

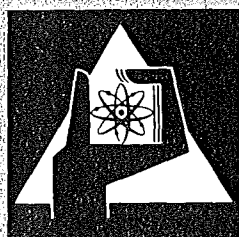
**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

März 1973

KFK 1788

Projekt Aktiniden

ZWEITER HALBJAHRESBERICHT 1972



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 1788

PROJEKT ACTINIDEN
ZWEITER HALBJAHRESBERICHT 1972
(PACT-BERICHT Nr. 34)

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe



Der vorliegende 2. Halbjahresbericht 1972 beschreibt die Arbeiten, die von den Instituten und Abteilungen der GfK im Rahmen des Projektes Actiniden durchgeführt wurden.

This second semiannual report 1972 describes the results of activities of the Actinide Project performed by Institutes and Departments of GfK.



I n h a l t	Seite
 PROJEKT ACTINIDEN	
Gewinnung der Brutstoffe für ^{238}Pu und Transplutone	1
Gewinnung der Actiniden aus dem HAW der WAK	1
1. Verhalten der Actiniden bei der Konditionierung des HAW durch Denitrierung	1
2. Nachreinigung der Am/Cm-Fraktion in der WD-Batterie	3
3. Einfluß von TBP auf die Lanthaniden/Actinidentrennung im WB-Mischabsetzer	6
4. Verhalten von Spaltprodukten, Korrosionsprodukten und Actiniden bei der Kationenaustauschreinigung	7
5. Versuche zur Verbesserung des Waschens der beladenen Kationenaustauschersäulen	8
6. Elution mit DTPA für die verdrängungschromatographische Trennung von Am/Cm	9
Verarbeitung und Endlagerung hochradioaktiver Abfälle	9
1. Konditionierung der hochaktiven Spaltproduktlösungen durch Denitrierung	9
 Targetierung und Bestrahlung	 14
Cermetentwicklung	14
1. Bestrahlungsprogramm	14
2. Herstellung der Bestrahlungsstäbe	15
3. Bestrahlungseinsätze	19

	Seite
4. Bestrahlungsergebnisse	20
Legierungsentwicklung	20
Chemische Aufarbeitung bestrahlter Transuranelemente	24
Aufarbeitung bestrahlter $^{237}\text{Neptunium}$ -Targets	24
1. Neptunium- und Plutonium-Extraktion mit sekundären Aminen	24
2. Dreiphasenbildung mit LA-2	25
3. Verteilungskoeffizienten von U, Np, Pu, Am	26
Aufarbeitung bestrahlter Pu-Targets	31
1. Aufarbeitungsprozeß	31
Verfahrens- und Zellentechnik	38
Prozeßeinrichtungen für die Gewinnung von ^{238}Pu und $^{242,244}\text{Cm}$	38
Laboranlage im Caisson I des TPL	38
1. Beschaffung und Aufbau der Zellen	38
2. Komponentenentwicklung	39
Anwendungsorientierte Entwicklung	43
Anwendung von Energiequellen	43
Herzschriltmacher	43
1. Kapselfertigung	43
2. Kapselsicherheit	46

	Seite
Anwendung von Neutronenquellen	49
Aktivierungsanalyse	49
1. Metallseifen-Analysensystem	49
2. Prozeßkontrolle	50
Lagerstättenprospektion	53
Physikalische Grundlagen	53
1. Bohrlochexperimente zur Wolframbestimmung	53
2. Marine Lagerstätten	59
Neutronenphysikalische Fragen	60
1. Einleitung	60
2. Behandelte Probleme	61
3. Methoden zur Berechnung des Neutronen- und Gammatransportes	62
4. Ergebnisse der Parameteruntersuchungen zur Wolframprospektion in Mittersill	63
5. Optimalisierungsuntersuchungen für Bohrloch- prospektionsexperimente zur Messung von promp- ten Gammaquanten	65
6. Folgerungen	67
7. Ergebnisse der Parameteruntersuchungen zum Neutronen- und Gammatransport bei der mari- tinen Manganknollen-Prospektion	67
8. Schlußfolgerungen	70
Vergleich Aktivierungsmethoden mit Röntgenfluo- reszenz-Analyse	71
1. Meßbedingungen	72

	Seite
2. Spektren und deren Auswertung	72
3. Bohrloch-Wolfram-Profil	73
4. Fehlerbetrachtung	76
5. Schlußfolgerungen	77
Meßsystem-Kühlung	79
Schleppsonden	79
1. Entwurf einer Schleppsonde für In-Situ-Analysen von Manganknollen	79
2. Hydraulisches Erprobungsprogramm für Saug- und Separator-Technik	82
Bohrlochsonden	83
1. Sonden für die Exploration von Mineralseifen-Lagerstätten	83
2. Laborversuchseinrichtung für Mineralseifen-Exploration	90
3. Prospektionsvorhaben Mittersill	91
4. Weiterentwicklungen	92
In-Vivo-Aktivierungen in der Medizin	93

Am Bericht haben mitgearbeitet

G. Aha	F. Leonhard
H. Antoni	W. Lins
G. Böhme	A. Lubecki
L. Bösch	P.M. Menzler
E. Bojarsky	G. Müller
H. Braun	S. Nazaré
B. Burgkhardt	W. Ochsenfeld
L. Buth	R. Pepelnik
S. Drobnik	V. Prech
U. Fanger	W. Reeb
G. Franz	H. Ried
R. Gasteiger	W. Robel
G. Gumb	Sameh A. Ali
K. Hain	K. Sauermann
H. Haug	L. Schmidt
W. Hild	J. Schön
C. Hoesle	B. Schulz
G. Höhle	G. Seiler
W. Jung	K. Spieler
G. Koch	W. Stegmaier
Z. Kolarik	A. Suppan
J. Krisch	E. Tullius
W. Kuhn	K. Vogel
G. Kunz	R. Wolf
H.H. Küsel	H. Würz
C.H. Leichsenring	W. Wurster

PROJEKT ACTINIDEN

Aufgabe des Projekts Actiniden ist die Weiterentwicklung der Technologie der Transurane (TU). Schwerpunkte des Forschungs- und Entwicklungsprogrammes im Bereich der chemischen Verfahrenstechnik sind die Gewinnung der TU aus hochaktiven Abfalllösungen von Wiederaufarbeitungsanlagen, Untersuchungen über den Einfluß der TU auf die Endlagerung und die Herstellung von biomedizinisch reinem ^{238}Pu . Im Bereich der Radionuklidtechnik wird die Anwendung der TU als Energie- und Neutronenquellen hoher spezifischer Leistung in der Lagerstättenprospektion, Medizin und Materialprüfung untersucht.

Die im Berichtszeitraum durchgeführten Arbeiten werden, nach folgenden Teilprojekten geordnet, dargestellt:

- 3100 Gewinnung der Brutstoffe für ^{238}Pu und Transplutone
- 3200 Targetierung und Bestrahlung
- 3300 Chemische Aufarbeitung bestrahlter Transuranelemente
- 3400 Verfahrens- und Zellentechnik
- 3500 Anwendungsorientierte Entwicklung

Den betreffenden Kapiteln sind jeweils Zusammenfassungen vorangestellt.

3100 GEWINNUNG DER BRUTSTOFFE FÜR ^{238}Pu UND TRANSPLUTONE

3110 GEWINNUNG DER ACTINIDEN AUS DEM HAW DER WAK

G. Koch, Z. Kolarik, H. Haug, W. Kuhn, H.H. Küsel, F. Leonhard, W. Wurster

Die experimentellen Arbeiten zum Referenzfließschema für die Am/Cm-Abtrennung aus HAW (1, 2) wurden fortgesetzt.

1. Verhalten der Actiniden bei der Konditionierung des HAW durch Denitrierung

Die günstigste Verfahrensweise für die Konditionierung des HAW besteht in einer "totalen" Denitrierung mit der stöchiometrischen Menge Ameisensäure ($\text{HCOOH}/\text{HNO}_3 = 2$; End - pH = 7 bis 8), Behandlung mit H_2O_2 und anschließend Ansäuern mit HNO_3 auf etwa pH = 2, wobei die Seltenen Erden wieder in Lösung gehen (3). Das Verhalten der interessierenden Actiniden bei diesem Verfahrensschritt wurde mit simulierten Wastelösungen, Zusammensetzung vgl. (4), untersucht.

Americium und Curium verhalten sich erwartungsgemäß ähnlich wie die Seltenen Erden. Wie Abb. 3110.1 zeigt, gehen beide Elemente bei pH-Werten unterhalb 3 praktisch vollständig wieder in Lösung. Die zum Auswaschen von Am aus dem Niederschlag benötigte Rührzeit beträgt bei pH = 2 weniger als 20 min. Plutonium bleibt in einem breiten pH-Bereich weitgehend im Niederschlag (Abb. 3110.1). Vermutlich wird das Plutonium während der Behandlung des denitrirten HAW mit H_2O_2 weitgehend in Pu (IV) übergeführt, wodurch sich seine Unlöslichkeit erklären würde. Neptunium und Uran gehen mit abnehmendem pH-Wert ziemlich weitgehend in Lösung, vermutlich liegen sie nach der Oxidation mit H_2O_2 als Np (V) und U (VI) vor.

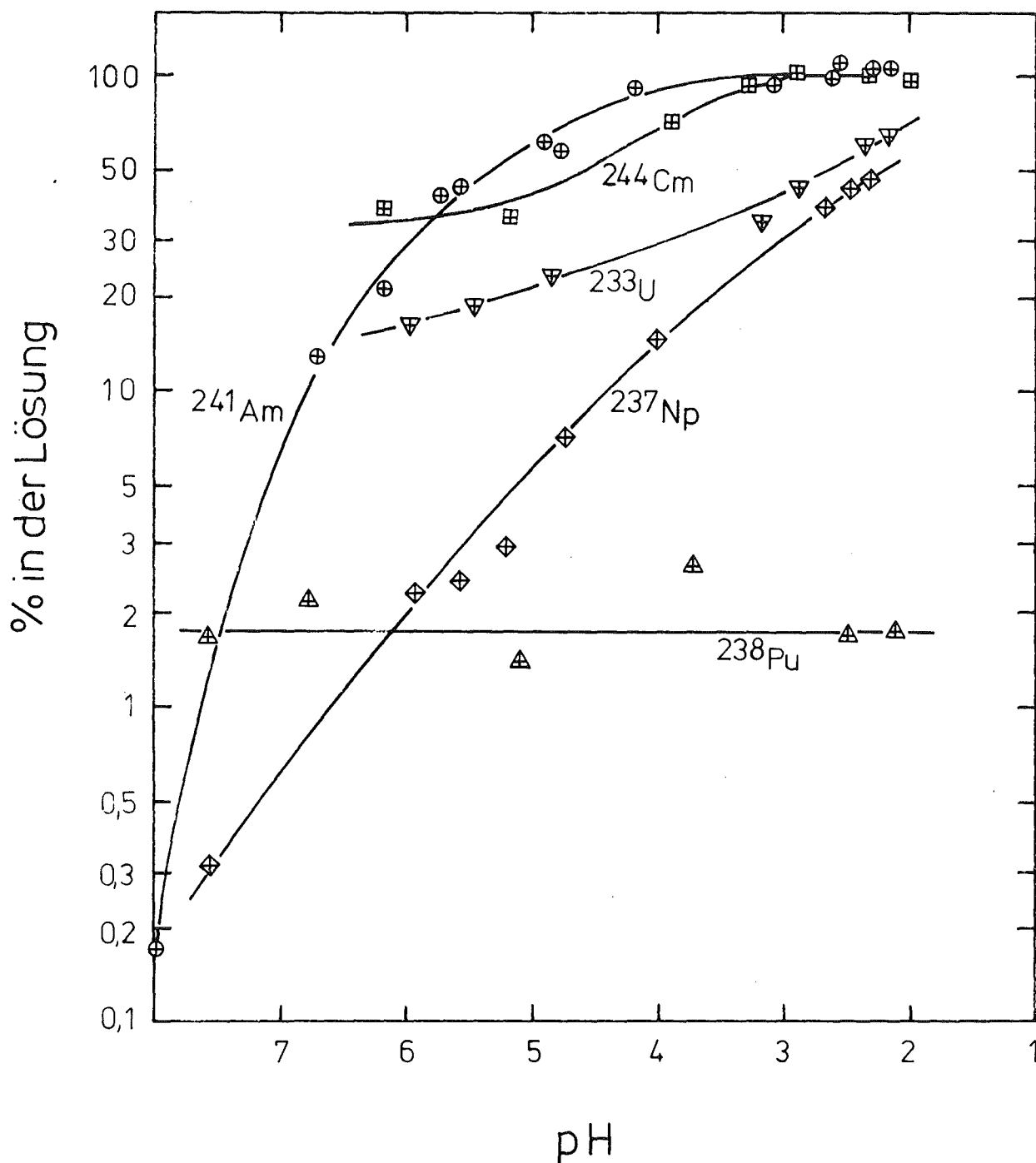


Abb. 3110.1: Verhalten von Uran, Neptunium, Plutonium, Americium und Curium (Tracermengen) bei der Konditionierung des HAW durch Denitrierung und anschließende Ansäuerung mit HNO_3 . Rührzeit nach jeder Säurezugabe 30 min; Zimmertemperatur

2. Nachreinigung der Am/Cm-Fraktion in der WD-Batterie

Die Nachreinigung der Am/Cm-Fraktion von Seltenen Erden in der WD-Batterie brachte in Gegenstromexperimenten eine gute Abtrennung des Cers ($DF > 200$), jedoch nur eine geringe Reinigung von Europium ($DF \sim 2$), (2, 5). Wegen der Vermutung, daß die schlechte

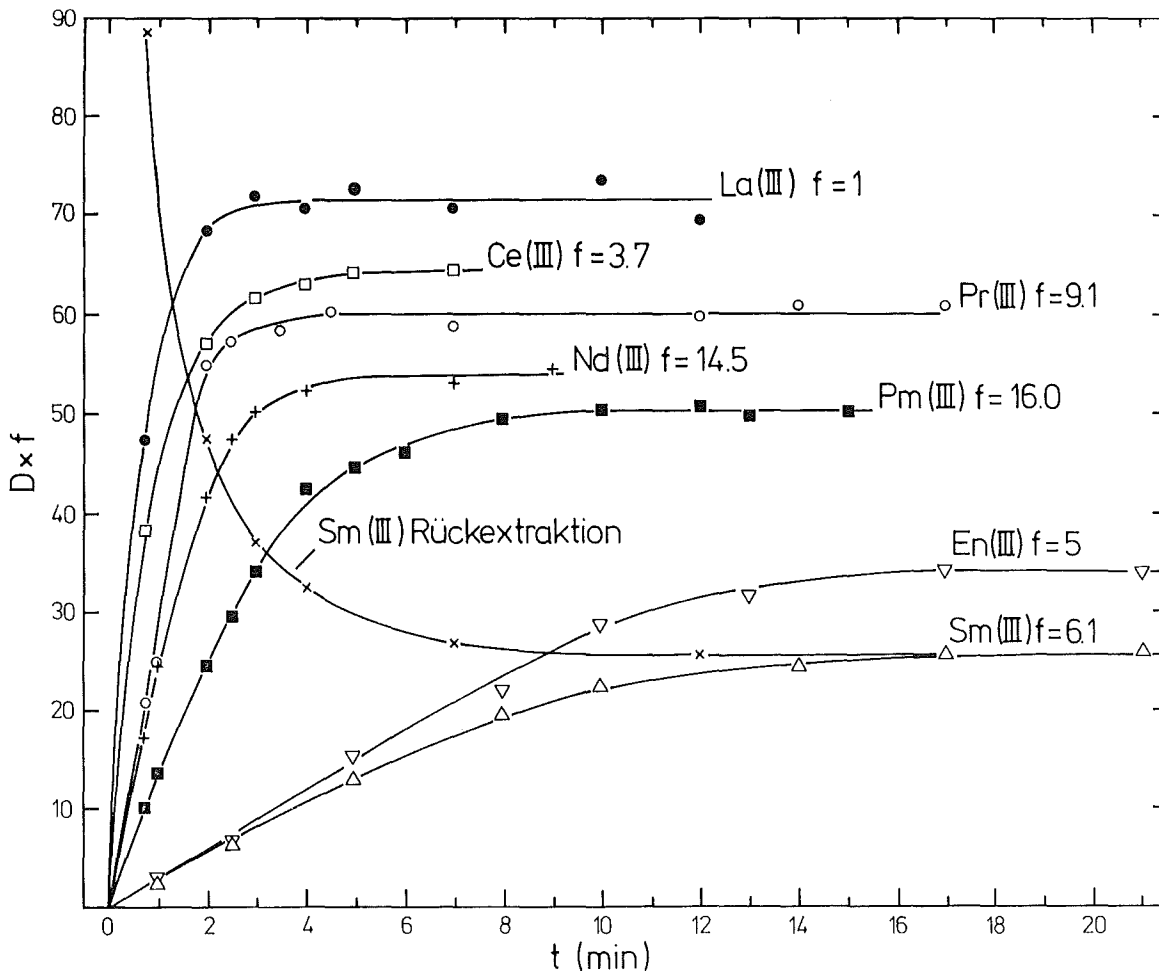


Abb. 3110.2: Kinetik der Extraktion von Tracermengen La (III), Ca (III), Pr (III), Nd (III), Pm (III), Sm (III), Eu (III) sowie der Rückextraktion von Sm (III) im System $0.05 \text{ M Na}_5\text{DTPA} - 1 \text{ M Milchsäure (pH = 3)} - 0.3 \text{ M HDEHP} - 0.2 \text{ M TBP} - n\text{-Alkan}$ bei 23°C unter standardisierten Bedingungen (gleiches Rührgefäß, gleiche Rührerdrehzahl). Zur besseren Vergleichbarkeit ist auf der Ordinate $D \cdot f$ aufgetragen, wobei f ein willkürlicher Maßstabsfaktor ist, der für jedes Element angegeben wurde

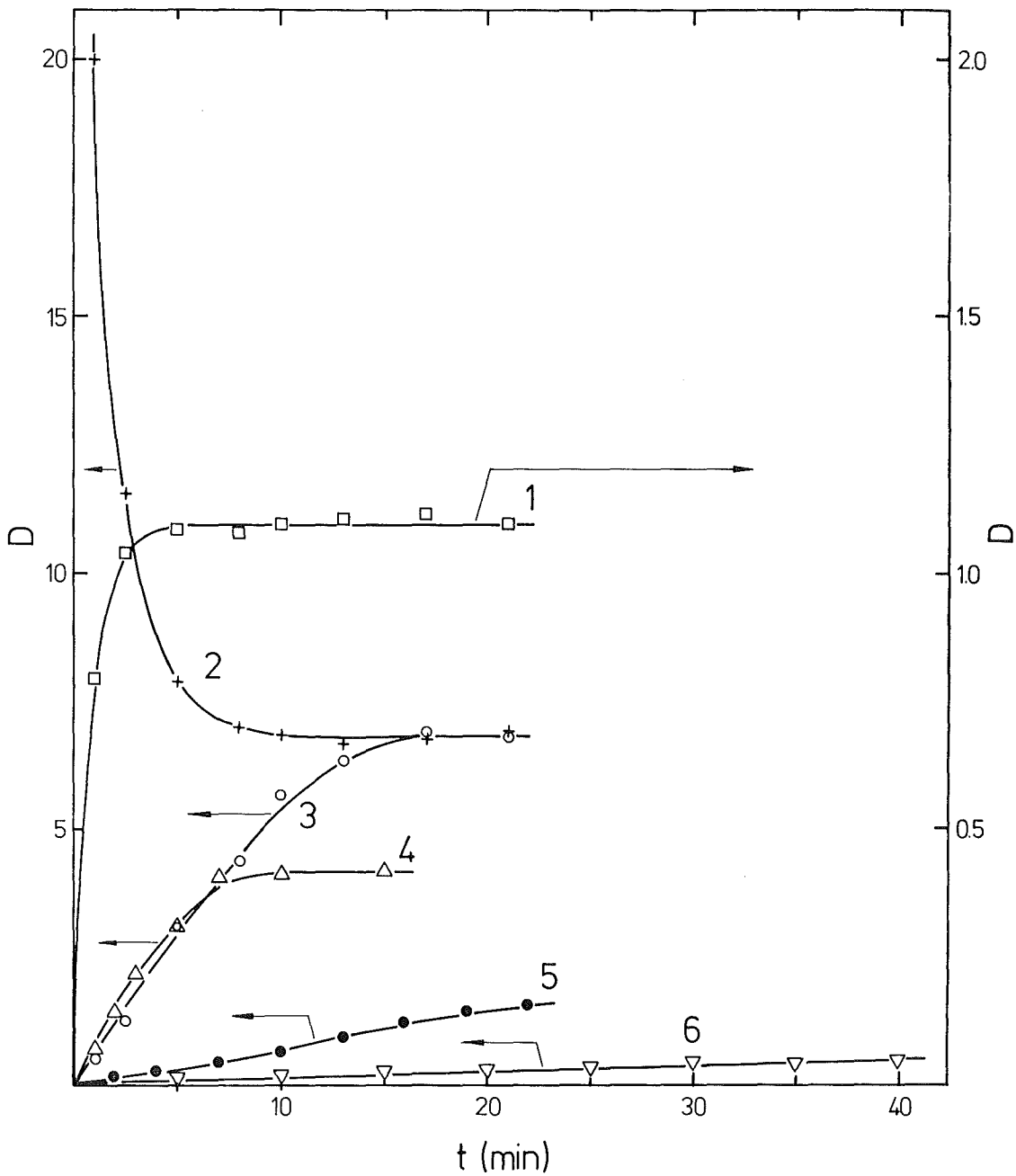


Abb. 3110.3: Einfluß verschiedener Parameter auf die Kinetik der Extraktion bzw. Rückextraktion von Eu (standardisierte Bedingungen) im System $0.05 \text{ M Na}_5\text{DTPA} - \text{Milchsäure (pH} = 3) - 0.3 \text{ M HDEHP} - 0.2 \text{ M TBP} - n\text{-Dodekan}$. Kurve 1 - Extraktion, anfängliche Eu-Konzentration = 0.04 M , 1 M Milchsäure, 23°C . Kurve 2 bzw. 3 - Rückextraktion bzw. Extraktion von Eu - Tracer, 1 M Milchsäure, 23°C . Kurve 5 - wie 3, jedoch 0.3 M Milchsäure. Kurve 6 - wie 3, jedoch ohne Milchsäure

Abtrennung des Europiums auf einer langsamen Extraktionskinetik beruhen könnte, wurde diese im System Seltene Erden - 0.05 M Na_5DTPA - 1 M Milchsäure - 0.3 M HDEHP - 0.2 M TBP - n-Alkan untersucht. Abb. 3110.2 und 3 zeigen, daß diese Vermutung richtig war, denn die Extraktionsgeschwindigkeit der Seltenen Erden nimmt von Lanthan bis Europium mit steigender Ordnungszahl ab. Aus den kinetischen Daten läßt sich voraussagen, daß die Abtrennung von La, Ce, Pr und Nd (d. h. der mit hoher Spaltausbeute entstehenden Lanthaniden) von der Am/Cm-Fraktion in der WD-Batterie mit guter Effektivität erfolgen wird, während die Nachreinigung ausser für Europium auch für Samarium nur relativ wenig effektiv sein wird. Für eine wesentliche Verbesserung der Nachreinigung von diesen Elementen müßte die effektive Kontaktzeit in den Mischkammern der WD-Batterie erhöht werden. Interessant ist auch die Beobachtung, daß hohe Eu-Konzentrationen schneller extrahiert werden als Tracerkonzentrationen (Abb. 3110.3).

Die Extraktion von Yttrium verläuft zwar ebenfalls langsam (Abb. 3110.4), jedoch werden wegen des hohen Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten bereits nach kurzer Rührzeit (1 bis 2 min) temporäre Verteilungskoeffizienten von > 1 erreicht, so daß insgesamt eine wirksame Nachreinigung der Am/Cm-Fraktion erwartet werden kann.

