pu	1,774(9)·10^{-03}	1,773(9)·10^{-03}	1,771(9)·10^{-03}	7,725(43)·10^{-13}	7,718(43)·10^{-13}
^{240}Pu	0,850(31)·10^{-03}	0,849(32)·10^{-03}	0,846(31)·10^{-03}	1,011(38)·10^{-13}	1,008(37)·10^{-13}
^{241}Pu	0,195(87)·10^{-01}	0,85(38)·10^{-02}	0,173(77)·10^{-02}	0,22(9)·10^{-14}	0,45(20)·10^{-15}
^{242}Pu	1,385(5)·10^{-01}	1,385(6)·10^{-01}	1,385(6)·10^{-01}	9,465(50)·10^{-10}	9,464(50)·10^{-10}
^{244}Pu	0,970(91)·10^{-08}	0,970(92)·10^{-08}	0,970(92)·10^{-08}	0,143(14)·10^{-13}	0,143(14)·10^{-13}

Eine signifikante Änderung ist wie zuvor beschrieben bei den Isotopen ^{238}Pu und ^{241}Pu zu erkennen. Bei Verwendung von ^{242}Pu als Spike-Isotop, z.B. bei der Bestimmung von Fallout-Plutonium aus Bodenproben, ist hinsichtlich der ^{242}Pu-Konzentration keine Korrektur notwendig. Der unmittelbare Vorteil dieses neu präparierten ^{242}Pu-Spikes gegenüber dem derzeit an CologneAMS verwendeten Material ist, dass die Isotopenzusammensetzung genau bekannt ist. Dies ermöglicht bei Messungen im Ultraspurenbereich die exakte Korrektur der gemessenen Isotopenverhältnisse um den Beitrag der aus dem Spike stammenden Isotope.

7.3 Untersuchung der Quellenausbeute bei Pu-AMS-Messungen

Ziel der Untersuchung war es, den Einfluss von Metallbeimischungen in der AMS-Kathode auf die Ionenausbeute der Cs-Sputterquelle bei Pu-AMS-Messungen zu untersuchen. Erste Vorarbeiten dazu sind bereits 2013 von [Wiesel 2013] beschrieben worden. Damals wurde anstatt der üblichen PuO_2/Fe_2O_3-Matrix Uran in Form von $^{238}UO_3$ verwendet, mit unterschiedlichen Metallen vermischt und im Rahmen eines Pilotstrahl-Aufbaus an der CologneAMS untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Höhe des Strahlstroms sich umgekehrt zur hinzugefügtem Metallmenge verhielt. Untersucht wurden Mischungsverhältnisse $^{238}UO_3$:Metall von 1:1 bis 1:8. Als optimales Mischungsverhältnis hatte sich ein $^{238}UO_3$:Nb-Verhältnis von 1:4 herausgestellt. Dieses Mischungsverhältnis findet man in der Literatur auch für andere Metallbeimischungen wie Ag oder Al, wobei die Probenmatrix (Fe_2O_3) typischerweise ca. 2 mg beträgt [Priest 2001] [Evertett 2008].
Die in dieser Arbeit fortgesetzten Untersuchungen zur Quellenausbeute bei der CologneAMS beschäftigen sich mit folgenden Fragestellungen:

1.) Kann die Menge an verwendetem Plutonium von derzeit 5 pg reduziert werden?
2.) Sind Metallbeimischungen bei der Messung von Plutonium mittels AMS überhaupt notwendig?
3.) Wie verändert sich die Quellenausbeute mit der Zeit?
4.) Kann möglicherweise die Ag-Mitfällung, wie sie bei der Präparation von $^{10}Be/^{9}Be$-Proben Anwendung findet, auch für Pu angewendet werden?

Die AMS-Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt, unterschieden in binäre (Abbildungen 23 - 25) und ternäre Mischungen (Abbildungen 26 und 27). Die in den Diagrammen eingezeichneten *Spline-Lines* sollen das Auge des Lesers führen. In den dargestellten Diagrammen wurde jeweils die Anzahl an detektierten ^{242}Pu-Ereignissen pro Messzyklus aufgetragen. Ein Messzyklus dauerte 15 min während dessen jedes Isotop 10 Mal gemessen wurde. Durch diese „Minizyklen“ auf derselben Kathode lassen sich z.B. Schwankungen des Ionenquellenoutputs korrigieren. Wie lange jedes Isotop gemessen wird, hängt dabei von seiner Konzentration in der Probe ab. Ist die Konzentration zu niedrig, wird die Messzeit zu Gunsten einer besseren Zählstatistik erhöht. Bei allen präparierten Kathoden wurde der neu hergestellte ^{239,24x}Pu-Standard verwendet. Die Menge an eingesetztem Pu betrug im Gegensatz zum Präparationsprotokoll der CologneAMS ca. 2,5 pg je Hauptisotop, was einer

Reduzierung der Pu-Menge um 50% entspricht. Während der Messungen wurden die Quellenparameter konstant gehalten.

7.3.1 Binäre Mischungen

Bei den binären Mischungen wurde auf eine Zugabe eines Metallpulvers verzichtet. Diese Proben bestehen ausschließlich aus PuO_2 und unterschiedlichen Mengen an Fe_2O_3 bzw. elementarem Ag. Die zeitliche Veränderung der Quellenausbeuten zeigen Abbildungen 23 - 25. Die Probennomenklatur orientiert sich an der Standardmenge von 2 mg Fe_2O_3 (≡ 1Fe) je Pu-Probe [Priest 2001]. 4Fe ≡ 4-fache Standardmenge (8 mg Fe_2O_3); analog für die Ag-Proben bezogen auf 2 mg elementares Ag. Die binären Mischungen mit einem Ag-Anteil von 2 mg lieferten nach der chemischen Präparation nicht genügend Probenmaterial, so dass hier keine Kathoden präpariert werden konnten.

7.3.1.1 Binäre Mischung 1Fe

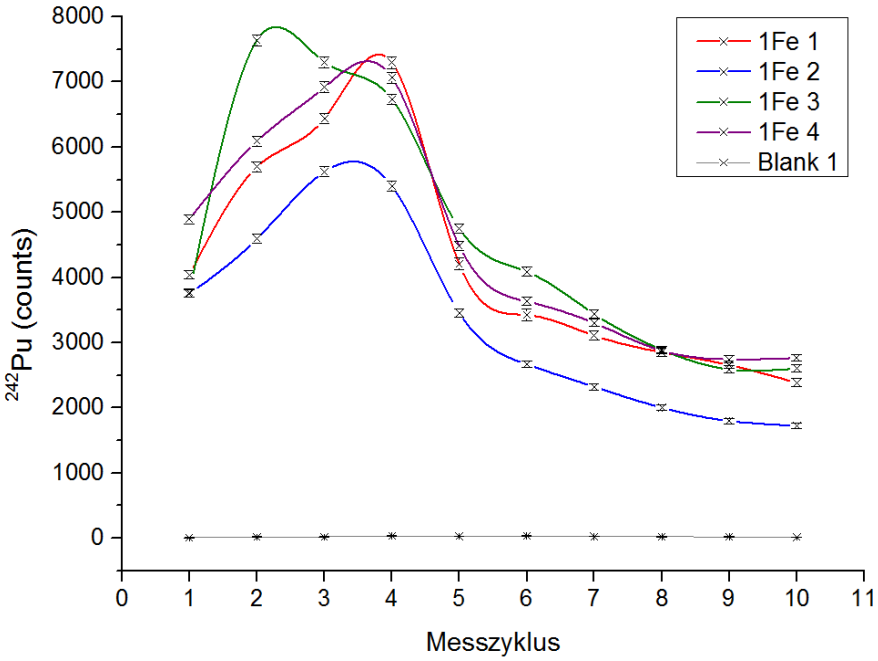

Abbildung 23: Zeitliche Veränderung der ^{242}Pu-Quellenausbeute bei einer Probenmatrix von 2 mg Fe_2O_3.

Bei den 1Fe-Proben (Abbildung 23) stieg die Quellenausbeute zunächst an und erreichte ihr Maximum bei Messzyklus 4 und fiel danach stark ab. Zwischen Messzyklus 6 und 10 fiel die Quellenausbeute weiter linear ab. Dieser Verlauf lässt sich dadurch erklären, dass zu Beginn des Sputter-Prozesses der Cs^+-Ionenstrahl fokussiert auf das Probenmaterial geschossen wird. Dabei werden mit zunehmender Beschussdauer immer mehr Kationen erzeugt, da der Strahl

immer tiefer in die Probe eindringt und damit auf einer größeren Fläche Kationen erzeugt werden. Diese Kationen werden mit einer Zugspannung von ca. 35 kV aus der Quelle/Kathode extrahiert. Je tiefer der Cs^+-Ionenstrahl in das Probenmaterial eindringt, desto mehr spielt die Geometrie eine Rolle, da die erzeugten Kationen nicht mehr ungehindert aus der Kathode extrahiert werden können. Dieser Punkt ist bei einer Kathodenfüllung mit ca. 2 mg Probenmaterial nach ca. einer Stunde erreicht (Messzyklus 4). Mit fortschreitender Eindringtiefe während des Sputterns nimmt der Anteil der extrahierten Kationen linear ab.
Der mitgemessene Blank zeigte über die gesamte Messdauer hinweg konstant niedrige Werte. Dies spricht dafür, dass das Probenmaterial mechanisch stabil ist und *Memory-Effekte* ausgeschlossen werden können. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Kathoden ist ebenfalls sehr gut. Die Probe 1Fe 2 zeigt zwar eine etwas niedrigere Quellenausbeute, jedoch ist der Gesamtverlauf identisch zu den anderen Kathoden. Je Probe lag die Gesamtzahl detektierter ^{242}Pu-Ereignisse über einen Zeitraum von 10 Messzyklen bei ca. 41.000.

7.3.1.2 Binäre Mischung 4Fe

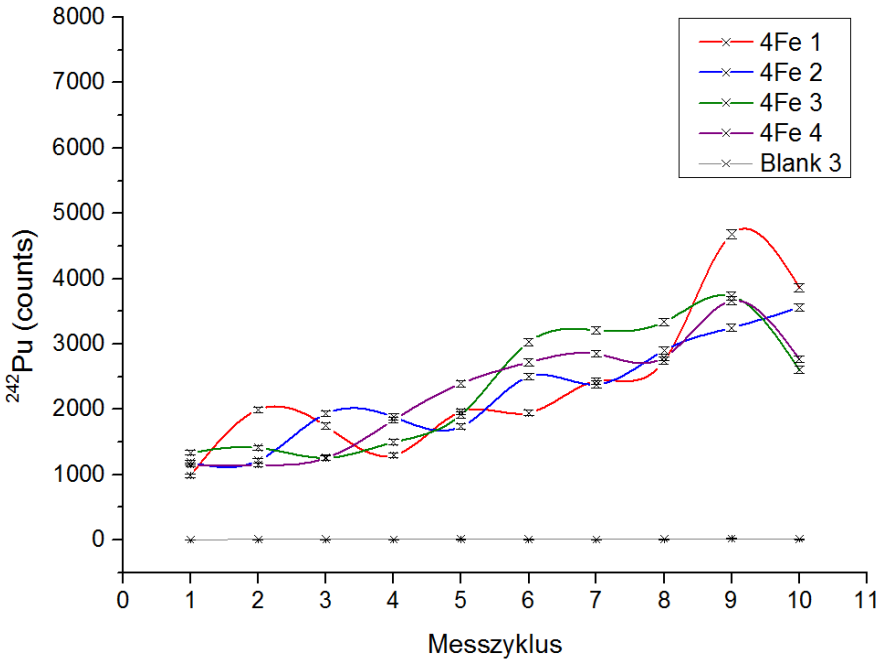

Abbildung 24: Zeitliche Veränderung der ^{242}Pu-Quellenausbeute bei einer Probenmatrix von 8 mg Fe_2O_3.

Im Gegensatz zu den 1Fe-Proben ist die Quellenausbeute der 4Fe-Proben (Abbildung 24) anfangs um einen Faktor 4 niedriger, nimmt aber mit der Zeit zu und erreicht ihr Maximum bei Messzyklus 9. Mit Ausnahme der Probe 4Fe 2 nimmt danach die Quellenausbeute wieder ab. Gegenüber der vorigen Abbildung ist das Quellenverhalten zeitlich gestreckt; da die

Proben nur bis Messzyklus 10 gemessen wurden, lässt sich an dieser Stelle nur darüber spekulieren, dass es sich hierbei um das Maximum der Quellenausbeute handelt. Die Proben 4Fe 1, 3, und 4 lassen dies zwar vermuten, jedoch sollte dies durch weitere Messzyklen verifiziert werden. Insgesamt lässt sich im direkten Vergleich mit den 1Fe-Proben feststellen, dass nach insgesamt 2,5 h Messzeit die Anzahl an detektiertem ^{242}Pu (ca. 22.000 Ereignisse) um 50% reduziert ist.

Der generelle Verlauf der Messung liegt im Bereich des Erwarteten, da durch Erhöhung des Fe_2O_3-Anteils der Massenanteil an Pu und damit auch die Anzahl erzeugter Pu-Ionen reduziert wird. Die Reproduzierbarkeit der Proben innerhalb der Messserie ist erwartungsgemäß sehr gut.

Die Blank-Werte sind vergleichbar mit denen der 1Fe-Serie. Im Mittel wurden je Probe und Messzyklus nur ca. 6 Untergrundereignisse detektiert. Diese Tatsache untermauert erneut die Vermutung, dass die reine Fe_2O_3-Matrix auch ohne den Zusatz eines Metallpulvers wie Nb mechanisch stabil ist. Ein Hinweis auf Kreuzkontaminationen (*cross talk*) als Konsequenz aus einer möglichen instabilen Probenmatrix lässt sich hieraus nicht ableiten.

7.3.1.3 Binäre Mischung 4Ag

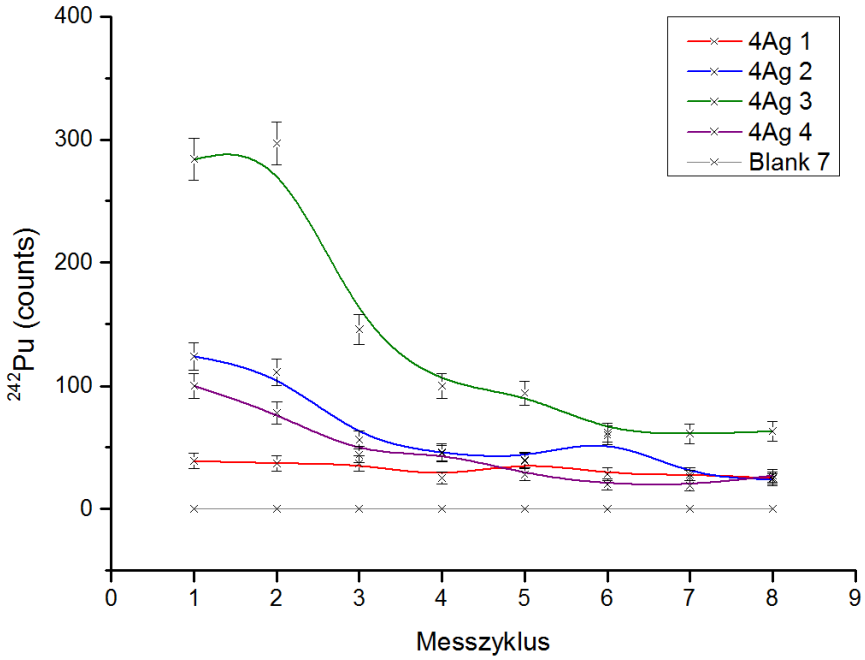

Abbildung 25: Zeitliche Veränderung der ^{242}Pu-Quellenausbeute bei einer Probenmatrix von 8 mg Ag.

In Abbildung 25 ist deutlich zu erkennen, dass im Falle des Plutoniums die Ag-Mitfällung, wie sie bei der Präparation von ^{10}Be-Proben zum Einsatz kommt, nicht praktikabel ist. Die Ursache

hierfür liegt wahrscheinlich in den unterschiedlichen Arten der Mitfällung.

Grundsätzlich können drei Fälle unterschieden werden:

1. *Bildung von Mischkristallen:* Bei der Mischkristallbildung werden Ionen („Verunreinigungen“) ähnlicher Größe und Struktur während des gemeinsamen Fällungsvorgangs isomorph in das Kristallgitter eingebaut. Voraussetzung für die Mitfällung durch Mischkristallbildung ist jedoch, dass die sich vertretenden Ionen in Makromengen vorhanden sind [Schwiegk 1961].
2. *Okklusion:* Bei der Okklusion handelt es sich um den Einschluss von Fremdstoffen durch Adsorption während der Wachstumsphase des Kristalls durch mechanische Umhüllung oder durch Bildung einer „festen Lösung“ [Strähle 2006].
3. *Oberflächenadsorption durch das Präzipitat nachdem es gebildet wurde; Scavenger-Fällung:* Diese Form der Mitfällung besitzt nur eine praktische Bedeutung, wenn das Präzipitat eine große Oberfläche besitzt. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Grenzschicht kolloidaler Teilchen oder Flokkulate eine elektrische Doppelschicht ausbilden. Die Oberflächenladung dieser Niederschläge wird bestimmt durch die in der Lösung im Überschuss vorhandenen Ionen [Lottermoser 1910].

Für die Mitfällung von Be an Ag ist anzunehmen, dass sie im Wesentlichen durch Okklusion stattfindet. Aus der Be- und Ag-haltigen Lösung werden durch Zugabe einer überstöchiometrischen Menge an NaOH die entsprechenden Hydroxide gefällt.
An dem intermediär gebildeten AgOH kommt es aufgrund des Überschusses an OH^- zwar zunächst zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht, an der Be^{2+} bzw. $Be(OH)_2$ adsorbieren. Dieser Vorgang folgt der *Fajans-Paneth-Hahn'schen Regel* [Hahn 1936] [Gibson 1961], die besagt, dass von den in der Lösung befindlichen Ionenarten diejenige am stärksten adsorbiert wird, die mit einem der Eigenionen des Niederschlags eine schwer lösliche Verbindung liefert. Das *in-situ* gebildete AgOH wird in Folge von Alterung gemäß Gl. 43 in Ag_2O umwandelt.

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow 2\,AgOH \;\leftrightarrows\; Ag_2O + H_2O \qquad (43)$$

Es ist anzunehmen, dass das zuvor adsorbierte $Be(OH)_2$ wieder in die Lösung abgegeben, allerdings durch das sich ausbildende Ag_2O-Kristallgitter umschlossen wird. Da der Ag_2O-Niederschlag amorphen Charakter hat, wird der mechanische Einschluss dadurch begünstigt,

dass Beryllium in Makromengen vorhanden ist. Das bedeutet in der Konsequenz, dass bei der Präparation von $^{10}Be/^{9}Be$-Matrizes durch Mitfällung an Silber, wie sie [Stone 2004] beschreibt, die Menge an ^{9}Be-Trägermasse nicht beliebig reduziert werden kann. Die Beobachtung, dass sich Pu offensichtlich nur sehr schlecht an Ag mitfällen lässt, kann man hingegen wie folgt begründen:

In Lösung befindet sich Pu nur im Ultraspurenbereich. Im vorliegenden Fall beträgt die Gesamtmenge an Pu ca. $7{,}75 \cdot 10^{-12}$ g. Diese Menge ist offensichtlich zu gering, um in Folge von Okklusion mit dem Ag_2O mitgerissen zu werden. Zwar tritt auch beim Pu temporäre Adsorption an der elektrischen Doppelschicht des AgOH auf, jedoch nur so lange, wie sich kein Ag_2O bildet. Tritt die Umwandlung von AgOH zu Ag_2O ein, löst sich auch die elektrische Doppelschicht auf und das zuvor adsorbierte Pu^{3+}, Pu^{4+} bzw. deren Hydroxide werden in die umgebende Lösung abgegeben. Die Tatsache, dass in den mit der AMS gemessenen 4Ag-Proben ^{242}Pu signifikant oberhalb des Blank-Niveaus gemessen wurde ist dadurch zu erklären, dass während der nasschemischen Aufarbeitung der Proben (Waschvorgänge) noch partiell AgOH vorhanden ist, an welchem Pu adsorbiert vorliegt. Der als $Pu(OH)_4$ vorhandene Anteil des Pu wird vorwiegend kolloidal in Lösung vorliegen und kann daher nicht ohne weiteres mittels Zentrifugation in die feste $AgOH/Ag_2O$-Phase gebracht werden.

Anders verhält es sich bei der Mitfällung von Pu an $Fe(OH)_3$. Diese erfolgt nach dem *Scavenger-Prinzip*. Pu-adsorbiert dabei an der mit Hydroxidionen besetzten geladenen Doppelschicht des $Fe(OH)_3$. Da das $Fe(OH)_3$ unter basischen Bedingungen stabil ist, stellt sich ein konzentrations- und temperaturabhängiges reversibles Gleichgewicht zwischen den in der Lösung befindlichen und den in der Grenzschicht adsorbierten Ionen ein. Die Stärke der Adsorption von Pu an $Fe(OH)_3$ folgt auch hier der Fajans-Paneth-Hahn'schen Regel. Liegen in der Probenlösung neben $Pu^{3+/4+}$ sowohl Fe^{3+} als auch Ag^{+} vor, so wird nach Zugabe von Base das Pu fast ausschließlich am $Fe(OH)_3$-Flukkulat adsorbieren.

7.3.2 Ternäre Mischungen

Bei den ternären Mischungen wurde zusätzlich zu der PuO_2/Fe_2O_3-Matrix Nb oder Ag hinzugefügt um den Einfluss des Metalls in Bezug auf die Quellenausbeute zu untersuchen. Das Mischungsverhältnis wurde beim in der Literatur als optimal angegebenem Wert von 1:4 (Matrix:Metall) belassen. Dies ermöglicht den direkten Vergleich mit den Probenmatrices ohne Metallpulver. Die Nomenklatur der Probenbezeichnungen ist analog: 1Fe ≡ 2 mg Fe_2O_3 = „Standardmenge"; 4Nb ≡ 8 mg Nb. Nachfolgend ist der zeitliche Verlauf der Quellenausbeute für die ternären Mischungen 1Fe4Nb und 1Fe4Ag dargestellt.