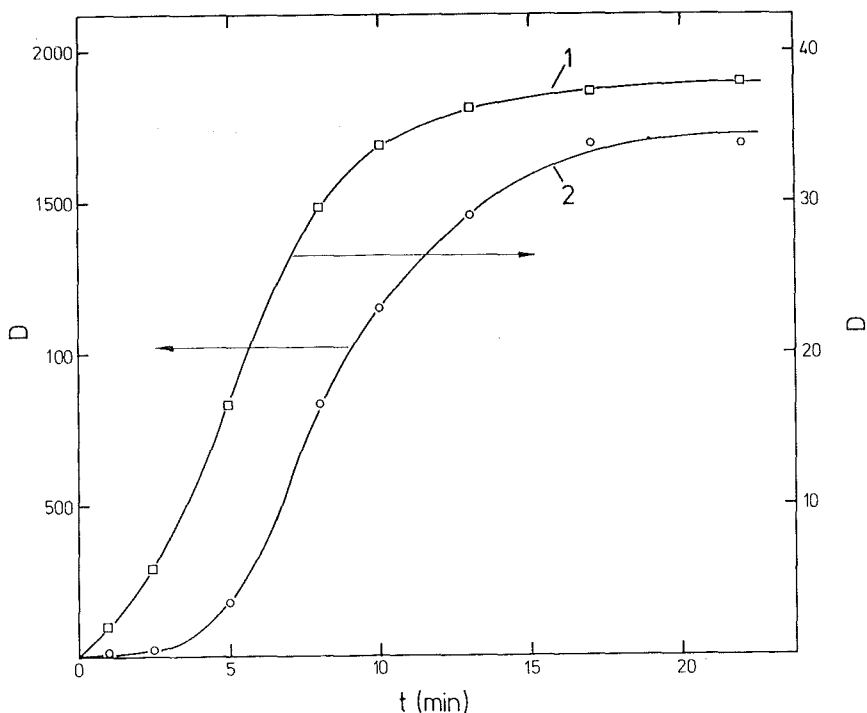


Abb. 3110.4:
Kinetik der Extraktion von Y (III) unter standardisierten Bedingungen im System 0.05 M Na_5DTPA - 1 M Milchsäure (pH = 3) - 0.3 M HDEHP - 0.2 M TBP - Dodekan bei 23 °C. Kurve 1 - Anfangskonzentration des Y (III) 0.04 M; Kurve 2 - Tracer Y (III)

3. Einfluß von TBP auf die Lanthaniden/Actiniden-Trennung im WB-Mischabsetzer

Wenn man auf eine alkalische Lösungsmittelwäsche verzichtet, könnte im Prinzip auf die Gegenwart von TBP im organischen Lösungsmittel verzichtet werden. In diesem Falle würde eventuell eine höhere Beladung der organischen Phase erzielt und die Gefahr der Niederschlagsbildung vermindert werden können. Aus diesem Grunde wurde das früher beschriebene Fließschema (6) ohne TBP (d. h. mit 0.3 M HDEHP/n-Alkan als Lösungsmittel) getestet. Die Ergebnisse sind in Abb. 3110.5 wiedergegeben. Vergleicht man diese Abbildung

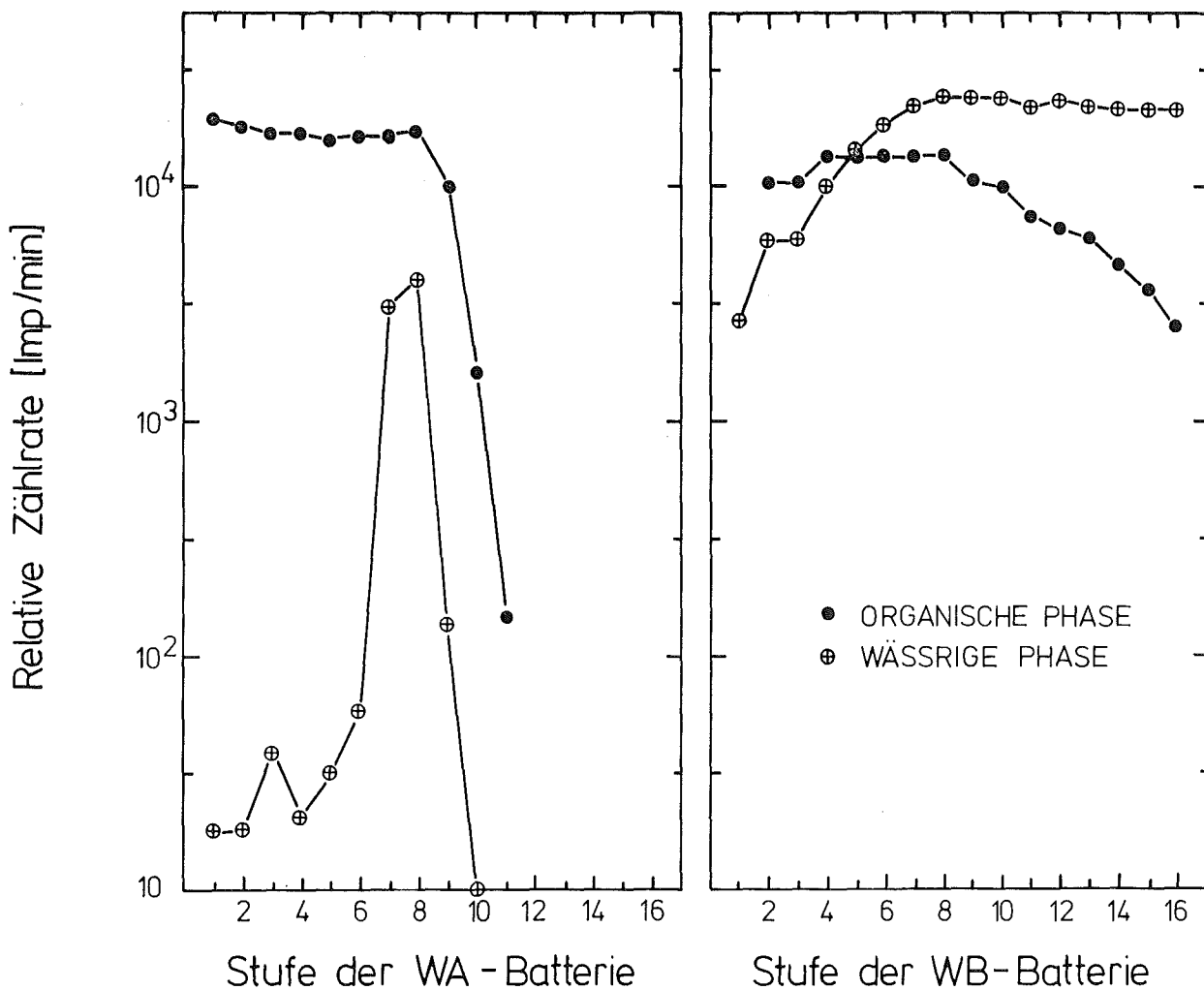


Abb. 3110.5: Konzentrationsprofile des Am in der WA- und WB-Batterie. Bedingungen wie in KFK-1544, S. 11 ff, aber organische Phase ohne TBP

mit Abb. 3110.2 aus KFK-1544, so erkennt man, daß die Extraktionseffektivität in der WA-Batterie bei Abwesenheit von TBP tatsächlich deutlich besser ist, daß sich jedoch die Americiumausbeute in der WB-Batterie in unannehmbare Weise verschlechtert. Die Form des Konzentrationsprofils in der WB-Batterie deutete auf eine verlangsamte Kinetik der Americium Rückextraktion bei Abwesenheit von TBP hin. Kinetische Experimente (Abb. 3110.6) bestätigten dies, außerdem ist auch der Gleichgewichts-Verteilungskoeffizient des Am bei Abwesenheit von TBP höher.

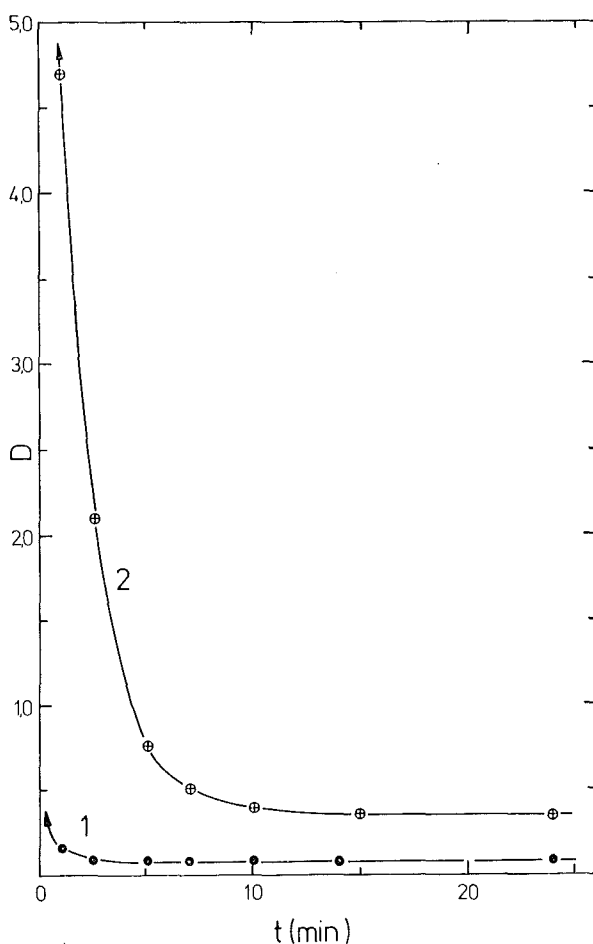


Abb. 3110.6:

Kinetik der Rückextraktion von Am mit 0.05 M DTPA - 1 M Milchsäure bei pH 3.0 und 23 °C.

Kurve 1 - aus 0.3 M HDEHP/0.2 M TBP/Dodekan; Kurve 2 - aus 0.3 M HDEHP/Dodekan

4. Verhalten von Spaltprodukten, Korrosionsprodukten und Actiniden bei der Kationenaustausch-Reinigung

Die Untersuchung des Verhaltens von Spaltprodukten sowie von U, Np und Pu beim Beladen der Kationenaustauschersäulen mit Europium (zur Simulierung von Americium) aus 0.05 M Na_5DTPA /1 M Milchsäure bei pH 0.9 bis 1.0 wurden abgeschlossen. An kleinen Säulen

(DOWEX 50 x 8, 50 - 100 mesh, Querschnitt 1.27 cm², Höhe 7.0 cm) wurden die in Tabelle 3110.1 angegebenen Dekontaminationsfaktoren erhalten.

Tracer	DF
⁹⁵ Zr/Nb	1000
⁵⁹ Fe	36
¹⁰⁶ Ru	6
⁹⁰ Sr	1,6
²³² UO ₂ 2+	10
²³⁸ NpO ₂ +	150
²³⁸ Pu (IV)	120

Tab. 3110.1:
Dekontaminationsfaktoren
(DF) beim Beladen der Säulen mit Eu

5. Versuche zur Verbesserung des Waschens der beladenen Kationenaustauschersäulen

Im bisherigen Fließschema (1, 2) wurde nach dem Beladen der Säulen mit Am eine Wäsche der Austauscherpackung mit 0.1 M HNO₃ vorgesehen. Dabei wurden bei DOWEX 50 x 8 nach 5 bis 10 Säulenvolumina bis zu 50 % des Na und bis zu 18 % des auf der Säule sorbierten DTPA entfernt.

Durch Waschen mit 0.3 bzw. 0.5 M HNO₃ konnten nach 7 bis 10 Säulenvolumina alles Na (bei 0.3 M HNO₃ mit 10, bei 0.5 M HNO₃ mit 7 Säulenvolumina), jedoch nur bis zu etwa 40 % des DTPA ausgewaschen werden.

Für die weiteren Prozeßschritte empfiehlt es sich daher, das Am und Cm gemeinsam durch 3 M HNO₃ von der Säule zu eluieren, durch Oxalatfällung vom restlichen DTPA abzutrennen und zum Oxid zu verglühen.

Bei einer unmittelbar anschließenden Trennung des Am/Cm durch Verdrängungschromatographie mit DTPA wirkt sich, wie Vorversuche zeigten, das auf der Säule sorbierte DTPA nicht störend aus.

6. Elution mit DTPA für die verdrängungschromatographische Trennung von Am/Cm

Für eine unmittelbar nachfolgende Trennung des Am/Cm durch Verdrängungschromatographie mit DTPA könnte die beladene Säule als Vorsäule dienen. Wie erste Versuche zeigten, eignen sich als Rückhalteionen sowohl H^+ - als auch Zn^{2+} -Ionen, die nach Waschen der Säule mit 0.3 M HNO_3 oder $Zn(NO_3)_2$ -Lösung (pH 3.5 bis 4) die übrigen austauschfähigen Gruppen des Kationenaustauschers besetzen. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das zur Simulierung von Am/Cm sorbierte Eu mit 0.05 M Na_5DTPA , pH 7 in einer scharfen Bande (mit scharfer Vorder- und Rückfront) eluiert. Sie könnte direkt in eine nachfolgende Ionenaustausch-Trennsäule eingespeist werden.

3120 VERARBEITUNG UND ENDLAGERUNG HOCHRADIOAKTIVER ABFÄLLE

Die Versuche über die partielle und vollständige Denitrierung von salpetersauren Spaltproduktlösungen wurden, wie in den vorausgegangenen Berichten (3, 4, 7) beschrieben, fortgesetzt. Die halbtechnische Denitrieranlage wurde mit ersten Funktionstests erfolgreich in Betrieb genommen.

1. Konditionierung der hochaktiven Spaltproduktlösungen durch Denitrierung

W. Hild, S. Drobnik

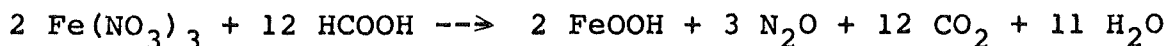
Die im letzten Halbjahresbericht (3) vorgestellte Denitrierungsvariante (vollständige Denitrierung, Reoxidation, partielle Wiederauflösung) wurde gemäß dem in Abb. 3120.2 dieses Berichtes gezeigten Fließschema unter Einsatz von Actinidenelementen getestet. Obwohl die Auswertung der vom IHCh durchgeführten Versuche noch nicht vollständig abgeschlossen ist, lassen die Ergebnisse jetzt

schon erkennen, daß die Actinidenelemente ein ähnliches Verhalten zeigen, wie die bei der Erarbeitung des Fließschemas verwendeten Lanthanide, und daß damit diese Arbeitsweise eine interessante Variante für die LWW-Denitrirung darstellt.

Die Versuche zur gezielten Denitrirung einzelner Metallnitratre (0.05 M) in salpetersauren Lösungen (4 M) wurden abgeschlossen. Je 100 ml dieser Lösungen wurden in der bekannten Weise in 2 Stunden in die äquivalente Menge siedender Ameisensäure zudosiert und anschließend noch weitere 4 Stunden bei Siedetemperatur (Rückflußkühlung) gehalten. Zur Untersuchung des katalytischen Einflusses von Edelmetallen auf die Redoxreaktion mit Ameisensäure wurde eine Versuchsreihe mit 10 %igem Ameisensäureüberschuß durchgeführt, bei der den Metallnitratlösungen 0.01 Mol/l Palladiumnitrat zugesetzt worden war.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die Wertigkeit der in Lösung verbliebenen Kationen bestimmt. Niederschläge wurden abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Niederschläge wurden anschließend röntgenographisch, thermoanalytisch und elektronenmikroskopisch untersucht. Ein Teil der Versuchsergebnisse ist in Tabelle 3120.1 zusammengefaßt.

Bei der Denitrirung von $Fe(NO_3)_3$ mit äquivalenter Menge $HCOOH$ wird ein Teil des Eisens als γ - $FeOOH$ ausgefällt, und ein Rest bleibt in Form von Fe^{++} -Ionen in der Lösung. (Wird die Denitrirung mit einem Überschuß an $HCOOH$ durchgeführt, so bleibt das gesamte Eisen in zweiwertiger Form in Lösung). Die gaschromatographische Untersuchung der gasförmigen Reaktionsprodukte bei Denitrirung mit äquivalenter Menge $HCOOH$ läßt für die Formulierung der Reaktionsgleichung folgenden Schluß zu:



d. h. leicht hydrolysierbare Nitratsalze werden wie freie HNO_3 denitriert.

Die Denitrirung mit $HCOOH$ -Überschuß führt in manchen Fällen, ins-

Tab. 3120.1: Ergebnisse der gezielten Denitrierung von Metallnitrat

Komponente	Denitrierung mit äquivalenter Menge HCOOH			Denitrierung mit 10 %igem Überschuß an HCOOH bei Gegenwart von Pd		
	Niederschlag	mittlere Korngröße μ	Wertigkeit	Niederschlag	mittlere Korngröße μ	Wertigkeit
H ₂ SeO ₃	amorph schwarz	2	0	amorph schwarz	2	0
Te ⁺	mikrokristallin weis-gelb TeO ₂	20	4	mikrokristallin schwarz	20	0
La(NO ₃) ₃	kein Niederschlag	-	3	kein Niederschlag	-	3
Pd(NO ₃) ₂	amorph schwarz	< 0,1	0	-	-	-
Rh(NO ₃) ₃	amorph schwarz	< 0,1	0	amorph schwarz	< 0,1	0
RuNO(NO ₃) ₃	amorph schwarzbraun ⁺⁺	< 0,1	?	amorph schwarz	< 0,1	0
ZrO(NO ₃) ₂	weiß-gelartig	-	4	kein Niederschlag	-	4
UO ₂ (NO ₃) ₂	kein Niederschlag	-	6 und 4	kein Niederschlag	-	4
Na ₂ MoO ₄	mikrokristallin weiß - MoO ₃	10	6	amorph schwarzblau	-	3
Fe(NO ₃) ₃	amorph gelbbraun(γ -FeOOH)	0,1	3 und 2	kein Niederschlag	-	2
Cr(NO ₃) ₃	kein Niederschlag	-	3	kein Niederschlag	-	3
Ni(NO ₃) ₂	kein Niederschlag	-	2	kein Niederschlag	-	2

⁺ Te im HNO₃ gelöst

⁺⁺ Niederschlagsbildung erst nach 8 Stunden

besondere bei den Seltenen Erden, zur Ausfällung von unlöslichen Formiaten.

Eine gegenseitige Beeinflussung verschiedener Nitrate bei der Denitrirung wird insbesondere in Gegenwart von Molybdän beobachtet. Während es bei der Denitrirung von salpetersauren Lösungen mit Mo und Te allein zur Ausfällung kommt (vgl. Tab. 3120.1), unterbleibt die Ausfällung, wenn Lösungen denitriert werden, die beide Komponenten gemeinsam enthalten. Die entstehende lösliche Komplexverbindung ($H_6 [Te (MoO_4)_6]$) bildet dagegen mit Cäsium einen schwerlöslichen, kristallinen, gelben Niederschlag. Die im System Zirkon-Molybdän entstehenden Heteropolyverbindungen ($H_8 [Zr (Mo_2O_7)_6]$) verhalten sich analog und können zur Erklärung der bei der Denitrirung von 1 WW-Modellösungen gefundenen Ausfällung von Zirkon und Molybdän bei Restsäuregehalten von 0.5 M HNO_3 herangezogen werden.

Literaturverzeichnis

- (1) G. Koch, KFK-1656 (1972), S. 1 - 10
- (2) G. Koch, Z. Kolarik, H. Haug, W. Hild, S. Drobnik, KFK-1651 (1972)
- (3) W. Hild, KFK-1656 (1972), S. 23 - 26
- (4) W. Hild, S. Drobnik, KFK-1456 (1971), S. 28 - 29
- (5) G. Koch, Z. Kolarik, W. Kuhn, H.H. Küsel, KFK-1656 (1972), S. 10 - 15
- (6) G. Koch, Z. Kolarik, J. Fritsch, H.H. Küsel, P. Schwab, KFK-1544 (1972), S. 11 - 23
- (7) W. Hild, S. Drobnik, KFK-1544 (1972), S. 29 - 35

Veröffentlichungen im Berichtszeitraum

1. G. Koch, Z. Kolarik, H. Haug, "A Solvent Extraction - Ion Exchange Process for the Recovery of Transplutonium Elements from Power Reactor Fuels", Vortrag, Symposium on the Chemistry of Transuranium Elements, Moskau, 4. - 8. Sept. 1972.
2. G. Koch, Z. Kolarik, H. Haug, W. Hild, S. Drobnik, "Recovery of Transplutonium Elements from Fuel Reprocessing High-Level Waste Solutions", Vortrag, Symposium on the Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, Paris, 27. Nov. - 1. Dez. 1972, sowie KFK-1651 (1972).

3200 TARGETIERUNG UND BESTRAHLUNG

3210 CERMETENTWICKLUNG

Im Berichtszeitraum wurden im wesentlichen Stäbe nach dem früher erarbeiteten Konzept bestrahlt. Die Nachuntersuchungen am ersten Bestrahlungsexperiment im HFR begannen in den heißen Zellen. Die Bestrahlung des zweiten Experimentes wurde erfolgreich abgeschlossen, die des dritten mit erhöhtem Am-Gehalt vorbereitet. Die Bestrahlungen im BR 2 konnten gegen Ende des Jahres aufgenommen werden.

1. Bestrahlungsprogramm

R. Gasteiger

Das im letzten Halbjahresbericht (1) aufgezeigte Bestrahlungsprogramm konnte im wesentlichen eingehalten werden. Für einzelne Vorhaben ergaben sich kleine Verzögerungen, die zum Teil durch den Betrieb der Reaktoren, zum Teil auch durch Engpässe bei der Herstellung der Bestrahlungsproben bedingt waren. Einen Überblick über den heutigen Stand des Bestrahlungsprogrammes gibt Abb. 3210.1.

Die Fortführung der Versuchsgruppe 4 (HFR-Bestrahlungen) kann erst nach Auswertung der Experimente HFR-1 und HFR-2 geplant werden. Es scheint jedoch schon jetzt festzustehen, daß die bisher angewandte Al-Technologie sich für Bestrahlungen in Leistungsreaktoren aus Korrosions- und Temperaturgründen nur bedingt eignet, so daß hier neue Wege gefunden werden müssen.

Die Untersuchungen zur Herstellung von Bestrahlungstargets nach dem Impulsverfahren wurden fortgesetzt mit dem Ziel, eine gleichmäßige und reproduzierbare Verdichtung zu erhalten.

Die Charakteristik der Ausgangspulver (1) wurde beibehalten. Die Pulver wurden mechanisch gemischt (Taumelmischer 70 U/min). Die Homogenität der Mischung wurde an gepreßten Proben mittels quantitativer Gefügeanalyse nach verschiedenen Mischdauern untersucht. In Abb. 3210.2 ist der Verteilungsgrad als Funktion der Mischdauer aufgetragen. Der Verteilungsgrad ist definiert durch:

$$V_g = 1 - \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{i=N} \left(\frac{x_i}{x_s} - 1 \right)^2}$$

Dabei ist V_g - Verteilungsgrad
 x_i - örtliche Konzentration
 x_s - Nominalkonzentration
 N - Anzahl der Messungen

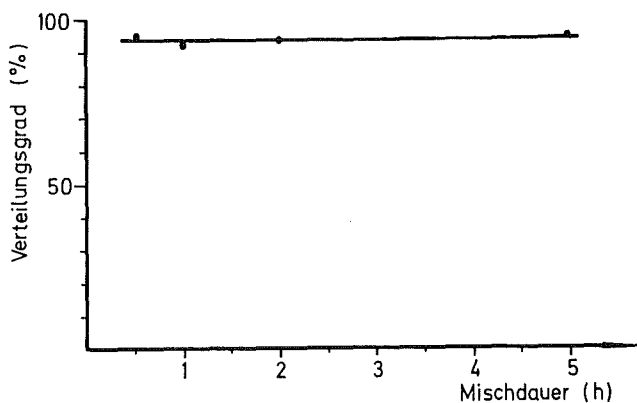


Abb. 3210.2:
Verteilungsgrad von UO_2 -Al-Pellets (15 Gew.-% UO_2)

Wie ersichtlich, wird durch längere Mischdauern die Homogenität der Mischung kaum verbessert. Deshalb wurden für alle weiteren Untersuchungen die Pulver 1 Stunde lang gemischt. Die Verdichtung der Pulvermischungen wurde in konischen Matrizen (Abb. 3210.3) unter zwei verschiedenen Bedingungen hinsichtlich der Lage der Matrize durchgeführt. In einem Fall befand sich die Matrize in unmittelbarer Berührung mit der Sekundär-

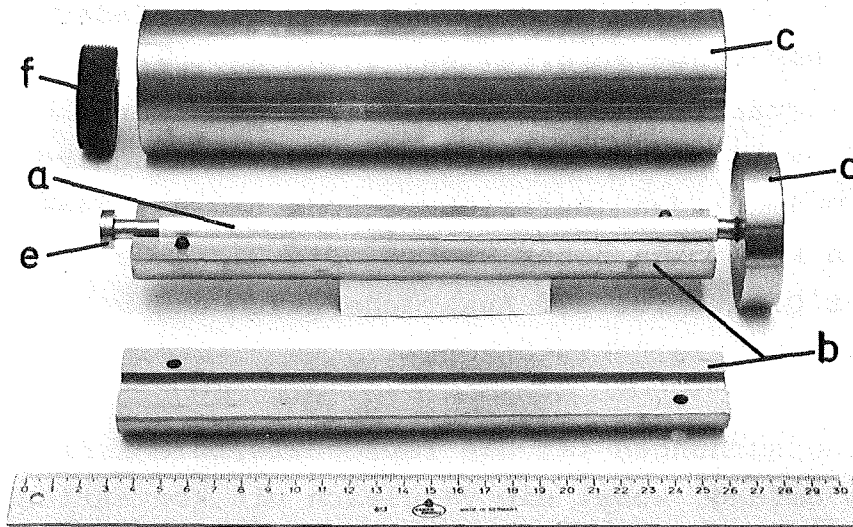


Abb. 3210.3: Matrize für Impulsverdichtung
a - Al-Rohr; b - konischer Einsatz;
b - äußerer Mantel; d und e - Stempel;
f - Verschraubung

spule und die Verdichtung geschah praktisch während der Beschleunigung. Der Aufprall am Ende des Fluges führte zu keinen nennenswerten weiteren Verdichtungen. In Abb. 3210.4 ist die Dichte als Funktion der Stablänge für beide Varianten

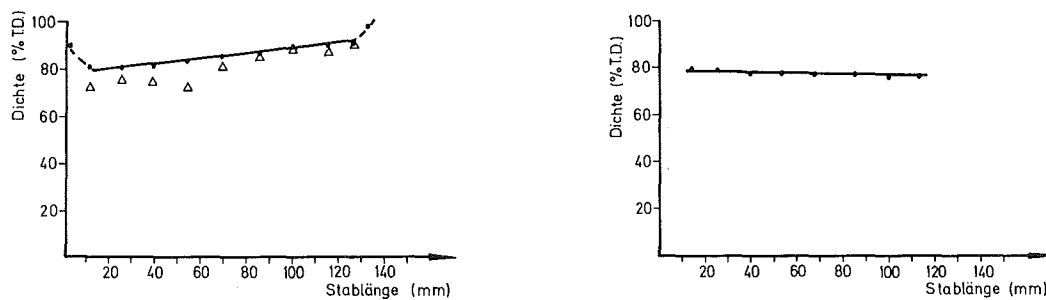
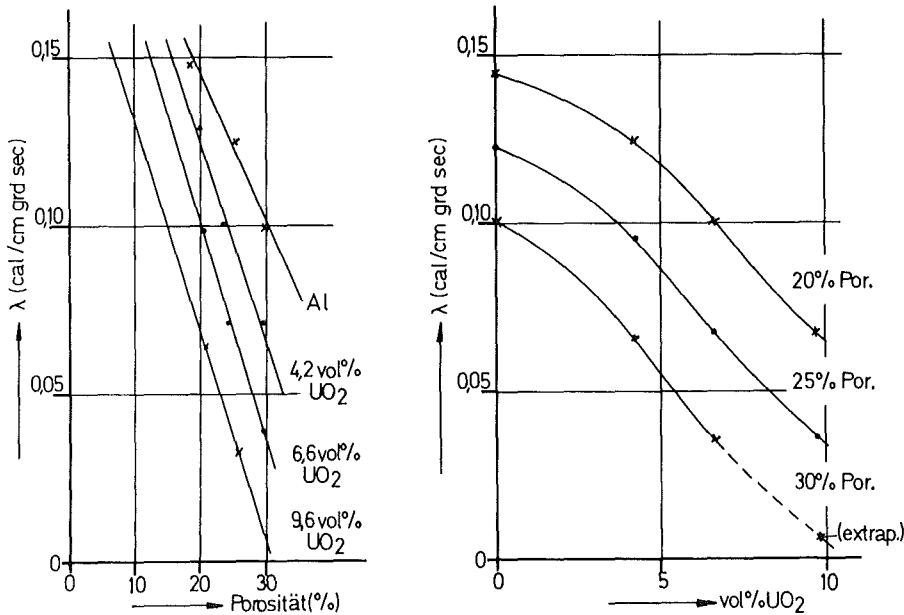


Abb. 3210.4: Verlauf der Dichte über der Stablänge
a) Matrize in Berührung mit Sekundärspule
b) Stempel in Berührung mit Sekundärspule
• - Auftriebsmethode; Δ - Gefügeanalyse

des Verfahrens wiedergegeben. Daraus geht hervor, daß der axiale Dichtegradient erheblich gesenkt wird, wenn der Preßstempel als erster beschleunigt wird. Um auch Dichteänderungen in kleinsten Bereichen zu erfassen, wurde der Dichteverlauf auch mittels quantitativer Gefügeanalyse gemessen (Meßfeldgröße 60 x 60 µm). Die Übereinstimmung zwischen den beiden verwendeten Meßmethoden (Auftriebsmethode und Bildanalysator) war gut in Bereichen hoher Dichte. Die Diskrepanz im Bereich niedriger Dichte ist auf Ausbrüche durch die metallographische Präparation zurückzuführen.