7.3.2.1 Ternäre Mischung 1Fe4Nb und 0,5Fe4Nb

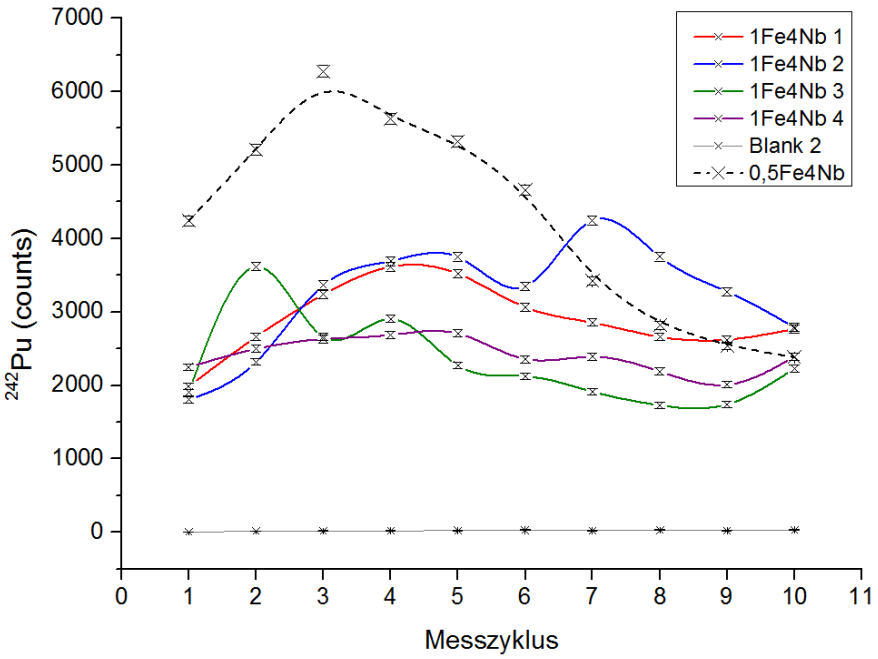

Abbildung 26: Zeitliche Veränderung der ^{242}Pu-Quellenausbeute einer Probenmatrix von 10 mg Fe_2O_3/Nb mit einem Mischungsverhältnis von 1:4, bzw. 1:8.

Verglichen mit den binären 4Fe-Proben zeigen die ternären 1Fe4Nb-Mischungen (Abbildung 26) eine um den Faktor 2 höhere Quellenausbeute, die zu Beginn der Messung leicht ansteigt, und im weiteren Verlauf bis zu Messzyklus 10 nahezu konstant bleibt. Die Reproduzierbarkeit der Proben ist trotz minimalen Schwankungen gut. Die temporären Schwankungen der Quellenausbeute in den einzelnen Messzyklen sind wahrscheinlich auf Inhomogenitäten des Probenmaterials zurückzuführen. Diese können auftreten, da das Mischen der PuO_2/Fe_2O_3-Matrix mit Nb-Pulver mechanisch in einem Quarzmörser erfolgte und eine Kontrolle auf Homogenität nur visuell durchgeführt wurde.

Die Summe der detektierten ^{242}Pu-Ereignisse über 10 Messzyklen beträgt im Mittel 27.000, geringfügig mehr als bei den 4Fe-Proben. Trotz der minimal höheren Gesamtmasse und damit einer stärkeren Verdünnung von Pu in der Probenmatrix der 1Fe4Nb-Proben scheint die Zugabe von Nb einen positiven Effekt auf die Bildung von PuO^--Ionen während des Sputter-Prozesses zu haben. Die Quellenausbeuten bleiben dennoch insgesamt hinter denen der 1Fe-Proben zurück.

Die Messung der Probe 0,5Fe4Nb zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die der 1Fe-Proben. Auch hier wird die maximale Quellenausbeute zwischen Messzyklus 3 und 4 erreicht, flacht dann allerdings weniger stark ab. Die Gesamtzahl der detektierten ^{242}Pu-Ereignissen ist mit ca. 42.000 genauso hoch wie bei den 1Fe-Proben. Es existiert also eine positive Korrelation zwischen dem Pu-Massenanteil und der Menge des hinzugefügten Metallpulvers: Wird der Pu-Massenanteil reduziert, reduziert sich in der Konsequenz auch die Quellenausbeute. Dieser Effekt kann durch Zugabe von Nb kompensiert werden, da hierdurch offensichtlich die Ionisierungseffizienz während des Sputter-Prozesses erhöht wird. Die Blank-Werte sind über die gesamte Messdauer stabil und vergleichbar mit den zuvor diskutierten Probenmatrizes.

7.3.2.2 Ternäre Mischung 0,5Fe2Ag

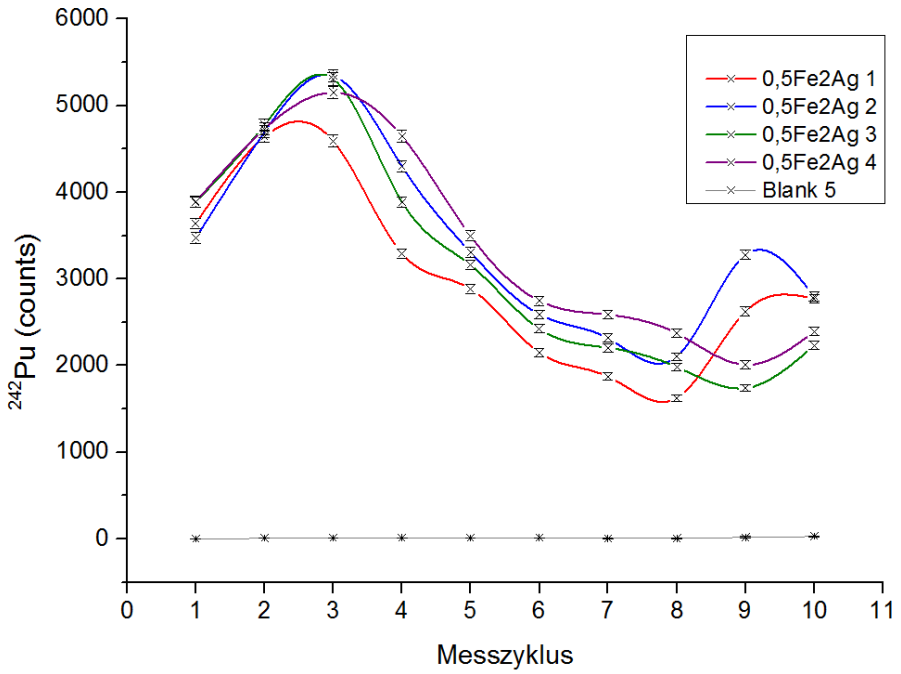

Abbildung 27: Zeitliche Veränderung der ^{242}Pu-Quellenausbeute einer Probenmatrix von 10 mg Fe_2O_3/Ag mit einem Mischungsverhältnis von 1:4.

Die Quellenausbeute der 0,5Fe2Ag-Proben (Abbildung 27) zeigt ebenfalls einen ähnlichen Verlauf wie die der 1Fe-Proben. Dies ist insofern überraschend, da die Probenmasse der 0,5Fe2Ag-Proben ca. 2,5-mal so groß ist. Wenn man den Abfall der Quellenausbeute auf einen geometrischen Effekt, wie bei den 1Fe-Proben diskutiert zurückführt, würde das für die 0,5Fe2Ag-Proben bedeuten, dass mehr Material pro betrachtetem Zeitintervall aus der Kathode gesputtert werden muss, als es bei den 1Fe-Proben der Fall ist. Die Gesamtzahl der detektierten ^{242}Pu-Ereignisse ist verglichen mit den 1Fe-Proben um den Faktor 1,5 niedriger und beträgt im Mittel 28.000. Man würde erwarten, dass die Zählraten vergleichbar mit denen der 4Fe-Proben sind. Da diese aber höher sind, ist ersichtlich, dass das Hinzufügen von Ag zu der PuO_2/Fe_2O_3-Matrix die Ausbeute an generierten PuO^--Anionen erhöht.

Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen untereinander ist sehr gut, was letztlich dafürspricht, dass die Proben ausreichend chemisch homogen sind. Das Maximum der Quellenausbeute wird auch bei diesen Proben bei Messzyklus 3 erreicht, danach fällt die Quellenausbeute fast linear ab. Der Anstieg der detektierten ^{242}Pu-Ereignisse in den letzten beiden Messzyklen, insbesondere beiden Proben 1 und 2 ist an der Stelle nicht eindeutig zu klären. Auch die Proben 3 und 4 zeigen einen minimalen Anstieg der detektierten Ereignisse in Messzyklus 10; ob es sich dabei aber um einen generellen Trend handelt, müsste in einer erneuten Messung über 13 bzw. 14 Messzyklen verifiziert werden. Die Blank-Werte zeigen ebenfalls keine Auffälligkeiten, was für die mechanische Stabilität der Proben spricht.

7.3.3 Diskussion

Generell korreliert die Quellenausbeute mit der Höhe des Pu-Massenanteils im Matrixmaterial. Die Notwendigkeit der Beimischung von Metallpulvern zur Messung von PuO_2/Fe_2O_3-Probenmatrizes ist differenziert zu betrachten. Zunächst einmal kann festgestellt werden, dass entgegen den Erwartungen, die als Isolator klassifizierte PuO_2/Fe_2O_3 Probenmatrix ohne das Hinzufügen von Metallpulver gemessen werden kann. Die Abhängigkeit der Zählraten von dem Pu-Massenanteil in der Probenmatrix wird dabei besonders deutlich anhand der Probenserien 1Fe und 4Fe (Abbildungen 23 und 24). Zwar zeigen die 4Fe-Proben deutlich geringere Zählraten zu Beginn der Messung, diese steigern sich aber kontinuierlich bis zum Ende des 10. Messzyklus, mit einer über die gesamte Messdauer relativ stabilen Zählrate. Die Probenserie 4Ag muss von dieser Betrachtung ausgeschlossen werden, da die niedrigen Zählraten, wie zuvor diskutiert, darauf zurückzuführen sind, dass Pu

unter den gewählten chemischen Bedingungen nicht an AgOH bzw. Ag_2O adsorbiert und damit mitgefällt werden kann.

Die ternären Mischungen mit Nb und Ag verhalten sich signifikant unterschiedlich. Die 1Fe4Nb-Proben zeigen im Mittel recht konstante Pu-Zählraten. Die beobachteten Schwankungen lassen sich wie zuvor diskutiert durch Inhomogenitäten infolge der mechanischen Vermischung von PuO_2/Fe_2O_4 mit Nb-Pulver erklären. Eine Ausnahme zeigt die Probe 0,5Fe4Nb. Hier werden in den einzelnen Messzyklen eine um den Faktor 2 höhere Pu-Zählraten festgestellt. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Menge an eingesetztem Fe_2O_3 mit der gemessenen Zählrate korreliert.

Alle untersuchten Probenmatrizes zeigen über den gesamten Messverlauf eine hohe mechanische Stabilität, was sich aus den konstant niedrigen Blank-Werten ergibt. Anzeichen für einen möglichen *cross talk* konnten die durchgeführten Messserien nicht aufzeigen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Hinzufügen von Metallpulver zu reinen PuO_2/Fe_2O_3-Matrizes nicht zwingend erforderlich ist. Die höchsten Zählraten werden erreicht, wenn die Menge an eingesetztem Fe_2O_3-Träger minimiert wird. Dieser Sachverhalt gilt ebenfalls für die untersuchten ternären Mischungen, bei denen zusätzlich Metallpulver hinzugefügt wurde. Hinsichtlich der Stabilität der Zählraten zeigen sowohl die 4Fe- als auch die 1Fe4Nb-Proben die besten Ergebnisse. Da jedoch die Zählraten der 4Fe-Proben zu Messbeginn um einen Faktor 2 niedriger sind, könnten künftig PuO_2/Fe_2O_3-Proben mit einem Fe_2O_3-Anteil von 4 bzw. 6 mg untersucht werden. Bei diesen Ansätzen wäre zu erwarten, dass sich mit Reduzierung der Matrixmasse die Zählrate erhöht und sich gleichzeitig stabilisiert, wie es bei den 1Fe-Proben der Fall ist.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass eine Reduzierung der eingesetzten Pu-Menge um 50% nach wie vor sehr gute Zählraten liefert. In Abhängigkeit von der gewählten Probenmatrix ist eine weitere Reduzierung der eingesetzten Menge an Pu denkbar.

7.4 Sorption von Plutonium an Tonen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Machbarkeitsstudie zur Sorption von ^{242}Pu(VI) an Kaolinit und Opalinuston, sowie der Sorption von ^{239}Pu(IV) an Illit und Opalinuston mit AMS vorgestellt. Da bei Sorptionsuntersuchungen zweckmäßig auch Verteilungskoeffizienten (K_d) angegeben werden, wurden diese ebenfalls auf Grundlage der AMS-Ergebnisse berechnet und diskutiert.

7.4.1 Sorption von ^{242}Pu(VI) an Kaolinit und Opalinuston

Die Sorption von ^{242}Pu(VI) an Kaolinit und Opalinuston wurde unter aeroben Bedingungen durch Batch-Experimente in synthetischem Porenwasser untersucht. Die Experimente wurden mit s:L-Verhältnissen von 20 g·L^{-1} und 200 g·L^{-1} bei einem konstanten pH von ≈ 7,6 unter aeroben Bedingungen durchgeführt. Die verwendeten ^{242}Pu-Lösungen hatten ^{242}Pu-Massenanteile von w(c1) = 5,09(66)·10^{-10} und w(c2) = 6,33(82)·10^{-12} [g(^{242}Pu)·g^{-1}]. Da die AMS Atomzahlverhältnisse angibt, ist es zweckmäßig, zunächst für die einzelnen Tonproben die Masse und daraus die entsprechenden Atomzahlen der hinzugefügten Isotope zu berechnen. Die Berechnung erfolgte nach Gl. (44) und (45), die Einwaagen sind im Anhang C (Tabelle C.4) zu finden.

$$m(^{2xx}Pu) = m_{Einwaage} \cdot w(^{2xx}Pu) \tag{44}$$

$$N = \frac{m(^{2xx}Pu)}{M(^{2xx}Pu)} \cdot N_{Av} \tag{45}$$

Hierbei beschreibt w den Massenanteil der verwendeten Pu-Lösung (vgl. Abschnitt 5.6.2), M die molare Masse des betrachteten Pu-Isotops und N_{Av} die Avogadro-Konstante. Die so berechneten Massen und Atomzahlen sowie die von der AMS gemessenen ^{242}Pu/^{239}Pu-Verhältnisse der einzelnen Tonproben sind in Tabelle 44 und 45 zusammengefasst.

Sofern nicht anders gekennzeichnet, erfolgte die Berechnung der angegebenen Unsicherheit nach der Gauß‘schen Fehlerfortpflanzung. Der Fehler des mittels AMS gemessenen ^{242}Pu/^{239}Pu-Verhältnisses ergibt sich aus dem Zählratenfehler. Für die Masse der ^{239}Pu-Spike-Lösung wurde konservativ eine Unsicherheit von 2% angenommen, da es während der Einwaage zu einer Gasentwicklung kam, die vermutlich auf Zersetzung von Carbonaten und

Hydrogencarbonaten zurückzuführen ist. Der Wägefehler mit Δm = 0,03 mg kann vernachlässigt werden.

Der Anteil des sorbierten ^{242}Pu(VI) an Opalinuston und Kaolinit wurde unter Verwendung der Gl. (46), (47) und (48) berechnet:

$$\Gamma\ [\%] = \left(1 - \frac{[An]_f}{[An]_0}\right) \cdot 100\ \% \tag{46}$$

$$[An]_f = r\left({}^{2xx}Pu/{}^{2yy}Pu\right)_{fl.Phase} \cdot N\left({}^{2yy}Pu\right) \tag{47}$$

Entsprechend kann der Verteilungskoeffizient (K_d-Wert) wie folgt berechnet werden:

$$K_d = \frac{V}{m} \cdot \left(\frac{[An]_0 - [An]_f}{[An]_f}\right) \tag{48}$$

Γ: Sorption [%]

$[An]_f$: Menge an Plutonium im Gleichgewicht (atms)

$[An]_0$: Eingesetzte Menge Plutonium (atms)

$r(^{2xx}Pu/^{2yy}Pu)$: gemessenes Isotopenverhältnis

m: Masse des Sorbats (kg)

V: Volumen der Lösung (m^3)

K_d: Verteilungskoeffizient ($m^3 \cdot kg^{-1}$) nach [Langmuir 1997]

Tabelle 44: Berechnete Massen, Atomzahlen und gemessene $^{242}Pu/^{239}Pu$-Isotopenverhältnisse für die festen Phasen des Sorptionsexperimentes von $^{242}Pu(VI)$ an OPA und Kaolinit. Probenbezeichnung (ID): O = OPA; K = Kaolinit; 20 bzw. 200 s:L-Verhältnis; B = Blank; c1 ≈ $5 \cdot 10^{-12}$M, c2 ≈ $5 \cdot 10^{-13}$M; (S) = feste Phase.

ID	m(^{239}Pu)-Spike [g]	N(^{239}Pu)-Spike [atoms]	^{242}Pu(VI)-Lsg. [g]	m(^{242}Pu) [g]	N(^{242}Pu) ≡ $[An]_o$ [atoms]	r(^{242}Pu/^{239}Pu)	Δr [%]
K20B (S)	5,79(12)E-12	1,460(30)E+10	-	-	-	1,520E-04	23,57
K200B (S)	5,92(12)E-12	1,491(31)E+10	-	-	-	3,835E-04	17,16
O20B (S)	5,88(12)E-12	1,480(30)E+10	-	-	-	3,650E-04	17,41
O200B (S)	5,80(12)E-12	1,460(30)E+10	-	-	-	2,967E-04	20,01
O20c1 (S)	5,93(12)E-12	1,493(31)E+10	0,0215	1,09(14)E-11	2,72(35)E+10	1,679	2,07
O200c1 (S)	5,80(12)E-12	1,460(30)E+10	0,0215	1,09(14)E-11	2,72(35)E+10	1,745	2,06
K20c1 (S)	5,80(12)E-12	1,460(30)E+10	0,0217	1,11(14)E-11	2,75(35)E+10	1,697	2,06
K200c1 (S)	5,79(12)E-12	1,461(30)E+10	0,0215	1,09(14)E-11	2,72(35)E+10	1,768	2,06
O20c2 (S)	5,79(12)E-12	1,460(30)E+10	0,2197	1,39(18)E-12	3,46(45)E+09	0,175	2,22
O200c2 (S)	5,80(12)E-12	1,462(30)E+10	0,2197	1,39(18)E-12	3,43(45)E+09	0,191	2,22
K20c2 (S)	5,86(12)E-12	1,478(30)E+10	0,2200	1,39(18)E-12	3,47(45)E+09	0,178	2,22
K200c2 (S)	5,79(12)E-12	1,460(30)E+10	0,2150	1,36(18)E-12	3,39(44)E+09	0,188	2,21

Tabelle 45: Berechnete Massen, Atomzahlen und gemessene $^{242}Pu/^{239}Pu$-Isotopenverhältnisse für die flüssigen Phasen des Sorptionsexperimentes von $^{242}Pu(VI)$ an OPA und Kaolinit. Probenbezeichnung (ID): O = OPA; K = Kaolinit; 20 bzw. 200 s:L-Verhältnis; B = Blank; c1 ≈ $5 \cdot 10^{-12}$M, c2 ≈ $5 \cdot 10^{-13}$M; (L) = flüssige Phase.

ID	m(^{239}Pu)-Spike [g]	N(^{239}Pu)-Spike [atoms]	r(^{242}Pu/^{239}Pu)	Δr [%]
K20B (L)	5,854(12)E-12	1,459(30)E+10	1,965E-04	27,74
K200B (L)	5,841(12)E-12	1,491(30)E+10	3,201E-04	20,01
O20B (L)	5,814(12)E-12	1,480(30)E+10	2,875E-04	21,33
O200B (L)	5,825(12)E-12	1,460(30)E+10	2,869E-04	20,86
O20c1 (L)	5,834(12)E-12	1,493(30)E+10	8,890E-04	13,90
O200c1 (L)	5,846(12)E-12	1,461(30)E+10	9,700E-05	73,80
K20c1 (L)	5,807(12)E-12	1,461(30)E+10	1,917E-02	3,24
K200c1 (L)	5,841(12)E-12	1,459(30)E+10	2,600E-04	34,87
O20c2 (L)	5,850(12)E-12	1,460(30)E+10	< Blank	< Blank
O200c2 (L)	5,823(12)E-12	1,467(30)E+10	2,220E-04	48,32
K20c2 (L)	5,823(12)E-12	1,467(30)E+10	1,714E-03	9,28
K200c2 (L)	5,881(12)E-12	1,481(30)E+10	7,600E-05	100

Die Ergebnisse der berechneten Sorption (Γ) und Verteilungskoeffizienten (K_d) wurden Untergrund-korrigiert und sind in Tabelle 46 dargestellt. Die einzelnen K_d-Werte werden zweckmäßig ohne Fehlergrenzen angegeben (vgl. [Kaplan 2013]).

Tabelle 46: Sorption und K_d-Werte für aerobe OPA- und Kaolinit-Proben bei s:L-Verhältnissen von 20 und 200 g·L^{-1}, Pu(VI)-Konzentrationen von $c_1(^{242}Pu(VI) \approx 5 \cdot 10^{-12}$M und $c_2(^{242}Pu(VI) \approx 5 \cdot 10^{-13}$M, pH = 7,6 in synthetischem Porenwasser.

Probe	$[An]_f$ (^{242}Pu) [atoms]	$[An]_0$ (^{242}Pu) [atoms]	Γ [%]	K_d [m³·kg^{-1}]
O20c1	1,33E+07 ± 13,90%	2,72(35)E+10	99,95 ± 0,01%	104
O200c1	1,42E+06 ± 73,83%	2,72(35)E+10	99,99 ± 0,01%	95
K20c1	2,80E+08 ± 3,24%	2,74(36)E+10	98,98 ± 0,13%	4,8
K200c1	3,80E+06 ± 34,93%	2,72(35)E+10	99,99 ± 0,01%	35
O20c2	< Blank	3,46(45)E+09	-	-
O200c2	3,25E+06 ± 48,36%	3,43(45)E+09	99,91 ± 0,05%	5,3
K20c2	2,53E+07 ± 9,28%	3,47(45)E+09	99,27 ± 0,12%	6,8
K200c2	1,11E+06 ± 100%	3,39(44)E+09	99,97 ± 3,02%	15

Da eine Bewertung der bestimmten Sorptionswerte und Verteilungskoeffizienten im Hinblick auf ein mögliches Endlager-Szenario außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit liegt, wird nachfolgend nur eine kurze Zusammenfassung und Diskussion über die erhaltenen Daten gegeben.

Die Sorption von Pu(VI) beträgt bei den eingesetzten Mengen an OPA und Kaolinit > 99%, was in sehr gutem Einklang mit den von [Kaplan 2013] veröffentlichten Werten steht. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die durch die AMS bestimmten Isotopenverhältnisse der sich im Gleichgewicht befindlichen Menge an Plutonium eine sehr große Fehlerbreite besitzen. Ursache hierfür ist, dass bei den eingesetzten Pu(VI)-Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-12}$ bzw. $5 \cdot 10^{-13}$ mol·L^{-1}, einer Sorption > 99% und einer Transmissionsrate von ≈ 3% bei Pu-Messungen mittels AMS die Zählraten sehr niedrig werden, dadurch beträgt die Unsicherheit der Konzentrationswerte der ^{242}Pu(VI)-Lösungen ≈ 13%. Das Gegenteil ist bei den AMS-Messungen der festen Tonphasen der Fall. Für die Menge des am Ton adsorbierten Plutoniums liegt der Zählratenfehler im Bereich von ≈ 2%.

Die K_d-Werte für Pu(VI) liegen in dieser Untersuchung im Bereich von ca. 5 bis 100 m³·kg, was eine starke Sorption sowohl an OPA als auch an Kaolinit anzeigt. Die K_d-Werte für die Sorption von Pu(VI) an OPA unterscheiden sich etwa um eine Größenordnung von denjenigen von [Kaplan 2013]. Ein Vergleich der K_d-Werte mit den in Lösung stabilen Analoga U(VI) (K_d = 0,03 ± 0,01 m³·kg) und Np(V) (K_d = 0,025 ± 0,005) [Amayri 2012] zeigt sogar eine Abweichung von zwei bis vier Größenordnungen.

Da Plutonium sehr Redox-sensitiv ist und in Lösung in bis zu drei Oxidationsstufen nebeneinander vorliegen kann [Runde 2002], besteht Anlass zur Vermutung, dass eine Reduktion von Pu(VI) zu Pu(IV) stattgefunden hat, was die höheren K_d-Werte infolge der Adsorption der Hydroxo-Komplexe erklären könnte. Diese Vermutung wird durch die Arbeiten von [Wunderlich 2009] gestützt. Dort konnte gezeigt werden, dass unter aeroben Bedingungen in OPA/Porenwasser-Suspensionen mit höheren OPA-Konzentrationen reduzierende Bereiche vorliegen können.

Betrachtet man darüber hinaus die Speziation von Pu(VI) in synthetischem OPA-Porenwasser, so würde dies ebenfalls für wesentlich niedrigere K_d-Werte sprechen, da Pu(VI) ähnlich wie U(VI) bevorzugt Carbonato-Komplexe bildet, welche an der OPA-Mineraloberfläche nicht adsorbieren [Sanchez 1985]. Tabelle 47 fasst die mit MINTEQ V.3.1 berechnete Speziation einiger ausgewählter Aktinide in synthetischem OPA-Porenwasser zusammen.

Tabelle 47: Speziation von Actiniden in synthetischem Porenwasser (pH = 7,6; *I = 0,4*) berechnet mit MINTEQ V.3.1. Spezies mit einem Anteil < 1% wurden vernachlässigt. Tabelle entnommen aus [Amayri 2016].

Aktinid	**$[An]_0$ [M]**	**Spezies**	**Anteil [%]**
U(VI)	$1\cdot10^{-7}$ - $2\cdot10^{-4}$	$Ca_2UO_2(CO_3)_3(aq)$	76
		$CaUO_2(CO_3)_3^{2-}$	23
Pu(IV)	$9\cdot10^{-8}$	$Pu(OH)_4(aq)$	100
Pu(VI)	$1\cdot10^{-7}$	$PuO_2CO_3(aq)$	48
		$PuO_2(CO_3)_2^{2-}$	31
		PuO_2OH^+	16
		$PuO_2(OH)_2(aq)$	5

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass eine Bestimmung der Sorption und der Verteilungskoeffizienten für Pu(VI) im Ultraspurenbereich mittels AMS prinzipiell möglich ist. Für OPA/Porenwasser-Suspensionen von 20 $g\cdot L^{-1}$ zeigt die bestimmte Sorption für Pu(VI) sehr gute Übereinstimmung mit der Literatur. Die Annahme, dass mit zunehmenden s:L-Verhältnissen die Sorption zunimmt, konnte in dieser Arbeit anhand der bestimmten Sorptionswerte für s:L = 200 $g\cdot L^{-1}$ bestätigt werden.

Die bestimmten K_d-Werte liegen um bis zu zwei Größenordnungen über den Literaturwerten und bis zu vier Größenordnungen über den theoretisch zu erwartenden Werten. Eine Ursache hierfür ist möglicherweise die hohe Unsicherheit der gemessenen Isotopenverhältnisse des im chemischen Gleichgewicht befindlichen Plutoniums. Darüber hinaus ist die Charakterisierung der verwendeten Pu(VI)-Lösung als problematisch anzusehen. Unter Berücksichtigung der bestimmten K_d-Werte liegt die Vermutung nahe, dass ein nicht

unerheblicher Teil des Pu(VI) zu Pu(IV) reduziert wurde. Ob diese Reduktion bereits vor der Zugabe zur OPA/Porenwasser-Suspension in Folge von Radiolyse stattgefunden hat, oder eine Konsequenz der reduzierenden Eigenschaften der OPA-Mineraloberfläche ist, kann an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden. Für künftige Experimente wäre es zweckmäßig, die Pu(VI)-Lösung unmittelbar vor der Verwendung herzustellen und zu charakterisieren. Auch sollten die Tonproben vor der Zugabe des entsprechenden Spike-Isotops mit einer verdünnten Mineralsäure versetzt werden, um vorhandene Carbonate und Hydrogencarbonate zu entfernen, wodurch die Genauigkeit bei der Spike-Einwaage verbessert wird. Es müsste jedoch vorher experimentell überprüft werden, dass während dieses Präparationsschrittes kein sorbiertes Plutonium vom Ton gelöst wird, da andernfalls die Ergebnisse bzgl. der zu bestimmenden Sorption und des Verteilungskoeffizienten verfälscht würden.

7.4.2 Sorption von ^{239}Pu(IV) an Illit und OPA

Die Batch-Experimente zur Sorption von Plutonium an Illit und OPA wurden, wie in Abschnitt 5.6.3 beschrieben, durchgeführt. Die Auswertung der Daten erfolgt in gleicher Weise wie für die Sorptionsstudie von ^{242}Pu(VI) an OPA und Kaolinit (vgl. Abschnitt 7.4.1). Da Pu dazu neigt, in Lösung Polymere zu bilden, wurde nach Ablauf der Kontaktzeit von ^{239}Pu(IV) mit den Tonsuspensionen und anschließender Phasentrennung jeweils von den Proben O20c1, O20c2, I20c1 und I20c2 Aliquote genommen und ultrazentrifugiert. Diese ultrazentrifugierten Proben wurden mit (UZ) gekennzeichnet und separat präpariert und gemessen. Das Wägeprotokoll der nach Abbildung 16 hergestellten ^{239}Pu-Verdünnungsreihe ist im Anhang C (Tabelle C.5 a) zu finden. Nachfolgend wird für die ^{239}Pu-Lösung (c1) die Berechnung der spezifischen Atomzahlen durchgeführt:

Die für die Präparation der Lösung (c1) verwendete ^{239}Pu-Lösung stammt aus der 2. Verdünnung von IRMM-081a zur Präparation des ^{239,24x}Pu-Standards und besitzt eine spezifische ^{239}Pu-Atomzahl von $N(^{239}\text{Pu, 2. Verdünnung}) = 1{,}1526(08)\cdot10^{15}$ atoms(^{239}Pu)·g^{-1} (vgl. Abschnitt 7.1.1).

Die Einwaagen für die (c1)-Lösung betragen:

$$m\left(^{239}Pu, 2.Verdünnung\right) = 0{,}10280\ g$$

$$m(HNO_3) = 99{,}9930\ g$$

Unter Berücksichtigung der spezifischen Atomzahl (*N*) der verwendeten ^{239}Pu-Zwischenverdünnung und der Einwaagen, ergibt sich die spezifische Atomzahl der Lösung c1 gemäß Gl. (49) zu:

$$N\left(^{239}Pu\right)_{c1} = \frac{N\left(^{239}Pu, 2.Verd\ddot{u}nnung\right) \cdot m\left(^{239}Pu, 2.Verd\ddot{u}nnung\right)}{m\left(^{239}Pu, 2.Verd\ddot{u}nnung\right) + m_{HNO_3}} \qquad (49)$$

$$N\left(^{239}Pu\right)_{c1} = 1{,}1526(8) \cdot 10^{-15} atoms\left(^{239}Pu\right) \cdot g^{-1}$$

Den größten Anteil an der Unsicherheit hat die spezifische ^{239}Pu-Atomzahl der 2. Verdünnung. Daher kann auf eine Gauß'sche Fehlerfortpflanzung zur Berücksichtigung der Wägefehler verzichtet werden. Die Unsicherheit der spezifischen ^{239}Pu-Atomzahlen der einzelnen Verdünnungen wurde konservativ abgeschätzt. Eine explizite Berechnung der Gesamtunsicherheit nach Gauß würde zwar zu einer marginal kleineren Gesamtunsicherheit führen, aber unter Berücksichtigung der zu erwarteten AMS-Messunsicherheiten von > 3% kann darauf verzichtet werden.

Alle weiteren Verdünnungen (c2 - c6) werden analog zu der exemplarisch durchgeführten Berechnung aus den entsprechenden Einwaagen berechnet. Tabelle 48 fasst die spezifischen Atomzahlen der ^{239}Pu-Verdünnungsreihe zusammen.

Tabelle 48: Zusammenfassung der berechneten spezifischen Atomzahlen der Zwischenverdünnungen c1 - c6 für die Sorptionsstudie von ^{239}Pu(IV) an Illit und OPA.

Verdünnung	***N*(^{239}Pu) [atoms(^{239}Pu)·g^{-1}]**	***ΔN*(^{239}Pu) [atoms(^{239}Pu)·g^{-1}]**
c1	1,1839E+12	8,22E+08
c2	1,1952E+11	8,30E+07
c3	1,1944E+10	8,29E+06
c4	1,1951E+09	8,30E+05
c5	1,1945E+08	8,29E+04
c6	1,1933E+07	8,28E+03

Die berechneten Massen und Atomzahlen von ^{239}Pu und ^{240}Pu, sowie die von der AMS gemessenen ^{242}Pu/^{239}Pu-Verhältnisse der einzelnen Tonproben sind in den Tabellen 49 bis 52 zusammengefasst. Das hierfür zugrundeliegende Wägeprotokoll ist im Anhang C (Tabelle C.5 b) zu finden. Alle auftretenden Unsicherheiten werden mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung berechnet. Da die ^{239}Pu-Verdünnungen Einzelwägungen sind, wird für die Unsicherheit der Wägung jeweils die spezifizierte Standardabweichung (hier: 0,02 mg@30 g) der verwendeten Waage herangezogen.

Tabelle 49: Berechnete Massen, Atomzahlen und gemessenes $^{239}Pu/^{242}Pu$-Isotopenverhältnis für die festen Tonphasen des Sorptionsexperimentes von $^{239}Pu(IV)$ an OPA. Probenbezeichnung (ID): O = OPA; 20 bzw. 200 = s:L-Verhältnis; B = Blank; c1 ≈ $5 \cdot 10^{-11}$M → c6 ≈ $5 \cdot 10^{-16}$M; (S) = feste Phase.

ID	m(^{242}Pu)-Spike [g]	N(^{242}Pu)-Spike [atoms]	m(^{239}Pu) [g]	N(^{239}Pu) ≡ $[An]_o$ [atoms]	r(^{239}Pu/^{242}Pu)	Δr [%]
O20B (S)	5,08(3)E-12	1,264(9)E+10	-	-	7,460E-04	8,20
O20c1 (S)	5,13(3)E-12	1,275(9)E+10	4,812(3)E-11	1,2122(9)E+11	8,725	2,05
O20c2 (S)	5,08(3)E-12	1,264(9)E+10	4,878(3)E-12	1,2289(9)E+10	8,711E-01	2,06
O20c3 (S)	5,08(3)E-12	1,269(9)E+10	4,852(3)E-13	1,2223(9)E+09	8,665E-02	2,17
O20c4 (S)	5,10(3)E-12	1,269(9)E+10	4,986(3)E-14	1,2560(9)E+08	9,801E-03	2,97
O20c5 (S)	5,07(3)E-12	1,261(9)E+10	4,856(3)E-15	1,2232(9)E+07	2,325E-03	4,84
O20c6 (S)	5,09(3)E-12	1,27(9)E+10	4,896(3)E-16	1,2083(9)E+06	1,004E-03	7,47
O200B (S)	4,90(3)E-12	1,220(9)E+10	-	-	2,648E-03	4,84
O200c1 (S)	4,99(3)E-12	1,241(9)E+10	4,693(3)E-11	1,1824(9)E+11	8,784	2,06
O200c6 (S)	5,01(3)E-12	1,246(9)E+10	4,877(3)E-16	1,2287(9)E+06	2,518E-03	5,88

Tabelle 50: Berechnete Massen, Atomzahlen und gemessenes $^{239}Pu/^{242}Pu$-Isotopenverhältnis für die flüssigen Phasen des Sorptionsexperimentes von $^{239}Pu(IV)$ an OPA. Probenbezeichnung (ID): O = OPA; 20 bzw. 200 = s:L-Verhältnis; B= Blank; c1 ≈ $5 \cdot 10^{-11}$M → c6 ≈ $5 \cdot 10^{-16}$M; UZ = ultrazentrifugiert; (L) = flüssige Phase.

ID	m(^{242}Pu)-Spike [g]	N(^{242}Pu)-Spike [atoms]	r(^{239}Pu/^{242}Pu)	Δr [%]
O20B (L)	5,09(3)E-12	1,267(9)E+10	8,600E-05	28,87
O20c1 (L)	4,97(3)E-12	1,237(9)E+10	6,044E-03	4,81
O20c1UZ (L)	c1 Aliquot	c1 Aliquot	6,354E-03	7,51
O20c2 (L)	4,96(3)E-12	1,234(9)E+10	9,400E-04	10,64
O20c2UZ (L)	c2 Aliquot	c2 Aliquot	1,550E-03	12,89
O20c3 (L)	5,06(3)E-12	1,259(9)E+10	3,240E-04	20,12
O20c4 (L)	5,05(3)E-12	1,256(9)E+10	9,600E-05	44,79
O20c5 (L)	5,06(3)E-12	1,260(9)E+10	5,500E-05	57,79
O200B (L)	5,16(3)E-12	1,285(9)E+10	1,200E-05	70,72
O200c1 (L)	5,05(3)E-12	1,256(9)E+10	1,816E-03	8,28
O200c6 (L)	5,17(3)E-12	1,287(9)E+10	5,800E-05	33,40

Tabelle 51: Berechnete Massen, Atomzahlen und gemessenes $^{239}Pu/^{242}Pu$-Isotopenverhältnis für die festen Tonphasen des Sorptionsexperimentes von $^{239}Pu(IV)$ an Illit. Probenbezeichnung (ID): I = Illit; 2 = s:L-Verhältnis; c1 ≈ $5 \cdot 10^{-11}$ M → c6 ≈ $5 \cdot 10^{-16}$M; (S) = feste Phase.

Probe	m(^{242}Pu)-Spike [g]	N(^{242}Pu)-Spike [atoms]	m(^{239}Pu) [g]	N(^{239}Pu) ≡ $[An]_o$ [atoms]	r(^{239}Pu/^{242}Pu)	Δr [%]
I2B (S)	5,12(3)E-12	1,274(9)E+10	-	-	1,340E-04	18,58
I2c1 (S)	5,09(3)E-12	1,267(9)E+10	4,727(3)E-11	1,1909(9)E+11	7,859	2,07
I2c2 (S)	5,10(3)E-12	1,269(9)E+10	4,868(3)E-12	1,2263(9)E+10	9,373E-01	2,06
I2c3 (S)	5,07(3)E-12	1,261(9)E+10	4,817(3)E-13	1,2135(9)E+09	9,140E-02	2,17
I2c4 (S)	5,06(3)E-12	1,258(9)E+10	4,853(3)E-14	1,2226(9)E+08	9,103E-03	3,45
I2c5 (S)	5,08(3)E-12	1,261(9)E+10	4,832(3)E-15	1,2172(9)E+07	1,896E-03	6,32
I2c6 (S)	5,08(3)E-12	1,263(9)E+10	4,908(3)E-16	1,2363(9)E+06	4,736E-03	3,88

Tabelle 52: Berechnete Massen, Atomzahlen und gemessenes $^{239}Pu/^{242}Pu$-Isotopenverhältnis für die flüssigen Phasen des Sorptionsexperimentes von $^{239}Pu(IV)$ an Illit. Probenbezeichnung (ID): I = Illit 2 = s:L-Verhältnis; c1 ≈ $5 \cdot 10^{-11}$M → c6 ≈ $5 \cdot 10^{-16}$M; UZ = ultrazentrifugiert; (L) = flüssige Phase.

Probe	m(^{242}Pu)-Spike [g]	N(^{242}Pu)-Spike [atoms]	r(^{239}Pu/^{242}Pu)	Δr [%]
I2B (L)	5,13(3)E-12	1,275(9)E+10	1,340E-04	22,95
I2c1 (L)	5,01(3)E-12	1,246(9)E+10	1,364E-01	2,22
I2c1UZ (L)	c1 Aliquot	c1 Aliquot	1,896E-01	2,73
I2c2 (L)	4,99(3)E-12	1,242(9)E+10	2,810E-03	4,62
I2c2UZ (L)	c2 Aliquot	c2 Aliquot	2,385E-03	7,63
I2c3 (L)	5,09(3)E-12	1,267(9)E+10	4,250E-04	13,52
I2c4 (L)	5,06(3)E-12	1,260(9)E+10	2,140E-04	19,72
I2c5 (L)	5,06(3)E-12	1,260(9)E+10	9,500E-05	26,81
I2c6 (L)	5,11(3)E-12	1,272(9)E+10	1,470E-04	20,95

Der Anteil des sorbierten Plutoniums (Γ) und der Verteilungskoeffizient (K_d) werden analog zu den Berechnungen in Abschnitt 7.4.1 über die Gleichungen (46), (47) und (48) berechnet und sind Untergrund-korrigiert. Die Unsicherheiten werden mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 53 zusammengefasst.

Tabelle 53: Sorption und K_d-Werte für aerobe OPA- und Illit-Proben bei s:L-Verhältnissen von 2, 20 und 200 $g \cdot L^{-1}$, Pu(VI)-Konzentrationen von $c_1(^{239}Pu(IV) \approx 5 \cdot 10^{-11}$ bis $c_6(^{239}Pu(IV) \approx 5 \cdot 10^{-16}$M, pH = 7,6 in synthetischem Porenwasser.

Probe	$[An]_f$ (^{239}Pu) [atoms]	$[An]_0$ (^{239}Pu) [atoms]	Γ [%]	K_d [$m^3 \cdot kg^{-1}$]
O20c1	7,36(36)E+07	1,2122(9)E+11	99,94 ± 0,30	82
O20c1UZ	7,75(59)E+07	1,2122(9)E+11	99,94 ± 0,49	78
O20c2	1,05(11)E+07	1,2289(9)E+10	99,91 ± 0,91	58
O20c2UZ	1,80(23)E+07	1,2289(9)E+10	99,85 ± 1,90	34
O20c3	2,99(60)E+06	1,2223(9)E+09	99,67 ± 4,92	20
O20c4	1,18(53)E+05	1,2560(9)E+08	99,04 ± 4,20	53
O20c5	< Blank	1,2232(9)E+07	-	-
O200c1	2,17(18)E+07	1,1824(9)E+11	99,98 ± 0,15	27
O200c6	< Blank	1,2287(9)E+06	-	-
I2c1	1,698(39)E+09	1,1909(9)E+11	98,57 ± 3,31	34
I2c1UZ	2,362(66)E+09	1,1909(9)E+11	98,02 ±5,58	24
I2c2	3,32(16)E+07	1,2263(9)E+10	99,73 ±1,26	182
I2c2UZ	2,79(21)E+07	1,2263(9)E+10	99,77 ±1,74	217
I2c3	3,67(50)E+06	1,2135(9)E+09	99,70 ± 4,10	163
I2c4	1,0(2)E+06	1,2226(9)E+08	99,19 ± 15,95	60
I2c5	< Blank	1,2172(9)E+07	-	-
I2c6	< Blank	1,2363(9)E+06	-	-

Die Batch-Experimente wurden, wie in Abschnitt 5.6.3 beschrieben durchgeführt. Anhand Tabelle 53 lässt sich erkennen, dass die Sorption von Pu(IV) sowohl an OPA als auch an Illit > 99% beträgt. Bei den Tonproben mit einer Pu(IV)-Anfangskonzentration von $5 \cdot 10^{-15}$M (c5) und $5 \cdot 10^{-16}$M (c6) konnte weder Sorption, noch Verteilungskoeffizient berechnet werden, da nach durchgeführter Untergrund-Korrektur die Werte für $[An]_f$ negativ wurden. Bei den durchgeführten Berechnungen ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei den Proben mit einer ^{239}Pu-Anfangskonzentration $> 10^{-13}$M (c3), die berechneten Unsicherheiten der Pu-Gleichgewichtskonzentration, bedingt durch den dominierenden AMS-Zählratenfehler, im Bereich von 20 - 60% liegen. Bei der Berechnung der Sorption (Γ) nach Gl. (46) spielt der Fehler von $[An]_f$ vor allem bei den höheren ^{239}Pu-Anfangskonzentrationen (c1 - c4) nur eine untergeordnete Rolle, da $[An]_0$ um 2 - 3 Größenordnungen höher ist als $[An]_f$. Bei den niedrigeren Konzentrationen (c5 - c6) ist der Unterschied von $[An]_0$ zu $[An]_f$ sehr viel geringer, so dass die Unsicherheiten von $[An]_f$ stärker ins Gewicht fallen.

Die berechneten K_d-Werte für Pu(IV) liegen bei den OPA-Tonproben im Bereich von 20 bis 82 $m^3 \cdot kg^{-1}$, für die Illit-Proben im Bereich von 24 bis 217 $m^3 \cdot kg^{-1}$, was eine starke Sorption an OPA in Porenwasser und Illit in 0,1M NaCl bei pH 7,6 anzeigt. Die K_d-Werte des OPA-Batchexperimentes sind in guter Übereinstimmung mit [Kaplan 2013].

Proben mit den beiden höchsten Pu-Konzentrationen (O20c1, O20c2, I2c1 und I2c2) Aliquote entnommen und diese ultrazentrifugiert. Sollten Pu(IV)-Polymere existieren, würden diese an den Tonoberflächen nicht adsorbieren und somit die ^{239}Pu-Gleichgewichtskonzentration erhöhen, was in der Konsequenz zu niedrigeren K_d-Werten führt. Es wäre daher zu erwarten, dass die ultrazentrifugierten Proben höhere K_d-Werte besitzen, als die nicht-zentrifugierten Proben. Da dies bis auf die Proben I2c2 und I2c2UZ nicht der Fall ist, ist es fragwürdig, ob es unter den gewählten Konzentrationsbedingungen überhaupt zur Bildung kolloidaler Pu(IV)-Polymere kommt, oder ob die Differenzen der K_d-Werte auf die Unsicherheit bei der AMS-Messung zurückzuführen sind.

Vergleicht man die berechneten K_d-Werte für die Sorption von Pu(IV) und Pu(VI) an OPA, so ist festzuhalten, dass vierwertiges Plutonium besser immobilisiert wird. Da unter Endlager-relevanten Bedingungen davon auszugehen ist, dass im Falle von Plutonium die dominierende Spezies Pu(IV) bzw. Pu(V) ist, erhöht sich damit die Eignung von OPA als potentielles Wirtsgestein für ein zukünftiges Endlager.