Ziel weiterer Untersuchungen ist die reproduzierbare Herstellung in größerem Umfang, wobei ein Vergleich mit konventioneller Herstellungstechnik angestellt werden wird. Erst dann soll entschieden werden, ob eine Anlage für den Umgang mit höheren α -Aktivitäten gebaut werden soll.



(a)

(b)

Abb. 3210.5: Thermische Leitfähigkeit von UO₂-Al-Cermets als Funktion der Porosität (a) und Konzentration (b) $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \pm 6 \%$

Für die Auslegung des Targets ist die Kenntnis der Wärmeleitfähigkeit von Bedeutung. Sie wurde als Konzentrationsfunktion für verschiedene Porositäten bei 94 °C mit dem Colora-Thermokonductometer (3) gemessen. In Abb. 3210.5 ist die Wärmeleitfähigkeit als Porositäts- und Konzentrationsfunktion aufgetragen. Im erfaßten Porositätsbereich ist der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit über der Porosität praktisch linear mit etwa gleicher Steigung für die UO₂-Al-Proben, während bei reinen Al-Proben der Verlauf dem eines porösen Werkstoffes entspricht. Der Konzentrationsverlauf zeigt die erwartete Parallelität mit der Porosität.

3. Bestrahlungseinsätze

E. Bojarsky, L. Schmidt, K. Vogel

Die für die Bestrahlungen benötigten Einsätze wurden gefertigt und bereitgestellt. Verwendet wurden Einsätze entsprechend den Angaben in (1, 2). Im HFR wurden Stäbe mit Pellets ohne Al-Liner zur Bestrahlung vorbereitet (Abb. 3210.6). Die

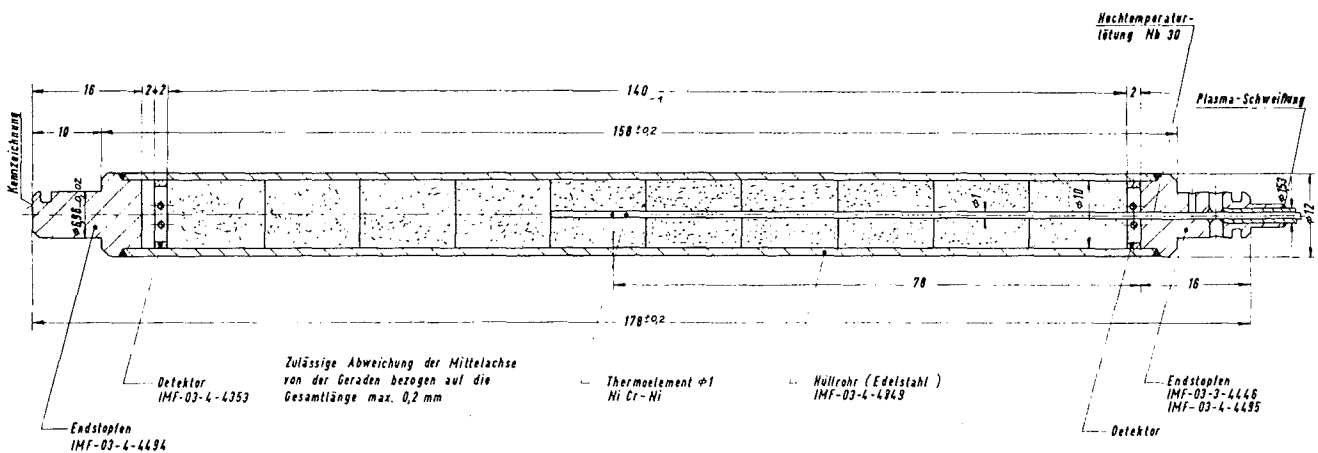


Abb. 3210.6: Bestrahlungsstab ohne Al-Liner

Kleinprobenbestrahlungen im FR2 wurden weiter fortgeführt. Für die Ausdehnung des Programmes auf andere Matrixmaterialien anstelle von Al wurde mit den Sicherheitsbetrachtungen begonnen.

4. Bestrahlungsergebnisse

G. Aha, R. Gasteiger

Mit den Nachuntersuchungen des HFR-1-Experimentes wurde in den Heißen Zellen begonnen. Bisher liegen nur Detailergebnisse vor, die noch keine abschließende Beurteilung zulassen. Die Temperaturmessung des HFR-2-Experimentes ergab eine relativ gute Übereinstimmung mit den vorausberechneten Werten (Abb. 3210.7). Gegen Ende der Bestrahlung fällt die Zentraltemperatur schneller als erwartet ab. Die Ursache hierfür ist noch nicht bekannt, sie ist eventuell aus der Zunahme der Spaltproduktabsorption zu erklären. Überprüfende Angaben können erst nach Vorliegen der Nachuntersuchungsergebnisse gemacht werden.

3220 LEGIERUNGSENTWICKLUNG

W. Robel, W. Jung

Die Bestrahlung zweier, mit 10 %iger Am/Al-Legierung gefüllter Bestrahlungsstäbe im BR2/Mol (Vorhaben Mol 14-1/2) wurde im Dezember 1972 begonnen. Um den Einfluß des Neutronenspektrums auf die Transuranausbeuten zu ermitteln, wird ein Bestrahlungseinsatz in einer Brennelementposition, der zweite in einer Reflektorposition bestrahlt. Abb. 3220.1 zeigt den Aufbau des Bestrahlungsstabes. Zur Messung der Selbstabschirmung der Am/Al-Legierung wurde der mittlere Legierungszylinder mit einem Co/Al-Detektordraht in einer zentralen Bohrung versehen. Zusätzlich enthält der Bestrahlungsstab an beiden Enden Co/Al- sowie Ag/Al-Detektordrähte.

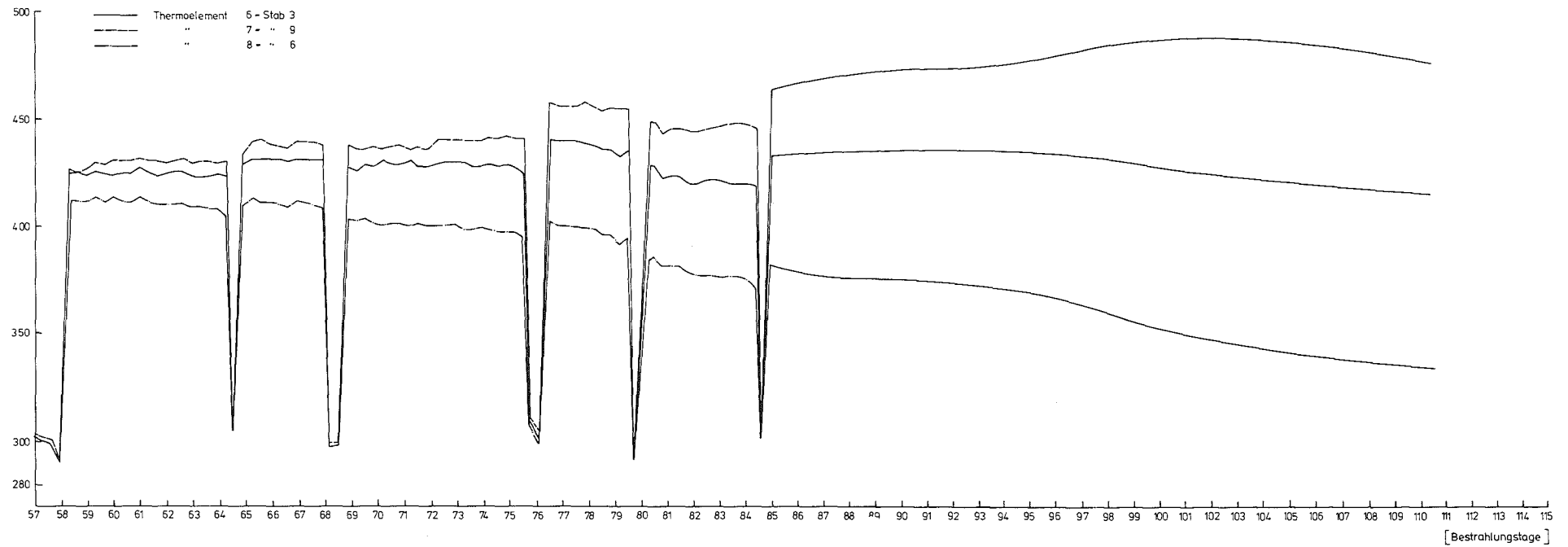
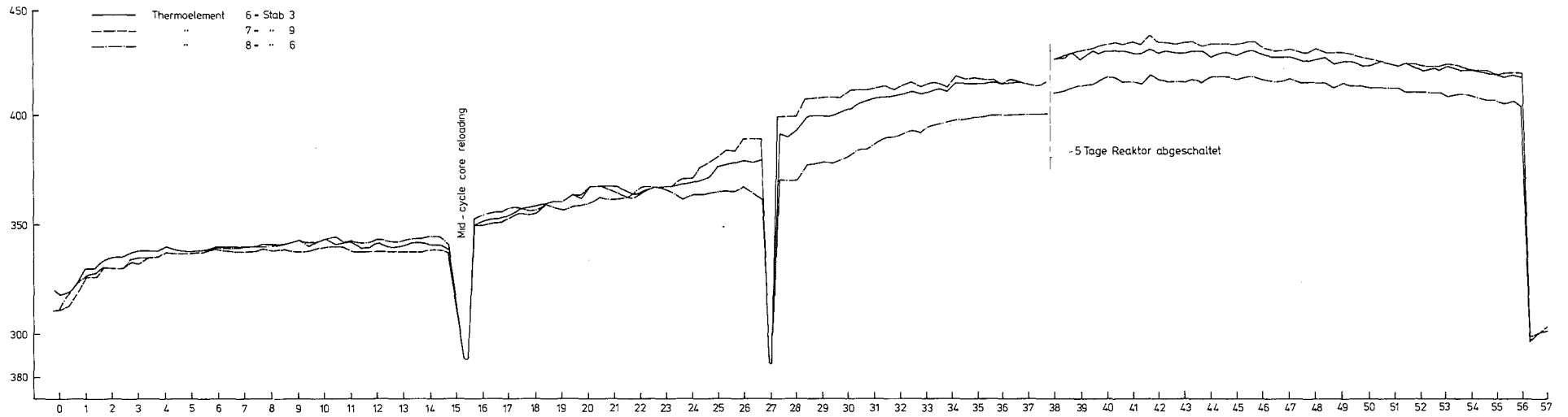


Abb. 3210.7: Zentraltemperatur der Bestrahlungsstäbe im HFR-2-Experiment

In einem Isotopenkanal des FR2 wurde eine 10 %ige Am/Al-Legierungsprobe bis zu einer Dosis von ca. 4×10^{20} n/cm² bestrahlt. Die Nachuntersuchung hat begonnen. Es zeigte sich, daß keine Spaltgase aus der Al-Matrix in das freie Volumen der Bestrahlungsprobe freigesetzt werden.



Abb. 3220.1:

Röntgendurchstrahlung eines Bestrahlungsstabes mit 10 %iger Am/Al-Legierung für das Vorhaben Mol-14

Literaturverzeichnis

- (1) Projekt Actiniden, Erster Halbjahresbericht 1972,
KFK-1656 (1972)
- (2) Projekt Actiniden, Zweiter Halbjahresbericht 1971,
KFK-1544 (1972)
- (3) J. Schröder, Rev. Scientific Instruments 34 (1963),
S. 615

3300 CHEMISCHE AUFARBEITUNG BESTRAHLTER TRANSURANELEMENTE

3310 AUFARBEITUNG BESTRAHLTER ²³⁷NEPTUNIUM-TARGETS

G. Koch, W. Ochsenfeld, J. Schön, G. Franz, E. Tullius

1. Neptunium- und Plutonium-Extraktion mit sekundären Aminen

Im Institut für Heiße Chemie wurde mit der Entwicklung eines verbesserten Extraktionsverfahrens zur Aufarbeitung bestrahlter Neptunium-Targets begonnen. Als Extraktionsmittel wird das sekundäre Amin Amberlite LA-2 ¹⁾ (N-Dodecyl- (trialkylmethyl-) -amin, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{R})(\text{R}')(\text{R}'')$ mit $\text{R} + \text{R}' + \text{R}'' = 11$ bis 14 C-Atome) untersucht. Für die Wahl dieses Extraktionsmittels sprachen folgende Gesichtspunkte:

- Amine sind strahlenbeständiger als TBP
- Die Rückextraktion von Plutonium und Neptunium erfolgt aus sekundären Aminen leichter als aus tertiären Aminen, insbesondere kann bei sekundären Aminen verdünnte Salpetersäure zur Rückextraktion verwendet werden.

Amberlite LA-2 wurde in unserem Laboratorium bereits im Hinblick auf die Plutonium-Abtrennung aus Abfällen der Brennelement-Herstellung untersucht (1). Außerdem wird sein Einsatz für die Plutonium-Endreinigung bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe erwogen. In Oak Ridge (2 - 4) werden sekundäre Amine für die Aufarbeitung von hochabgebrannten, kurz gekühlten Brennelementen im ersten Extraktionszyklus (als Alternative für TBP) und zur Pu-Endreinigung (statt Anionenaustausch) untersucht.

1) Eingetragenes Warenzeichen der Firma Rohm & Haas Co., Philadelphia, USA

2. Dreiphasenbildung mit LA-2

In Oak Ridge (2 - 4) wurden die sekundären Amine Amberlite LA-1, Amin S-24, Ditridecylamin und N-Benzylheptadecylamin untersucht. Mit 0.3 M Lösungen in Diäthylbenzol als Verdünnungsmittel konnte eine Pu(IV)-Beladung von 15 bis 18 g Pu/l (bei 5 M HNO₃ und ca. 30 g Pu/l in der wässrigen Phase) ohne Bildung einer dritten Phase erzielt werden (3). Bei Verwendung von Dodecan als Verdünnungsmittel trat Dreiphasenbildung auf, die durch Zusatz von Tridecanol als "Modifier" unterbunden werden konnte. Bei 0.3 M sek. Amin/Dodecan war ein Zusatz von bis zu 20 % Tridecanol notwendig (4). Wir beobachteten bei LA-2-Lösungen in einem n-Alkan-Gemisch ¹⁾ schon bei der Einstellung mit Salpetersäure von > 2 M die Bildung einer dritten Phase. Durch Zusatz von 2-Äthylhexanol (EH) wurde die Dreiphasenbildung unterbunden (Tab. 3110.1; Abb. 3310.1).

Tab. 3310.1: Notwendige 2-Äthylhexanol (EH)-Konzentration zur Vermeidung der Dreiphasenbildung mit HNO₃

0.4 M LA-2/Alkan

HNO ₃ [M]	2	3	4	5	6	7	8	9	10
./ . EH	1.5	2	2.5	4	4.5	5.5	6.5	7	8

5 M HNO₃ in wässriger Phase

LA-2 [M]	0.2	0.4	0.6	0.8
./ . EH	3	4.5	7	9

Bei 0.4 LA-2/Alkan und 8 % 2-Äthylhexanol wurde die maximale Beladbarkeit der organischen Phase mit U(IV) (zur Simu-

1) Verdünnungsmittel der Gelsenberg AG mit gesättigten Kohlenwasserstoffen (C₁₀ - C₁₄)

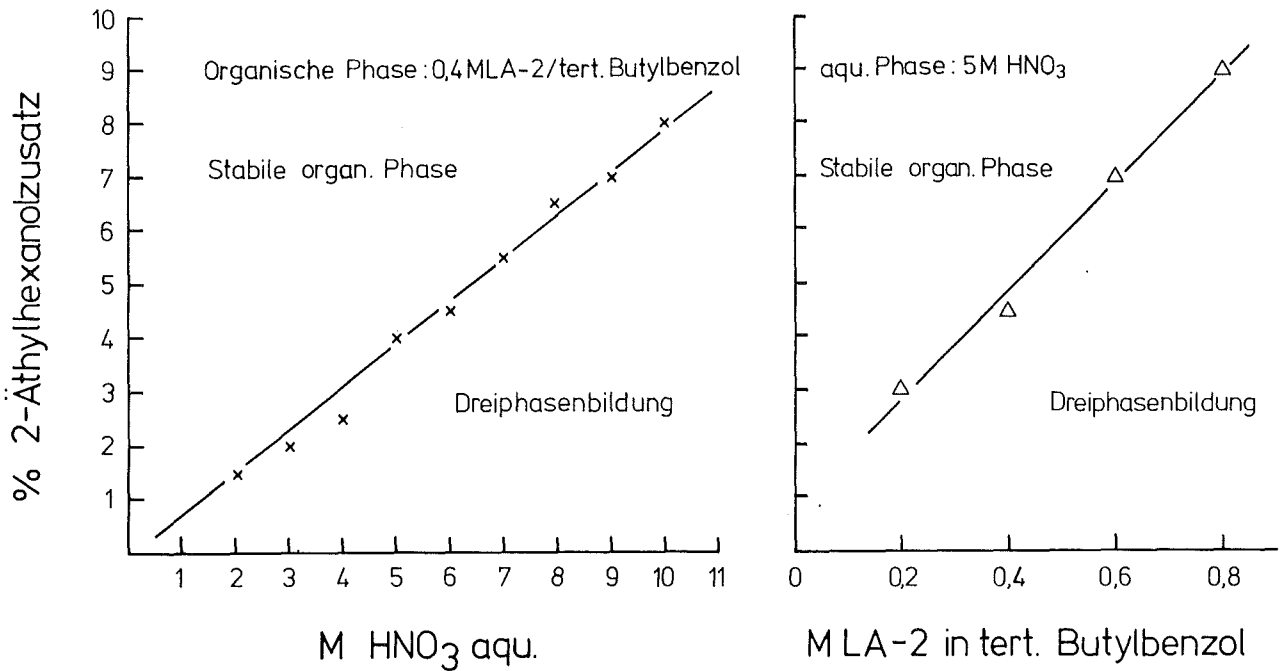


Abb. 3310.1: Dreiphasenbildung

lierung von Pu(IV)) zu 7.6 g U(IV)/l (bei 16.3 g U(IV)/l und 5 M HNO₃ in der wässrigen Phase) gefunden.

Als günstigere Verdünnungsmittel erwiesen sich tertiäres Butylbenzol und Solvesso 100. Mit diesen wurde für 0.5 M LA-2-Lösungen bei 150 g U(IV)/l und 5 M HNO₃ in der wässrigen Phase eine Beladung der organischen Lösung von 19 bis 21 g U(IV)/l ohne Bildung einer dritten Phase erreicht. Tertiäres Butylbenzol hat gegenüber Solvesso 100 den Vorteil einer größeren Strahlenbeständigkeit (5).

3. Verteilungskoeffizienten von U, Np, Pu, Am

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten wurde die metallhaltige wässrige Phase mit dem gleichen Volumen 0,4 M LA-2/ tertiäres Butylbenzol Lösung, die mit derselben Säurekonzentration voräquiliibriert war, 10 Minuten geschüttelt. Nach der

Trennung der Phasen wurden Proben genommen, zentrifugiert und analysiert. Die Am- und Np-Bestimmung wurde mit γ -Spektroskopie durchgeführt. Dazu wurde das Np vor der Verteilung mit ^{238}Np markiert. Für die Pu-Analyse wurde ein Flüssigkeit-szintillationsverfahren mit aromatischen Kohlenwasserstoffen als Szintillatoren angewandt.

Die Verteilungskoeffizienten von Pu(III) und Np(IV) wurden aus einer wässrigen Lösung mit 0.1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, 0.1 M $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ und 0.5 bis 4 M HNO_3 bestimmt.

Bei Pu(VI) und Np(VI) wurde die Wertigkeit durch 0.005 M CrO_4^- in den 0.5 - 11 M HNO_3 Lösungen stabilisiert. Bei Chromat-Konzentrationen über 0.01 M wurde die Aminlösung oxidiert. Pu(IV) wurde in den wässrigen Lösungen durch Zusatz von 0.01 M Eisen(II)Sulfamat und anschließender Zugabe von 0.1 M Nitrit eingestellt.

Die bestimmten Verteilungskoeffizienten mit 0.4 M LA-2/tertiäres Butylbenzol in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration der wässrigen Ausgangslösung sind der Tabelle 3310.2 und der Abbildung 3310.2 zu entnehmen.

Tab. 3310.2: Verteilungskoeffizienten von Am, Pu, Np mit 0.4 M LA-2/tertiäres Butylbenzol

HNO_3 M	DAm	DPu(III)	DPu(IV)	DPu(VI)	DNp(VI)	DNP(VI)
0.5	3×10^{-5}	3×10^{-4}	0.03	0.01	0.03	0.01
1	-	4×10^{-4}	0.2	0.06	0.15	0.05
2	9×10^{-5}	-	-	0.23	-	0.18
3	7×10^{-5}	6×10^{-4}	3.7	0.41	1.5	0.3
4	4×10^{-5}	7×10^{-4}	6.1	0.59	-	0.36
5	4×10^{-5}	-	8.5	0.75	3	0.7
6	6×10^{-5}	-	10.2	0.92	-	0.98
7	5×10^{-5}	-	9.6	1.1	-	1.04
8	6×10^{-5}	-	8.3	1.3	-	1.05
9	-	-	6.0	1.4	-	1.0
10	6×10^{-5}	-	4.2	1.4	-	0.85
11	-	-	1.6	1.2	.	0.8

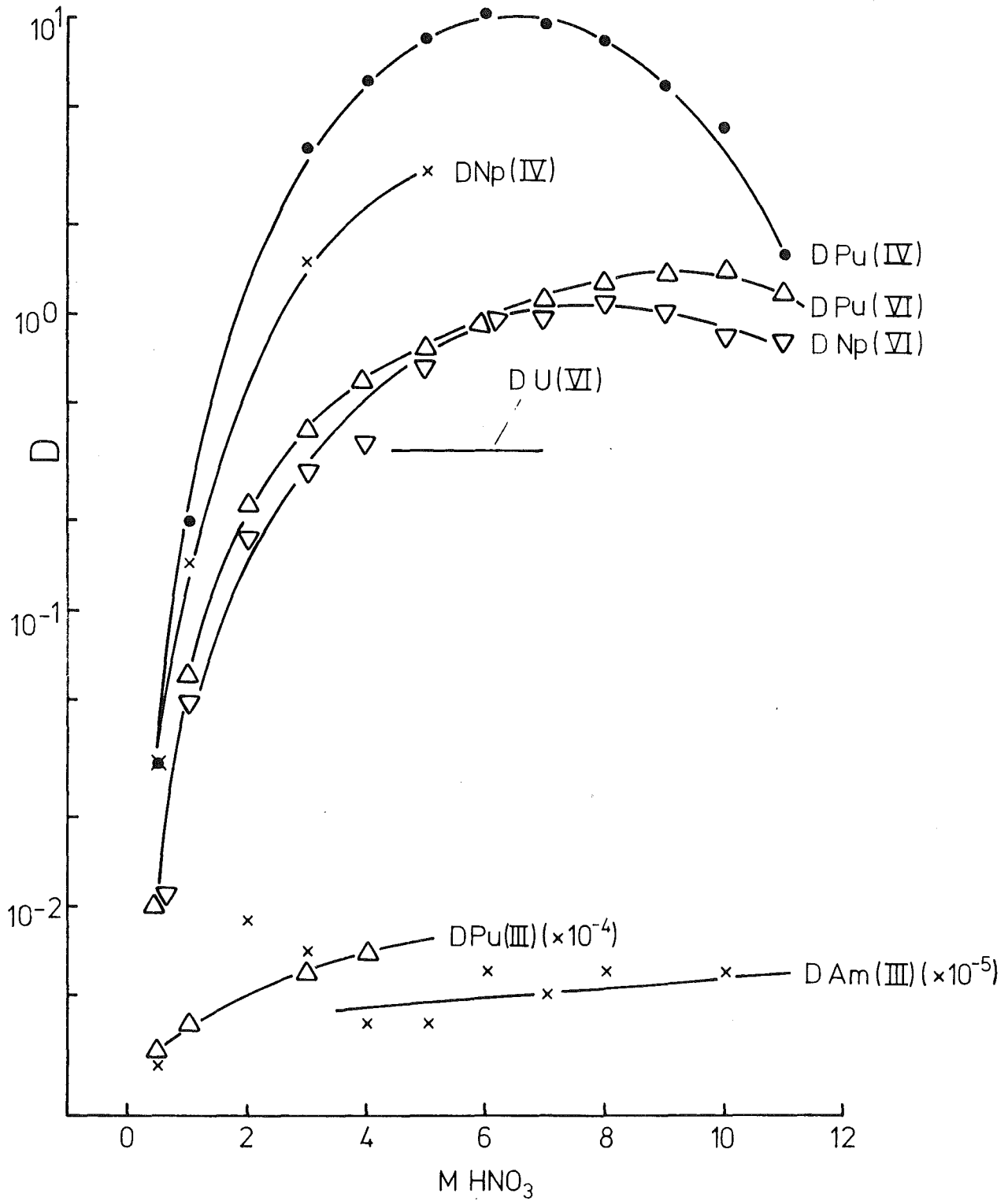


Abb. 3310.2: $D_{Me} = f(\text{HNO}_3)$
0.4 M LA-2 in tertiärem Butylbenzol

Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Pu(IV) und Pu(VI) aus 1 bzw. 5 M HNO₃ Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration (0.2 bis 0.8 M) des LA-2 in Solvesso zeigt Tabelle 3310.3.