Belastbare Ergebnisse können noch mit ^{239}Pu-Konzentrationen von $c(^{239}Pu) \leq 1 \cdot 10^{-14}$M erzielt werden. Es zeigte sich, dass bei niedrigeren Konzentrationen (10^{-15} - 10^{-16}M) die Bestimmung des im Gleichgewicht befindlichen ^{239}Pu mit Hilfe der AMS an ihre Grenze stößt, da die zu bestimmenden Pu-Mengen sehr gering sind und in der Konsequenz zu hohen Zählratenfehlern bei der AMS-Messung führen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Der Richtigkeit und der Genauigkeit von Standardmaterialien kommt insbesondere bei relativen Messverfahren wie der AMS eine entscheidende Bedeutung zu, da diese die Qualität der Messergebnisse direkt beeinflussen. Da vorhandene Standards entweder zu Neige gehen (^{239,24x}Pu) oder nur unzureichend charakterisiert sind (^{53}Mn) war das Ziel dieser Arbeit neue Standardmaterialien für die AMS-Messung von ^{53}Mn und ^{239,24x}Pu herzustellen und zu charakterisieren.

Das zur Herstellung des ^{53}Mn-Standards verwendete ^{53}Mn wurde in Zusammenarbeit mit dem Paul Scherrer Institut aus bestrahlten Stahltargets radiochemisch abgetrennt, aufgereinigt und mittels MC-ICPMS Messungen charakterisiert. Auf dieser Basis wurden gravimetrisch $^{53/55}$Mn-Standards mit Isotopenverhältnissen in der Größenordnung von $\approx 1{\cdot}10^{-09}$ bis $\approx 1{\cdot}10^{-13}$ hergestellt. Die Verifizierung der eingestellten, nominellen Isotopenverhältnisse erfolgte mittels AMS an der Australian National University, Canberra. Die AMS-Messungen zeigten, dass die gemessenen Isotopenverhältnisse die nominellen Isotopenverhältnisse um ca. 20% übersteigen. Diese Überschätzung der mittels AMS gemessenen Isotopenverhältnisse zeigte sich ebenfalls an *in-situ* ^{53}Mn saturierten Proben aus der Atacama Wüste. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Vermutung, dass die nominellen Isotopenverhältnisse des derzeitig etablierten ^{53}Mn-Standards (Rutgers ^{53}Mn-Standard) zu hoch sind. Die nominellen Isotopenverhältnisse des Rutgers ^{53}Mn-Standard hängen letztlich in erheblichen Maße von der ^{53}Mn-Halbwertszeit und vom Wirkungsquerschnitt der ^{53}Mn(n,γ)^{54}Mn-Reaktion ab, die beide Unsicherheiten im Bereich von 10 bzw. 15% besitzen. In der vorliegenden Arbeit wurde ^{53}Mn hingegen unabhängig von der Halbwertszeit und den Neutroneneinfangsquerschnitten durch MC-ICPMS bestimmt. Somit stellen die neu präparierten ^{53}Mn-Standards der AMS-Community zuverlässigere und besser charakterisierte Referenzmaterialien zur Verfügung, die zu einem signifikanten Fortschritt im Bereich der Analyse von (*in-situ*) ^{53}Mn beitragen können.

Für die Präparation des ^{239,24x}Pu-Standards wurden angereicherte und zertifizierte Plutonium-Einzelisotopenstandards erworben und daraus eine Stammlösung mit einer Pu-Isotopie von $\approx$ 1.0:1.0:1.0:0.1 (^{239}Pu:^{240}Pu:^{242}Pu:^{244}Pu) präpariert. Die Charakterisierung erfolgte in einem Ringversuch verschiedener, internationaler AMS-Einrichtungen, sowie durch MC-ICPMS und RIMS-Messungen. Basierend auf den Messergebnissen wurde ein *consensus value* für den ^{239,24x}Pu-Standard errechnet. Im Mittel sind die Unsicherheiten der bestimmten

Isotopenverhältnisse mit ±3% (2σ) niedriger, als die Unsicherheiten des CNA-Standards mit ±4,6% (2σ). Darüber hinaus enthält der neu präparierte Standard im Gegensatz zum CNA-Standard das seltenere Isotop ^{244}Pu. Somit wurde das Ziel erreicht, sowohl einen neuen Plutonium-Multiisotopenstandard herzustellen und zu charakterisieren, als auch dessen Isotopie präziser zu bestimmen, als es beim gegenwärtig verwendeten CNA-Standard der Fall ist.

Ferner wurde ein neuer ^{242}Pu-Spike hergestellt. Dieser dient in erster Linie als Ersatz für den derzeitig vorhandenen ^{242}Pu-Spike der CologneAMS, der nur auf die spezifische ^{242}Pu-Aktivität zertifiziert ist. Der neue, auf die Pu-Isotopie zertifizierte Spike ermöglicht die bessere Nutzung der AMS bei Bestimmungen von Pu-Konzentrationen, da isotope Pu-Beiträge aus dem Spikematerial korrigiert werden können.

Zur Optimierung der PuO^--Quellenausbeute bei AMS-Messungen wurden darüber hinaus unterschiedliche Probenmatrizes untersucht. Die Notwendigkeit der Beimischung eines Konduktors (z.B. Nb-Pulver) zur PuO_2/Fe_2O_3-Probenmatrix konnte nicht bestätigt werden. Es zeigte sich, dass die reine Probenmatrix unter den gegebenen Bedingungen beim Sputtern in der Ionenquelle sowohl mechanisch stabil ist, als auch in Abhängigkeit von der Fe_2O_3-Menge höhere Zählraten liefert, als es bei Proben mit Nb-Beimischung der Fall ist. In der Konsequenz kann sowohl die zur Präparation der Kathoden benötigte Zeit, als auch die effektive Messzeit einzelner Pu-Proben während der AMS-Messung reduziert werden.

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie wurde ein Verfahren zur Bestimmung des Sorptionsverhalten von Plutonium in den Oxidationsstufen (IV) und (VI) an Tonen im Ultraspurenbereich entwickelt und angewandt. Dabei wurden Pu-Konzentrationen im Bereich von ≈ 10^{-11} bis ≈ 10^{-16}M verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass die Sorption in allen Fällen nahezu quantitativ abläuft. Verlässliche AMS-Messungen wurden bei diesen Sorptions-untersuchungen für Pu-Konzentrationen bis 10^{-14}M erzielt.

Zusammenfassend wurden in dieser Arbeit verschiedene Ergebnisse unter dem Aspekt der Qualitätsverbesserung von AMS-Messungen erzielt. Es konnten sowohl neue ^{53}Mn und ^{239,24x}Pu-Standards hergestellt und charakterisiert, als auch methodische Fortschritte bei der Präparation und Messung von Plutonium erreicht werden. Darüber hinaus ist geplant, die Isotopie der neu hergestellten Standards durch weitere MC-ICPMS Messungen im Rahmen neuer Ringversuche weiter zu präzisieren.

9. Literaturverzeichnis

[Albarède 2015] Albarède, F. et al.: Instrumental isotope fractionation in multiple-collector icp-ms, *J. Anal. At. Spectrom.*, 30, 1736 - 1742 (2015).

[Allard 1983] Allard, B. et al.: Behavior of Plutonium in Natural Waters, *A. Chem. Soc.*, 216, 275 - 295 (1983).

[Amato 2014] Amato, E.: The origin of galactic cosmic rays, *Int. J. Mod. Phys. D*, 23, Issue 7 (2014).

[Amayri 2012] Amayri, S., Drebert, J., Fröhlich, D.R., Kaplan, U., Kratz, J.V., Reich, T., Stöbener, N., Trautmann, N., Wunderlich, T.: Migration of actinides in natural clay: Interaction of neptunium and plutonium with natural clay; *BMWi Abschlussbericht* (2012).

[Amayri 2016] Amayri, S. et al.: Distribution coefficients for the sorption of Th, U, Np, Pu and Am on Opalinus Clay, *Radiochim. Acta*, 104, 33 - 40 (2016).

[Audi 1993] Audi, G., Wapstra, A.H.: The 1993 atomic mass evaluation: (I) Atomic mass table, *Nuc. Phys. A.*, 565, 1 - 65 (1993).

[Bergkvist 2000] Bergkvist, N.-O., Ferm, R.: Nuclear Explosions 1945 - 1998, Defense Research Establishment – Division of Systems and Underwater Technology, Stockholm (2000).

[Browne 2006] Browne, E. et al.: Nuclear Data Sheets for A = 236, *Nucl. Data Sheets*, 107, 2649 - 2714 (2006).

[Browne 2014] Browne, E. et al.: Nuclear Data Sheets for A = 235, *Nucl. Data Sheets*, 122, 205 - 292 (2014).

[Cameron 1999] Cameron, J.A. et al.: Nuclear Data Sheets for A = 44*, *Nucl. Data Sheets*, 88, 299 - 416 (1999).

[Carrizo 2008] Carrizo, D. et al.: Constricción neógena en la Cordillera de la Costa, norte de Chile: neotectónica y datación de superficies con ^{21}Ne cosmogénico, *Rev. Geol. Chile*, 35, 1 - 38 (2008).

[Chamizo 2015] Chamizo, E. et al.: Analysis of ^{236}U and plutonium isotopes, ^{239,240}Pu, on the 1 MV AMS system at the Centro Nacional de Aceleradores, as a potential tool in oceanography, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 361, 535 - 540 (2015).

[Chamizo PC2017] Chamizo, E., Persönliche Mitteilung (2017).

[Child 2008] Child, D.P. et al.: High sensitivity analysis of Plutonium isotopes in environmental samples using accelerator mass spectrometry (AMS*), J. Anal. At. Spectrom.*, 23, 765 - 768 (2008).

[Chino 2011] Chino, M. et al.: Preliminary estimation of release amounts of ^{131}I and ^{137}Cs accidentally discharged from the Fukushima Daiichi nuclear power plant into the atmosphere, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 48, 1129 - 1134 (2011).

[Choppin 2001] Choppin, G.R. et al.: Distribution and movement of environmental plutonium, *J. Environ. Radioact.*, 1, 91 - 105 (2001).

[Choppin 2003] Choppin, G.R.: Actinide speciation in the environment, *Radiochim. Acta*, 91, 645 - 649 (2003).

[Christl 2013] Christl, M. et al: The ETH Zurich AMS facilities: Performance parameters and reference materials, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 294, 29 - 38 (2013).

[Clark 2000] Clark, D.L.: The Chemical Complexities of Plutonium, *Los Alamos Science*, 26 (2000).

[Compton 1936] Compton, A.H.: Recent Developments in Cosmic Rays, *Rev. Sci. Instrum.*, 7, 71 - 81 (1936).

[Cugnon 1993] Cugnon, J.: “Cascade models and particle production: A comparison” in: Particle Production in Highly Excited Matter, *NATO Science Series*, 303, 271 - 293 (1993).

[Dai 2001] Dai, Y., Bauer, G.S.: Status of the first SINQ irradiation experiment, STIP-1, *J. Nucl. Mater.*, 296, 43 - 53 (2001).

[Dai 2005] Dai, Y. et al.: The second SINQ target irradiation program, STIP-II, *J. Nucl. Mater.*, 343, 33 - 44 (2005).

[Davis 1955] Davis, R. et al.: Chlorine-36 in Nature, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 62.1, 107 - 121 (1955).

[DIN ISO 5725 1991] DIN ISO 5725 Teil 2, Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen - Ein grundlegendes Verfahren für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision von festgelegten Meßverfahren. Abs. 14.4 Grubbs' test (1991).

[Dittmann 2013] Dittmann, B.-A.: Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von Plutonium(VI) an Kaolinit und Opalinuston im Ultraspurenbereich, Diplomarbeit, Universität zu Köln (2013).

[Dittmann 2015] Dittmann, B.-A. et al.: Preparation of a multi-isotope plutonium AMS standard and preliminary results of a first inter-lab comparison, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 361, 327 - 331 (2015).

[Dittmann 2015a] Dittmann, B.-A. et al.: Separation and purification of ^{53}Mn from irradiated steels, *Jahresbericht 2015*, Labor für Radio- und Umweltchemie der Universität Bern und des Paul Scherrer Instituts (2015).

[Dong 2014] Dong, Y. et al.: Nuclear Data Sheets for A = 54, *Nucl. Data Sheets*, 121, 1 - 142 (2014).

[Dorman 1999] Dorman, L.I. et al.: Numerical simulation and analytical description of solar neutron transport in the Earth's atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 104, 417 - 426 (1999).

[Dressler 2012] Dressler, R. et al.: ^{44}Ti, ^{26}Al and ^{53}Mn samples for nuclear astrophysics: the needs, the possibilities and the sources, *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.*, 39, 21 - 43 (2012).

[Dunai 2005] Dunai, T.J. et al.: Oligocene-Miocene age of aridity in the Atacama Desert revealed by exposure dating of erosion-sensitive landforms, *Geology*, 33, 321 - 324 (2005).

[Dunai 2010] Dunai, T.J.: "Cosmogenic Nuclides: Principles, Concepts and Applications in the Earth Surface Sciences", *Cambridge University Press* (2010).

[Eidelman 2004] Eidelman, S. et al.: Review of particle physics, *Phys. Lett. B*, 592, 1 - 1109 (2004).

[Eriksson 2013] Eriksson, M.: "Nuclear fingerprinting of radioactive material in a radiological and nuclear safeguard perspective", Quelle: www.nks.org, Abgerufen: 10.05.2017.

[Everett 2008] Everett, S.E. et al.: Comparison of Pu and ^{137}Cs as tracers of soil and sediment transport in a terrestrial environment, *J. Environ. Radioact.*, 99, 383 - 393 (2008).

[Fifield 1996] Fifield, L.K. et al.: Accelerator mass spectrometry of plutonium isotopes, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 117, 295 - 303 (1996).

[Fifield 2008] Fifield, L.K.: Accelerator Mass Spectrometry of the Actinides, *Quat. Geochronol.*, 3, 276 - 290 (2008).

[Fifield PC2014] Fifield, L.K., Persönliche Mitteilung (2014).

[Fujioka 2010] Fujioka, T. et al.: In situ cosmogenic Mn-53 production rate from ancient low-denudation surface in tropic Brazil, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 268, 1209 - 1213 (2010).

[Fujioka PC2017] Fujioka, T., Persönliche Mitteilung (2017).

[Gartenmann 1999] Gartenmann, P.W.E.: Untersuchung von anthropogenem 60Fe und anderen mittelschweren Radionukliden mit Beschleuniger-Massenspektrometrie, Dissertation, ETH Zürich (1999).

[Gerasimov 2001] Gerasimov, A., Zaritskaya, T., Kiselev, G.V., Myrtsymova, L.A.: „Comparison of radiotoxicity of uranium, plutonium, and thorium spent nuclear fuel at long-term storage", *9th International Conference on Nuclear Engineering*, France (2001).

[Gibson 1961] Gibson, W.M.: „The Radiochemistry of Lead", *National Academy of Science – National Research Council* (1961).

[Gladkis 2006] Gladkis, L.G.: Development of AMS techniques for ^{53}Mn und ^{236}U, Dissertation, Australian National University (2006).

[Gladkis 2007] Gladkis, L.G.: Manganese-53: Development of the AMS technique for exposure-age dating applications, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 259, 236 - 240 (2007).

[Goldhagen 2002] Goldhagen, P. et al.: Measurement of the energy spectrum of cosmic-ray induced neutrons aboard an ER-2 high-altitude airplane, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 476, 42 - 51 (2002).

[Gray 1995] Gray, J. et al.: Discharges to the environment from the Sellafield Site, 1951-1992, *J. Radiol. Prot.*, 15, 99 - 131 (1995).

[Grosse 1934] Grosse, A.V.: An unknown Radioactivity, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1922 - 1924 (1934).

[Grüning 2004] Grüning, C. et al.: Resonance ionization mass spectrometry for ultratrace analysis of plutonium with a new solid state laser system, *Int. J. Mass. Spectrom.*, 235, 171 - 178 (2004).

[Grüning 2001] Grüning, C. et al.: „Plutoniumbestimmung in Hausstaub nach einem Extremereignis mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie", *Jahresbericht 2001*, C7, IKMZ (2001).

[Hahn 1936] Hahn, O.: „Applied Radiochemistry", *Cornell University Press*, Ithaka · New York (1936).

[Hahn 1939] Hahn, O., Strassmann, F.: Über den Nachweis und das Verhalten der bei der Bestrahlung des Urans mittels Neutronen entstehenden Erdalkalimetalle, *Die Naturwissenschaften*, 27, 11 - 15 (1939).

[Heinze PC2013] Heinze, S.: Persönliche Mitteilung (2013).

[Heisinger 2002a] Heisinger, B. et al.: Production of selected cosmogenic nuclides by muons: 1. Fast muons, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 200, 345 - 355 (2002).

[Heisinger 2002b] Heisinger, B. et al.: Production of selected cosmogenic nuclides by muons: 2. Capture of negative muons, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 200, 357 - 369 (2002).

[Herpers 1973] Herpers, U. et al.: A new method for the measurement of spallogenic 53Mn by neutron activation, *J. Radioanal. Chem.*, 18, 145 - 152 (1973).

[Herr 1970] Herr, W. et al.: Determination of manganese-53 by neutron activation and other miscellaneous studies on lunar dust, *Science*, 167, 747 - 749 (1970).

[Hess 1912] Hess, V.F.: Durchdringende Strahlung bei sieben Freiballonfahrten, *Physikalische Zeitschrift*, 13, 1084 - 1091 (1912).

[Holleman 2007] Holleman, A.F., Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie 102. Auflage, *Walter de Gruyter*, Berlin · New York (2007).

[Honda, 1971] Honda, M. et al.: Half-Life of ^{53}Mn, *Phys. Rev. C, 4*, 1182 (1971).

[Hoo 2011] Hoo, W.T. et al.: Using fallout plutonium as a probe for erosion assessment, *J. Environ. Radioact.*, 102, 937 - 942 (2011).

[Hotchkis 2010] Hotchkis, M.A.C. et al.: Actinides AMS for nuclear safeguards and related applications, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 268, 257 - 1260 (2010).

[Hotokezaka 2015] Hotokezaka, K. et al.: Short-lived ^{244}Pu Points to Compact Binary Mergers as Sites for Heavy r-process Nucleosynthesis, *Nat. Phys.*, 11, 1042 - 1044 (2015).

[Houston 2003] Houston, J. et al.: The central Andean west-slope rainshadow and its potential contribution to the origin of hyper-aridity in the Atacama Desert, *Int. J. Climatol.*, 23, 1453 - 1464 (2003).

[IAEA TRS1986] Decay Data of the Transactinium Nuclides, *IAEA Technical Reports Series*, 261 (1986).

[Imamura 1980] Imamura, M. et al.: Radial distribution of spallogenic K, Ca, Ti, V and Mn isotopes in iron meteorites, *Z. Naturforsch.*, 35a, 237 - 279 (1980).

[Int 01] Internetquelle: https://www.hess.washington.edu/math/docs/common/AMS9-Standard.ABS.pdf; Abgerufen: 10.05.2017

[Int 02] Internetquelle: https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:17034:ed-1:v1:en; Abgerufen: 10.05.2017

[Jackson 1998] Jackson, D. et al.: Discharges of krypton from Sellafield, 1951-1997, and the resultant doses to members of the public, *J. Radiol. Prot.*, 18, 111 - 118 (1998).

[Jackson 2000] Jackson, D. et al.: Radiation doses to members of the public near to Sellafield, Cumbria, from liquid discharges 1952-1998, *J. Radiol. Prot.*, 20, 139 - 167 (2000).

[Janssen 2007] Janssen, J., Laatz, W.: „*Statistische Datenanalyse mit SPSS für Windows* (6. Auflage)“, *Springer Verlag*, Berlin Heidelberg (2007).

[Johnson 1978] Johnson, G.L. et al.: Plutonium(IV) and thorium(IV) hydrous polymer chemistry, ORNL/TM-6365, Oak Ridge, p. 14 (1978).

[Junde 1999] Junde, H.: Nuclear Data Sheets for A = 53, *Nucl. Data Sheets*, 87, 507 - 634 (1999).

[Kaplan 2013] Kaplan, U.: Speziation von Plutonium bei der Sorption und Diffusion in Opalinuston, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz (2013).

[Khazov 2011] Khazov, Yu. Et al.: Nuclear Data Sheets for A = 133, *Nucl. Data Sheets,* 112, 855 - 1113 (2011).

[Kluge 1994] Kluge, H.J. et al.: Resonance ionization spectroscopy for trace analysis and fundamental research, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 350, 323 - 329 (1994).

[Knie 1997] Knie, K.: Beschleunigermassenspektrometrie mit Isobarenseparation in einem dezidierten gasgefüllten Magneten, Dissertation, TU München (1997).

[Korkisch 1988] Korkisch, J.: „Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry“, CRC Press Inc., Boca Raton (1988).

[Kubo 2001] Kubo, F.R.: Kosmogene Produktion von Radionukliden, Dissertation, TU München (2001).

[Kutschera 2000] Kutschera, W.: Accelerator Mass Spetrometry at VERA, *Proceedings of EPAC 2000*, Vienna, Austria (2000).

[Kutschera 2013] Kutschera, W.: Applications of accelerator mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.*, 349/350, 203 - 218 (2013).

[Kutschera 2016] Kutschera, W.: Accelerator mass spectrometry: state of the art and perspectives, *Adv. Phys.: X*, 1:4, 570 - 595 (2016).

[Lal 1967] Lal, D., Peters, B.: „Cosmic Ray Produced Radioactivity on the Earth“, in: Handbuch der Physik Band XLVI/2., *Springer Verlag*, Berlin · Heidelberg · New York (1967).

[Lal 1991] Lal, D.: Cosmic ray labeling of erosion surfaces: in situ nuclide production rates and erosion models, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 104, 424 - 439 (1991).

[Langmuir 1997] Langmuir, D.: Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice Hall, Upper Saddle River, 353 - 364 (1997).

[Lehto 2010] Lehto, J., Hou, X.: „Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory Methods and Methodology“, *Wiley-VCH*, Weinheim (2010).

[Lemire 2001] Lemire, R.J. et al.: „Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium“, *Elsevier*, Amsterdam (2001).

[Lide 2005] Lide, D.R.: „CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th edition“, *CRC Press*, Boca Raton (2005).

[Lindahl 2010] Lindahl, P. et al.: Ultra-trace determination of plutonium in marine samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 671, 61 - 69 (2010).

[Litherland 1987] Litherland, A.E. et al.: Fundamentals of Accelerator Mass Spectrometry [and Discussion], *Philos. Trans. R. Sot. London A*, 323, 5 (1987).

[Lottermoser 1910] Lottermoser, A., Maffia, P.: Ein neuer Beweis für das Bestehen eines Adsorptionsgleichgewichtes in Hydrosolen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 43, 3613 - 3618 (1910).

[Lozán 1998] Lozán, J.L., Kausch, H.: Angewandte Statistik für Naturwissenschaftler, *Parey Buchverlag*, Berlin (1998).

[Manceau 2002] Manceau, A. et al.: Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques, *Rev. Mineral. Geochem.*, 49, 341 - 428 (2002).

[Masarik 1995] Masarik, J. et al.: Terrestrial cosmogenic-nuclide production systematics calculated from numerical simulations, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 136, 381 - 395 (1995).

[Masarik 1999] Masarik, J. et al.: Simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth’s atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 104, 12099 - 12111 (1999).