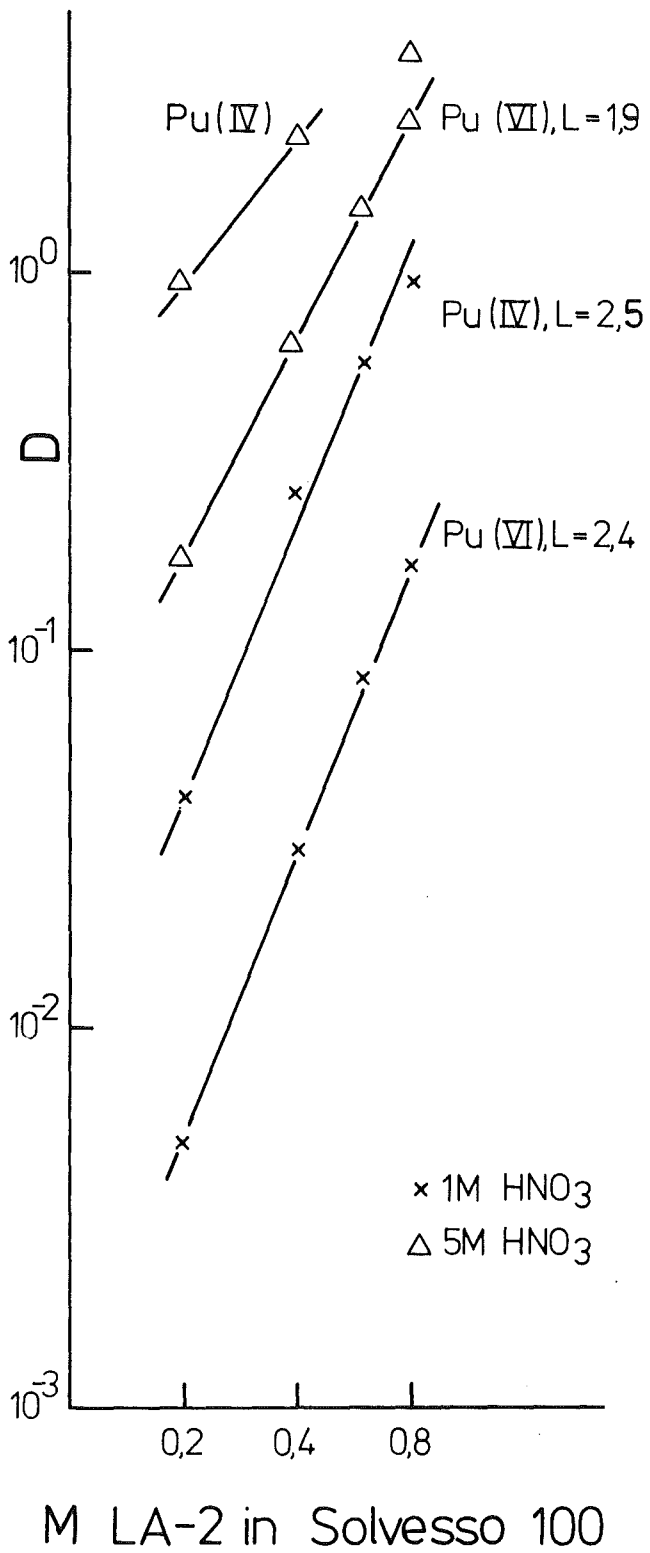
Tab. 3310.3: Verteilungskoeffizienten von Pu(IV) und Pu(VI) in Abhängigkeit von der LA-2-Konzentration in Solvesso 100

LA-2 [M]	0.2	0.4	0.6	0.8
<u>DPu(IV)</u>				
1 M HNO ₃	0.04	0.26	0.59	0.93
5 M HNO ₃	0.95	2.3	-	3.8
<u>DPu(VI)</u>				
1 M HNO ₃	0.005	0.03	0.08	0.17
5 M HNO ₃	0.18	0.67	1.5	2.6

Bei der doppellogarithmischen Auftragung der Verteilungskoeffizienten gegen die LA-2-Konzentrationen (Abb. 3310.3) zeigen die Geraden eine Neigung von 1.9 - 2.4 zu 1.

Die U(VI)-Verteilungskoeffizienten mit 0.4 M LA-2/Solvesso 100 und 4 bis 7 M HNO₃ mit 2 g U(VI)/l liegen bei 0.3. Mit steigender Urankonzentration nehmen die Verteilungskoeffizienten ab. Amerikanische Arbeiten (2) geben für 0.3 M LA-1/Diäthylbenzol und 1 M Uranyl nitrat in 3 M HNO₃ Verteilungskoeffizienten von 0.09 für U(VI) an.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, daß bei 5 - 7 M HNO₃ das Maximum der Extraktion von Pu(IV) mit DPu ~ 10 liegt. In diesem Säurebereich sind die Verteilungskoeffizienten des Pu(VI) um den Faktor von etwa 10 kleiner. Auf exakte Wertigkeitseinstellung muß deshalb bei der Extraktion geachtet werden. Eine Trennung von Np/Pu ist durch selektive Extraktion von Np(IV) neben Pu(III) gut durchführbar. Im Bereich von 3 bis 4 M HNO₃ ist der Trennfaktor DNp(IV)/DPu(III) = 2/6 x 10⁻⁴ ~ 3000.



Die Verwendung von LA-2 zur Reinigung des Plutoniums ist möglich. Es ist ein Trennfaktor für Pu(IV)/U(IV) von > 30 , für Pu(III)/U(VI) von > 50 und für Pu(IV)/Am(III) von ca. 10^5 pro Extraktionsstufe aus den bestimmten Verteilungskoeffizienten errechenbar.

Abb. 3310.3:

Trennfaktoren für Plutonium in Abhängigkeit von der Molarität des LA-2

3330 AUFARBEITUNG BESTRAHLTER PU-TARGETS

Sameh A. Ali, K. Sauermann, C. Hoesle, P.M. Menzler

Die Apparatur für den alkalischen Aufschluß sowie für die Filtration und das Lösen des Aufschlußrückstandes (6) wurde fertiggestellt, in den Heißen Zellen (RBT/Z) installiert und aktiv in Betrieb genommen (Abb. 3330.1). Bis Ende 1972 wurden 4 kg der FR 2/53-Targets (13 kg einer 6 % Pu/Al-Legierung) in Chargen von 500 g aufgearbeitet.

1. Aufarbeitungsprozeß

500 g Legierung werden in 5 l 6 M NaOH/2 M NaNO₃ aufgeschlossen, filtriert und der unlösliche Rückstand in ca. 1 l konz. HNO₃ gelöst. Die Lösung wird durch die Fritte des Filtertopfes in den Produktbehälter hineingedrückt. Um die Fritte von Rückstandsresten zu befreien, wird der Filtertopf noch einmal mit 0.5 l konz. HNO₃ ausgekocht und diese Lösung mit der ersten im Produktbehälter vereinigt. Wegen der unterschiedlichen Bestrahlungsdosen der einzelnen Bündel innerhalb eines Brennelementes werden die salpetersauren Lösungen der Bündel 1 und 5 und die der Bündel 2, 3 und 4 jeweils gemeinsam chemisch weiterverarbeitet. Die salpetersauren Lösungen werden in dem Edelstahltransportbehälter zu den chemischen Aufarbeitungszellen gebracht. Das Volumen der salpetersauren Lösung wird ermittelt und die Konditionierung der Lösung für die Pu-Extraktion vorgenommen. Dabei wird die salpetersaure Lösung mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt. Durch Zugabe von Natriumnitrit wird die vierwertige Oxidationsstufe des Plutoniums eingestellt. Als Extraktionsmittel dient eine 30 v/o-ige Lösung von Aliquat 336 (Tricaprylmethylammoniumnitrat) in Xylol. Wegen des sehr hohen Verteilungskoeffizienten von Pu(IV) in diesem System (ca. 8×10^3) ist zur quantitativen Isolierung des Plutoniums eine zweimalige Extraktion mit jeweils 1/5 des

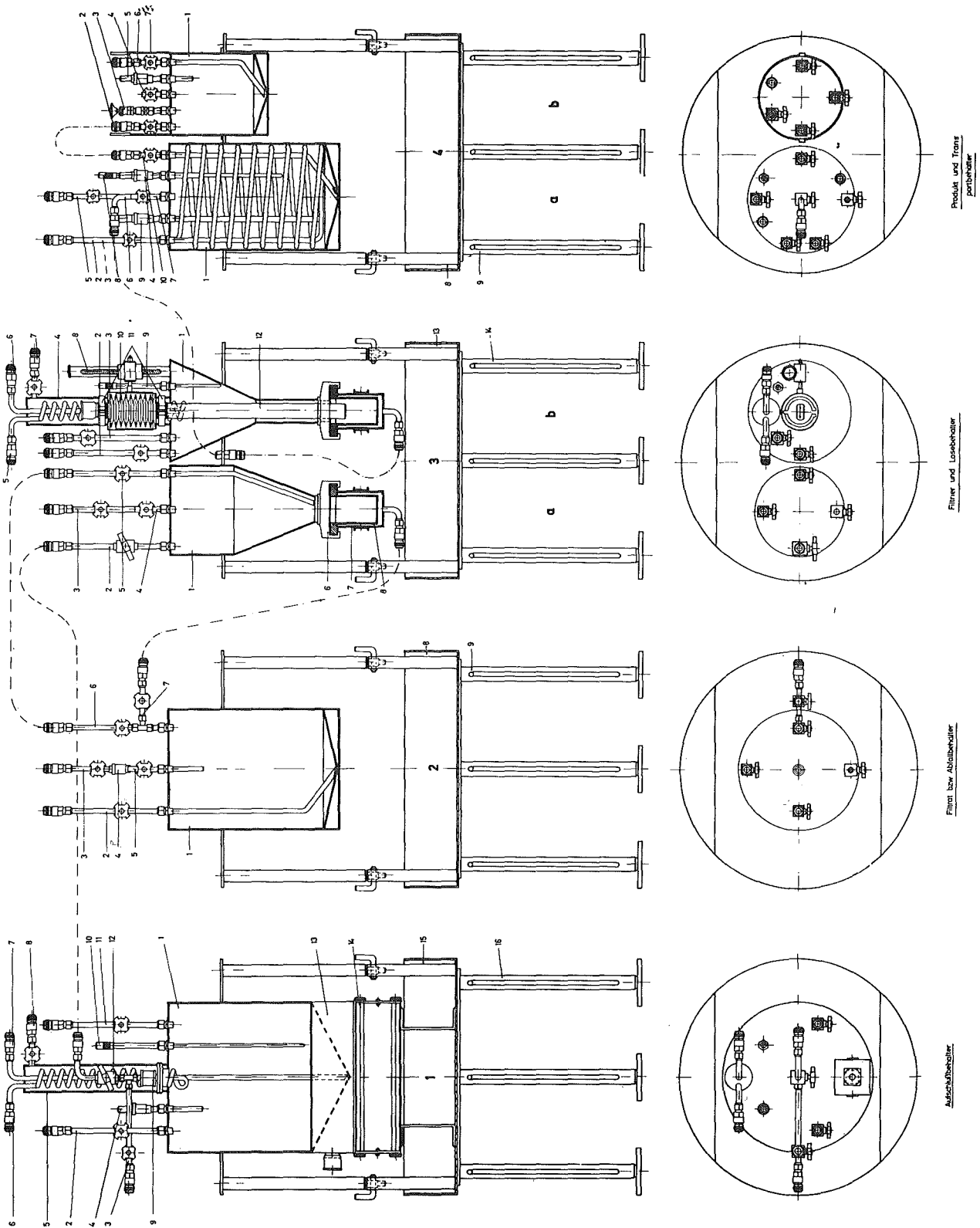


Abb. 3330.1: Apparatur zum Aufschließen, Filtrieren und Lösen der Pu/Al-Legierung

Volumens der wässrigen Phase ausreichend. Unter diesen Bedingungen werden bei einer Extraktionsstufe durchschnittlich ca. 96 % des Plutoniums extrahiert. Um eine zusätzliche Dekontamination der organischen Phase von mitgeschleppten Spaltprodukten und von Salpetersäure zu erzielen, wird die organische Phase zweimal mit jeweils dem halben Eigenvolumen 0.1 M HNO_3 gewaschen. Dabei gehen ca. 5 % des Plutoniums aus der organischen in die wässrige Phase. Um Plutoniumverluste zu vermeiden, werden die salpetersauren Waschlösungen zum Verdünnen der nächsten konz. salpetersauren Charge benutzt. Die Rückex-

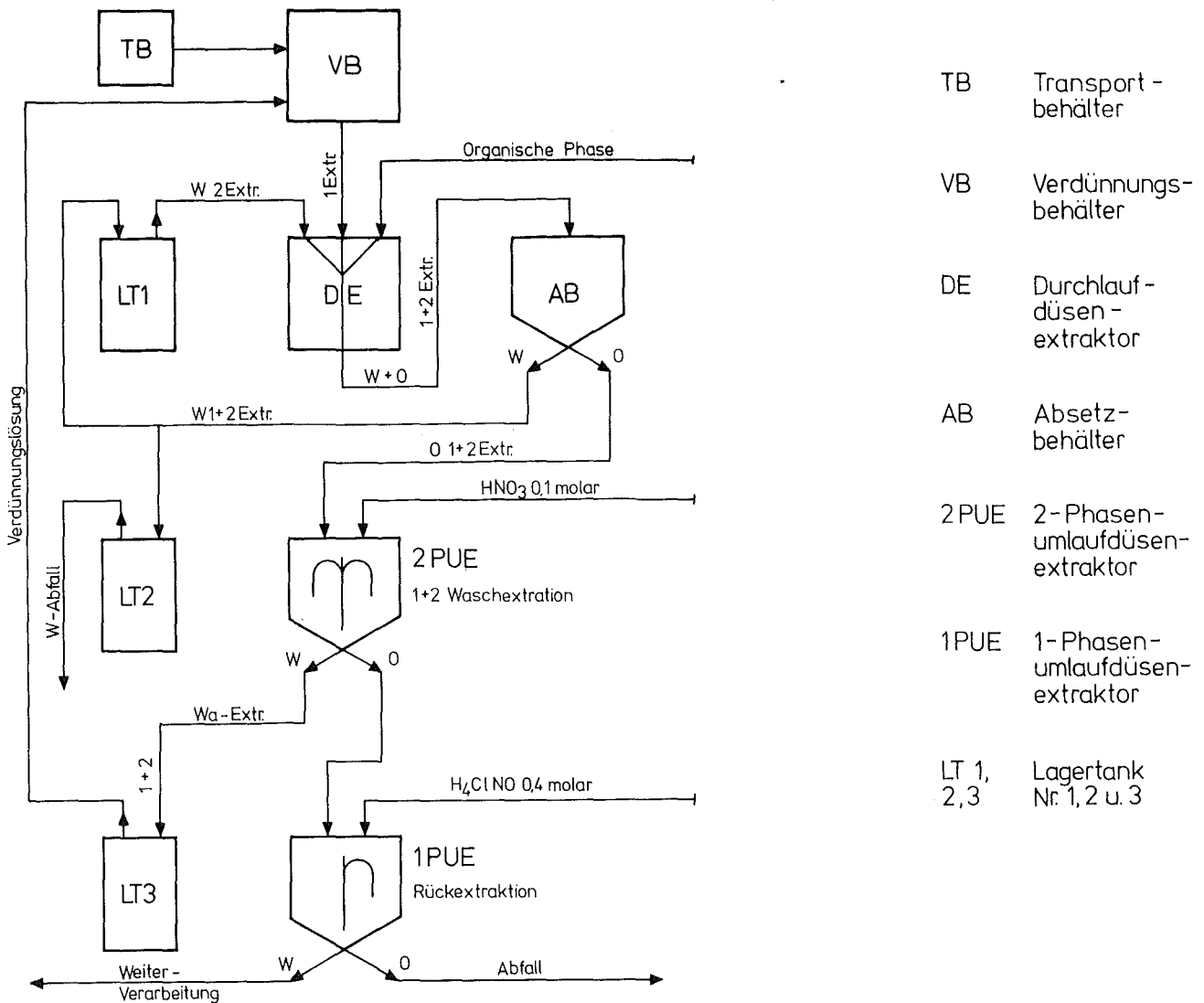
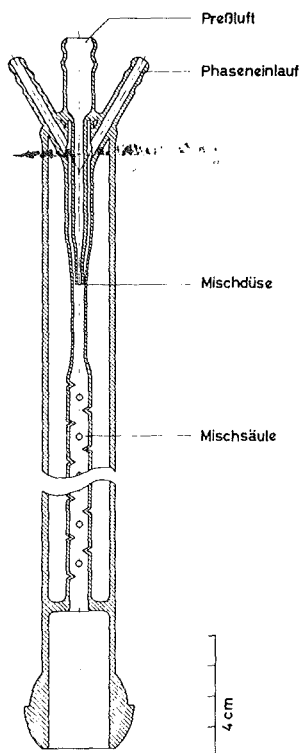


Abb. 3330.2: Fließschema des Extraktionsprozesses

traktion des Plutoniums erfolgt durch dreimaliges Behandeln der organischen Phase mit jeweils dem gleichen Eigenvolumen einer 0.4 M Hydroxylammoniumhydrochlorid-Lösung. Abb. 3330.2 zeigt ein Fließschema des gesamten Extraktionsprozesses mit dem für jeden Schritt eingesetzten Extraktortyp.

Der Dekontaminationsfaktor des rückextrahierten Plutoniums, bezogen auf die Dosis der ursprünglichen salpetersauren Lösung des Kernbrennstoffes beträgt ca. 5×10^4 .

Für die Durchführung der Extraktionen werden Düsenextraktoren eingesetzt. Die schnell ablaufende Pu-Hinextraktion wird mit einem Durchlaufdüsenextraktor (7, 8) ausgeführt. Dabei wird der Vorteil der Durchlaufdüsenextraktoren, die Erzielung hoher Phasendurchsätze bei sehr kompakter und beweglicher Bauweise, voll ausgeschöpft. So ist es ohne weiteres möglich, mit einem kleinen Extraktor den bei dieser Stufe erforderlichen Phasendurchsatz von ca. 25 l pro Charge an einem Arbeitstag zu erreichen. Abb. 3330.3 zeigt das Mischrohr eines solchen Extraktors.



Bei der sich über Stunden hinziehenden Pu-Rückextraktion versagt ein Durchlaufdüsenextraktor, denn die hier erforderlichen langen Kontaktzeiten können von der Konstruktion her nicht erfüllt werden. Nahezu beliebig lange Kontaktzeiten werden dagegen mit einem Umlaufdüsenextraktor (vergl. Abb. 3330.4) erreicht.

Abb. 3330.3:

Mischrohr eines Durchlaufdüsenextraktors

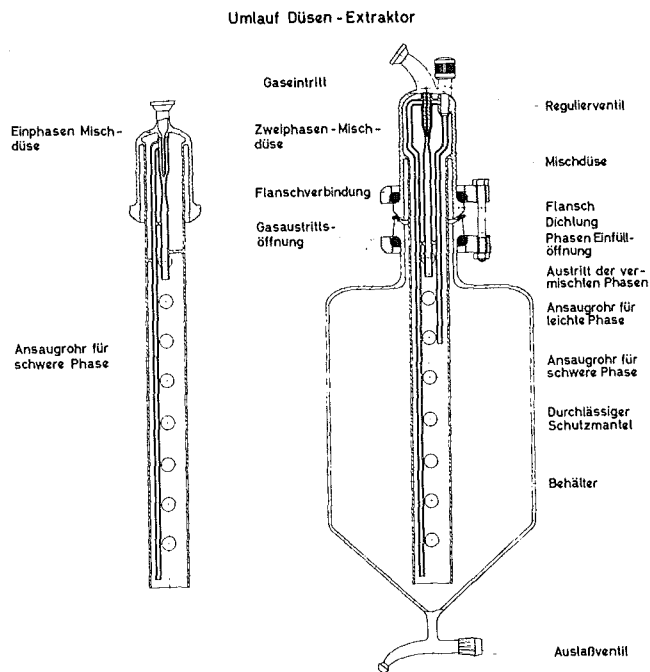


Abb. 3330.4:
Umlaufdüsenextraktor

Während bei dem Durchlaufdüsenextraktor die zu mischenden Phasen aus gesonderten Behältern in die Mischdüse eingesaugt, vermischt und anschließend in das Absatzgefäß befördert werden, werden bei dem Umlauf-

düsenextraktor die Funktionen der Einspeisebehälter und die des Absatzgefäßes durch einen einzigen Behälter übernommen. In diesem Behälter befinden sich die zu mischenden Phasen. Durch zwei in der Länge verschiedene Ansaugrohre, die jeweils in eine der beiden Phasen eintauchen, werden die zu mischenden Phasen durch die Saugwirkung der Düse hochgesaugt und gemeinsam verdunstet. Das Ansaugrohr für die schwere Phase befindet sich in deren unteren Bereich, während sich das für die leichte Phase in deren oberen Bereich befindet. Dadurch werden möglichst entmischte Phasen der Düse wieder zugeführt. Die miteinander innig verwirbelten Phasen gelangen aus der über der leichten Phase befindlichen Ausströmöffnung des Mischrohres in den Behälter zurück. Die Ansaugmenge wird durch Ventile, die sich am oberen Ende des Mischrohres befinden, reguliert. In den meisten Fällen genügt ein Regulierventil für die leichte Phase. Die Ansaugrohre sowie die Mischdüse und das Mischrohr sind von einem durchlässigen (durchlöcherten) Mantelrohr umgeben. Zu dem mechanischen Schutz bei der Verwendung von zerbrechlichen Werkstoffen (Glas) kommt ihm eine wichtige Funktion beim Niederschlagen eventuell gebildeter Aerosole zu. Bei schwerflüchtigen Phasen kann auf das Man-

telrohr verzichtet werden. Die Durchlässigkeit des Mantelrohres ist erforderlich für die Gewährleistung eines ständigen Austausches der anzusaugenden Phasen. Besteht die Gefahr, daß durch Verflüchtigung größere Lösungsmittelverluste eintreten, z. B. bei sehr langen Kontaktzeiten (mehrere Stunden oder Tage) oder beim Verdüsen unter Anwendung von sehr leicht flüchtigen organischen Lösungsmitteln (Äther, Aceton usw.), so ist es möglich, auf das Verdüsen der leichten Phase zu verzichten. Dies bewerkstelligt man entweder durch Absperren der Zuleitung für die leichte Phase oder durch die Anwendung einer Düse mit nur einer Zuleitung, wobei nur die schwere Phase angesaugt und versprüht wird. Die feinen Tröpfchen der schweren Phase wandern durch die spezifisch leichtere Phase zum unteren Teil des Behälters. Diese sehr schonende Art der Vermischung gestattet den Einsatz von Umlaufdüsenextraktoren sogar bei sehr schlecht zu entmischenden Systemen. Der Umlaufdüsenextraktor hat sich bei der Pu-Rückextraktion bewährt. Die volumenmäßig begrenzte Waschextraktion der organischen Phase wird ebenfalls in einem Umlaufdüsenextraktor ausgeführt.

Literaturverzeichnis

- (1) G. Koch, J. Schön, G. Franz, KFK-893 (1970)
- (2) ORNL 4145 (1967), S. 55 - 57
- (3) ORNL 4272 (1968)
- (4) ORNL 4422 (1969), S. 82
- (5) C.A. Blake, J.M. Schmitt, Solvent Extraction Chemistry of Metals (Harwell Conference Sept. 1965), S. 161
- (6) Projekt Actiniden, Erster Halbjahresbericht 1972, KFK-1656, (1972)
- (7) Sameh A. Ali, Patentanmeldung P 2 103 362.5 (1971)
- (8) Sameh A. Ali, Patentanmeldung P 2 208 002.0 (1972)

3400 VERFAHRENS- UND ZELLENTÉCHNIK

3410 PROZESSEINRICHTUNGEN FÜR DIE GEWINNUNG VON ^{238}Pu UND
 $^{242,244}\text{Cm}$

3411 LABORANLAGE IM CAISSON I DES TPL

Der Rohbau der Zellen, bestehend aus Stahlkonstruktion, Abschirmwänden und α -dichten Boxen, wurde einschließlich Anstricharbeiten fertiggestellt. Die wesentlichen Arbeiten am Gebäude wie Einbau des 8 t-Krans, Verlegung der Schienen und Umbau der Lüftungskanäle wurden abgeschlossen. Die verfahrenstechnische Grundausrüstung der Laboranlage ist bestellt worden.

1. Beschaffung und Aufbau der Zellen

C.H. Leichsenring, A. Suppan, G. Gumb, G. Kunz

Nach Abschluß der Stahlbauarbeiten wurde die vordere, 200 mm starke Bedienungswand aus Bleisteinen errichtet. Trotz der vielen eingesetzten Rahmen für Rohrleitungsstopfen, Bleiglasfenster, Manipulatordurchführungen und Beleuchtungsstopfen brauchten - dank guter Vorarbeit - nur wenige Bleisteine vor Ort angepaßt werden. Ebenso zügig wurden die Außen- und Zwischenwände der Zellen aus Bleisteinen aufgebaut. Zur Neutronenmoderation erhielten die Innenseiten der Zellenwände Polyäthylenplatten, wobei die Fensterausschnitte zur Bedienungsseite aus Plexiglasplatten bestehen. Anschließend wurden die Zellenboxen montiert. Dabei wurden zur Gewährleistung der Boxenaustauschbarkeit hohe Genauigkeitsanforderungen beim Einbau der Manipulator- und Doppeldeckeldurchführungen gelegt. Der Bleiglasfenster-Einbau ging sehr schnell und reibungslos vonstatten, da ein spezielles Montagegerät angefertigt war (das auch für einen späteren Ausbau der Fenster zur Verfügung steht), und da schon beim Aufbau der Bleiwand die Fensterrahmen fest mit dem Stahlgerüst verbunden worden waren.

Ein besonderer Gesichtspunkt beim Aufbau der Zellen war die leichte Dekontaminierbarkeit der Oberflächen. So wurden die Bleisteine auf den Zelleninnenseiten mit gewebearmiertem Kunstharz ausgespachtelt, bevor sie wie alle anderen Oberflächen mit Epikotelack behandelt wurden.

Für das TPL-Gebäude sind der 8 t-Einschienenkran mit den notwendigen zusätzlichen Doppel-T-Trägern montiert sowie die Schienen für die "conveyer"-ähnliche Zellenbeschickung verlegt worden. Der Caisson I hat eine neue Tür zur Bedienungsseite erhalten, die Beschickungstür wurde verlegt und der Caisson insgesamt abgedichtet.

2. Komponentenentwicklung

C.H. Leichsenring, H. Antoni, G. Kunz, G. Gumb

Für die Grundausstattung der Zellen wurden alle wesentlichen Komponenten entwickelt und in Auftrag gegeben.

2.1. Fernbedienbarer Kugelhahn

Alle Medienleitungen in die Zellenbox müssen unmittelbar an der Boxenwand abgesperrt werden können. Zu diesem Zwecke wurde ein Kugelhahn entwickelt (Abb. 3411.1) der einen serien-

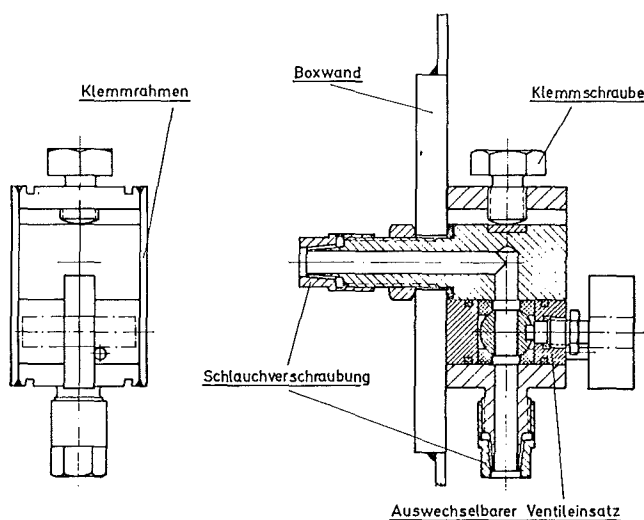


Abb. 3411.1:
Fernbedienbarer Kugelhahn

mäßig hergestellten Ventileinsatz enthält. Dieser Kugelhahn lässt sich leicht fernbedient betätigen; außerdem kann man mit

dem Manipulator mühelos die Schlauchverbindung erneuern oder mittels der zentralen Klemmschrauben den Ventileinsatz wechseln.

2.2. Boxenkran

Die Tragfähigkeit des verwendeten Kleinmanipulators ist begrenzt. Für die Bewegung schwerer Teile (3 - 20 kp) in der Box wurde deshalb ein Boxenkran (Abb. 3411.2) entwickelt. Der Hubmotor bewegt eine Kette, die auf der einen Seite frei in einen Kettenkasten fällt, auf der anderen Seite die Last an einem Haken trägt. Kran und Katzfahrt sind frei beweglich und werden mit dem Manipulator durchgeführt.

2.3. Schneidevorrichtung

Mit der Schneidevorrichtung wird zunächst das Hüllrohr des Brutstabes in Längsrichtung aufgetrennt (Abb. 3411.3 oben). Wie Versuche an einem Probestab ergaben, sind 3 Längsschnitte nötig, wobei der Stab jeweils um 120° gedreht wird. Danach wird der Schneidkopf der Maschine quer zum Stab gestellt (Abb. 3411.3 unten) und die beiden Endstopfen des Brutstabes abgetrennt. Wenn nun der Stab aus der Spannvorrichtung genommen wird, lassen sich die 3 Hüllrohrstücke leicht abnehmen.

Die Schneidevorrichtung ist so aufgebaut, daß alle Antriebsmotoren fernbedient ausbaubar sind und sich über das Zellen-doppeldeckelsystem austauschen lassen. Als Schneidwerkzeug ist eine Säge vorgesehen. Die Maschine kann aber auch bei Austausch des Schneidmotors mit einer Trennscheibe bestückt werden. Wegen der hohen Wärmeentwicklung der bestrahlten Brutstäbe sind die Klemmbacken der Maschine innen wassergekühlt ausgeführt.

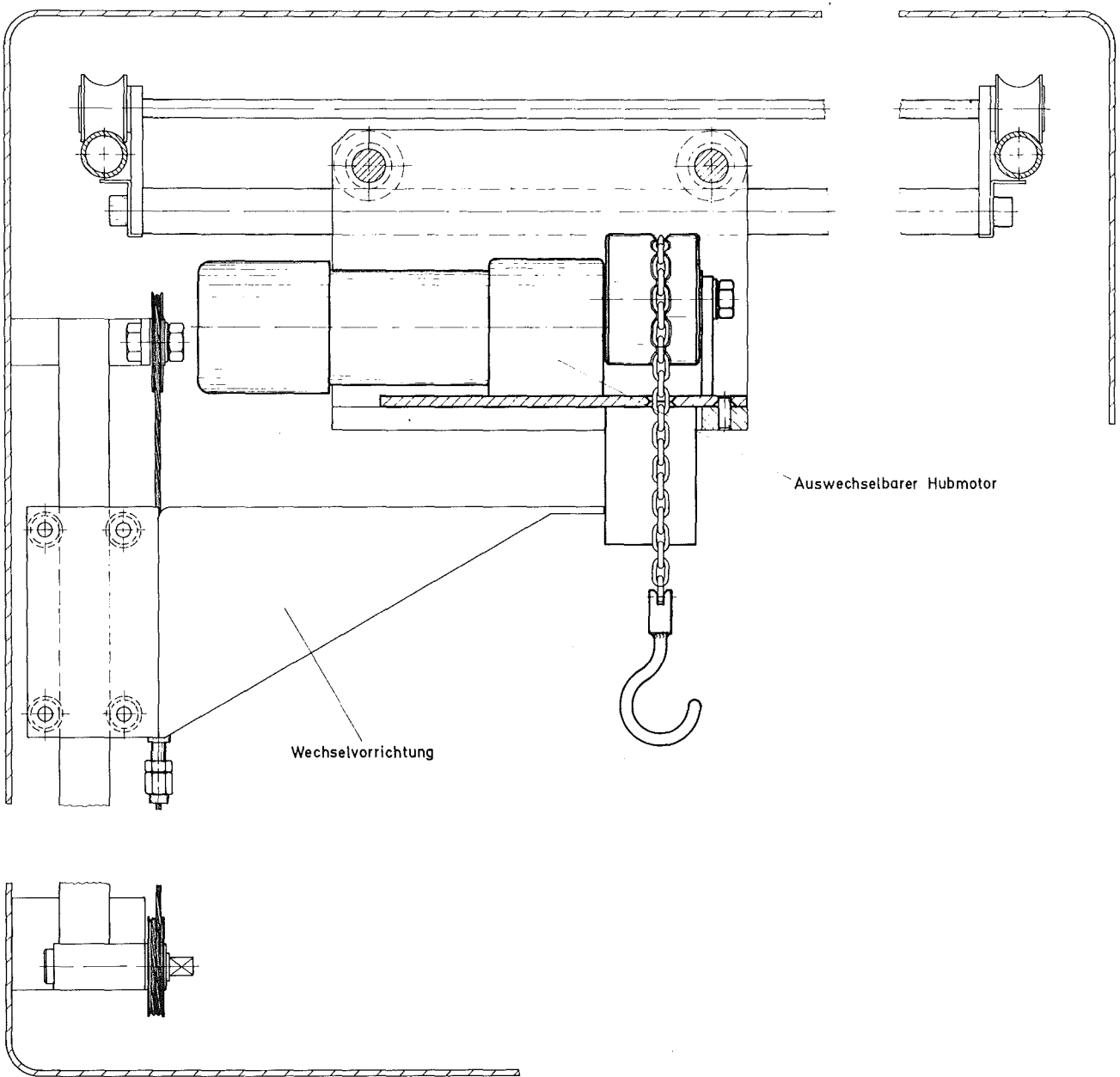
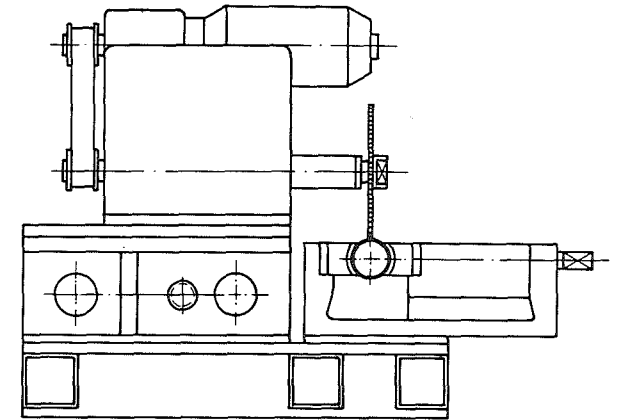
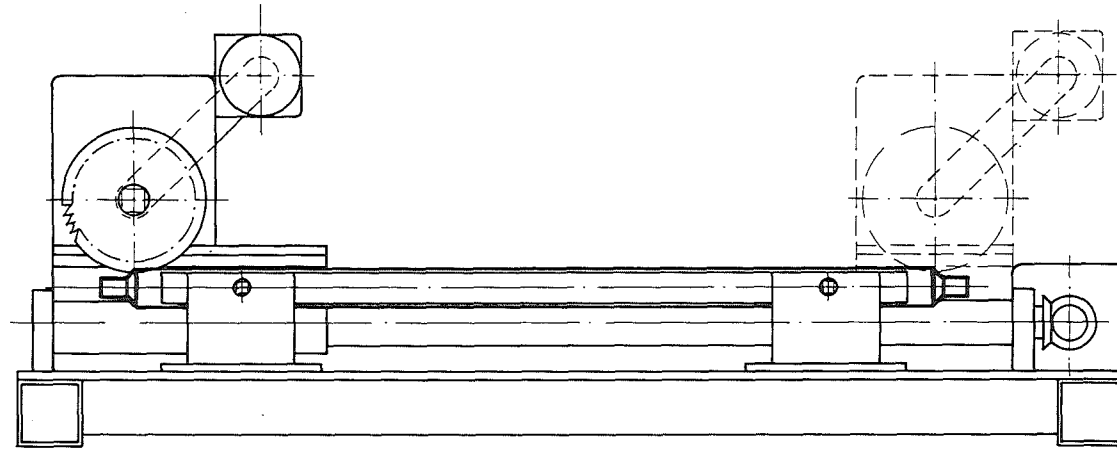


Abb. 3411.2: Boxenkran

Auftrennen der Brutstabhülle in Längsrichtung



Abtrennen der Endstopfen

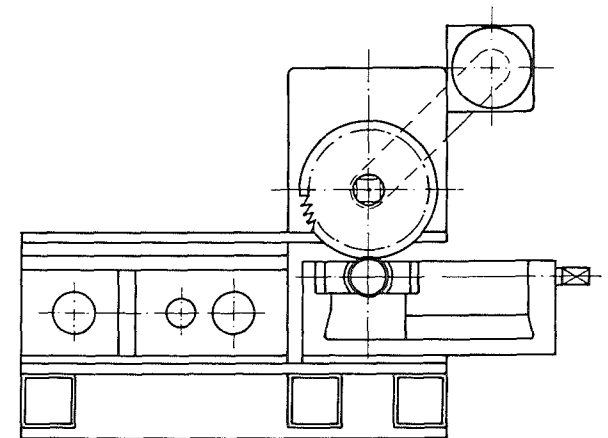
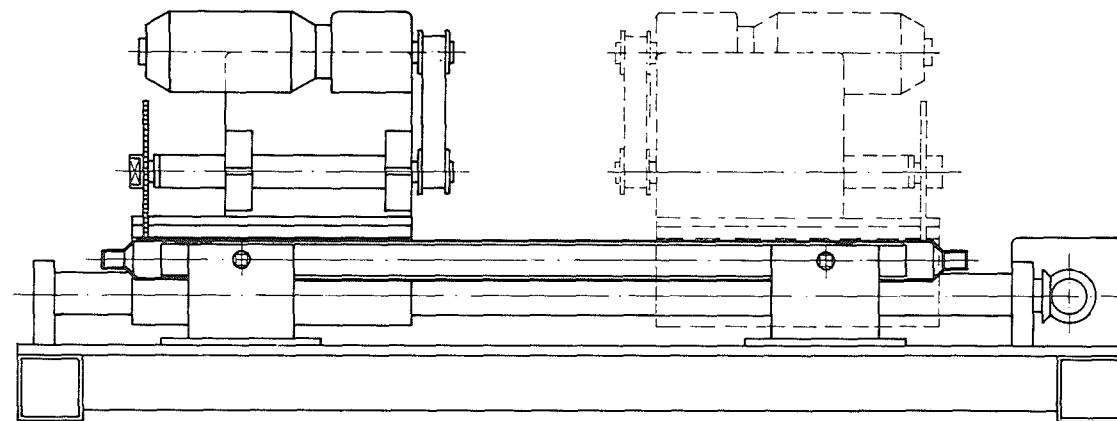


Abb. 3411.3: Schneidevorrichtung

3500 ANWENDUNGSORIENTIERTE ENTWICKLUNG

3530 ANWENDUNG VON ENERGIEQUELLEN

3531 HERZSCHRITTMACHER

Im Rahmen der Zusammenarbeit zwischen den Firmen ALKEM, SIEMENS und GfK zur Entwicklung eines nuklearen Herzschrittmachers wurden die Einzelgebiete - Kapselung, Sicherheitstest, Assemblierung kompletter Systeme - im Berichtszeitraum so weit bearbeitet, daß in Kürze mit der Erprobung kompletter Systeme im Tierexperiment begonnen werden kann. Insgesamt wurden bisher 13 mit ^{238}Pu gefüllte Kapseln hergestellt. Davon wurden 10 Kapseln an SIEMENS geliefert, um in Laborexperimenten die Konverter zu prüfen und für Tierexperimente einige Herzschrittmacher fertigzustellen. Die Schwerpunkte der Arbeiten bei ALKEM und GfK lagen auf den Gebieten der Schweißnahtfertigungserprobung und Qualitätskontrolle sowie der Sicherheitstests. Hier wurden erste orientierende Untersuchungen unter extremen Unfallbedingungen durchgeführt, um das Verhalten der Kapseln bei höchster Beanspruchung zu studieren und ggf. noch Änderungen an Konstruktion und Design vornehmen zu können.

1. Kapselfertigung

W. Lins^{x)}, W. Robel, R. Gasteiger, B. Burgkhardt

Es wurden bisher insgesamt 13 mit ^{238}Pu gefüllte Kapseln gefertigt. Parallel dazu wurde mit systematischen Untersuchungen des Kapselschweißverfahrens begonnen. Hierfür wurden 15 Spezialkapseln mit je 2 Schweißnähten (Abb. 3531.1) gefertigt. Die Qualität der hergestellten Schweißnähte war noch nicht vollbefriedigend (Abb. 3531.2). Die Untersuchungen zur zer-

x) W. Lins, Fa. Alkem

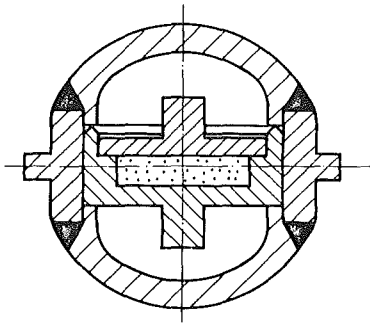


Abb. 3531.1:
Querschnitt durch Spezialkapsel
für Schweißprogramm

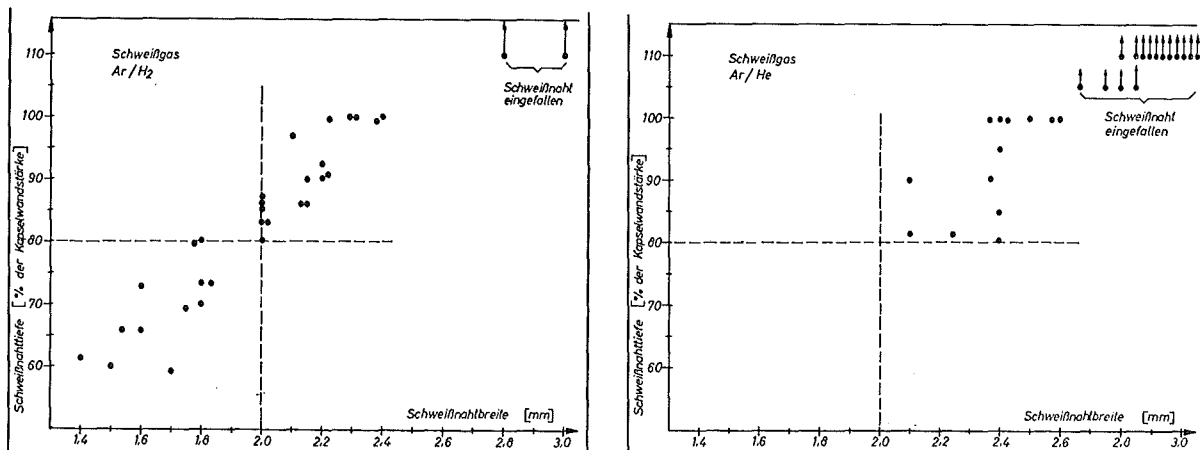


Abb. 3531.2: Teilergebnisse der Schweißversuche an 15 Spezialkapseln

störungsfreien Schweißnahtprüfung müssen fortgesetzt werden.

Die Messung der Dosisleistungen - Neutronen- und γ -Dosisleistung - an den bisher hergestellten 13 Kapseln, die mit ^{238}Pu unterschiedlicher Qualität gefüllt waren, wurden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3531.1 dargestellt.

Für die mit "biomedical grade" Pu gefüllten Kapseln ergibt sich nach dem derzeitigen Stand der Pu-Feinreinigung (Rei-

Tab. 3531.1: Bestimmung der Dosisleistungen der ersten HSM-Kapseln (Abstand 50 cm)

Kapsel-Nr.	mg Pu-238	Pu-Qualität			Neutronenäqui- valentdosislei- stung ($\mu\text{rem/h}$) ^{xx}	Gammadosislei- stung ($\mu\text{rem/h}$)	Gesamtdosislei- stung ($\mu\text{rem/h}$)
		Pu-236 (ppm)	Subl. Reinig.	O-Aus- tausch			
III ^{x)}	155,7	1,0	+	-	12,5	$\leq 9,86$	$\leq 22,36$
9 ^{x)}	182,2	1,0	+	-	14,9	$\leq 9,86$	$\leq 24,76$
10	213,0	1,0	-	-	87,3	9,86	97,16
12 ^{x)}	184,7	1,0	+	-	15,0	$\leq 9,86$	$\leq 24,86$
15 ^{x)}	200,4	1,0	+	-	16,6	$\leq 9,86$	$\leq 26,46$
17 ^{x)}	171,7	0,26	+	+	7,5	1,70	9,2
18 ^{x)}	188,3	0,26	+	+	8,3	1,94	10,2
19 ^{x)}	188,7	0,26	+	+	8,45	1,92	10,3
20 ^{x)}	211,4	0,26	+	+	9,3	2,13	11,5
21	178,9	0,26	+	+	7,65	1,86	9,5
22	178,9	0,26	+	+	7,7	1,85	9,5
33 ^{x)}	166,4	0,26	+	-	12,7	1,88	14,6
34 ^{x)}	166,8	0,26	+	-	15,8	1,81	17,6

x) an Fa. SIEMENS ausgeliefert

xx) berechnet aus der Neutronenquellstärke mit einem Fluenz-Äquivalentdosiskonversionsfaktor von $2,85 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ rem}^{-1}$ (ICRP 1964)

nigung von leichten Elementen zur Reduzierung der (α, n)-Reaktionen) eine Dosisleistung von ca. 0.01 mrem/h (in 50 cm Abstand). Es erscheint möglich, die Dosisleistung in 50 cm Abstand auf etwa 0.005 mrem/h zu senken.

2. Kapselsicherheit

W. Robel, J. Krisch, W. Jung, W. Reeb, G. Müller, K. Spieler

Die Einrichtungen zur Durchführung von Sicherheitstests an Pu-gefüllten Kapseln unter Beanspruchungen, die bis zum Bruch der Kapseln führen können, sind fast vollständig fertiggestellt (1). Abb. 3531.3 zeigt die Anlage zur Durchführung von Impact-Tests mit Pu-gefüllten Kapseln. Impact- und Crush-Tests

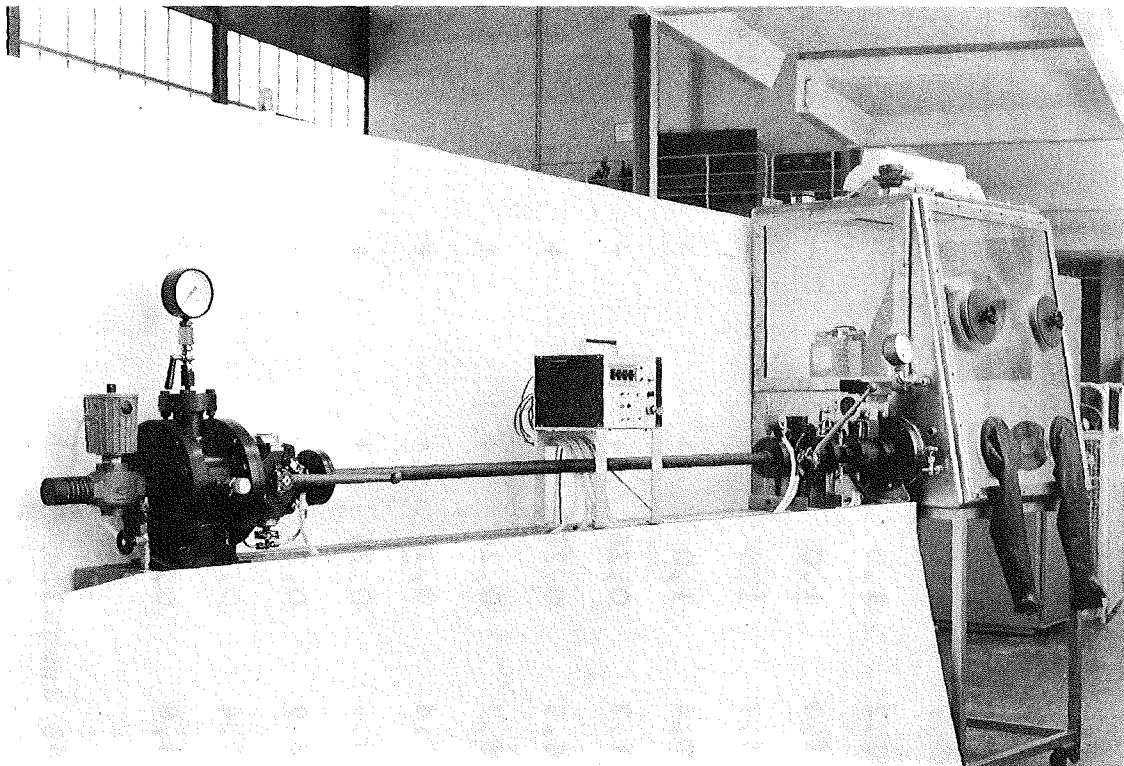


Abb. 3531.3: Versuchsstand für Impact-Tests bis ca. 200 m/sec Kapselgeschwindigkeit

an Uran-gefüllten Kapseln wurden bereits durchgeführt.

Bei Impact-Tests wurden an 5 mit UO_2 -Tabletten gefüllten Kapseln bei folgenden Aufprallgeschwindigkeiten von

64, 93, 100, 126 m/sec

(NEA-Richtwert: 50 m/sec) trotz starker Verformung nur Leckraten $< 10^{-9}$ Torr l/sec (Nachweisgrenze) gemessen. Eine nicht mehr zulässige Leckrate von ca. 10^{-5} Torr l/sec ergab sich nach dem Aufprall mit 186 m/sec. Abb. 3531.4 zeigt einige der

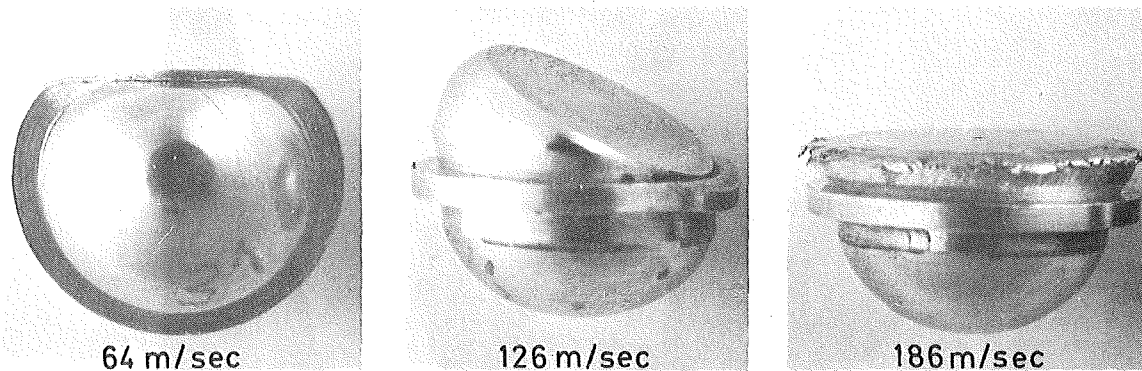


Abb. 3531.4: Kapseln nach Impact-Test mit verschiedenen Aufprallgeschwindigkeiten

getesteten Kapseln mit zunehmendem Verformungsgrad, Abb. 3531.5 einen metallographischen Schliff der aufgeschnittenen Kapsel nach Aufprall mit 126 m/sec.