[Matsubara 2014] Matsubara, A. et al.: Quaternary Geochronology Using Accelerator Mass Spectrometry (AMS) – Current Status of the AMS System at TONO Geoscience Center, in: *Geochronology-Methods and Case Studies*, InTech (2014).

[Merchel 1999] Merchel, S., Herpers, U.: An Update on Radiochemical Separation Techniques for the Determination of Long-Lived Radionuclides via Accelerator Mass Spectrometry, *Radiochim. Acta*, 84, 215 - 219 (1999).

[Michel 1996] Michel, R. et al.: Production of cosmogenic nuclides in meteoroids: Accelerator experiments and model calculations to decipher the cosmic ray record in extraterrestrial matter, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 113, 434 - 444 (1996).

[Millard 1965] Millard, H.T.: Thermal neutron activation: Measurement of cross-section for manganese-53, *Science*, 147, 503 - 504 (1965).

[Millikan 1925] Millikan, R.A.: High frequency rays of cosmic origin, Nature, 116, 823 - 826 (1925).

[Moldovan 2004] Moldovan, M. et al.: High resolution sector field ICP-MS and multicollector ICP-MS as tools for trace metal speciation in environmental studies: a review, *J. Anal. At. Spectrom.*, 19, 815 - 822 (2004).

[Morss 2011] Morss, L.R., Edelstein, N., Fuger, J., Katz, J.J.: "The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements (Set Vol. 1-6)", *Springer Netherlands* (2011).

[Mughabghab 2006] Mughabghab, S.F. et al.: Atlas of Neutron Resonances - Resonance Parameters and Thermal Cross Sections. Z=1-100, *Elsevier Science* (2006).

[Navas 2005] Navas, A. et al.: Assessing soil erosion in a Pyrenean mountain catchment using GIS and fallout ^{137}Cs, *Agric. Ecosyst. Environ.*, 105, 493 - 506 (2005).

[Niedermann 2002] Niedermann, S.: Cosmic-Ray-Produced Noble Gases in Terrestrial Rocks: Dating Tool for Surface Processes, *Rev. Mineral. Geochem.*, 47, 731 - 784 (2002).

[Paul 2001] Paul, M. et al.: Experimental limit to interstellar ^{244}Pu abundance, *The Astrophysical Journal*, 558, L133 - L135 (2001).

[Pearson 1998] Pearson, F.J.: Opalinus clay experimental water: A1 Type, *PSI International report TM-44-98-07*, Villigen (1998).

[Poutivtsev 2007] Poutivtsev, M.: Extraterrestrisches ^{53}Mn in hydrogenetischen Mangankrusten, Dissertation, TU München (2007).

[Priest 2001] Priest, N.D. et al.: Accelerator Mass Spectrometry for Plutonium Isotopes: Methods and Procedures, *Radionuclides and Heavy Metals in Environment*, 5, 9 - 18 (2001).

[Rabideau 1957] Rabideau, S.W.: The kinetics of the Disproportionation of Plutonium (V), *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6350 - 6353 (1957).

[Raisbeck 1984] Raisbeck, G.M. et al.: Production of long-lived cosmogenic nuclei and their applications, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B5*, 91 - 99 (1984).

[Ranen 2008] Ranen, M.C. et al.: Fractionation Corrections for High-Precision Multi-Collector Thermal Ionization Mass Spectrometry, *Lunar and Planetary Science Conference*, Vol. 39, 1966 (2008).

[Rehkämper 2001] Rehkämper, M. et al.: Multiple Collector ICP-MS: Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities, *Geostand. Geoanal. Res.*, 25, 23 - 40 (2001).

[Richter 2010] Richter, S. et al.: New average values for the n(^{238}U)/n(^{235}U) isotope ratios of natural uranium standards, *Int. J. Mass. Spec.*, 295, 94 - 97 (2010).

[Runde 2002] Runde, W. et al.: Solubility and sorption of redox-sensitive radionuclides (Np, Pu) in J-13 water from the Yucca Mountain site: comparison between experiment and theory, *Appl. Geochem.*, 17, 837 - 853 (2002).

[Sachs 2004] Sachs, L.: „Angewandte Statistik“, *Springer Verlag*, Berlin · Heidelberg (2004).

[Sanchez 1985] Sanchez, A.L. et al.: The adsorption of plutonium IV and V on goethite, *Geochim Cosmochim. Acta*, 49, 2297 - 2307 (1985).

[Sautter 1993] Sautter, D., Weinerth, H.: „Elektronik und Mikroelektronik“, *VDI-Verlag*, Düsseldorf (1993).

[Schaefer 2006] Schaefer, J.M. et al.: Terrestrial manganese-53 – A new monitor of Earth surface processes, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 251, 334 - 345 (2006).

[Schaetzel 2005] Schaetzel, R.J., Anderson, S.: „Soils: Genesis and Geomorphology, *Cambridge University Press* (2005).

[Schiller 2014] Schiller, M. et al.: Precise measurement of chromium isotopes by MC-ICPMS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 29, 1406 - 1416 (2014).

[Schwiegk 1961] Schwiegk, H., Turba, F.: „Künstliche radioaktive Isotope in Physiologie, Diagnostik und Therapie, 2. Auflage“, *Springer Verlag*, Berlin · Göttingen · Heidelberg (1961).

[Shedlovsky 1976] Shedlovsky, J.P. et al.: Cosmogenic radioactivities in the Peace River and Harleton chondrites, *J. Geophys. Res.*, 72, 5051 - 5058 (1967).

[Simpson 1983] Simpson, J.A.: Elemental and isotopic composition of the galactic cosmic rays, *Ann. Rev. Nucl. Part. Sci.*, 33, 323 - 381 (1983).

[Stone 2004] Stone, J. et al.: Co-precipitated silver-metal aggregates for accelerator mass spectrometry of ^{10}Be and ^{26}Al, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 223/224, 272 - 277 (2004).

[Strähle 2006] Strähle, J., Schweda, E.: „Jander · Blasius - Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie (16. Auflage)“, *S. Hirzel Verlag*, Stuttgart (2006).

[Synal 2000] Synal, H.-A. et al.: The PSI/ETH small radiocarbon dating system, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 172, 1 - 7 (2000).

[Synal 2004] Synal, H.-A. et al.: Radiocarbon AMS towards its low-energy limits, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 223/224, 339 - 345 (2004).

[Taylor 2001] Taylor, R.N. et al.: Plutonium isotope ratio analysis at femtogram to nanogram levels by multicollector ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.,* 16, 279 - 284 (2001).

[Trautmann 2004] Trautmann, N. et al.: Ultratrace analysis and isotope ratio measurements of long-lived radioisotopes by resonance ionization mass spectrometry (RIMS), *Anal. Bioanal. Chem.*, 378, 348 - 355 (2004).

[Tuli 2003] Tuli, J.K: Nuclear Data Sheets for A = 60, *Nucl. Data Sheets*, 100, 347 - 481 (2003).

[Tuniz 1998] Tuniz, C., Kutschera, W., Fink, D., Herzog, G.F., Bird, J.R.: „Accelerator Mass Spectrometry: Ultrasensitive Analysis for Global Science“, *CRC Press* (1998).

[UNSCEAR 2000C] UNSCEAR 2000 Report Vol. I, Annex C: Exposures from man-made sources of radiation, *United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation* (2000).

[Verbruggen 2007] Verbruggen, A. et al.: Preparation and certification of IRMM-081a and IRMM-86 spike isotopic reference materials, *Eur. Sci. Res. Ser.*, 21 (2007).

[Vinx 2008] Vinx, R.: Gesteinsbestimmung im Gelände, *Springer Verlag*, Berlin · Heidelberg (2008).

[Vladimirova 2002] Vladimirova, M.V. et al.: Formation of H_2 and O_2 in Radiolysis of Water Sorbed on PuO_2, *Radiochemistry*, 44, 86 - 90 (2002).

[Wacker 2005] Wacker, L. et al.: Measurement of actinides on a compact AMS system working at 300 kV, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 240, 452 - 457 (2005).

[Wallner 2015] Wallner, A. et al.: Abundance of live ^{244}Pu in deep-sea reservoirs on Earth points to rarity of actinide nucleosynthesis, *Nat. Commun. 6*, 5956 (2015).

[Wallner PC2017] Wallner, A., Persönliche Mitteilung (2017).

[Wang 2012] Wang, M. et al.: The Ame2012 atomic mass evaluation, *Chinese Phys. C*, 36, 1 - 413 (2012).

[Weyer 2003] Weyer, S., Schwieters, J.B.: High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS, *Int. J. Mass. Spec.*, 226, 355 - 368 (2003).

[Wiesel 2013] Wiesel, H.: Bestimmung langlebiger kosmogener (^{10}Be, ^{26}Al) und anthropogener (^{137}Cs, ^{238,239,240}Pu) Radionuklide in Umweltproben mittels α-, γ- und Beschleuniger-Massenspektrometrie zur Untersuchung geologischer Vorgänge, Dissertation, Universität zu Köln (2013).

[Woelfle 1972] Woelfle, R.: Determination of the activation cross-section σ_{therm} and of the half-life of ^{53}Mn by a 587 days reactor irradiation, *Radiochim. Acta*, 18, 207 - 211 (1972).

[Wunderlich 2009] Wunderlich, T.: Anwendung der CE-ICP-MS und RIMS sowie Entwicklung und Anwendung der CE-RIMS auf Umweltproben, Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz (2009).

[Yntema 1985] Yntema, J.L., Billquist, P.J.: Formation of negative ions in Cs sputter sources, *Rev. Sci. Instrum.*, 57, 748 - 750 (1985).

[Zheng 2012] Zheng, J. et al.: Isotopic evidence of plutonium release into the environment from the Fukushima DNPP accident, *Scientific Reports*, 2 (2012).

10. Anhang

A Symbole und Abkürzungen

An	Actinid
ANU	Australian National University
AMS	Accelerator Mass Spectrometry (Beschleunigermassenspektrometrie)
b	Barn (1 b = 10^{-24} cm²), Maßeinheit der Fläche zur Angabe von Wirkungsquerschnitten
CNA	Centro Nacional de Aceleradores
cpm	counts per minute (Ereignisse pro Minute)
EC	Electron Capture (Elektroneneinfang)
et al.	lat.: et alii (und andere)
ETH	Eidgenössische Technische Hochschule
FEP	Fluorethylenpropylen (teilkristalliner, thermoplastischer Kunststoff; Handelsame u.a. Dyneon® oder Neoflon®)
HDPE	High-density polyethylene, schwach verzweigter Thermoplast
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
INE	Institut für Nukleare Entsorgung
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LSC	Liquid Scintillation Counting (Flüssigszintillationszählung)
MC	Multicollector
mesh	Bezeichnung für die Anzahl der Öffnungen eines Siebes bezogen auf die Kantenlänge der Öffnung in Inch.
MQ™	*Milli-Q™*: Handelsname für ultrapures Wasser mit einem Widerstand von 18,2 MΩ·cm
NIST	National Institute of Standards & Technology
p_x	„branching fraction“: Wahrscheinlichkeit mit der ein bestimmter radioaktiver Zerfall eintritt. Der Index gibt die Zerfallsart an.
p.a.	pro analysi (Qualitätsstufe für Chemikalien)
PE	Polyethylen

PFA	Perflouralkoxy-Polymere (teilkristalliner, thermoplastischer Kunststoff; Handelsname u.a. Teflon®)
pg	Pikogramm
PP	Polypropylen
RIMS	Resonance Ionization Mass Spectrometry (Resonanzionisations-Massenspektrometrie)
rpm	rounds per minute (Umdrehungen pro Minute)
σ_{th}	Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen
SF	Spontaneous Fission (Spontanspaltung)
SINQ	Swiss Spallation Neutron Source
Sol.	Solution (Lösung)
STD	standard deviation (Standardabweichung)
u.a.	unter anderem
UKAEA	UK Atomic Energy Authority

B Physikalische Größen

Nachfolgende Tabellen fassen die in dieser Arbeit verwendeten physikalischen Größen zusammen.

Tabelle B.1: Verwendete molare Massen [Audi 1993] [Wang 2012].

Isotop	M [g·mol^{-1}]
^{53}Mn	52,9412889
^{55}Mn	54,9380439
^{235}U	235,0439301(19)
^{238}U	238,0507784(20)
^{238}Pu	238,0495525(44)
^{239}Pu	239,0521556(44)
^{240}Pu	240,0538065(42)
^{241}Pu	241,0568444(42)
^{242}Pu	242,0587359(42)
^{244}Pu	244,064197(10)

Tabelle B.2: Verwendete Halbwertszeiten [IAEA TRS1986] [Honda 1971].

Isotop	$t_{1/2}$ [a]
^{53}Mn	3,70(37)·10^{6}
^{238}Pu	8,77(03)·10^{1}
^{239}Pu	2,411(03)·10^{4}
^{240}Pu	6,563(07)·10^{3}
^{241}Pu	1,429(06)·10^{1}
^{242}Pu	3,735(11)·10^{5}
^{244}Pu	8,00(09)·10^{7}

C Wägeprotokolle

Nachfolgend aufgeführt sind die Wägeprotokolle auf deren Grundlage alle Massenbestimmungen durch Wägung durchgeführt wurden. Folgende Analysenwaagen wurden hierfür verwendet: *Mettler Toledo Typ XP205DR* und *Typ AT261* der Hot Laboratory Division (AHL) am Paul Scherrer Institut für alle Wägungen im Zusammenhang mit dem ^{53}Mn-Standard und eine *Sartorius Typ R160P* in der Abteilung Nuklearchemie der Universität zu Köln für alle Wägungen von Plutonium. Im Rahmen der Qualitätssicherung wurden alle Waagen vor Inbetriebnahme einer Qualifizierung unterzogen. Hierzu wurden nach DIN EN ISO 9001 F1- und F2-Feingewichte verwendet. In Fällen wo sich Einzelwägungen nicht unterschieden, wurde Hilfsweise die spezifizierte Standardabweichung für den entsprechenden Wägebereich der verwendeten Waage berücksichtigt. Diese Werte sind in der Spalte STD mit einem (*) gekennzeichnet.

C.1 Wägeprotokoll ^{53}Mn-Standard

Tabelle C.1 (a): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Qualifizierung auf *Mettler Toledo* PM4600.

ID	m [g]	ID	m [g]	ID	m [g]
2000 g	1999,9	200 g	199,99	100 g	99,99
	1999,9		199,99		99,99
	1999,9		199,99		99,99
	-		199,99		99,99
	-		199,99		99,99
$\bar{m}$	1999,9		199,99		99,99
STD	0,02*		0,02*		0,02*

Tabelle C.1 (b): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Stammlösung $^{55}MnCl_2{\cdot}4H_2O$ auf *Mettler Toledo* PM4600.

ID	m [g]	ID	m [g]	ID	m [g]	ID	m [g]
Becherglas	455,30	Becherglas +	935,5	MQ™	323,32	Gesamtmasse	1258,8
	455,28	$MnCl_2{\cdot}4H_2O$	935,5	(netto)	323,31	Becherglas +	1258,8
	455,28		935,5		323,31	$MnCl_2{\cdot}4H_2O$ +	1258,8
	455,27		935,5		323,30	MQ™	1258,8
	455,29		935,5		323,31		1258,8
$\bar{m}$	455,28		935,5		323,31		1258,8
STD	0,01		0,02*		0,01		0,02*

Tabelle C.1 (c): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Qualifizierung *Mettler Toledo AT261* und *XP205DR*.

ID	m [g]	ID	m [g]	ID	m [g]	ID	m [g]
AT261	199999,9	AT261	50000,12	XP205DR	199999,9	XP205DR	50000,10
200 g	199999,9	50 g	50000,11	200 g	199999,9	50 g	50000,10
	199999,9		50000,10		199999,9		50000,12
	199999,9		50000,17		199999,9		50000,04
	199999,9		50000,12		200000,0		50000,08
$\bar{m}$	199999,9		50,00012		199999,92		50000,09
STD	0,15*		0,03		0,04		0,03

Tabelle C.1 (d): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Verdünnung STIP 20.1 A→D6 auf *Mettler Toledo XP205DR*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]
^{55}Mn	103131,10	STIP 20.1 A	133,94
TraceCert®	103131,00		134,09
	103131,10		134,16
	130131,20		134,09
	103131,20		134,06
	103131,20		134,11
	103131,20		134,09
$\bar{m}$	103131,14		134,08
STD	0,08		0,07

Tabelle C.1 (e): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Verdünnung D6→D6_a auf *Mettler Toledo AT261*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
HDPE 60 mL	12401,87	HDPE 60 mL +	71003,0	HDPE 60 mL +	71602,0
	12401,80	HNO_3 (3 wt%)	71003,1	HNO_3 (3 wt%) +	71602,0
	12401,97		71003,2	D6	71601,9
	12401,94		71002,8		71602,0
	12401,01		71003,1		71601,8
	12402,00		71003,0		71601,6
	12402,08		71003,1		71601,9
$\bar{m}$	12401,95		71003,0		71601,9
STD	0,09		0,1		0,2

Tabelle C.1 (f): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Verdünnung D6→D6_a auf *Mettler Toledo XP205DR*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
HDPE 60 mL	12401,65	HDPE 60 mL +	71003,11	HDPE 60 mL +	71601,93
	12401,77	HNO_3 (3 wt%)	71003,13	HNO_3 (3 wt%) +	71601,97
	12401,85		71003,12	D6	71601,94
	12401,92		71003,11		71601,98
	12401,92		71003,13		71601,97
	12401,95		71003,09		71601,98
	12401,99		71003,14		71601,95
$\bar{m}$	12401,86		71003,12		71601,96
STD	0,12		0,02		0,02

Tabelle C.1 (g): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Verdünnung D6→D6_b auf *Mettler Toledo AT261* und *XP205DR*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
AT261	67468,0	AT261	102,26	XP205DR	67467,13	XP205DR	102,89
PFA 200 mL	67468,0	D6 (netto)	101,92	PFA 200 mL	67467,33	D6 (netto)	102,81
	67468,3		101,81		67467,58		102,87
	67468,1		101,73		67467,66		102,88
	67468,3		101,91		67467,77		102,87
	67468,4		101,79		67467,67		102,98
	67468,1		101,83		67467,80		102,90
$\bar{m}$	67468,2		101,90		67467,56		102,89
STD	0,2		0,18		0,25		0,05

Tabelle C.1 (g): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Verdünnung D6→D6_b auf *Mettler Toledo* PM4600.

ID	m [g]
PFA 200 mL + D6 + HNO_3	248,29
	248,28
	248,27
	248,30
	248,27
	248,28
	248,29
$\overline{m}$	248,28
STD	0,01

Tabelle C.1 (h): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Verdünnung D6→D9 auf *Mettler Toledo AT261*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
HDPE 125 mL	19505,74	HDPE + $MnCl_2$-Stammlsg.	133962,5	D6 (netto)	15600,07	HDPE + D6 + $MnCl_2$-Stammlsg.	149562,7
	19505,71		133962,4		15600,12		149562,7
	19505,74		133962,4		15600,13		149562,8
	19505,61		133962,5		15600,11		149563,0
	19505,67		133962,5		15600,14		149563,0
	19505,65		133962,5		15600,17		149562,9
	19505,65		133962,4		15600,10		149562,8
$\overline{m}$	19505,68		133962,5		15600,12		149562,8
STD	0,05		0,1		0,03		0,1

Tabelle C.1 (i): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Verdünnung D6→D9 auf *Mettler Toledo XP205DR*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
HDPE 125 mL	19505,50	HDPE + $MnCl_2$-Stammlsg.	133962,3	D6 (netto)	15600,21	HDPE + D6 + $MnCl_2$-Stammlsg.	149562,6
	19505,36		133962,4		15600,19		149562,6
	19505,31		133962,2		15600,21		149562,7
	19505,32		133962,3		15600,29		149562,6
	19505,34		133962,4		15600,29		149562,5
	19505,35		133962,2		15600,33		149562,5
	19505,34		133962,3		15600,30		149562,7
$\overline{m}$	19505,36		133962,3		15600,26		149562,6
STD	0,06		0,1		0,06		0,1

Tabelle C.1 (j): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Verdünnung D6→D10 auf *Mettler Toledo AT261*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
HDPE 125 mL	19785,69	HDPE + $MnCl_2$-Stammlsg.	134336,1	HDPE + D6 + $MnCl_2$	135890,4
	19785,51		134335,7		135890,4
	19785,69		134335,7		135890,1
	19785,65		134335,9		135890,2
	19785,72		134335,9		135890,3
	19785,69		134335,7		135890,1
	19785,74		134336,0		135890,0
$\overline{m}$	19785,67		134335,9		135890,2
STD	0,08		0,2		0,2

Tabelle C.1 (k): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Verdünnung D6→D10 auf *Mettler Toledo XP205DR*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
HDPE	19785,38	D6 (netto)	1554,73	HDPE +	134335,7	HDPE +	135889,9
125 mL	19785,35		1554,81	$MnCl_2$-	134335,5	D6 +	135890,1
	19785,40		1554,79	Stammlsg.	134335,6	$MnCl_2$	135890,1
	19785,45		1554,86		134335,6		135890,1
	19785,47		1554,87		134335,4		135890,0
	19785,49		1554,91		134335,6		135890,0
	19785,52		1554,75		134335,5		135890,2
$\overline{m}$	19785,44		1554,82		134335,6		135890,1
STD	0,06		0,07		0,10		0,10

Tabelle C.1 (l): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Verdünnung D6_a→D11 auf *Mettler Toledo AT261*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
HDPE	19663,17	D6_a	15445,87	HDPE +	134182,7	HDPE +	149629,1
125 mL	19663,29	(netto)	15445,78	$MnCl_2$-	134182,7	D6_a +	149629,0
	19663,28		15445,85	Stammlsg.	134182,7	$MnCl_2$	149629,3
	19663,29		15445,97		134182,8		149629,0
	19663,30		15446,08		134182,9		149629,1
	19663,27		15446,09		134182,8		149628,8
	19663,31		15446,03		134182,7		149629,1
$\overline{m}$	19663,27		15445,95		134182,8		149629,1
STD	0,05		0,12		0,1		0,2

Tabelle C.1 (m): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Verdünnung D6_a→D11 auf *Mettler Toledo XP205DR*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
HDPE	19662,97	D6_a	15446,05	HDPE +	134182,2	HDPE +	149628,9
125 mL	19662,94	(netto)	15446,07	$MnCl_2$-	134182,0	D6_a +	149628,8
	19662,99		15446,06	Stammlsg.	134182,5	$MnCl_2$	149628,9
	19662,98		15446,04		134182,7		149628,9
	19662,97		15446,08		134182,7		149628,7
	19662,93		15446,09		134182,6		149628,8
	19662,94		15446,19		134182,3		149628,8
$\overline{m}$	19662,96		15446,08		134182,4		149628,8
STD	0,02		0,05		0,27		0,08

Tabelle C.1 (n): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Verdünnung D6_a→D12 auf *Mettler Toledo AT261*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
HDPE	19703,50	D6_a	1543,96	HDPE +	134227,6	HDPE +	135771,4
125 mL	19703,63	(netto)	1543,92	$MnCl_2$-	134227,6	D6_a +	135771,7
	19703,81		1543,91	Stammlsg.	134227,6	$MnCl_2$	135771,7
	19703,78		1543,91		134227,6		135771,9
	19703,92		1544,03		134227,5		135771,6
	19703,86		1544,07		134227,4		135771,5
	19704,01		1543,90		134227,7		135771,7
$\overline{m}$	19703,79		1543,96		134227,6		135771,6
STD	0,17		0,08		0,1		0,2

Tabelle C.1 (o): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Verdünnung D6_a→D12 auf *Mettler Toledo XP205DR*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
HDPE	19703,95	D6_a	1543,99	HDPE +	134227,3	HDPE +	135771,5
125 mL	19703,71	(netto)	1543,97	$MnCl_2$-	134227,4	D6_a +	135771,6
	19703,87		1543,91	Stammlsg.	134227,2	$MnCl_2$	135771,2
	19703,87		1543,96		134227,3		135771,6
	19703,89		1544,01		134227,3		135771,7
	19703,90		1543,89		134227,6		135771,3
	19703,97		1543,95		134227,5		135771,5
$\overline{m}$	19703,88		1543,95		134227,4		135771,5
STD	0,08		0,04		0,1		0,2

Tabelle C.1 (p): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Verdünnung D6_b→D13 auf *Mettler Toledo AT261*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
HDPE	19773,13	D6_b	2747,18	HDPE +	134273,5	HDPE +	137021,0
125 mL	19773,14	(netto)	2747,27	$MnCl_2$-	134273,4	D6_b +	137021,0
	19773,12		2747,41	Stammlsg.	134273,3	$MnCl_2$	137020,8
	19773,12		2747,33		134273,4		137021,1
	19773,04		2747,45		134273,3		137020,9
	19773,17		2747,45		134273,5		137020,9
	19773,04		2747,52		134273,4		137021,0
$\overline{m}$	19773,11		2747,37		134273,4		137021,0
STD	0,05		0,12		0,1		0,1

Tabelle C.1 (q): Wägeprotokoll ^{53}Mn, Verdünnung D6_b→D13 auf *Mettler Toledo XP205DR*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
HDPE	19773,01	D6_b	2747,35	HDPE +	134273,4	HDPE +	137020,3
125 mL	19772,99	(netto)	2747,39	$MnCl_2$-	134273,4	D6_b +	137020,0
	19772,94		2747,45	Stammlsg.	134273,4	$MnCl_2$	137020,0
	19772,97		2747,44		134273,3		137020,0
	19772,99		2747,41		134273,2		137020,0
	19772,93		2747,47		134273,2		137020,0
	19773,01		2747,47		134272,9		137020,0
$\overline{m}$	19772,98		2747,43		134273,26		137020,9
STD	0,03		0,05		0,18		0,3

C.2 Wägeprotokoll ^{239,24x}Pu-Standard

Tabelle C.2 (a): Wägeprotokoll ^{239,24x}Pu-Standard, Qualifizierung *Sartorius R160P*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
100 g (F1)	99999,65	20 g (F1)	20000,19	2 g (F1)	2000,14	0,2 g (F1)	199,95
	99998,65		20000,21		2000,12		199,92
	99999,70		20000,20		2000,14		199,93
	99999,70		20000,21		2000,14		199,94
	99999,65		20000,19		2000,14		199,92
$\overline{m}$	99999,67		20000,20		2000,14		199,93
STD	0,02		0,01		0,01		0,01

Tabelle C.2 (b): Wägeprotokoll ^{239,24x}Pu-Standard, Qualifizierung *Sartorius R160P*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
0,02 g (F1)	19,98	0,01 g (F1)	9,98	0,005 g (F1)	5,03
	19,98		9,98		5,02
	19,97		10,00		5,01
	19,98		9,99		5,00
	19,99		9,97		5,01
$\overline{m}$	19,98		9,98		5,01
STD	0,01		0,01		0,01

Tabelle C.2 (c): Wägeprotokoll ^{239,24x}Pu-Standard, 1. Verdünnung ^{239}Pu aus IRMM-081a.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
PE-Flasche #1	24959,10	5M HNO_3	19030,75	IRMM-081a	1017,77
	24959,08	(V=16,31 mL)	19030,76	(V=0,862 mL)	1017,77
	24959,05		19030,77		1017,77
	24959,03		19030,78		1017,77
$\overline{m}$	24959,07		19030,77		1017,77
STD	0,03		0,01		0,02*

Tabelle C.2 (d): Wägeprotokoll ^{239,24x}Pu-Standard, 2. Verdünnung ^{239}Pu aus PE-Flasche #1.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
PE-Flasche #2	7273,65	5M HNO_3	9002,78	^{239}Pu-Lsg.	1007,54
	7273,69	(V=7,70 mL)	9002,83	(aus Flasche #1,	1007,60
	7273,70		9002,86	V=0,858 mL)	1007,61
	7273,72		9002,88		1007,62
$\overline{m}$	7273,69		9002,84		1007,59
STD	0,03		0,04		0,04

Tabelle C.2 (e): Wägeprotokoll ^{239,24x}Pu-Standard, 1. Verdünnung ^{240}Pu aus IRMM-083.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
PE-Flasche #3	24960,69	5M HNO_3	99018,30	IRMM-083	1008,94
	24960,69	(V=84,11 mL)	99018,30	(V=0,939 mL)	1009,05
	24960,69		99018,30		1009,07
	24960,69		99018,30		1009,07
$\overline{m}$	24960,69		99018,30		1009,03
STD	0,02*		0,05*		0,06

Tabelle C.2 (f): Wägeprotokoll ^{239,24x}Pu-Standard, 2. Verdünnung ^{240}Pu aus PE-Flasche #3.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
PE-Flasche #4	25010,78	5M HNO_3	99001,15	^{240}Pu	1004,30
	25010,74	(V=84,96 mL)	99001,15	(aus Flasche #3,	1004,35
	25010,66		99001,20	V=0,858 mL)	1004,35
	25010,60		99001,20		1004,35
$\overline{m}$	25010,70		99001,18		1004,34
STD	0,08		0,03		0,03

Tabelle C.2 (g): Wägeprotokoll ^{239,24x}Pu-Standard, 1. Verdünnung ^{244}Pu aus IRMM-042a.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
PE-Flasche #5	25070,11	5M HNO_3	99000,45	IRMM-042a	1017,67
	25070,10	(V=84,85 mL)	99000,50	(V=0,862 mL)	1017,71
	25070,04		99000,50		1017,74
	25070,03		99000,50		1017,77
$\bar{m}$	25070,07		99000,49		1017,72
STD	0,04		0,03		0,04

Tabelle C.2 (h): Wägeprotokoll ^{239,24x}Pu-Standard, Transfer von IRMM-043 (^{242}Pu) in PE-Flasche #6.

ID	m [mg]	ID	m [mg]
PE-Flasche #6	7266,00	IRMM-043	12936,24
	7266,00		12936,25
	7266,01		12936,25
	7266,00		12936,25
$\bar{m}$	7266,00		12936,25
STD	0,01		0,01

Tabelle C.2 (i-1): Wägeprotokoll ^{239,24x}Pu-Standard, Einwaagen für Stammlösung.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
PE-Flasche #7	25110,94	5M HNO_3	78999,85	^{239}Pu	1001,99
„^{2xx}Pu-Stammlsg.“	25110,87	(V=67,53 mL)	78999,95	(aus Flasche #2)	1002,05
	25110,82		78999,95		1002,10
	25110,76		78999,95		1002,13
$\bar{m}$	25110,85		78999,93		1002,07
STD	0,08		0,05		0,06

Tabelle C.2 (i-2): Wägeprotokoll ^{239,24x}Pu-Standard, Einwaagen für Stammlösung.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
^{240}Pu	4997,76	^{242}Pu	10048,01	^{244}Pu	4997,23
(aus Flasche #4)	4997,79	(aus Flasche #6)	10048,02	(aus Flasche #5)	4997,23
	4997,82		10048,02		4997,23
	4997,84		10048,02		4997,23
$\bar{m}$	4997,80		10048,02		4997,23
STD	0,03		0,01		0,02*

C.3 Wägeprotokoll ^{242}Pu-Spike

Tabelle C.3 (a): Wägeprotokoll ^{242}Pu-Spike, Qualifizierung *Sartorius R160P*.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
100 g (F1)	100000,55	20 g (F1)	20000,19	2 g (F1)	2000,12	0,2 g (F1)	200,01
	100000,65		20000,21		2000,10		200,00
	100000,60		20000,20		2000,09		200,01
	100000,60		20000,21		2000,07		200,03
	100000,60		20000,19		2000,09		200,01
$\bar{m}$	100000,60		20000,20		2000,09		0200,01
STD	0,04		0,01		0,02		0,01

Tabelle C.3 (b): Wägeprotokoll ^{242}Pu-Spike, Dichtebestimmung 5M HNO_3 und verwendete Gefäße.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
1 mL 5M HNO_3	1158,77	FEP Flasche	36964,58	FEP-Flasche	17795,08
	1158,77	(125 mL)	36964,60	(30 mL)	17795,10
	1158,78		36964,60		17795,10
	1158,78		36964,60		17795,05
$\overline{m}$	1158,78		36964,60		17795,08
STD	0,01		0,01		0,063

Tabelle C.3 (c): Wägeprotokoll ^{242}Pu-Spike; Stammlösung.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
45 g HNO_3	44998,78	5 g IRMM-085	5000,58	Gesamtmasse	86964,55
	44998,90		5000,60	(FEP 125mL +	86964,50
	44998,92		5000,54	IRMM + HNO_3)	86964,60
	44998,92		5000,57		86964,60
	44998,98		5000,60		86964,60
$\overline{m}$	44998,90		5000,58		86964,57
STD	0,07		0,02		0,04

Tabelle C.3 (d): Wägeprotokoll ^{242}Pu-Spike; Arbeitslösung.

ID	m [mg]	ID	m [mg]	ID	m [mg]
19 g HNO_3	19000,07	1 g Stammlsg.	1000,95	Gesamtmasse	37797,00
	19000,09		1000,88	(FEP 30 mL +	37797,02
	19000,12		1000,88	HNO_3 + Stammlsg.)	37796,96
	19000,11		1000,96		37796,96
$\overline{m}$	19000,10		1000,92		37796,98
STD	0,02		0,04		0,02

C.4 Wägeprotokoll Adsorptionsstudie OPA/Kaolinit

Tabelle C.4: Wägeprotokoll des OPA/Kaolinit Batch-Experimentes.

ID	m(Ton) [g]	m(^{242}Pu-Lsg.) [g]	m(^{239}Pu-Spike)[a] [g]	m(^{239}Pu-Spike)[b] [g]
K20B	0,200	-	0,3224	0,3257
O20B	0,200	-	0,3269	0,3235
K200B	2,001	-	0,3294	0,3250
O200B	2,000	-	0,3225	0,3256
K20c1	0,201	0,0217	0,3227	0,3231
O20c1	0,201	0,0215	0,3297	0,3246
K200c1	2,000	0,0215	0,3224	0,3250
O200c1	2,000	0,0215	0,3227	0,3253
K20c2	0,201	0,2200	0,3264	0,3240
O20c2	0,200	0,2197	0,3226	0,3255
K200c2	2,001	0,2150	0,3224	0,3272
O200c2	2,001	0,2197	0,3229	0,3240

[a]: Einwaage des ^{239}Pu-Spikes zur festen Phase nach Ablauf der Kontaktzeit und durchgeführter Phasentrennung.
[b]: Einwaage des ^{239}Pu-Spikes zur flüssigen Phase nach Ablauf der Kontaktzeit und durchgeführter Phasentrennung.

C.5 Wägeprotokolle Adsorptionsstudie OPA/Illit

Tabelle C.5 (a): Wägeprotokoll zur Präparation der ^{239}Pu-Lösungen mit Konzentrationen von c(^{239}Pu) = $2 \cdot 10^{-11}$M (c1) bia c(^{239}Pu) =$2 \cdot 10^{-16}$M (c6).

ID	m(HNO_3) [g]	m(^{239}Pu-Lsg) [g]	m(Gesamt) [g]	Verwendete ^{239}Pu-Lsg.
c1	99,99300	0,10280	100,10	ID: PE-Flasche #2 (*)
c2	8,99870	1,01060	10,01	c1
c3	99,04315	1,00950	100,05	c1
c4	98,99330	0,99986	99,99	c2
c5	98,99915	1,00011	100,00	c3
c6	9,01664	1,00066	10,02	c5

(*) Wägeprotokoll zur Präparation der Lösung mit der ID „PE-Flasche #2“ ist in Tabelle C.2 (c) + (d) zu finden.

Tabelle C.5 (b): Wägeprotokoll des OPA/Illit Batch-Experimentes

ID	m(Ton) [g]	m(^{239}Pu-Lsg.) [g]	m(^{242}Pu-Spike)[a] [g]	m(^{242}Pu-Spike)[b] [g]
I2c1	0,0203	0,1006	0,2301	0,2263
I2c2	0,0202	0,1026	0,2304	0,2255
I2c3	0,0203	0,1016	0,2290	0,2301
I2c4	0,0203	0,1023	0,2284	0,2289
I2c5	0,0200	0,1019	0,2291	0,2288
I2c6	0,0202	0,1036	0,2294	0,2311
I2B	0,0201	-	0,2313	0,2316
O20c1	0,2000	0,1024	0,2316	0,2247
O20c2	0,2002	0,1028	0,2296	0,2242
O20c3	0,2002	0,1023	0,2299	0,2286
O20c4	0,2002	0,1051	0,2304	0,2284
O20c5	0,2001	0,1024	0,2290	0,2288
O20c6	0,2004	0,1013	0,2301	entfällt
O20B	0,2001	-	0,2297	0,2301
O200c1	2,0014	0,0999	0,2254	0,2281
O200c6	2,0011	0,1030	0,2263	0,2335
O200B	2,0008	-	0,2216	0,2333

[a]: Einwaage des ^{242}Pu-Spikes zur festen Phase nach Ablauf der Kontaktzeit und durchgeführter Phasentrennung.
[b]: Einwaage des ^{242}Pu-Spikes zur flüssigen Phase nach Ablauf der Kontaktzeit und durchgeführter Phasentrennung.

C.6 Wägeprotokoll Pu-Kathoden für Test der Quellenausbeute

Tabelle C.6: Wägeprotokoll zu den Pu-Kathoden für den Test der Quellenausbeute.

ID	m(^{239,24x}Pu-Std.) [g]	m(Fe-Träger) [g]	m(Ag-Träger) [g]
Tune 1	0,1008	0,2260	-
Tune 2	0,1009	0,2274	-
Tune 3	0,1015	0,2258	-
1Fe 1	0,1006	0,2236	-
1Fe 2	0,1010	0,2268	-
1Fe 3	0,1010	0,2231	-
1Fe 4	0,1013	0,2249	-
Blank 1	-	0,2254	-
4Fe 1	0,1010	0,8969	-
4Fe 2	0,1011	0,8934	-
4Fe 3	0,1012	0,8975	-
4Fe 4	0,1011	0,8916	-
Blank 3	-	0,8911	-
4Ag 1	0,1013	-	0,4384
4Ag 2	0,1013	-	0,4380
4Ag 3	0,1016	-	0,4389
4Ag 4	0,1011	-	0,4372
Blank 7	-	-	0,4369
1Fe4Nb 1	0,1011	0,2260	-
1Fe4Nb 2	0,1037	0,2259	-
1Fe4Nb 3	0,1010	0,2238	-
1Fe4Nb 4	0,1011	0,2250	-
0.5Fe2Nb	0,1008	0,1083	-
Blank 2	-	0,2238	-
0.5Fe2Ag 1	0,1014	-	0,2217
0.5Fe2Ag 2	0,1012	-	0,2210
0.5Fe2Ag 3	0,1014	-	0,2205
0.5Fe2Ag 4	0,1012	-	0,2204
Blank 5	-	-	0,2210

D AMS-Ergebnisse ^{53}Mn-AMS-Standard

Die in den nachfolgenden Tabellen aufgeführten AMS-Ergebnisse sind nicht bearbeitete Datensätze, übermittelt von der *Research School of Engineering and Physics, Department Nuclear Physics* der Australian National University (ANU) in Canberra, Australien.

Tabelle D.1: Ergebnisse der 1. und 2. Messserie des ^{53}Mn-Standards, gemessen als MnO_2.

Messserie #	Proben-ID	Run #	r(^{53}Mn/^{55}Mn)$_{raw}$ (·10^{-12})	Δr (abs.)	*f_Std*	*Δf_Std*	Syst. Uncert.	Syst. Uncert. (counts)	r(^{53}Mn/^{55}Mn)$_{norm.}$ (·10^{-12})	Δr (abs.)
I	D09	15	588	16	2,32	0,1	10	8	1364	190,3
	D09	16	608	16					1411	196,1
	D10	17	72	6					167,0	35,7
	D10	18	58	5					134,6	30,9
	D11	19	17,6	0,4					40,8	15,4
	D11	20	2,4	0,1					5,6	10,8
	D12	21	-7	0,7					-16,2	12,7
	D12	22	-4	0,5					-9,3	11,7
II	D13	31	-0,17	0,05	1,89	0,1	0,2	2	-0,32	0,3
	D13	32	-0,34	0,1					-0,64	0,4
	D12	33	0,01	0,1					0,02	0,4
	D12	34	0,1	0,1					0,19	0,4
	D11	35	6,8	0,7					12,9	1,7
	D11	36	5	0,6					9,5	1,4
	D10	37	63,3	4,2					119,6	10,4
	D10	38	72,3	3,4					136,6	9,9
	D09	39	687	8					1298	70,5
	D09	40	689	8					1302	70,7

Tabelle D.2: Ergebnisse der 3. und 4**.** Messserie des ^{53}Mn-Standards. In der 3. Messserie wurden die Standards als MnO_2 und in der 4. Messserie als MnF_2 gemessen.

Messserie #	**Proben-ID**	**Run #**	**r(^{53}Mn/^{55}Mn)$_{raw}$ ($\cdot10^{-12}$)**	**Δr (abs.)**	***f_Std***	***Δf_Std***	**Syst. Uncert.**	**Syst. Uncert. (counts)**	**r(^{53}Mn/^{55}Mn)$_{norm.}$ ($\cdot10^{-12}$)**	**Δr (abs.)**
III	D13	54	-0,6	0,1	1,89	0,1	0,2	2	-1,13	0,4
	D13	55	0,5	0,1	1,90				0,95	0,4
	D12	56	2,4	0,3	1,91				4,58	0,8
	D12	57	0,2	0,1	1,92				0,38	0,4
	D11	58	6,4	0,7	1,94				12,4	1,7
	D11	59	6,5	0,7	1,95				12,7	1,7
	D11	60	6,3	0,7	1,96				12,3	1,7
	D10	61	64	3	1,97				126,1	8,9
	D10	62	63	3	1,98				124,7	8,9
	D09	63	549	8	2,00				1098	57,4
	D09	64	579	8	2,01				1154	54,8
	D09	65	589	8	2,03				1196	61,3
	D09	66	594	8	2,04				1212	61,8
	D09	67	568	8	2,06				1170	59,3
IV	D13	103	0,1	0,05	1,57	0,1	2	-	0,16	0,1
	D13	104	0,11	0,06	1,60				0,18	0,2
	D12	105	1,5	0,6	1,62				2,43	1,0
	D12	106	0,85	0,3	1,63				1,39	0,5
	D12	130	0,72	0,14	1,83				1,32	0,3
	D12	131	0,7	0,13	1,83				1,28	0,2
	D11	107	7,6	1,4	1,65				12,5	2,4
	D11	108	7,5	1,3	1,66				12,5	2,3
	D11	132	7,6	0,6	1,83				13,9	1,3
	D11	133	8,1	0,6	1,83				14,8	1,4
	D10	109	71,9	4,2	1,68				120,8	10,1
	D10	110	76	4,2	1,72				130,7	10,5
	D10	134	79,5	2,0	1,83				145,5	8,8
	D09	111	745	16	1,74				1296	74,5
	D09	12	826	16	1,75				1446	87,2
	D09	135	731	8	1,83				1338	74,6

E AMS-Ergebnisse ^{239,24x}Pu-Standard

Die in den nachfolgenden Tabellen aufgeführten AMS-Ergebnisse sind nicht bearbeitete Datensätze, welche von den entsprechenden Kollaborationspartnern übermittelt wurden. Sofern nicht explizit beschrieben, sind die angegebenen Isotopenverhältnisse nicht normiert.

E.1 *AMS-Ergebnisse ETH Zürich – Labor für Ionenstrahlphysik*

Tabelle E.1 (a): Ergebnisse der 1. Messserie des ^{239,24x}Pu-Standards an der ETH Zürich.

Magazin		**Pu-14_3T**	**^{240}Pu/^{242}Pu**	**Fehler**	**^{239}Pu/^{242}Pu**	**Fehler**	**^{240}Pu/^{239}Pu**	**Fehler**	**^{244}Pu/^{242}Pu**	**Fehler**	**Messzeit**
Probe	**Beschreibung**	**ETH-ID**		**(abs.)**		**(abs.)**		**(abs.)**		**(abs.)**	**[s]**
Pu_Col1	^{239,24x}Pu-Standard	TP0448	1,062	0,021	0,954	0,019	1,113	0,022	0,1133	0,0023	1325
Pu_Col2	^{239,24x}Pu-Standard	TP0449	1,045	0,021	0,958	0,019	1,090	0,022	0,1025	0,0029	1326
Pu_Col3	^{239,24x}Pu-Standard	TP0450	1,064	0,021	0,956	0,019	1,117	0,022	0,1152	0,0025	1325
Pu_Col4	^{239,24x}Pu-Standard	TP0451	1,065	0,021	0,997	0,020	1,068	0,021	0,0871	0,0017	1304
Pu_Col5	^{239,24x}Pu-Standard	TP0452	1,061	0,021	0,946	0,019	1,122	0,022	0,1178	0,0024	1325
Gewichteter Mittelwert			**1,059**	**0,004**	**0,962**	**0,009**	**1,102**	**0,010**	**0,106**	**0,007**	
UKAEA1	Primärstandard	TP0453	0,903	0,018	0,892	0,018	1,013	0,020	0,2806	0,0056	1325
UKAEA2	Primärstandard	TP0454	0,895	0,018	0,877	0,018	1,018	0,020	0,2744	0,0055	1325
UKAEA3	Primärstandard	TP0455	0,913	0,018	0,896	0,018	1,022	0,020	0,2857	0,0057	1301
UKAEA4	Primärstandard	TP0456	0,894	0,018	0,889	0,018	1,005	0,020	0,2813	0,0056	1325
UKAEA5	Primärstandard	TP0457	0,900	0,018	0,886	0,018	1,019	0,020	0,2812	0,0056	1302
Gewichteter Mittelwert			**0,901**	**0,003**	**0,888**	**0,003**	**1,015**	**0,003**	**0,279**	**0,002**	
CNA1	Sekundärstandard	CNA1	0,265	0,005	0,493	0,010	0,538	0,011	0,0000	0,0000	1305
CNA2	Sekundärstandard	CNA2	0,264	0,005	0,494	0,010	0,539	0,011	0,0000	0,0001	1332
CNA3	Sekundärstandard	CNA3	0,272	0,005	0,490	0,010	0,555	0,011	0,0005	0,0001	1330
CNA4	Sekundärstandard	CNA4	0,270	0,005	0,497	0,010	0,542	0,011	0,0004	0,0001	1305
CNA5	Sekundärstandard	CNA5	0,264	0,005	0,487	0,010	0,543	0,011	0,0003	0,0001	1257
Gewichteter Mittelwert			**0,267**	**0,002**	**0,492**	**0,002**	**0,543**	**0,003**	**0,0003**	**0,0001**	
Keine U-Untergrundkorrektur			min. err. = 2%		min. err. = 2%		min. err. = 2%		min. err. = 2%		

Tabelle E.1 (b): Ergebnisse der 2. Messserie des ^{239,24x}Pu-Standards an der ETH Zürich. Wiederholungsmessung der Targets von Messserie I.