Bei Crush-Tests wurden 5 Kapseln den folgenden Belastungen unterworfen:

2 t, 3.7 t, 4 t, 5 t, 10 t

(NEA-Richtwert: 1 t), wobei an allen Kapseln nach Beendigung des Versuches Leckraten $< 10^{-9}$ Torr l/sec (Nachweisgrenze) gemessen wurden. Abb. 3531.6 zeigt einige der getesteten Kapseln mit zunehmendem Verformungsgrad.

Die Temperaturtests an Kapseln mit Gasinnendruck entsprechend dem Ende der Betriebszeit der Herzschrittmacherkapseln werden

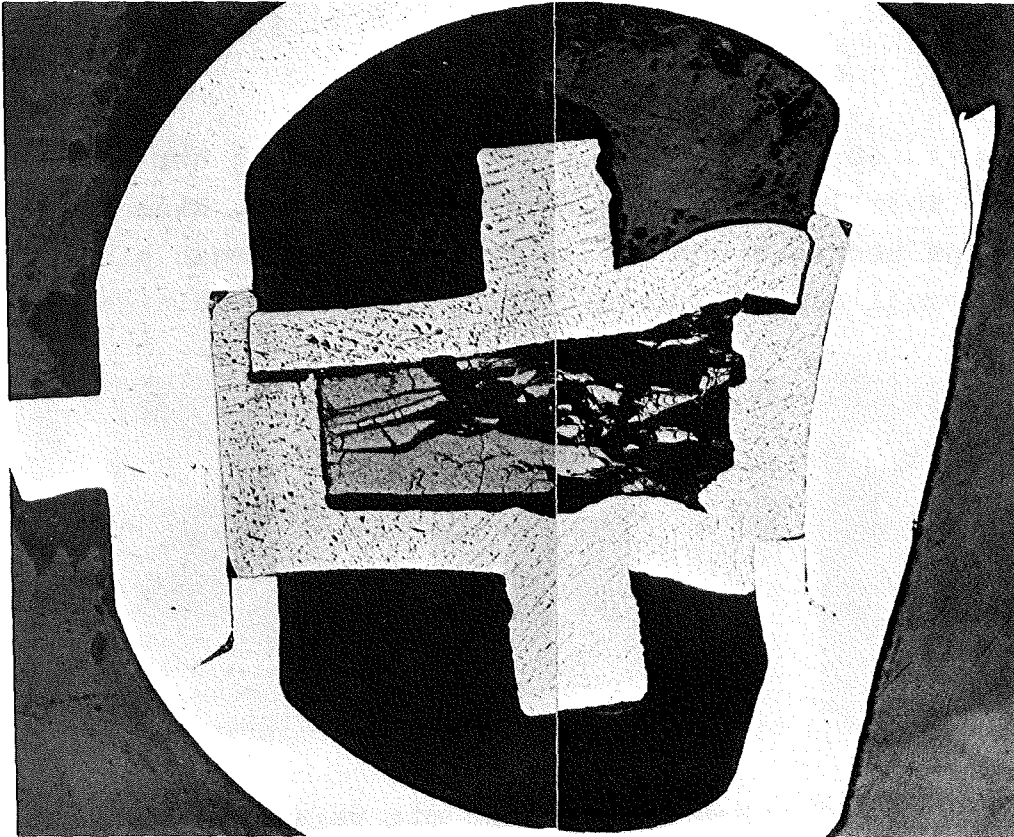


Abb. 3531.5: Schliffbild einer Kapsel nach Impact-Test mit 126 m/sec Aufprallgeschwindigkeit

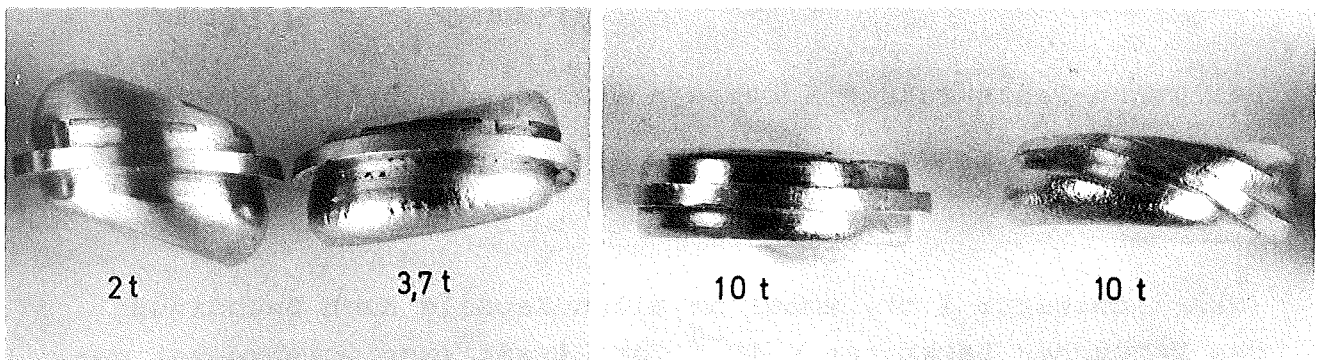


Abb. 3531.6: Kapseln nach Crush-Test mit verschiedenen Lasten

in Zusammenarbeit mit der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) durchgeführt. Die Vorbereitungen hierzu sind weitgehend abgeschlossen.

3540 ANWENDUNG VON NEUTRONENQUELLEN

3541 AKTIVIERUNGSANALYSE

H. Braun

1. Metallseifen-Analysensystem

Die Arbeiten zur Entwicklung eines Analysensystems für Bohrkerne wurden weitergeführt (1). Das System soll den Metallgehalt von Bohrkerne ihrer Schichtung entsprechend in kurzer Zeit analysieren können. Es soll bei der Erzprospektion in Feldlabors oder an Bord eines Schiffes eingesetzt werden.

Im Berichtszeitraum wurden zwei Ilmenit- und Rutil-haltige Sandkörper aus einer marinen Metallseifen-Lagerstätte mehrfach vermessen. Als Neutronenquelle diente zunächst eine abgeschmolzene Neutronenröhre, die Neutronen von 14 MeV Energie liefert. Die Bohrkerne von je 1.10 m Länge und 6 cm Durchmesser waren in Polyäthylensäcken verpackt. Die Bestrahlung erfolgte von unten, wobei der Erzschauch auf einem Gestell schrittweise in Abständen von 10 cm über die Neutronenröhre bewegt wurde. Nach dem abschnittweisen Aktivieren des Bohrkerne und nach Abklingzeiten von 3 Stunden und 7 Tagen wurde der Bohrkerne in der gleichen Weise über einen Detektor geführt und vermessen. Bestrahlungs- und Meßzeit betragen jeweils 10 Minuten. Die Auswertung erfolgte aus den Gamma-Spektren über das Isotop ^{48}Sc , das nach der Reaktion $^{48}\text{Ti}(n,p)$ gebildet wird. Als Störungen aus der Matrix traten die Nuklide ^{24}Na , ^{27}Mg , ^{28}Al und ^{29}Al auf. Mit Ausnahme des ^{24}Na haben alle Nuklide Halbwertszeiten kleiner als 10 Minuten und stören nach 1 Stunde Wartezeit nicht mehr. Aus diesem Grunde und begünstigt durch die lange Halbwertszeit des ^{48}Sc (44 h) kann der Bohrkerne zunächst

abschnittsweise bestrahlt und anschließend vermessen werden. Es tritt dann nur die Störaktivität des ^{24}Na mit einer Halbwertszeit von 15 Stunden auf. Bei Verwendung eines NaJ-Detektors ist es zweckmäßig, die Messung erst nach 7 Tagen Wartezeit durchzuführen, wenn die ^{24}Na -Aktivität weitgehend abgeklungen ist. Wird ein besser auflösender Ge(Li)-Detektor verwendet, ist die Störung durch ^{24}Na ausgeschaltet. Die Abbildung 3541.1 zeigt die Zählratenprofile, die mit einem NaJ-Detektor nach 7 Tagen und einem Ge(Li)-Detektor nach 2 Tagen Abklingzeit für beide Bohrkerne erhalten wurden.

Da die Sedimentkerne in den einzelnen Abschnitten unterschiedliche Dichten aufweisen, müssen die gemessenen Aktivitäten korrigiert werden. Das geschieht üblicherweise über eine Absorptionsmessung mit Gamma-Strahlen. Wir haben dafür ^{137}Cs benutzt und die Änderung der Intensität der Gamma-Strahlen beim Vorbeifahren des Bohrkerns zwischen Quelle und Detektor gemessen. Die nach der Schwächungsformel korrigierten Werte sind in den Diagrammen gestrichelt eingezeichnet.

Die dargestellten Titan-Konzentrationsprofile resultieren aus der Messung auf einer Mantellinie parallel zur Mittelachse. Da die Sedimentkerne über den Querschnitt nicht als homogen anzusehen sind, geben die Kurven nicht die wahren Titan-Gehalte wieder. Die über den Querschnitt gemittelten Werte erhält man entweder durch Drehen des Bohrkerns während der Aktivierung und Messung oder durch Verwendung einer Ringquelle und mehrerer Detektoren. Beide Möglichkeiten sollen untersucht werden. Ein Versuchsaufbau mit automatischem Probenvorschub für eine Aktivierung mit ^{252}Cf ist in Vorbereitung.

2. Prozeßkontrolle

Im Zusammenhang mit dem Einsatz von Californium-Quellen bei der Erzprospektion sollen Möglichkeiten einer Prozeßüberwachung bei der Erzaufbereitung untersucht werden. Als Vorar-

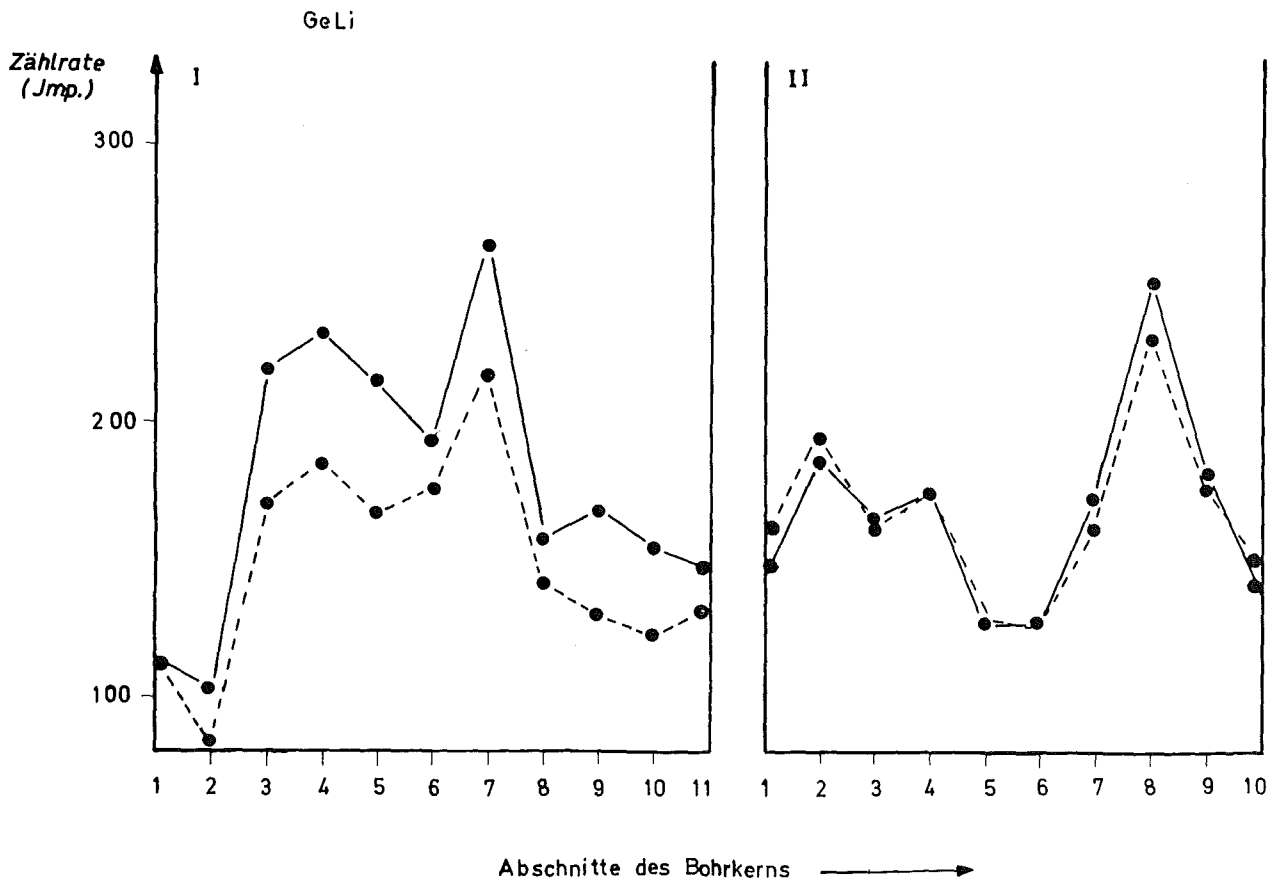
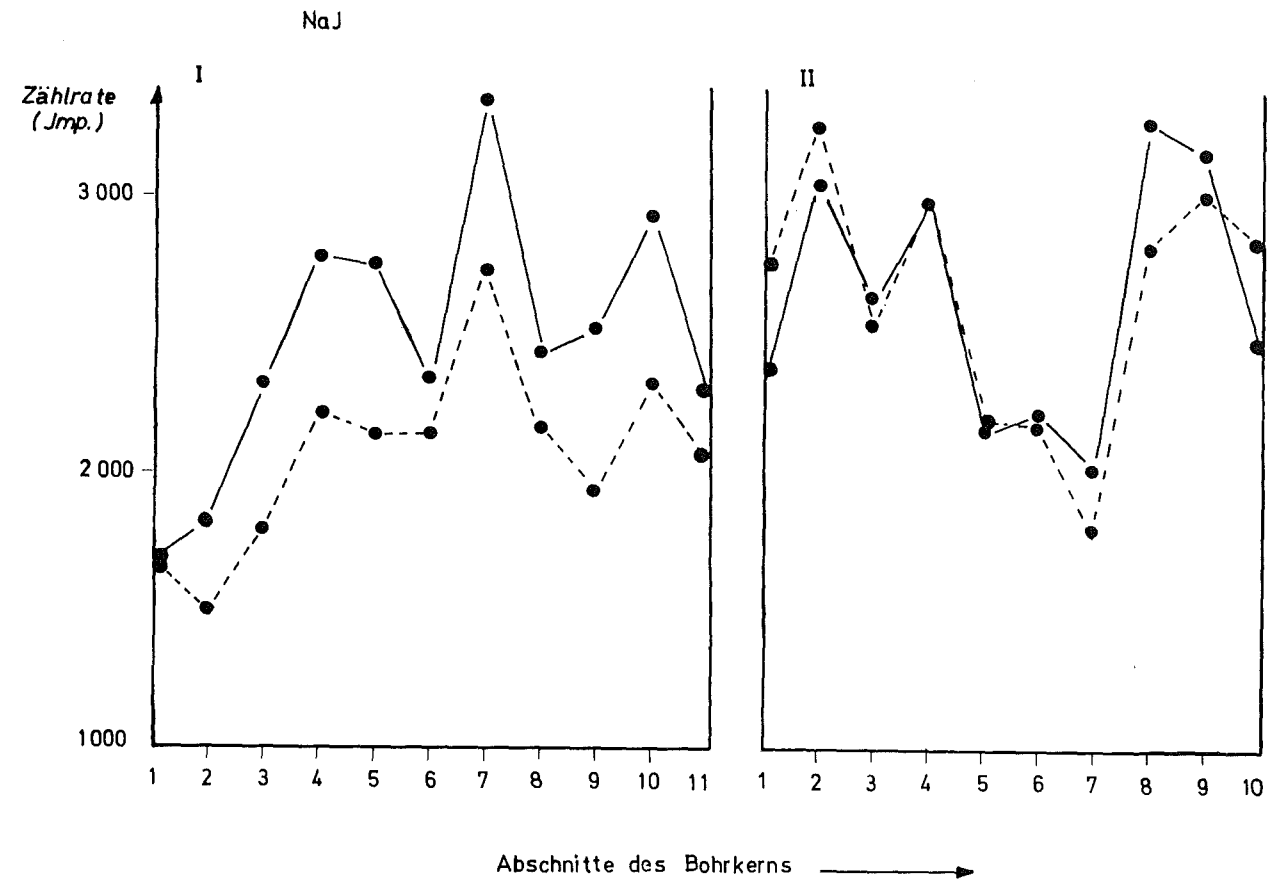


Abb. 3541.1: Zählratenprofile von Ilmenit- und Rutil-haltigen Sediment-Bohrkernen

beit hierfür wurde im Berichtszeitraum eine Schnellbestimmung von Wolfram in Scheelit-Erzen durch Aktivierungsanalyse mit ^{252}Cf ausgearbeitet. Wie bereits ausgeführt (1), wird die Analyse über das 5.3 sec-Nuklid ^{183}W durchgeführt. Das erfordert gegenüber dem üblicherweise verwendeten ^{187}W nur kurze Bestrahlungszeiten von einigen Sekunden und erspart längere Abklingzeiten, da keine Störaktivitäten mitgebildet werden. Gegenüber der Methode der prompten Einfanggamma sind die kurzen Meßzeiten von Vorteil.

Es standen 5 verschiedene Erzproben aus einer Scheelit-Lagerstätte zur Verfügung. Die Wolfram-Gehalte waren mittels Röntgenfluoreszenz bestimmt und lagen zwischen 0.37 und 13 %. Die Proben, die alle pulverisiert waren, wurden 15 sec aktiviert und nach 5 sec Wartezeit 10 sec mit einem NaJ-Röntgendetektor gemessen. Bei der Messung wurde bewußt auf einen Ge(Li)-Detektor verzichtet, um für die Prozeßkontrolle auf ein möglichst einfaches und kostensparendes Analysensystem hinzuarbeiten. Aus jeweils 10 Messungen wurde der Mittelwert gebildet. Zur Eichung dienten synthetische Erzproben mit ähnlichen Wolfram-Konzentrationen. Die Nachweisgrenze im Erz bei einem thermischen Neutronenfluß von $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ beträgt 0.4 % W. Es besteht Aussicht, den Neutronenfluß durch Umbau an der Quelle etwa um den Faktor 10 und dadurch auch die Nachweisgrenzwerte zu verbessern. Aufgetretene Fehler von ± 20 % resultieren vor allem daraus, daß Bestrahlungs- und Wartezeit nur auf ± 1 sec genau waren, weil eine Steuerung noch fehlt. Letztere ist jedoch in Vorbereitung.

Eine ausführliche Darstellung der Resultate wird in einem gesonderten Report gegeben werden. Die Methode soll im Hinblick auf eine kontinuierliche Analyse von Erzschlämmen weiterentwickelt werden. Zu diesem Zweck soll die Bestrahlungsanlage um ein Loop erweitert werden.

3542 LAGERSTÄTTENPROSPEKTION

Auf dem Gebiet der Entwicklung von Methoden und Geräten zur Vermessung unterirdischer Erzlagerstätten wurde ein erster Erfolg mit der Durchführung des in-situ-Versuches in der Scheelitlagerstätte Mittersill sichtbar.

Zur Entwicklung von Methoden und Geräten zur Vermessung von Oberflächenlagerstätten konnte nunmehr nach mehreren Entwürfen das Konzept einer Manganknollensonde erstellt werden.

3542.1 PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

U. Fanger, R. Pepelnik

1. Bohrlochexperimente zur Wolframbestimmung

Die Vorversuche an einem simulierten Bohrloch (1) mit Ge(Li)-Detektor und separater Neutronenquelle (Californium-252) ließen einen erfolgreichen in-situ-Einsatz der neutroneninduzierten Gammapektroskopie bei Mittersill erwarten. Sie machten überdies deutlich, daß speziell bei der Wolframbestimmung die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) der Einfanggamma-Methode vorzuziehen ist, besonders dann, wenn längere Abklingzeiten (über acht Stunden) in Kauf genommen werden können. In einer teils modellhaften, teils empirischen Vergleichsrechnung ohne Berücksichtigung von Matrixeffekten kommt Senftle (2) zu einem ähnlichen Schluß.

Diese Erkenntnis wurde bei der Konstruktion der Sonde berücksichtigt. Obwohl mit der Modulbauweise an der Konzeption der Vielzwecksonde für drei Methoden (NAA, (n,γ) , RFA) festgehalten wurde, war die Auslegung für die NAA günstig, für die (n,γ) -Methode weniger optimal. Dies bestätigte sich bereits bei den Laborversuchen mit der fertiggestellten Sonde im scheelithaltigen Gestein, als die Funktionsfähigkeit des Systems

unmittelbar vor dem Einsatz in Mittersill getestet wurde. Bei dem minimalen, durch die Länge des Schmelzkryostaten vorgegebenen Abstand von 1.40 m zwischen Quelle und Detektor traten in vernünftig kurzen Meßzeiten deutliche Einfanglinien zwar von Silizium, Kalzium und Eisen, nicht aber von Wolfram auf.

Die in-situ-Experimente in der Scheelitlagerstätte bei Mittersill mußten in einem 400 m tiefen Horizontalstollen bei 11 °C und hoher relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden. Von den verfügbaren Untertagebohrungen, die sämtliche mit nachquellendem Wasser gefüllt waren, erwies sich nur eine für alle Untersuchungen geeignet. In dieser Bohrung wurde ein 12 m langer Abschnitt in einer Tiefe von 85 - 97 m spektroskopiert. Durch Röntgenfluoreszenzanalyse an Bohrkernen hatte die Metallgesellschaft (MG) in diesem Bereich eine scheelitführende Schicht mit einem markanten Wolframkonzentrationsprung von 0.3 % auf 2.3 % WO_3 bei 86.4 m Tiefe identifiziert. Dieser Markierungspunkt stellte sich für den Vergleich der Meßergebnisse mit dem Bohrlochprofil der MG als wichtig heraus. Denn die sorgfältig durchgeführte Tiefenbestimmung ergab hier einen um 3 m kleineren Wert als nach den Angaben der MG. Alle drei erwähnten Methoden wurden in diesem Abschnitt angewandt. Darüber hinaus konnte die natürliche Untergrundbestrahlung, nämlich von K-40 und Bi-214 (U-238) auch in einigen Positionen außerhalb dieses 12 m-Bereiches registriert werden.

Bei der systematischen Aktivierungsanalyse wurde in 34 Positionen mit Abständen von je 35 cm jeweils 10 min lang bestrahlt, wobei die gleichzeitige Messung des Neutronenflusses der Homogenitätskontrolle im Gestein diene. Die induzierte Aktivität wurde nach Abklingzeiten von 15 h bis 62 h (teilweise durch kühltechnische Schwierigkeiten bedingt) in 83 Positionen mit Abständen von 17,5 cm jeweils 4 min lang gemessen. Auf diese Weise entstanden 83 Spektren zu 1024 Kanälen nach Art der Abb. 3542.1. Der Untergrund durch Matrixaktivierung und natürliche Strahlung beeinträchtigt die Wolframanalyse offensichtlich

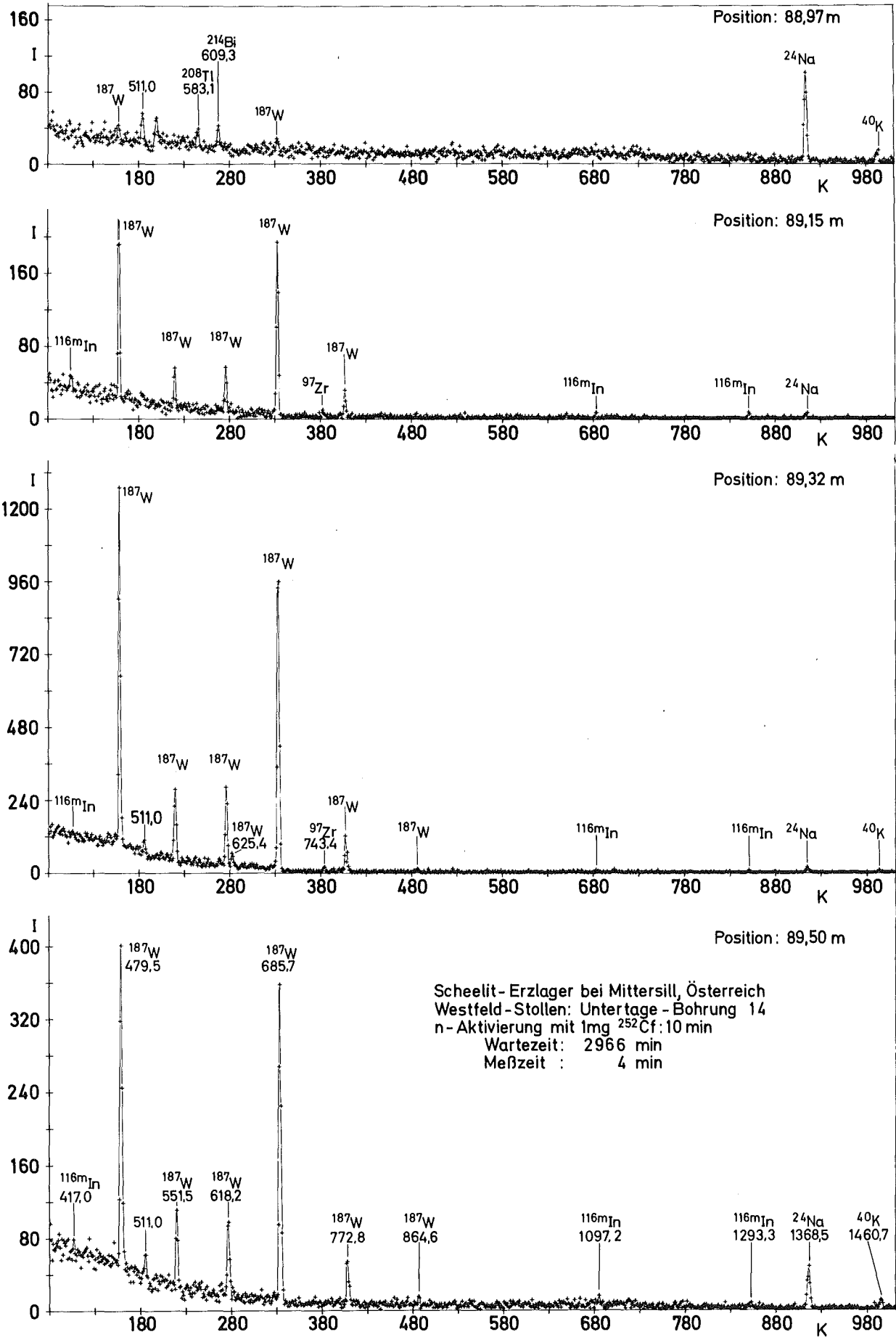


Abb. 3542.1: Aktivierungsanalyse in der Scheelitlagerstätte Mittersill

erst bei W-Konzentrationen unterhalb von 0.3 % (sh. Abb. 3542.1, Spektrum aus 88.97 m Tiefe).