Magazin		**Pu-14_3B**	**^{240}Pu/^{242}Pu**	**Fehler**	**^{239}Pu/^{242}Pu**	**Fehler**	**^{240}Pu/^{239}Pu**	**Fehler**	**^{244}Pu/^{242}Pu**	**Fehler**	**Messzeit**
Probe	**Beschreibung**	**ETH-ID**		**(abs.)**		**(abs.)**		**(abs.)**		**(abs.)**	**[s]**
Pu_Col1	^{239,24x}Pu-Standard	TP0448	1,035	0,021	1,014	0,020	1,014	0,020	0,1025	0,0020	705
Pu_Col2	^{239,24x}Pu-Standard	TP0449	1,047	0,021	1,018	0,020	1,024	0,020	0,1062	0,0021	706
Pu_Col3	^{239,24x}Pu-Standard	TP0450	1,013	0,020	0,994	0,020	1,012	0,020	0,1028	0,0027	706
Pu_Col4	^{239,24x}Pu-Standard	TP0451	1,068	0,021	1,011	0,020	1,054	0,021	0,1035	0,0021	662
Pu_Col5	^{239,24x}Pu-Standard	TP0452	0,996	0,020	0,964	0,019	1,031	0,021	0,0988	0,0033	664
Gewichteter Mittelwert			**1,032**	**0,013**	**1,000**	**0,010**	**1,027**	**0,008**	**0,104**	**0,001**	
UKAEA1	Primärstandard	TP0453	0,931	0,019	0,942	0,019	0,989	0,020	0,3244	0,0065	574
UKAEA2	Primärstandard	TP0454	0,893	0,021	0,918	0,018	0,972	0,019	0,3047	0,0073	706
UKAEA3	Primärstandard	TP0455	0,894	0,018	0,913	0,018	0,977	0,020	0,3096	0,0062	706
UKAEA4	Primärstandard	TP0456	0,911	0,018	0,931	0,019	0,980	0,020	0,3177	0,0067	575
UKAEA5	Primärstandard	TP0457	0,924	0,018	0,934	0,019	0,989	0,020	0,3191	0,0064	574
Gewichteter Mittelwert			**0,912**	**0,008**	**0,928**	**0,005**	**0,981**	**0,003**	**0,316**	**0,004**	
CNA1	Sekundärstandard	CNA1	0,264	0,006	0,518	0,010	0,513	0,010	0,00000	0,00003	665
CNA2	Sekundärstandard	CNA2	0,267	0,007	0,517	0,011	0,521	0,013	0,00019	0,00009	710
CNA3	Sekundärstandard	CNA3	0,268	0,005	0,508	0,010	0,529	0,011	0,00052	0,00012	664
CNA4	Sekundärstandard	CNA4	0,264	0,005	0,508	0,010	0,521	0,010	0,00069	0,00011	664
CNA5	Sekundärstandard	CNA5	0,271	0,005	0,514	0,010	0,525	0,011	0,00050	0,00009	709
Gewichteter Mittelwert			**0,267**	**0,001**	**0,513**	**0,002**	**0,522**	**0,003**	**0,00056**	**0,00007**	
Keine U-Untergrundkorrektur			min. err. = 2%		min. err. = 2%		min. err. = 2%		min. err. = 2%		

Tabelle E.1 (c): Ergebnisse der 3. Messserie des ^{239,24x}Pu-Standards an der ETH Zürich mit neuen Kathoden.

Magazin		**Pu-14_08T**	**^{240}Pu/^{242}Pu**	**Fehler**	**^{239}Pu/^{242}Pu**	**Fehler**	**^{240}Pu/^{239}Pu**	**Fehler**	**^{244}Pu/^{242}Pu**	**Fehler**	**Messzeit**
Probe	**Beschreibung**	**ETH-ID**		**(abs.)**		**(abs.)**		**(abs.)**	**[at/at]**	**(abs.)**	**[s]**
Pu_Col1	^{239,24x}Pu-Standard	TP0448	1,036	0,021	1,000	0,020	1,038	0,021	0,0957	0,0008	1223
Pu_Col2	^{239,24x}Pu-Standard	TP0449	1,051	0,021	1,004	0,020	1,045	0,021	0,0974	0,0012	1223
Pu_Col3	^{239,24x}Pu-Standard	TP0450	1,051	0,021	1,007	0,020	1,044	0,021	0,1001	0,0020	1222
Gewichteter Mittelwert			**1,046**	**0,005**	**1,004**	**0,002**	**1,042**	**0,002**	**0,097**	**0,001**	
UKAEA1	Primärstandard	TP0453	0,880	0,018	0,911	0,018	0,972	0,019	0,2849	0,0038	1227
UKAEA2	Primärstandard	TP0454	0,884	0,018	0,907	0,018	0,987	0,020	0,2860	0,0028	1226
UKAEA3	Primärstandard	TP0455	0,921	0,018	0,941	0,019	0,979	0,020	0,3051	0,0039	1227
Gewichteter Mittelwert			**0,895**	**0,013**	**0,920**	**0,011**	**0,979**	**0,004**	**0,0291**	**0,006**	
CNA1	Sekundärstandard	CNA1	0,273	0,005	0,521	0,010	0,525	0,010	0,0002	0,0001	1227
CNA2	Sekundärstandard	CNA2	0,270	0,005	0,511	0,010	0,528	0,011	0,0001	0,0000	1226
CNA3	Sekundärstandard	CNA3	0,267	0,005	0,507	0,010	0,526	0,011	0,0002	0,0001	1226
Gewichteter Mittelwert			**0,270**	**0,002**	**0,513**	**0,004**	**0,526**	**0,001**	**0,0002**	**0,00003**	
Keine U-Untergrundkorrektur			min. err. = 2%		min. err. = 2%		min. err. = 2%		min. err. = 2%		

E.2 AMS-Ergebnisse University Luigi Vanvitelli, Dept. of Mathematics and Physics – CIRCE Laboratory

Tabelle E.2 (a): Ergebnisse der 1. Messserie des ^{239,24x}Pu-Standards des CIRCE Laboratory. Die Daten wurden normiert auf CNA und sind als arithm. Mittel angegeben.

		Run #	**^{240}Pu/^{242}Pu**	**Fehler**	**^{239}Pu/^{242}Pu**	**Fehler**	**^{240}Pu/^{239}Pu**	**Fehler**
Proben-ID	**Beschreibung**			**(abs.)**		**(abs.)**		**(abs.)**
Col_1	^{239,24x}Pu-Standard	2	1,103	0,042	1,113	0,036	1,006	0,039
CNA_1	Sekundärstandard	2	0,271	0,008	0,540	0,010	0,498	0,015

Tabelle E.2 (b): Ergebnisse der 2. Messserie des ^{239,24x}Pu-Standards des CIRCE Laboratory.

Proben-ID	Beschreibung	^{242}Pu-Spike [pg]	^{240}Pu/^{242}Pu	Fehler (abs.)	^{239}Pu/^{242}Pu	Fehler (abs.)	^{240}Pu/^{239}Pu	Fehler (abs.)
^{2xx}Pu_3	^{239,24x}Pu-Standard	0	0,991	0,022	1,104	0,016	0,895	0,038
^{2xx}Pu_3	^{239,24x}Pu-Standard	0	1,082	0,025	1,167	0,018	0,951	0,023
^{2xx}Pu_3	^{239,24x}Pu-Standard	0	1,055	0,065	1,127	0,033	0,980	0,060
^{2xx}Pu_3	^{239,24x}Pu-Standard	0	1,032	0,025	1,143	0,039	0,911	0,059
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	1,3	0,893	0,067	0,959	0,090	0,950	0,074
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	1,3	0,832	0,051	0,819	0,061	1,019	0,039
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	2,5	0,672	0,034	0,775	0,108	0,865	0,030
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	2,5	0,682	0,016	0,744	0,019	0,920	0,026
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	5,1	0,481	0,027	0,507	0,012	0,913	0,054
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	5,1	0,470	0,029	0,474	0,063	0,933	0,032
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	10	0,315	0,015	0,316	0,034	1,001	0,026
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	10	0,282	0,016	0,355	0,034	0,838	0,057
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	20	0,176	0,012	0,200	0,016	0,881	0,058
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	20	0,142	0,029	0,212	0,040	0,924	0,038

E.3 AMS-Ergebnisse *Australian National University – Department of Nuclear Physics*

Tabellen E.3 (a1): Ergebnisse der 1. Messserie des ^{239,24x}Pu-Standards an der ANU.

Magazin	**M513**		^{240}Pu/^{242}Pu	Fehler (abs.)	^{239}Pu/^{242}Pu	Fehler (abs.)	^{240}Pu/^{239}Pu	Fehler (abs.)	^{244}Pu(1)/^{242}Pu	Fehler (abs.)	^{244}Pu(2)/^{242}Pu	Fehler (abs.)
Proben-ID	**Beschreibung**	**Run #**										
^{2xx}Pu_3	^{239,24x}Pu-Standard	5	1,076	0,023	1,113	0,023	0,966	0,022	-	-	-	-
^{2xx}Pu_3	^{239,24x}Pu-Standard	6	1,075	0,023	1,119	0,023	0,961	0,022	-	-	-	-
^{2xx}Pu_3	^{239,24x}Pu-Standard	7	1,128	0,021	1,147	0,022	0,984	0,020	-	-	-	-
^{2xx}Pu_3	^{239,24x}Pu-Standard	8	1,107	0,020	1,168	0,021	0,948	0,012	-	-	-	-
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	9	1,135	0,013	1,160	0,013	0,979	0,010	-	-	-	-
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	10	1,144	0,012	1,178	0,012	0,972	0,008	-	-	-	-
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	14	1,173	0,010	1,239	0,010	0,947	0,008	-	-	-	-
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	34	1,074	0,008	1,106	0,009	0,972		-	-	-	-
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	16	-	-	-	-	-	-	0,1117	0,0021	0,1093	0,0020
^{2xx}Pu_5	^{239,24x}Pu-Standard	30	-	-	-	-	-	-	0,1041	0,0019	0,1064	0,0019

Tabelle E.3 (a2): Ergebnisse der 1. Messserie – *"Bracketing Measurements on UKAEA"* an der ANU.

Magazin	**M513**		**$^{240}Pu/^{242}Pu$**	**Fehler (abs.)**	**$^{239}Pu/^{242}Pu$**	**Fehler (abs.)**	**$^{240}Pu/^{239}Pu$**	**Fehler (abs.)**	**$^{244}Pu/^{242}Pu$**	**Fehler (abs.)**	**$^{244}Pu/^{242}Pu$**	**Fehler (abs.)**
Proben-ID	**Beschreibung**	**Run #**										
UKAEA_2	Primärstandard	2	0,959	0,009	1,008	0,010	0,952	0,010	-	-	-	-
UKAEA_2	Primärstandard	11	1,022	0,011	1,035	0,012	0,987	0,012	-	-	-	-
UKAEA_2	Primärstandard	12	0,975	0,009	0,973	0,009	1,002	0,010	-	-	-	-
UKAEA_2	Primärstandard	13	0,974	0,009	0,976	0,009	0,998	0,010	-	-	-	-
UKAEA_12	Primärstandard	33	0,979	0,009	1,029	0,010	0,952	0,010	-	-	-	-
UKAEA_2	Primärstandard	15	-	-	-	-	-	-	0,3300	0,0046	0,3261	0,0046
UKAEA_2	Primärstandard	29	-	-	-	-	-	-	0,3297	0,0046	0,3230	0,0045

Tabellen E.3 (b1): Ergebnisse der 2. Messserie des ^{239,24x}Pu-Standards an der ANU.

Magazin	**M518**		**$^{240}Pu/^{242}Pu$**	**Fehler (abs.)**	**$^{239}Pu/^{242}Pu$**	**Fehler (abs.)**	**$^{240}Pu/^{239}Pu$**	**Fehler (abs.)**	**$^{244}Pu/^{242}Pu$**	**Fehler (abs.)**	**$^{244}Pu/^{242}Pu$**	**Fehler (abs.)**
Proben-ID	**Beschreibung**	**Run #**										
^{2xx}Pu_3	^{239,24x}Pu-Standard	27	1,099	0,009	1,060	0,009	1,037	0,009	-	-	-	-
^{2xx}Pu_4	^{239,24x}Pu-Standard	28	1,040	0,010	1,061	0,010	0,981	0,010	-	-	-	-
^{2xx}Pu_3	^{239,24x}Pu-Standard	50	1,034	0,008	1,043	0,008	0,991	0,008	-	-	-	-
^{2xx}Pu_3	^{239,24x}Pu-Standard	51	1,032	0,008	1,042	0,008	0,991	0,009	-	-	-	-
^{2xx}Pu_4	^{239,24x}Pu-Standard	52	1,086	0,009	1,086	0,009	0,999	0,009	-	-	-	-
^{2xx}Pu_4	^{239,24x}Pu-Standard	53	1,047	0,009	1,063	0,009	0,985	0,009	-	-	-	-
^{2xx}Pu_3	^{239,24x}Pu-Standard	43	-	-	-	-	-	-	0,108	0,002	0,111	0,002
^{2xx}Pu_3	^{239,24x}Pu-Standard	44	-	-	-	-	-	-	0,109	0,002	0,109	0,002
^{2xx}Pu_4	^{239,24x}Pu-Standard	45	-	-	-	-	-	-	0,109	0,003	0,113	0,003
^{2xx}Pu_4	^{239,24x}Pu-Standard	46	-	-	-	-	-	-	0,105	0,003	0,104	0,003
^{2xx}Pu_4	^{239,24x}Pu-Standard	47	-	-	-	-	-	-	0,110	0,003	0,114	0,003
CNA_5	Sekundärstandard	29	0,295	0,003	0,507	0,004	0,581	0,008	-	-	-	-
CNA_5	Sekundärstandard	54	0,274	0,003	0,537	0,004	0,510	0,006	-	-	-	-
CNA_5	Sekundärstandard	55	0,257	0,003	0,510	0,005	0,503	0,007	-	-	-	-

Tabelle E.3 (b2): Ergebnisse der 2. Messserie – *"Bracketing Measurements on UKAEA"* an der ANU.

Magazin	M518		$^{240}Pu/^{242}Pu$	Fehler	$^{239}Pu/^{242}Pu$	Fehler	$^{240}Pu/^{239}Pu$	Fehler	$^{244}Pu/^{242}Pu$	Fehler	$^{244}Pu/^{242}Pu$	Fehler
Proben-ID	**Beschreibung**	**Run #**		**(abs.)**		**(abs.)**		**(abs.)**		**(abs.)**		**(abs.)**
UKAEA_22	Primärstandard	25	0,967	0,008	0,966	0,008	1,000	0,009	-	-	-	-
UKAEA_22	Primärstandard	30	0,914	0,009	0,931	0,009	0,982	0,011	-	-	-	-
UKAEA_12	Primärstandard	49	0,944	0,006	0,988	0,007	0,955	0,007	-	-	-	-
UKAEA_12	Primärstandard	56	0,931	0,007	0,988	0,007	0,942	0,007	-	-	-	-
UKAEA_12	Primärstandard	42	-	-	-	-	-	-	0,336	0,003	0,337	0,003
UKAEA_12	Primärstandard	48	-	-	-	-	-	-	0,337	0,005	0,348	0,005

E.4 AMS-Ergebnisse *Universität zu Köln – Institut für Kernphysik*

Tabelle E.4 (a): Ergebnisse der 1. Messserie des ^{239,24x}Pu-Standards an der Universität zu Köln.

		$^{240}Pu/^{242}Pu$	Fehler	$^{239}Pu/^{242}Pu$	Fehler	$^{240}Pu/^{239}Pu$	Fehler	$^{244}Pu/^{242}Pu$	Fehler
Probe	**Beschreibung**		**(abs.)**		**(abs.)**		**(abs.)**		**(abs.)**
Pu_STD-05	^{239,24x}Pu-Standard	1,083	0,006	1,092	0,006	0,992	0,008	-	-
Pu_STD-06	^{239,24x}Pu-Standard	1,071	0,006	1,087	0,006	0,985	0,007	-	-
Pu_STD-07	^{239,24x}Pu-Standard	1,070	0,006	1,092	0,006	0,980	0,008	-	-
CNA	Sekundärstandard	0,274	0,002	0,543	0,004	0,504	0,022	-	-
CNA	Sekundärstandard	0,269	0,002	0,529	0,003	0,508	0,019	-	-
CNA	Sekundärstandard	0,271	0,002	0,539	0,004	0,503	0,023	-	-
Pu_STD-08	^{239,24x}Pu-Standard	1,093	0,005	1,094	0,005	0,999	0,006	-	-
Pu_STD-09	^{239,24x}Pu-Standard	1,066	0,005	1,076	0,005	0,991	0,007		
Pu_STD-10	^{239,24x}Pu-Standard	1,093	0,007	1,100	0,007	0,994	0,009	-	-
CNA	Sekundärstandard	0,276	0,004	0,539	0,006	0,513	0,032	-	-
CNA	Sekundärstandard	0,269	0,002	0,542	0,004	0,498	0,021	-	-
CNA	Sekundärstandard	0,282	0,004	0,545	0,006	0,519	0,036	-	-

Tabelle E.4 (b): Ergebnisse der 2. Messserie des ^{239,24x}Pu-Standards an der Universität zu Köln.

Probe	Beschreibung	^{240}Pu/^{242}Pu	Fehler (abs.)	^{239}Pu/^{242}Pu	Fehler (abs.)	^{240}Pu/^{239}Pu (*)	Fehler (*) (abs.)	^{244}Pu/^{242}Pu	Fehler (abs.)
Pu_STD_A	^{239,24x}Pu-Standard	1,118	0,006	1,142	0,006	0,979	0,010	0,095	0,001
Pu_STD_H	^{239,24x}Pu-Standard	1,125	0,009	1,142	0,010	0,985	0,016	0,095	0,002
Pu_STD_L	^{239,24x}Pu-Standard	1,096	0,007	1,093	0,008	1,003	0,014	0,095	0,002
Pu_STD-Al01	^{239,24x}Pu-Standard	1,125	0,014	1,139	0,015	0,988	0,025	0,091	0,003
Pu_STD-Al02	^{239,24x}Pu-Standard	1,108	0,011	1,123	0,012	0,986	0,020	0,096	0,002
Pu_STD-Al03	^{239,24x}Pu-Standard	1,101	0,013	1,111	0,014	0,991	0,025	0,100	0,003
Pu_STD-Al04	^{239,24x}Pu-Standard	1,146	0,013	1,136	0,014	1,009	0,024	0,092	0,003
Pu_STD-Al05	^{239,24x}Pu-Standard	1,133	0,013	1,127	0,013	1,005	0,023	0,096	0,003
Pu_STD_raw	^{239,24x}Pu-Standard	1,129	0,006	1,150	0,006	0,981	0,011	0,096	0,001
UKAEA-01	Primärstandard	0,993	0,007	1,051	0,008	0,945	0,013	0,305	0,003
UKAEA-02	Primärstandard	0,997	0,007	1,049	0,008	0,950	0,013	0,313	0,003
UKAEA-03	Primärstandard	0,996	0,006	1,049	0,007	0,949	0,013	0,309	0,003
UKAEA-04	Primärstandard	0,997	0,006	1,051	0,007	0,948	0,013	0,302	0,003
UKAEA-05	Primärstandard	0,995	0,009	1,050	0,010	0,948	0,017	0,302	0,004
CNA-O09	Sekundärstandard	0,276	0,004	0,543	0,006	0,508	0,013	-	-
CNA-O10	Sekundärstandard	0,282	0,003	0,548	0,005	0,515	0,011	-	-
CNA-O11	Sekundärstandard	0,276	0,005	0,537	0,009	0,514	0,018	-	-

(*) ^{240}Pu/^{239}Pu wurde nicht direkt gemessen und musste berechnet werden.

Tabelle E.4 (c): Ergebnisse der 3. Messserie des ^{239,24x}Pu-Standards an der Universität zu Köln.

Probe	Beschreibung	^{240}Pu/^{242}Pu [at/at]	Fehler (abs.)	^{239}Pu/^{242}Pu [at/at]	Fehler (abs.)	^{240}Pu/^{239}Pu (*) [at/at]	Fehler (*) (abs.)	^{244}Pu/^{242}Pu [at/at]	Fehler (abs.)
Pu_STD-12	^{239,24x}Pu-Standard	1,052	0,005	1,19	0,006	0,892	0,009	0,093	0,001
Pu_STD-13	^{239,24x}Pu-Standard	1,047	0,005	1,172	0,005	0,894	0,008	0,088	0,001
Pu_STD-14	^{239,24x}Pu-Standard	1,050	0,005	1,139	0,006	0,921	0,010	0,091	0,001
Pu_STD-15	^{239,24x}Pu-Standard	1,042	0,005	1,163	0,006	0,897	0,010	0,090	0,001
Pu_STD-16	^{239,24x}Pu-Standard	1,046	0,006	1,165	0,007	0,898	0,010	0,089	0,001
IRMM043-04	Referenzmaterial	0,0956	0,0012	0,0034	0,0002	27,880	2,182	0,00030	0,00007
IRMM043-05	Referenzmaterial	0,0974	0,0013	0,0038	0,0002	25,427	1,983	0,00017	0,00005
IRMM043-06	Referenzmaterial	0,0955	0,0012	0,0032	0,0002	29,728	2,311	0,00010	0,00004
IRMM043-07	Referenzmaterial	0,0973	0,0014	0,0031	0,0002	31,735	2,889	0,00019	0,00006
IRMM043-08	Referenzmaterial	0,0962	0,0014	0,0030	0,0002	31,887	3,050	0,00010	0,00005
CNA-O15	Sekundärstandard	0,263	0,003	0,555	0,006	0,473	0,011	-	-
CNA-O16	Sekundärstandard	0,275	0,003	0,565	0,006	0,487	0,011	-	-
CNA-O17	Sekundärstandard	0,262	0,003	0,561	0,006	0,468	0,009	-	-
CNA-N03	Sekundärstandard	0,263	0,002	0,571	0,003	0,461	0,005	-	-
CNA-N04	Sekundärstandard	0,264	0,002	0,569	0,003	0,463	0,005	-	-

(*) ^{240}Pu/^{239}Pu wurde nicht direkt gemessen und musste berechnet werden.

E.5 AMS-Ergebnisse *Universidad de Sevilla – Centro National de Aceleradores (CNA)*

Tabelle E.5: Ergebnisse der 1. Messserie des ^{239,24x}Pu-Standards an der Universidad de Sevilla.