Da bei diesem ersten Einsatz der Aufwand an elektronischer Apparatur bewußt klein gehalten wurde, konnte vor Ort lediglich eine grobe Abschätzung der W-Konzentration anhand des oszillographischen Display gemacht werden. Die quantitative Auswertung der auf Lochstreifen gespeicherten Daten erfolgte erst nach Abschluß der Versuche im Kernforschungszentrum. Dabei wurden die verschiedenen Zeiten sowie die Positionen bei Aktivierung und Messung berücksichtigt. Da das Meßraster etwa doppelt so dicht wie das Bestrahlungsraster angelegt worden war, mußte für die Hälfte der Messungen eine Korrektur über ein gerechnetes Neutronenflußprofil (sh. Beitrag PACT 3542.2 vom INR) im Gestein angebracht werden. Der glatte Verlauf der W-Konzentrationskurve als Funktion der Bohrlochtiefe (sh. Abb. 3542.2) zeigt, daß die Zwischenpositionskorrekturen nicht un-

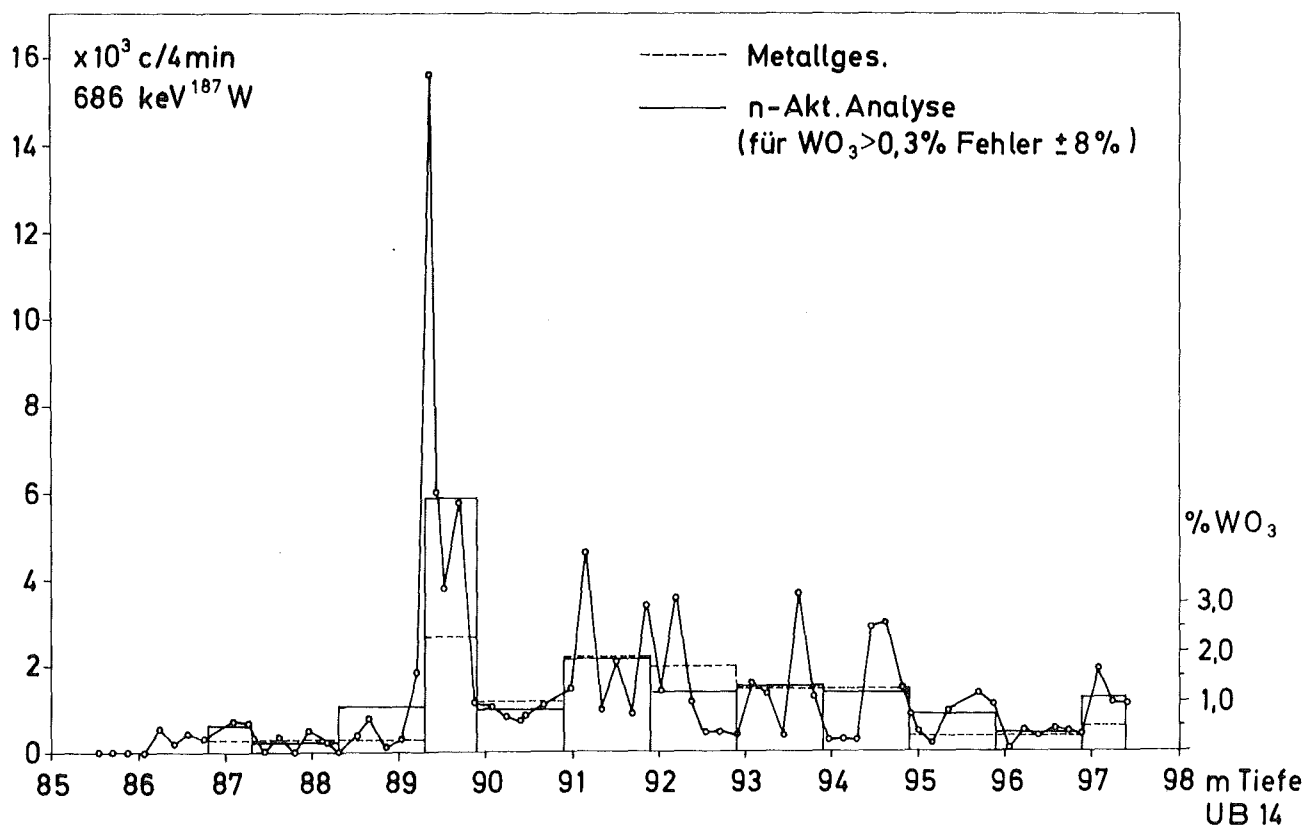


Abb. 3542.2: Wolfram-Konzentration in der Untersuchungsbohrung 14

vernünftig sind.

Die Ortsabhängigkeit der Feinstruktur des über die NAA gemessenen W-Profils wird durch die vom LIT durchgeführten RFA-Messungen bestätigt. In der Stärke der Fluktuationen treten Unterschiede auf, die durch die hornartige Verteilung des Scheelits im Gestein in Verbindung mit den ganz verschiedenen Reichweiten der beiden Methoden plausibel, aber natürlich nicht quantitativ erklärbar sind. Ein ebensolcher Vergleich der Feinstrukturen mit den Bohrkernmeßwerten der MG ist deswegen nicht möglich, weil die Bohrkernanalysen über wesentlich größere Intervalle (50 - 200 cm) - nämlich durch Längsviertelung, Pulverisieren und gründliches Mischen - gemittelt wurden. Umgekehrt jedoch kann ein Vergleich dadurch gebildet werden, daß die differenzierten Ergebnisse der NAA über die gleichen Intervalle wie bei der Bohrkernanalyse gemittelt werden. Dies wurde in Abb. 3542.2 versucht; dabei sind die Mittelwerte der NAA und der MG-Bohrkernanalyse im Intervall von 91 - 92 m aneinander angeglichen. Der auffallende Unterschied im Intervall zwischen 89 und 90 m kann nach Höll (3) durchaus auf die Verschiedenheit der in gleicher Tiefe erfaßten Meßbereiche bei beiden Methoden zurückzuführen sein.

Die Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse machte deutlich, daß die Kenntnis der Neutronenflußverteilung als Funktion von Streuung und Absorption im Gestein fundamental wichtig ist. Eine ausführliche Darstellung über diesbezügliche Rechnungen wird in dem Beitrag vom INR gegeben. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß über solche Rechnungen Konzentrationswerte ohne Relativmessungen zu einem Standard bestimmt werden können.

Unter Zuhilfenahme von gerechneten Flußprofilen $\varphi(r)$ läßt sich eine einfache Abschätzung darüber angeben, wie repräsentativ solche Bohrlochmessungen sind. Es zeigt sich, daß ein bestimmter Bruchteil q der im Detektor registrierten γ -Quanten aus

einem kugelförmigen Bereich mit Radius R [äquivalent einem Volumen $V = \frac{4\pi}{3} (R^3 - R_0^3)$] durch die einfache Gleichung

$$q = \frac{\int_{R_0}^R \varphi(r) e^{-\mu r} dr}{\int_{R_0}^{\infty} \varphi(r) e^{-\mu r} dr}$$

gegeben ist. Diese Abhängigkeit ist in Abb. 3542.3 dargestellt,

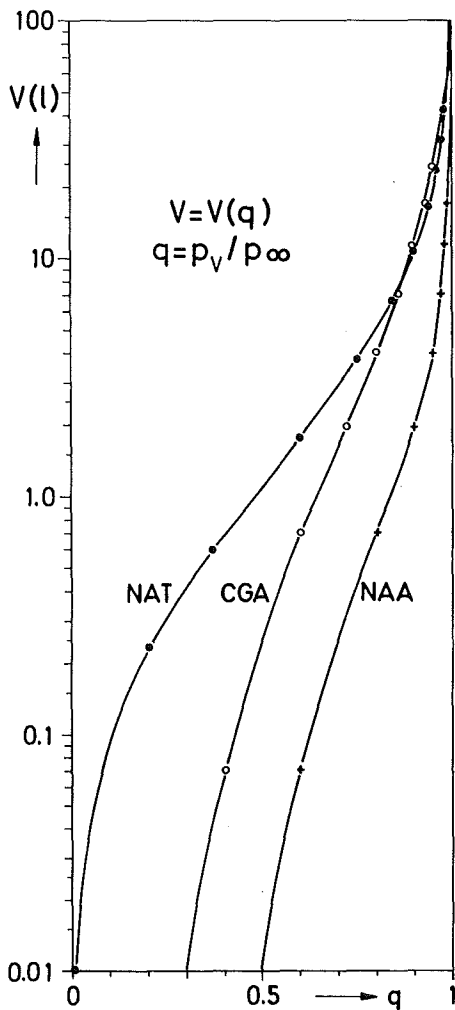


Abb. 3542.3:

Jeweils erfaßtes Volumen bei Analysen mittels Aktivierungsanalyse (NAA) und Einfang- γ -Analyse (CGA)

wobei für Kurve NAA eine γ -Energie von 600 keV, für Kurve CGA (Einfanggamma-Analyse) eine γ -Energie von 6 MeV mit entsprechenden, für das Gestein in Mittersill geltenden γ -Absorptionskoeffizienten μ angenommen wurde. Das Diagramm gilt für ein Flußprofil bei moderierter Neutronenquelle im wassergefüllten Bohrloch. Die Volumenwerte für $q = 0.9$ sind entsprechend bei einem trockenen Bohrloch um den Faktor 3 (NAA) bis 5 (CGA) höher (4). Zum Vergleich wurde eine analoge Kurve für das effektive Volumen bei natürlicher

Radioaktivität mit $E_\gamma = 600$ keV nach der Gleichung

$$q = 1 - \exp [- \mu (R - R_0)]$$

berechnet.

2. Marine Lagerstätten

Die Neutroneneinfanggammauntersuchungen an Manganknollen hatten ergeben (1), daß die günstigste Geometrie in einer Anordnung besteht, bei der die Cf-Quelle im Zentrum eines mit den Konkretionen angefüllten Meßgefäßes angebracht ist und eine Schattenabschirmung gegen den γ -Detektor verwendet wird (4). Weitere Versuche zeigten, daß eine Vergrößerung des Meßvolumens von 1 l auf 6 l, später 12 l, die γ -Intensität am Detektorort noch steigert. Zur Vermeidung einer Zählratenüberlastung des Detektorsystems muß durch Filter die besonders intensive niederenergetische Komponente ferngehalten werden. Da mit zunehmender Gefäßgröße die Randzonen wegen des nach außen abfallenden Neutronenflusses immer weniger zum Gammafluß am Detektorort beitragen, andererseits der Detektor im gleichen Maß von der aktiven Mittelzone weggedrängt wird, gibt es ein Optimum für die Gefäßdimension. Diese Optimalisierungsrechnung wurde wieder mit einem Neutronentransport-Code vom INR durchgeführt. Danach liegt der günstigste Wert bei 40 - 50 cm Durchmesser bzw. 50 - 100 l Volumen. Eine experimentelle Überprüfung steht aus Mangel an Probenmaterial noch aus.

Neben den Versuchen zur Minimalisierung der Meßzeit wurde das Kalibrierungsproblem in Angriff genommen. Zwischen Linienintensität im Spektrum und der Konzentration eines Elementes im Probenmaterial besteht nur dann ein einfacher (linearer) Zusammenhang, wenn die Probenmenge im fest vorgegebenen Meßvolumen und die radiale Neutronenintensitätsverteilung konstant bleiben. Dabei hängt die Flußverteilung von Probenmenge und -zusammensetzung ab. Nach derzeitigem Stand der Überlegungen müssen beide Parameter, Flußverteilung und Probenmenge bzw. Schüttdichte gemessen werden. Versuche zur Schüttdichtebestimmung über eine γ -Transmissionsmethode sind gerade begonnen worden. Theoretisch hängt die Transmission t von der Knollendichte ρ_k und dem Volumenanteil V_k/V in folgender Weise ab:

$$t = \exp - \left[\mu_{\text{Wasser}} \cdot (L - l_k) + \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_k \cdot \rho_k \cdot l_k \right]$$

Die zwei Unbekannten der Schüttdichte $\rho_s = \rho_k \frac{V_k}{V} = \rho_k \frac{l_k}{L}$ treten also in der Transmissionsgleichung nicht nur als Produkt auf; sie müssen durch zwei (linear) unabhängige Messungen - beispielsweise mit zwei verschiedenen γ -Energien - bestimmt werden. Aus den bisherigen Knollenfunden ist bekannt, daß die Grösse ρ_k zwischen 2 und 3 g/cm³ schwankt. Entsprechende Erfahrungen über den Variationsbereich von V_k/V liegen nicht vor.

Als Alternativmöglichkeit zur Dichtebestimmung mit Transmissionsmessung wurde diskutiert, die Wertmetallgehalte nicht auf die Probenmasse, sondern auf das Probenvolumen zu beziehen. Eine solche Angabe ist unkonventionell, aber bei Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen gerechtfertigt. Das Feststoffvolumen im Meßgefäß kann möglicherweise einfach durch eine Bestimmung der Chlorlinienintensität im Manganknollen-Einfanggammastrahlenspektrum bestimmt werden, vorausgesetzt, daß der Chlorgehalt nur durch die Menge des salzhaltigen Meerwassers definiert ist. Auch hierzu werden Experimente vorbereitet.

3542.2 NEUTRONENPHYSIKALISCHE FRAGEN

H. Würz, L. Buth

1. Einleitung

Im Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik wurden umfangreiche theoretische Untersuchungen zum Neutronen- und Gammatransport sowohl für die Bohrlochlagerstättenprospektion als auch für die maritime Mn-Knollen-Prospektion durchgeführt (5). Die untersuchten Probleme resultieren aus der Anwendung der NAA-Methode und der prompten (n, γ)-Methode zur Bestimmung des Gehaltes an Erzen in sehr unterschiedlichen Lagerstätten. In beiden Fällen wird ein Gammastrahlenspektrum gemessen, dessen Linien

charakteristisch sind für die Materialzusammensetzung des mit Neutronen durchstrahlten Volumenbereiches. Aus der Intensität der elementspezifischen Gammalinien kann man bei einer bekannten Neutronenverteilung Aussagen über die Konzentration dieses Elementes gewinnen.

Die nachzuweisenden Materialien sind Absorbermaterialien, die thermische und unter Umständen auch epithermische Neutronen einfangen. Sie werden demnach die Ortsverteilung (Profil) und die Intensität der thermischen und epithermischen Neutronen beeinflussen. Eine systematische Untersuchung der Einflüsse verschiedener Parameter auf die Neutronenverteilung ist demnach die Vorstufe zur Behandlung des Gammatransportes. Dabei zeigt es sich, daß das Neutronenprofil und die absolute Intensität des Neutronenflusses stark von der Wasserstoffteilchendichte (Feuchtegehalt) und - wenn die nachzuweisenden Materialien einen Einfangquerschnitt von mehreren barn haben - von der Konzentration dieser Materialien abhängen.

2. Behandelte Probleme

Im einzelnen wurden durchgeführt:

- Parameteruntersuchungen zum Neutronen- und Gammatransport bei der Bohrlochlagerstättenprospektion am Beispiel Mittersill. Die Problemstellung gilt allerdings ganz allgemein und kann unverändert auf die Prospektion in anderen Bohrlöchern angewandt werden.
- Parameteruntersuchungen zum Neutronen- und Gammatransport bei der Manganknollen-Prospektion. Bestimmung der Sammelbehältergröße, welche eine optimale Gammazählrate der 8.99 MeV-Nickelquanten an einem außerhalb vom Sammelbehälter sitzenden Detektor ergibt.

3. Methoden zur Berechnung des Neutronen- und Gammatransportes

Zur numerischen Behandlung des Neutronentransportes wird das eindimensionale S_N -Transportprogramm DTK in Kugelgeometrie (6) und das zweidimensionale Transportprogramm SNOW in Zylindergeometrie verwendet. Die Variablen Ort, Energie und Flugrichtung des Neutrons werden diskretisiert. Dabei wird das Energieintervall $0 < E \leq 10.5$ MeV in 26 Gruppen dargestellt. Diese Gruppeneinteilung entspricht dem Gruppenschema des ABN-Satzes (7). Als Querschnittsatz (er beschreibt die möglichen Wechselwirkungsprozesse der Neutronen mit der Materie, in der sie existieren) wird der Gruppensatz KFKINR verwendet (8). Die Winkelabhängigkeit des Neutronenflusses wird in S_4 (SNOW)- bzw. S_8 (DTK)-Näherung behandelt. Dies entspricht einer Diskretisierung des halben Raumwinkels in 4 bzw. 8 Bereiche.

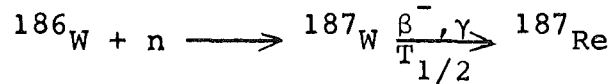
Bei der Behandlung des Gammatransportes wird der differentielle Comptonstreuungsprozess vernachlässigt. Dann kann der Gamma-transport ebenfalls mit den verfügbaren S_N -Programmen behandelt werden. Eine Vernachlässigung des differentiellen Comptonstreuungsprozesses führt zu physikalisch sinnvollen Resultaten, wenn jedes Gammaquant nach einem Streuprozess aus dem betrachteten Energieintervall herausgestreut und eine Hineinstreuung von Gammaquanten aus Energiebereichen höherer Energie in das betrachtete Energieintervall nicht berücksichtigt wird. Für die Messung von Gammapulshöhenspektren bedeutet dies:

- 1) eine gute Diskriminierung der zu messenden Gammalinie gegen den kontinuierlichen Untergrund (Bestimmung von Gammapeakintensitäten)
- 2) die Energieauflösung des Gammadetektors sollte im MeV-Bereich kleiner als 1 % sein.

Beide Bedingungen sind für die zu prospektierenden Materialien bei Verwendung von Ge(Li)-Detektoren erfüllt.

4. Ergebnisse der Parameteruntersuchungen zur Wolframprospektion in Mittersill

In Mittersill wurde die Intensität der verzögerten Gammaquanten der Reaktion



mit $T_{1/2} = 24$ h und $E\gamma = 686$ keV gemessen. Da das Wolframisotop 186 sowohl thermische als auch epithermische Neutronen einfängt, sind sowohl thermische als auch epithermische Neutronenflüsse zu berechnen. Unter der Annahme, daß der Einfang der epithermischen Neutronen durch die Resonanz im Absorptionsquerschnitt bei der Energie $E = 18.8$ eV verursacht wird, muß die Intensität des epithermischen Neutronenflusses bei der Energie $E = 18.8$ eV bekannt sein.

Die Abhängigkeit der Intensität und des Flußprofils der thermischen und epithermischen Neutronen vom Wassergehalt und vom Wolframgehalt des Gesteins wurde für die beiden Fälle trockenes Bohrloch und moderierendes Bohrloch untersucht. Die Neutronenrechnungen wurden in Kugelgeometrie durchgeführt. Das Bohrloch wurde durch eine Kugel mit 70 mm Durchmesser approximiert. Dabei wird das trockene Bohrloch durch Luft dargestellt, das moderierende Bohrloch durch die in Mittersill benutzte Quellmoderation, bestehend aus 1.2 cm Polyäthylen (in der Bohrlochsonde) und einem Ringspalt von 0.5 cm H_2O . Es wird angenommen, daß die Gesteinsfeuchte und der Wolframgehalt im Gestein homogen verteilt sind.

Die Annahme einer homogenen Verteilung des Wolframs im Gestein ist bei der Bestimmung der Intensität der verzögerten Gammaquanten der Energie 686 keV berechtigt, wenn die Dicke der Wolframadern in der Größenordnung 20 cm und mehr liegt. Die freie Weglänge der 686 keV Gammaquanten im Mittersillgestein beträgt nur ca. 4 cm. Damit reicht der bei der Messung erfaßbare Vo-

lumenbereich nur ca. 20 cm tief in das Gestein hinein. Die Neutronenintensitäten wurden für Hornblendefels berechnet. Der Wolframgehalt und der Feuchtegehalt wurden auf Kosten des Siliziumgehaltes variiert.

Mit den berechneten thermischen und epithermischen Neutronenflüssen wurde die am Detektorort (im Bohrloch, $r = 0$) zu erwartende Gammaintensität ϕ_γ (o) bei Berücksichtigung des thermischen und des epithermischen Neutroneneinfanges am Wolfram-186-Isotop berechnet. Die Abb. 3542.4 und 3542.5 zeigen das

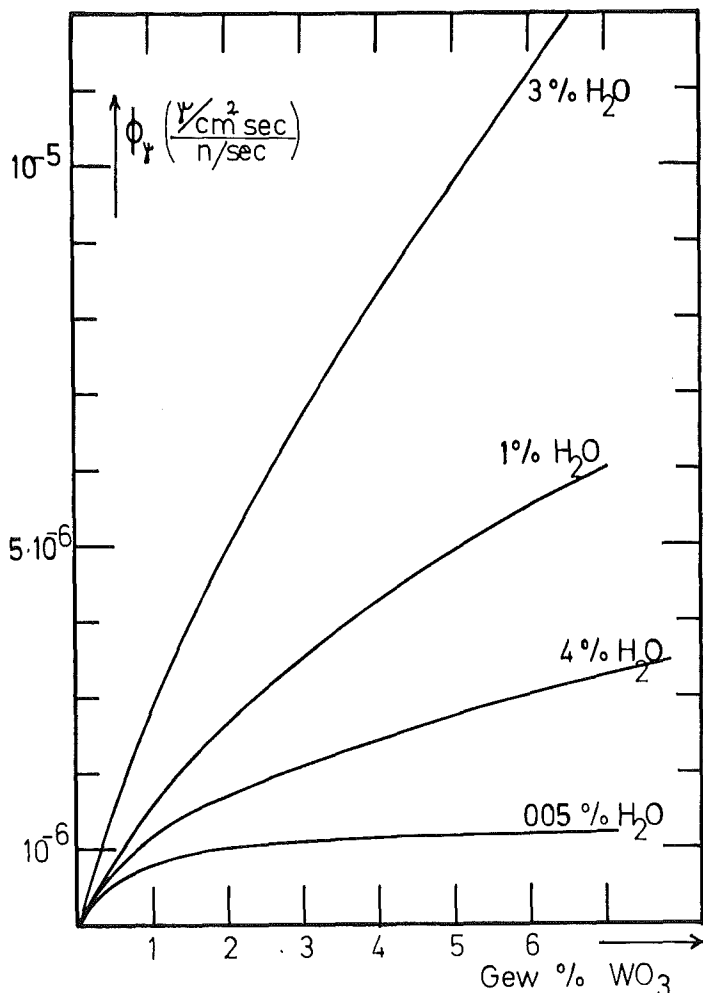


Abb. 3542.4:

Fluß der 686 keV Gammaquanten für ein trockenes Bohrloch als Funktion des Wolframgehaltes in Gewichtsprozent für verschiedene Gesteinsfeuchten (Gewichtsprozent H_2O)

Ergebnis der Rechnungen. Abb. 3542.4 zeigt den Gammafluß im trockenen Bohrloch als Funktion des Wolframgehaltes (in Gewichtsprozent) des Gesteins für vier verschiedene Gesteinsfeuchten (Gew.% H_2O). Der Abbildung entnimmt man folgendes:

- 1) ϕ_γ ist stark von dem H_2O -Gehalt (den man in der Regel nicht kennt) des Gesteins abhängig;
- 2) Die Kurven zeigen eine negative Krümmung und sind damit schwach von der Wolframkonzentration abhängig.