Probe	Beschreibung	^{240}Pu/^{242}Pu	Fehler (abs.)	^{239}Pu/^{242}Pu	Fehler (abs.)	^{240}Pu/^{239}Pu(*)	Fehler (abs.)	^{244}Pu/^{242}Pu	Fehler (abs.)
Col-01	^{239,24x}Pu-Standard	1,171	0,011	1,190	0,006	0,984	0,012	0,1123	0,002
Col-02	^{239,24x}Pu-Standard	1,187	0,017	1,189	0,019	0,998	0,025	0,1142	0,004
Col-03	^{239,24x}Pu-Standard	1,199	0,020	1,189	0,020	1,008	0,028	0,1149	0,004
Col-04	^{239,24x}Pu-Standard	1,187	0,018	1,198	0,014	0,991	0,023	0,1123	0,004
Col-05	^{239,24x}Pu-Standard	1,188	0,027	1,182	0,025	1,005	0,036	0,1128	0,004
Col-06	^{239,24x}Pu-Standard	1,243	0,021	1,246	0,020	0,998	0,029	0,1177	0,004
Col-07	^{239,24x}Pu-Standard	1,204	0,023	1,232	0,024	0,977	0,033	0,1118	0,005
Col-08	^{239,24x}Pu-Standard	1,211	0,020	1,220	0,018	0,993	0,027	0,1155	0,004
Col-09	^{239,24x}Pu-Standard	1,197	0,022	1,205	0,025	0,993	0,033	0,1170	0,005
Col-10	^{239,24x}Pu-Standard	1,198	0,022	1,197	0,025	1,001	0,033	0,1219	0,006
UKAEA-1	Primärstandard	0,949	0,016	0,997	0,021	0,952	0,026	0,31741	0,005
UKAEA-2	Primärstandard	0,934	0,018	1,005	0,022	0,929	0,029	0,3285	0,012
UKAEA-3	Primärstandard	0,957	0,025	1,014	0,028	0,944	0,038	0,3338	0,010
UKAEA-4	Primärstandard	1,020	0,012	1,052	0,013	0,970	0,017	0,3341	0,017
CNA-1	Sekundärstandard	0,333	0,003	0,633	0,008	0,526	0,009	-	-
CNA-2	Sekundärstandard	0,330	0,005	0,634	0,007	0,521	0,008	-	-
CNA-3	Sekundärstandard	0,325	0,004	0,628	0,008	0,518	0,009	-	-
CNA-4	Sekundärstandard	0,328	0,004	0,636	0,006	0,516	0,007	-	-
CNA-5	Sekundärstandard	0,311	0,004	0,606	0,008	0,513	0,009	-	-
CNA-6	Sekundärstandard	0,323	0,004	0,625	0,006	0,517	0,007	-	-

(*) ^{240}Pu/^{239}Pu wurde nicht direkt gemessen und musste berechnet werden.

F Zertifikate und Analysenberichte

IRMM
Institute for Reference Materials and Measurements

CERTIFICATE
ISOTOPIC REFERENCE MATERIAL IRMM-081a

3.745 8(26) · 10^{-7} mol (^{239}Pu) · g^{-1} (solution)

The Spike Isotopic Reference Material is supplied with an isotope amount content of ^{239}Pu certified as above.

The amount of the other plutonium isotopes present is related to the ^{239}Pu content through the following certified amount ratios:

$n(^{238}Pu)/n(^{239}Pu)$:	0.000 031 03(29)
$n(^{240}Pu)/n(^{239}Pu)$:	0.022 433 8(51)
$n(^{241}Pu)/n(^{239}Pu)$:	0.000 247 2(34)
$n(^{242}Pu)/n(^{239}Pu)$:	0.000 075 70(78)

This corresponds to an isotopic composition with the following abundances :

	amount fraction (·100)		Mass fraction (·100)
$n(^{238}Pu)/n(Pu)$	0.003 034(29)	$m(^{238}Pu)/m(Pu)$	0.003 021(29)
$n(^{239}Pu)/n(Pu)$	97.772 00(60)	$m(^{239}Pu)/m(Pu)$	97.762 74(61)
$n(^{240}Pu)/n(Pu)$	2.193 40(49)	$m(^{240}Pu)/m(Pu)$	2.202 38(49)
$n(^{241}Pu)/n(Pu)$	0.024 17(34)	$m(^{241}Pu)/m(Pu)$	0.024 37(34)
$n(^{242}Pu)/n(Pu)$	0.007 402(76)	$m(^{242}Pu)/m(Pu)$	0.007 494(77)

The molar mass of the plutonium in this sample is 239.074 810 1(95) $g \cdot mol^{-1}$

From the certified values, the following amount and mass contents are derived:

3.831 2(26) · 10^{-7}	mol (Pu) · g^{-1} (solution)
8.954 4(62) · 10^{-5}	g (^{239}Pu) · g^{-1} (solution)
9.159 3(63) · 10^{-5}	g (Pu) · g^{-1} (solution)

B-2440 GEEL (Belgium)
Tel.: +32-(0)14-571 608 • Fax: +32-(0)14-571 863

08/2007

IRMM
Institute for Reference Materials and Measurements

CERTIFICATE
SPIKE ISOTOPIC REFERENCE MATERIAL IRMM-083

$3.406\,4(22) \cdot 10^{-6}$ mol (^{240}Pu) · g^{-1} (solution)

The Spike Isotopic Reference Material is supplied with an isotope amount content of ^{240}Pu certified as above.

The amount of other plutonium isotopes present are related to the ^{240}Pu content through the following certified amount ratios:

$n(^{238}\text{Pu})/n(^{240}\text{Pu})$:	0.000 094(36)
$n(^{239}\text{Pu})/n(^{240}\text{Pu})$:	0.006 226 6(92)
$n(^{241}\text{Pu})/n(^{240}\text{Pu})$:	0.003 619(24)
$n(^{242}\text{Pu})/n(^{240}\text{Pu})$:	0.000 545(82)

This corresponds to an isotopic composition with the following abundances :

	amount fraction (·100)		mass fraction (·100)
$n(^{238}\text{Pu})/n(\text{Pu})$	0.009 3(36)	$m(^{238}\text{Pu})/m(\text{Pu})$	0.009 2(36)
$n(^{239}\text{Pu})/n(\text{Pu})$	0.616 20(90)	$m(^{239}\text{Pu})/m(\text{Pu})$	0.613 63(90)
$n(^{240}\text{Pu})/n(\text{Pu})$	98.962 4(92)	$m(^{240}\text{Pu})/m(\text{Pu})$	98.963 1(92)
$n(^{241}\text{Pu})/n(\text{Pu})$	0.358 1(24)	$m(^{241}\text{Pu})/m(\text{Pu})$	0.359 6(24)
$n(^{242}\text{Pu})/n(\text{Pu})$	0.053 9(82)	$m(^{242}\text{Pu})/m(\text{Pu})$	0.054 4(82)

The molar mass of the plutonium in this sample is 240.052 12(18) g·mol^{-1}

From the certified values, the following amount content and mass fractions are derived:

$3.442\,1(22) \cdot 10^{-6}$	mol (Pu) · g^{-1} (solution)
$0.817\,71(52) \cdot 10^{-3}$	g (^{240}Pu) · g^{-1} (solution)
$0.826\,28(52) \cdot 10^{-3}$	g (Pu) · g^{-1} (solution)

B-2440 GEEL (Belgium)
Tel.: +32-(0)14-571 608 • Fax: +32-(0)14-571 863

03/2000

IRMM
Institute for Reference Materials and Measurements

CERTIFICATE
SPIKE ISOTOPIC REFERENCE MATERIAL IRMM-085

3.909 8(60) · 10^{-8} mol (^{242}Pu) · kg^{-1} (solution)

The Spike Isotopic Reference Material is supplied with an isotope amount content of ^{242}Pu certified as above.

The amount of other plutonium isotopes present are related to the ^{242}Pu content through the following certified amount ratios:

$n(^{238}Pu)/n(^{242}Pu)$:	0.000 008 3(56)
$n(^{239}Pu)/n(^{242}Pu)$:	0.000 826 8(40)
$n(^{240}Pu)/n(^{242}Pu)$:	0.000 107 9(40)
$n(^{241}Pu)/n(^{242}Pu)$:	0.000 005 4(24)
$n(^{244}Pu)/n(^{242}Pu)$:	0.000 015 0(40)

This corresponds to an isotopic composition with the following abundances :

	amount fraction (·100)		mass fraction (·100)
$n(^{238}Pu)/n(Pu)$	0.000 83(56)	$m(^{238}Pu)/m(Pu)$	0.000 82(56)
$n(^{239}Pu)/n(Pu)$	0.082 60(40)	$m(^{239}Pu)/m(Pu)$	0.081 58(40)
$n(^{240}Pu)/n(Pu)$	0.010 78(40)	$m(^{240}Pu)/m(Pu)$	0.010 69(40)
$n(^{241}Pu)/n(Pu)$	0.000 54(24)	$m(^{241}Pu)/m(Pu)$	0.000 54(24)
$n(^{242}Pu)/n(Pu)$	99.903 75(92)	$m(^{242}Pu)/m(Pu)$	99.904 87(92)
$n(^{244}Pu)/n(Pu)$	0.001 50(40)	$m(^{244}Pu)/m(Pu)$	0.001 51(40)

The molar mass of the plutonium in this sample is 242.056 028(28) $g \cdot mol^{-1}$

From the certified values, the following amount content and mass fractions are derived:

3.913 5(60) · 10^{-8}	mol (Pu) · kg^{-1} (solution)
9.464(14) · 10^{-9}	kg (^{242}Pu) · kg^{-1} (solution)
9.473(14) · 10^{-9}	kg (Pu) · kg^{-1} (solution)

•2440 GEEL (Belgium)
Tel.: +32-(0)14-571 608 • Fax: +32-(0)14-571 863

03/00

CERTIFICATE
ISOTOPIC REFERENCE MATERIAL (SPIKE) IRMM-043

$(1.827\ 9 \pm 0.005\ 5) \cdot 10^{-7}$ mol $^{242}Pu \cdot kg^{-1}$ of solution

The Isotopic Reference Material (Spike) is supplied with a molar concentration of ^{242}Pu certified as above.

Other plutonium isotopes present are related to the ^{242}Pu concentration through the following certified molar ratios :

$n(^{238}Pu)/n(^{242}Pu)$	:	0.011 551	± 0.000 020
$n(^{239}Pu)/n(^{242}Pu)$	:	0.002 759	± 0.000 014
$n(^{240}Pu)/n(^{242}Pu)$	:	0.097 087	± 0.000 34
$n(^{241}Pu)/n(^{242}Pu)$	:	0.026 850	± 0.000 059
$n(^{244}Pu)/n(^{242}Pu)$	:	0.000 212	± 0.000 012

This corresponds to an isotopic composition with the following abundances :

	Amount %	Mass %	Uncertainty
^{238}Pu	1.013 9	0.998 1	± 0.001 6
^{239}Pu	0.422 1	0.239 4	± 0.001 2
^{240}Pu	8.590 7	8.528 1	± 0.027 0
^{241}Pu	2.356 8	2.349 4	± 0.004 4
^{242}Pu	87.777 9	87.866 3	± 0.031 0
^{244}Pu	0.018 6	0.018 7	± 0.001 0

The molar mass of the plutonium is (241.815 33 ± 0.000 60) $g \cdot mol^{-1}$

From the certified values, the following element concentrations are derived :

IRMM
Institute for Reference Materials and Measurements

CERTIFICATE
ISOTOPIC REFERENCE MATERIAL (SPIKE) IRMM-042a

$(3.749\ 0 \pm 0.007\ 6) \cdot 10^{-6}$ mol ^{244}Pu · kg^{-1} of solution

The Isotopic Reference Material (Spike) is supplied with a molar concentration of ^{244}Pu certified as above.

Other plutonium isotopes present are related to the ^{244}Pu concentration through the following certified molar ratios :

$n(^{238}Pu)/n(^{244}Pu)$	:	0.000 055 ±	0.000 007
$n(^{239}Pu)/n(^{244}Pu)$	:	0.000 342 ±	0.000 004
$n(^{240}Pu)/n(^{244}Pu)$	:	0.006 918 ±	0.000 012
$n(^{241}Pu)/n(^{244}Pu)$	:	0.000 684 ±	0.000 005
$n(^{242}Pu)/n(^{244}Pu)$	:	0.013 611 ±	0.000 010

This corresponds to an isotopic composition with following abundances :

	Amount %	Mass %	Uncertainty
^{238}Pu	0.005 4	0.005 3	± 0.000 7
^{239}Pu	0.033 5	0.032 8	± 0.000 4
^{240}Pu	0.677 2	0.666 2	± 0.001 3
^{241}Pu	0.067 0	0.066 1	± 0.000 4
^{242}Pu	1.332 3	1.321 7	± 0.001 1
^{244}Pu	97.884 6	97.907 9	± 0.002 4

The molar mass of the plutonium is (244.006 306 ± 0.000 085) g·mol^{-1}

From the certified values, the following element concentrations are derived :

B-2440 GEEL (Belgium)
Tel.: +32-(0)14-571 617 • Fax: +32-(0)14-571 548

11/1996

UKAEA CERTIFIED NUCLEAR REFERENCE MATERIAL No: UK Pu 5/92138

Nuclear Reference Material No. UK Pu 5/92138	
Material: 3:3:3:1 ATOMIC MIXTURE OF ^{239}Pu:^{240}Pu:^{242}Pu:^{244}Pu	
Physical Form: PLUTONIUM NITRATE SOLUTION	
Isotopic Ratios:	^{240}Pu:^{239}Pu 0.9662 ± 0.0011 ^{242}Pu:^{239}Pu 1.0253 ± 0.0019 on 30.1.86 ^{244}Pu:^{239}Pu 0.3358 ± 0.0008

CERTIFICATE OF ANALYSIS

The overall uncertainty given to the certified values is at the 95% confidence level and represents all the uncertainties in the analysis.

Chemistry Division, Harwell Laboratory, Oxfordshire OX11 0RA

SIGMA-ALDRICH®

Analytical Services and Development

Industriestrasse 25, CH-9470 Buchs (SG), Switzerland
Tel: +41 81755 2511 Fax: +41 81 756 5449

Analytical Report

Paul Scherrer Institute

Niko Kivel

Analytics of Radioactive Materials, Hot Laboratory Division, Nuclear Energy and Safety

OHLA / 128

5232 Villigen PSI

PO Number:	--
Product Name:	
Product Number:	
Lot Number:	MnCl2, D-inf Mn53
QC Inspection Number:	571342
QC Registration Date:	28-SEP-2016
QC Report Date:	26-JAN-2017

Test	Method	Result	[#]
Results Sample 001			
ICP ISO17025	Mn concentration	166584 mg/kg	[1]

[#] ..... number of repetition

Dr. Claudia Geitner, Manager
Analytical Services and Development
Buchs, Switzerland

Analytical Results

Sub-Matrix: WATER (Matrix: WATER)				Client sample ID	Mn Stock A	Mn Stock B	BL	Mn-B	Mn-E
				Client sampling date / time	[12-Nov-2014]	[12-Nov-2014]	[12-Nov-2014]	[12-Nov-2014]	[12-Nov-2014]
Compound	CAS Number	LOR	Unit		CA1403576-001	CA1403576-002	CA1403576-003	CA1403576-004	CA1403576-005
					Result	Result	Result	Result	Result
EG005F: Dissolved Metals by ICP-OES									
Iron	7439-89-6	0.01	mg/L		---	---	<0.01	528	267
Manganese	7439-96-5	0.001	mg/L		1.10	1.18	<0.001	0.193	0.234

Sub-Matrix: WATER (Matrix: WATER)				Client sample ID	Mn-F	Mn-J	Mn-K	Fe-B	Fe-E
				Client sampling date / time	[12-Nov-2014]	[12-Nov-2014]	[12-Nov-2014]	[12-Nov-2014]	[12-Nov-2014]
Compound	CAS Number	LOR	Unit		CA1403576-006	CA1403576-007	CA1403576-008	CA1403576-009	CA1403576-010
					Result	Result	Result	Result	Result
EG005F: Dissolved Metals by ICP-OES									
Iron	7439-89-6	0.01	mg/L		385	107	407	7.03	3.31
Manganese	7439-96-5	0.001	mg/L		0.246	0.033	0.248	0.002	0.003

Sub-Matrix: WATER (Matrix: WATER)				Client sample ID	Fe-F	Fe-J	Fe-K	----	----
				Client sampling date / time	[12-Nov-2014]	[12-Nov-2014]	[12-Nov-2014]	---	---
Compound	CAS Number	LOR	Unit		CA1403576-011	CA1403576-012	CA1403576-013	-----	-----
					Result	Result	Result	Result	Result
EG005F: Dissolved Metals by ICP-OES									
Iron	7439-89-6	0.01	mg/L		4.70	1.35	5.22	---	---
Manganese	7439-96-5	0.001	mg/L		0.003	<0.001	0.003	---	---

11. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen besonderen Dank nachstehenden Personen entgegenbringen, ohne deren Mithilfe die Anfertigung dieser Dissertation nicht zustande gekommen wäre:

Mein Dank gilt zunächst meinen Doktorvätern PD Dr. Erik Strub und Prof. Dr. Tibor Dunai für die interessante Aufgabenstellung, die Unterstützung und das rege Interesse an dieser Arbeit. PD Dr. Erik Strub möchte ich besonders für seine Unterstützung, seine scheinbar unerschöpfliche Geduld und die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen danken. Darüber hinaus danke ich Herrn Prof. Dr. Dunai für die finanzielle Unterstützung, die vielen internationalen Kontakte die ich durch Ihn knüpfen konnte und das stete Vertrauen welches er mir entgegenbrachte.

Den Kollegen der Abteilung Nuklearchemie danke ich für das freundliche und entspannte Arbeitsklima und die ständige Bereitschaft Hilfe in jeglicher Form zu leisten. Insbesondere Uwe Otto möchte ich für seine Hilfsbereitschaft, seine moralische Unterstützung und die vielen aufmunternden Worte danken.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Geologie und Mineralogie möchte ich mich für die nette Arbeitsatmosphäre bedanken. Ein besonderer Dank für die stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung gilt Dr. Steven Binnie, Barbara Bock PhD, Tomasz Goral, Jochen Scheld und Andreas Vogt.

Für vielerlei Unterstützung, sowie eine freundliche und lehrreiche Arbeitsatmosphäre möchte ich mich besonders bei der Arbeitsgruppe von Dr. Dorothea Schumann, Paul Scherrer Institut, Villigen bedanken, ohne deren Kooperation wichtige praktische Arbeiten und Ergebnisse dieser Arbeit nicht möglich gewesen wären. Auch hier möchte ich im einzelnen Dr. Dorothea Schumann, Dr. Rugard Dressler, Dr. Stephan Heinitz und vor allem Dr. Niko Kivel ganz herzlich danken.

Prof. Dr. Keith Fifield, Dr. Anton Wallner und Dr. Steve Tims von der Australian National University, Canberra danke ich vor allem für die Bereitstellung von Strahlzeit zur Messung der hergestellten ^{53}Mn und ^{239,24x}Pu-Standards, die Unterstützung bei der Interpretation der

Daten, für die geselligen Abende und herzliche Gastfreundschaft. Ein spezieller Dank gilt Dr. Toshiyuki Fujioka vom ANSTO, Sydney für sein Engagement, die spannende und unterhaltsame Laborzeit und das Heranführen an die Chemie zur Aufarbeitung von terrestrischen Eisenoxiden zur Isolierung von ^{53}Mn.

Ferner gilt mein Dank den Arbeitsgruppen die sich am Ringversuch zur Charakterisierung des ^{239,24x}Pu-Standards beteiligt haben. Stellvertretend für die Arbeitsgruppen möchte ich nachfolgend meinen Ansprechpartnern einen besonderen Dank aussprechen: Prof. Dr. Carsten Münker und Prof. Dr. Alfred Dewald, Universität zu Köln; Prof. Dr. Tobias Reich, Johannes Gutenberg Universität, Mainz; Prof. Dr. Filippo Terrasi, Campania University Luigi Vanvitelli, Caserta; Dr. Marcus Christl, ETH Zürich und Dr. Elena Chamizo, Universidad de Sevilla, Sevilla.

Ein herzliches Dankeschön gilt meiner Freundin Christiane Schnabel, die mich vor allem moralisch und stützend während dieser Arbeit begleitet hat. Daran anknüpfend möchte ich mich herzlich bei meiner Mutter bedanken, die mich in allen Lebenslagen unterstützt und meine Ausbildung ermöglicht hat.

12. Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Fall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie abgesehen von den unten angegebenen Teilpublikationen noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahren nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von PD Dr. Erik Strub betreut worden.

(Björn-Alexander Dittmann) (Ort, Datum)

Teilaspekte der vorliegenden Dissertation wurden in den folgenden Publikationen bereits veröffentlicht:

Dittmann, B.-A. et al.: Preparation of a multi-isotope plutonium AMS standard and preliminary results of a first inter-lab comparison, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 361, 327-331 (2015).

Dittmann, B.-A. et al.: Separation and purification of ^{53}Mn from irradiated steels, *Jahresbericht 2015*, Labor für Radio- und Umweltchemie der Universität Bern und des Paul Scherrer Instituts (2015).

Dittmann, B.-A.: Adsorption of ^{242}Pu(VI) on different clays, *Jahresbericht 2012*, ETH Laboratory of Ion Beam Physics (2012).

Björn-Alexander Dittmann

Diplom-Chemiker

Theophanostraße 8
50969 Köln
+49 (160) 8372289
b.dittmann@gmx.net

geboren am 10. August 1981 in Köln, ledig

Akademische Ausbildung

seit 04/2013 **Promotion** bei PD Dr. Erik Strub zum Thema *„Herstellung und Charakterisierung von ^{53}Mn- und ^{239,24x}Pu-Standards zur Anwendung in der Beschleuniger-Massenspektrometrie“* am Department für Chemie, Universität zu Köln

08/2012-03/2013 **Diplomarbeit** bei Prof. Dr. Heinz Hubert Coenen zum Thema *„Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von ^{242}Pu(VI) an Kaolinit und Opalinuston im Ultraspurenbereich“* am Department für Chemie, Universität zu Köln

10/2005-01/2013 **Studium der Chemie** an der Rheinischen-Friedrich-Wilhelms Universität Bonn und an der Universität zu Köln

Schulausbildung

1992 - 2002 Freiherr-vom-Stein Gymnasium Rösrath, **Abitur**

1988 - 1992 Gemeinschaftsgrundschule Rösrath-Forsbach

Fortbildung

12/2013 Fachkunde nach StrSchV in den Modulen GH und OH

Berufliche Tätigkeiten

seit 04/2014 Strahlenschutzbeauftragter am Department für Chemie, Abteilung Nuklearchemie der Universität zu Köln

seit 04/2013 Wiss. Mitarbeiter am Department für Geowissenschaften der Universität zu Köln

09/2011-03/2013 Studentische Hilfskraft am Department für Chemie, Abteilung Nuklearchemie der Universität zu Köln