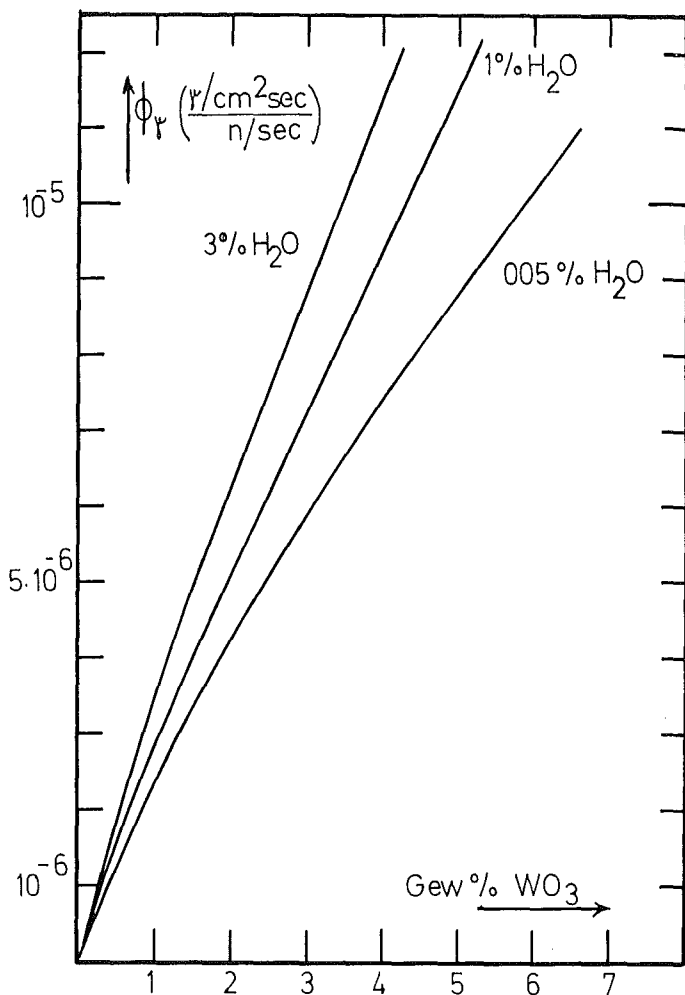


Abb. 3542.5:

Fluß der 686 keV Gammaquanten für ein moderierendes Bohrloch als Funktion des Wolframgehaltes in Gewichtsprozent für verschiedene Gesteinsfeuchten (Gewichtsprozent H_2O).

Abb. 3542.5 zeigt für das moderierende Bohrloch ϕ_γ als Funktion des Wolframgehaltes für verschiedene H_2O -Gehalte des Gesteins. Der Abbildung entnimmt man:

- 1) Die Kurven liegen nahe beieinander. Entsprechend gering ist die Abhängigkeit

keit von ϕ_γ von der Gesteinsfeuchte;

- 2) ϕ_γ ist eine fast lineare Funktion des Wolframgehaltes;
- 3) Die Gammaintensität ist beträchtlich höher als für das trockene Bohrloch.

5. Optimalisierungsuntersuchungen für Bohrlochprospektionsexperimente zur Messung von prompten Gammaquanten

Der Gammadetektor, der mit der Neutronenquelle in einer Bohrlochsonde untergebracht ist, muß gegen die schnellen Neutronen und die Gammastrahlung der Quelle abgeschirmt werden. Für ein moderierendes Bohrloch (in Mittersillgeometrie) und für den Fall ohne und mit Quellabschirmung (bestehend aus 20 cm Wismut und 20 cm Polyäthylen) wurde die ortsabhängige Intensität

der schnellen Neutronen ($E > 0.2$ MeV) und der thermischen Neutronen im Bohrloch berechnet. Tab. 3542.1 zeigt das Ergebnis der Rechnung für den Fall mit Quellabschirmung. In Spalte 4 dieser Tabelle ist die Neutronenquellstärke einer Californium-Quelle angegeben, wenn $\phi_s \leq 10^3 \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ am Ort des Detektors sein soll. In der Spalte 5 ist die sich mit dieser Quellstärke ergebende Intensität der thermischen Neutronen am Detektorort angegeben. Eine Vergrößerung der Dicke der Polyäthylen-

Tab. 3542.1: Intensität der schnellen Neutronen ($E > 0.2$ MeV) und der thermischen Neutronen für das Mittersillbohrloch bei einer Quellabschirmung von 20 cm Wismut und 20 cm Polyäthylen zwischen Quelle und Detektor

Abstand Quell-Detektor (cm)	$\phi_s(0) = \sum_{i=1}^7 \phi_i \Delta E_i$ $\frac{\text{n/cm}^2 \text{ sec}}{\text{n/cm}}$	$\phi_{th}(0)$ $\frac{\text{n/cm}^2 \text{ sec}}{\text{n/sec}}$	$Q_n \left(\frac{\text{n}}{\text{sec}} \right)$ damit $\phi_s < 10^3 \frac{\text{n}}{\text{cm}^2 \text{ sec}}$	$\phi_{th}(0)$ $\text{n/cm}^2 \text{ sec}$
1	2	3	4	5
44	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^4$
50	4,8	5,3	2,1	1,1
53	3,7	4,4	2,7	1,2
57	2,3	3,3	4,3	1,4
60	1,6	2,5	6,2	1,5
65	$1,2 \cdot 10^{-6}$	2,0	$8,3 \cdot 10^8$	1,7
70	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^4$

quellabschirmung über 20 cm hinaus bringt übrigens keine Intensitätsminderung bei den betrachteten Abständen zwischen Quelle und Detektor, da ϕ_s von den aus dem Gestein einfließenden Neutronen bestimmt wird. Der Spalte 5 kann man entnehmen, daß aufgrund der starken Ortsabhängigkeit von ϕ_s die Verwendung einer Quelle hoher Quellstärke und Positionierung des Detektors in großen Abständen von der Quelle besser ist als die Verwendung einer schwachen Quelle desselben Typs mit Verminderung des Quellabstandes. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß die

Handhabung der Quelle keine Schwierigkeiten bereitet. Wenn die Quellabschirmung weggelassen wird, erhöht sich die Intensität der schnellen Neutronen um etwa den Faktor 10.

6. Folgerung aus Punkt 5

Das Ergebnis der Untersuchungen zu Punkt 5 bedeutet, daß weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Neutronentransport nötig sind. Jetzt liegen allerdings zweidimensionale Probleme vor, deren theoretische Behandlung dadurch erschwert wird, daß der Abstand Quelle - Detektor groß gemacht werden muß. Dies bedeutet, daß der Rechenzeitaufwand stark ansteigt. Deshalb sollte für diese Untersuchungen die experimentelle Seite stärker betont werden. Dazu müßte ein flexibles Simulationsexperiment aufgebaut werden, welches die Messung von axialen und radialen Neutronenflußprofilen in Abhängigkeit von den die Neutronenintensität beeinflussenden Parametern gestattet.

7. Ergebnisse der Parameteruntersuchungen zum Neutronen- und Gammatransport bei der maritimen Manganknollen-Prospektion

Zur Bestimmung des Nickelgehaltes der Mn-Knollen (typischer Wert ca. 1 %) wird die prompte (n, γ) -Reaktion am ^{58}Ni benutzt. Die charakteristischen Gammaquanten haben die Energie 8.99 MeV. Sie haben eine große freie Weglänge (ca. 25 cm) in den in Frage kommenden Materialien, da ihr Schwächungskoeffizient μ_t klein ist. Damit erscheint die Verwendung großer Bestrahlungsgeometrien vorteilhaft.

Zunächst wurde die optimale Sammelbehältergröße bestimmt. Dazu wurden thermische Neutronenflußprofile für verschieden große Sammelbehälter in Kugelgeometrie berechnet. Bei diesen Rechnungen wurde die Schüttdichte (Volumenprozent Knollen in der Knollen-Meerwasseraufschüttung) und die Materialzusammensetzung der Knollen konstant gehalten. Abb. 3542.6 zeigt die Orts-

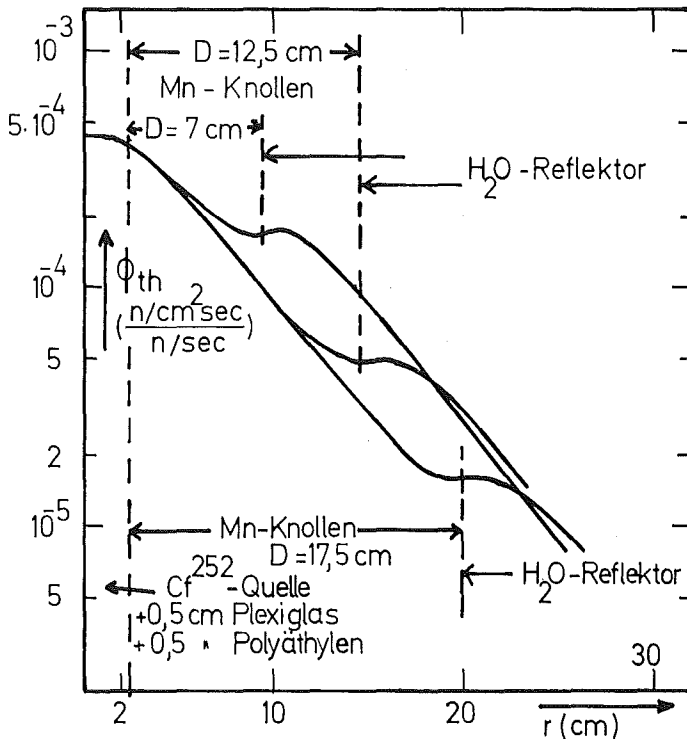


Abb. 3542.6:

Ortsabhängigkeit des thermischen Neutronenflusses für verschieden dicke Manganknollenkugelschalen. Die ^{252}Cf -Quelle ist von 0.5 cm Plexiglas und 0.5 cm Polyäthylen umgeben. Die Knollen sind von einem Wasserreflektor umgeben

abhängigkeit des thermischen Neutronenflusses für den Fall Schüttdichte 60 % (Volumenanteil der Knollen 60 %, Wasser 40 %),

Mangangehalt der Knollen 23 %, für verschieden große Manganknollenbehälter. Der den Rechnungen zugrunde liegende Systemaufbau war: ^{252}Cf -Quelle mit Radius 1.4 cm, 0.5 cm Plexiglas, 0.5 cm Polyäthylen, dann verschieden dicke Mn-Knollenkugelschalen mit $D = 7, 12.5$ und 17.5 cm Dicke, sowie ein Wasserreflektor. Der thermische Neutronenfluß im Zentrum der Anordnung wird durch die Quellmoderation bestimmt. Den Einfluß des Reflektors kann man gut erkennen. Er bewirkt eine Intensitätserhöhung des thermischen Flusses zum Rand der Mn-Knollen hin. Abb. 3542.7 zeigt den mit den thermischen Neutronenflußprofilen berechneten ortsabhängigen Fluß der 8.99 MeV Gammaquanten. Für die Entfernungen Quelle - Detektor größer 35 cm ist der Intensitätsgewinn vernachlässigbar (vergleiche Kurven 3 und 4). Der Durchmesser des optimalen Sammelbehälters wird damit zu 50 cm gewählt.

Für diese Sammelbehältergröße wurde der Einfluß verschiedener Mn-Knollen-Erzgehalte und verschiedener Schüttdichten auf das thermische Flußprofil und die Intensität der Neutronen untersucht. Mit den berechneten thermischen Neutronenflüssen wurde der Fluß der 8.99 MeV Gammaquanten berechnet. Es ist nur der Ein-

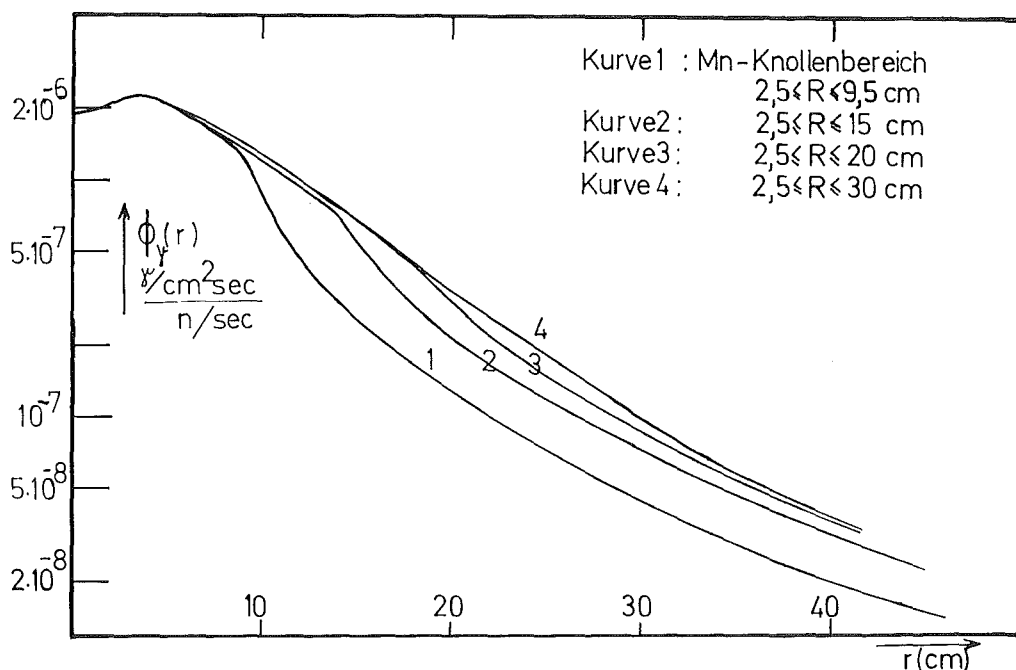


Abb. 3542.7: Ortsabhängiger Fluß der 8.99 MeV Gammaquanten für vier verschieden dicke Mn-Knollenkugelschalen bei einem Nickelgehalt der Knollen von 1 % (Gewichtsprozent)

fang thermischer Neutronen zu berücksichtigen, denn erstens ist das Resonanzintegral von Nickel kleiner als σ_a (25.3 meV) und zweitens ist durch den hohen Meerwasseranteil im Knollenbereich das Verhältnis ϕ_{th}/ϕ_{epi} größer als 10.

Abb. 3542.8 zeigt die gerechnete Intensität des 8.99 MeV Gammaflusses für drei verschiedene Mn-Konzentrationen der Knollen für die zwei Schüttdichten 40 und 70 % als Funktion des Nickelgehaltes (Gewichtsprozent) der Knollen. Die Intensitätswerte gelten für einen Abstand Neutronenquelle - Detektor von 20 cm. Die Gammaintensität am Ort des Detektors ist eine lineare Funktion des Nickelgehaltes. Sie hängt sehr stark von dem Mangan-gehalt und der Schüttdichte der Knollen ab.

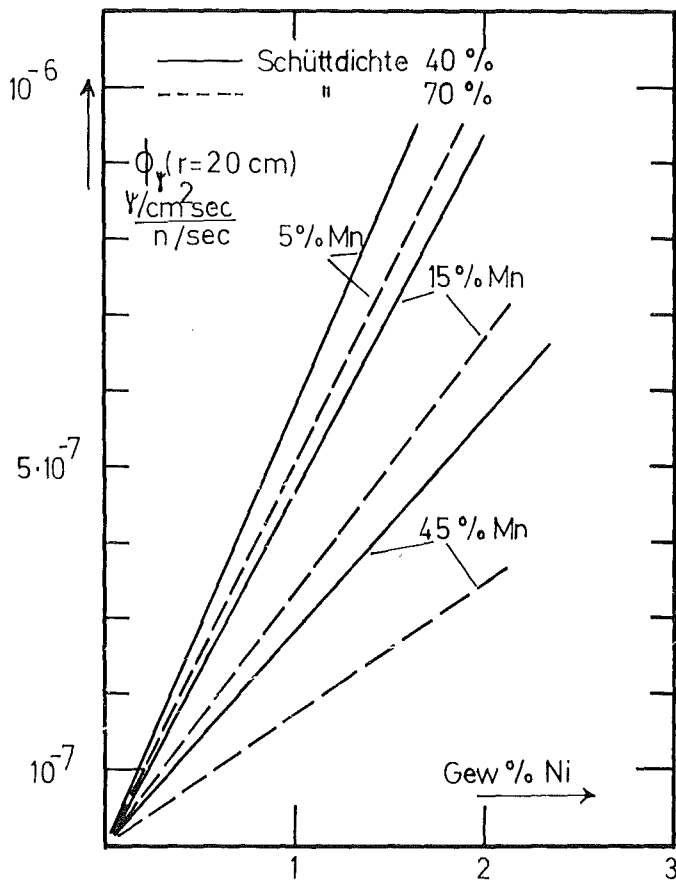


Abb. 3542.8:

Fluß der 8.99 MeV Gammaquanten als Funktion der Nickelkonzentration für zwei verschiedene Schüttdichten und verschieden hohe Mangengehalte (Gewichtsprozent) der Knollen

8. Schlußfolgerungen

Als Ergebnis der Parameteruntersuchungen zur Lagerstättenprospektion mit neutroneninduzierter Gammastrahlung ergibt sich für die terrestrische Prospektion bei Unterscheidung zwischen Aktivierungs- und prompter Gammamessung:

a) Aktivierungsmessung

Mit einer moderierenden Neutronenquelle erhält man eine hohe Gammaintensität am Bestrahlungsort. Die Gammaintensität ist weniger stark von der Gesteinsfeuchte abhängig als bei Verwendung einer nichtmoderierenden Quelle. Bei Verwendung einer moderierenden Quelle wird der bestrahlte Volumenbereich verkleinert, damit erhöht sich die Empfindlichkeit gegenüber einer inhomogenen Materialverteilung. Für eine moderierende Quelle ist die Gammaintensität eine fast

lineare Funktion des Wolframgehaltes.

Zur Bestimmung der Konzentration des Elementes, dessen Gammalinien identifiziert werden, muß die Intensität der thermischen und epithermischen Neutronen am Meßort der Gammaintensität bekannt sein. Die Neutronikgrößen hängen von den unbekanntem Größen, Absorberkonzentration und Gesteinsfeuchte ab, wenn die Quellneutronen nur im Gestein abgebremst und thermalisiert werden.

b) Messung der prompten Gammastrahlung

Bei Verwendung einer ^{252}Cf -Quelle der Quellstärke $Q_n = 10^9 \text{ sec}^{-1}$ sollte der Abstand Quelle - Detektor mindestens 70 cm betragen, damit während eines angenommenen Meßintervalles von ca. 7 Tagen keine Verschlechterung der Energieauflöseigenschaften des Gammadetektors auftritt. Die Intensität der thermischen und epithermischen Neutronen am Ort des Detektors sollte gemessen werden. Dazu muß zwischen die Polyäthylenquellabschirmung und den Neutronendetektor eine Abschirmung für thermische Neutronen eingebracht werden.

c) Maritime Prospektion von Manganknollen

Wenn die Schüttdichte und die Konzentration des Neutronenabsorbers Mangan in den Knollen bekannt ist, kann der ortsabhängige thermische Neutronenfluß rechnerisch bestimmt werden. Damit kann aus der Messung der Intensität einer charakteristischen Gammalinie die zugehörige Materialkonzentration rechnerisch bestimmt werden.

3542.3 VERGLEICH AKTIVIERUNGSMETHODEN MIT RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE

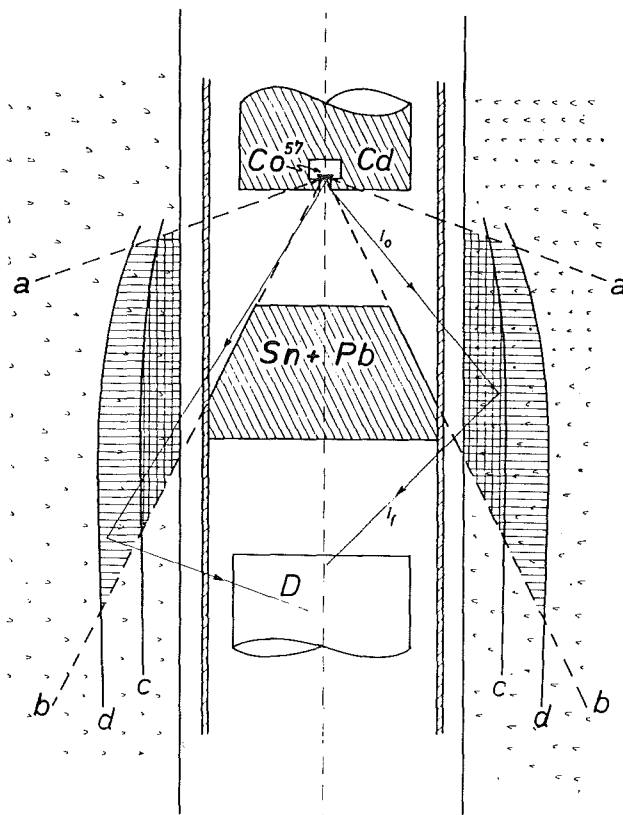
A. Lubecki

Die Untersuchungen zur Wolframbestimmung mittels radionuklidangeregter Röntgenfluoreszenzanalyse, über die früher bereits mehrfach berichtet wurde (1, 9), sind im Berichtszeitraum unter natürlichen Bohrlochbedingungen durch Versuche in Mittersill fortgesetzt

worden. Das Meßsystem wurde schon beschrieben (1). Nachfolgend wird nur auf die wichtigsten Ergebnisse des Mittersill-Experimentes eingegangen, da eine ausführliche Darstellung in einem gesonderten Bericht in Vorbereitung ist (10).

1. Meßbedingungen

Zur Anregung der Wolfram-Röntgenfluoreszenzstrahlung wurde eine ^{57}Co -Quelle mit einer Aktivität von ungefähr 0.6 m Ci verwendet. Die Meßgeometrie ist in Abb. 3542.9 gezeigt. Die Linien a und b geben den durch Geometrie bedingten Meßbereich einer Einzelmessung an. c und d beziehen sich auf die Eindringtiefe



der Röntgenfluoreszenzstrahlung und stellen eine Abschätzung dar, aus welchem Bereich ungefähr 90 % bzw. 99 % der Wolfram- K_α -Intensität kommen.

Abb. 3542.9:

Tatsächliche Meßgeometrie für die Röntgenfluoreszenzanalyse im Mittersill-Experiment

2. Spektren und deren Auswertung

Im Bohrloch wurden auf einer Meßstrecke von ungefähr 9 m insgesamt 72 Einzelspektren aufgenommen. Der registrierte Ener-

giebereich reichte von ungefähr 30 bis 130 keV. Die interessierenden Teile zweier typischer Spektren werden als Beispiele in den Abbildungen 3542.10 und 3542.11 gezeigt. Die Wolfram- K_{α} -Intensität wurde für jedes Spektrum nach einer 21-Punkte-Glättung und Untergrundkorrektur nach der Trapezmethode mittels Computer ermittelt.

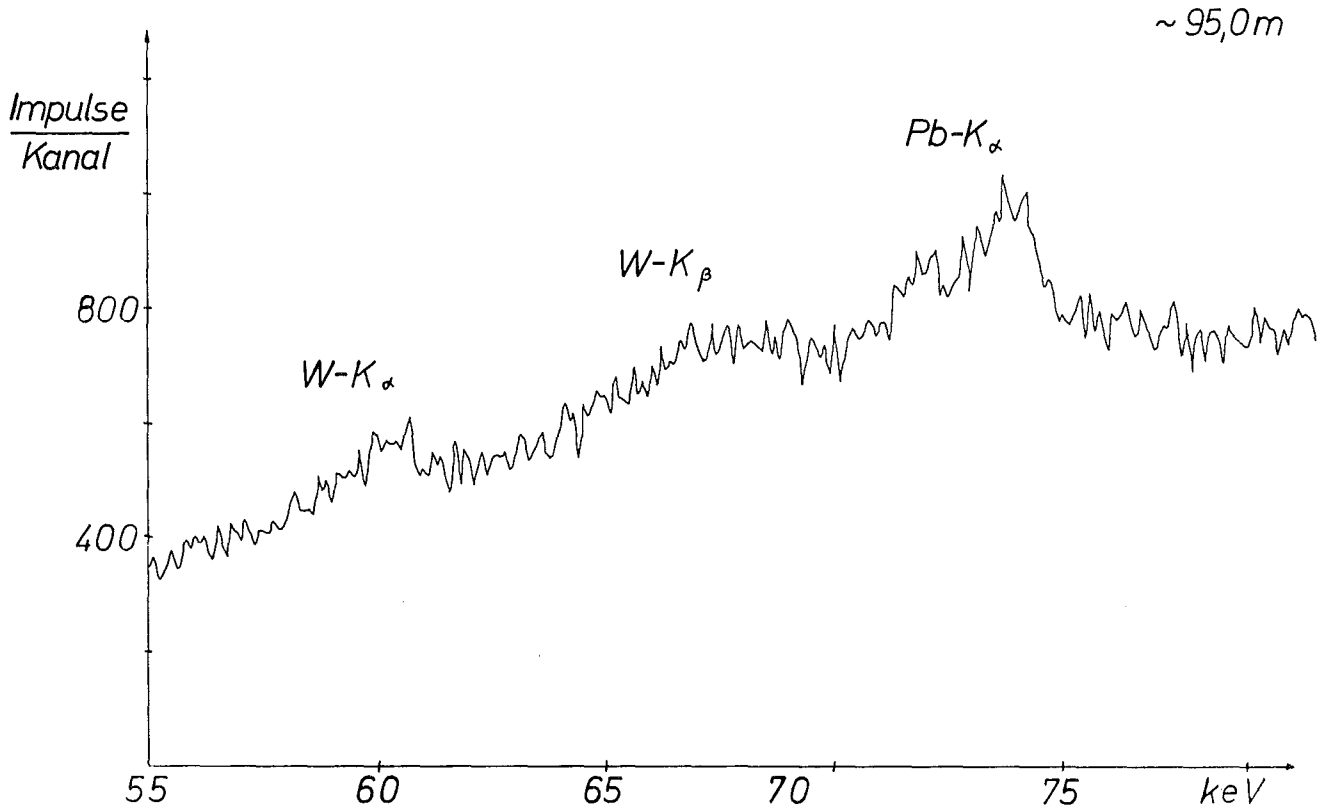


Abb. 3542.10: Beispiel eines interessierenden Teils von Spektrum 25 aus dem Bohrloch Mittersill bei Pos. 95.0 m (die Blei- K_{α} -Intensität stammt von der Abschirmung).

3. Bohrloch-Wolfram-Profil

Die ermittelte Wolfram K_{α} -Intensität, bezogen auf die jeweilige Position der Sonde im Bohrloch, ist aus Abb. 3542.12 zu ersehen (ausgezogene Punktkurve J). Das Konzentrationsbohrlochprofil in % WO_3 , das von der Metallgesellschaft aus Bohrkern-

~ 89,6 m

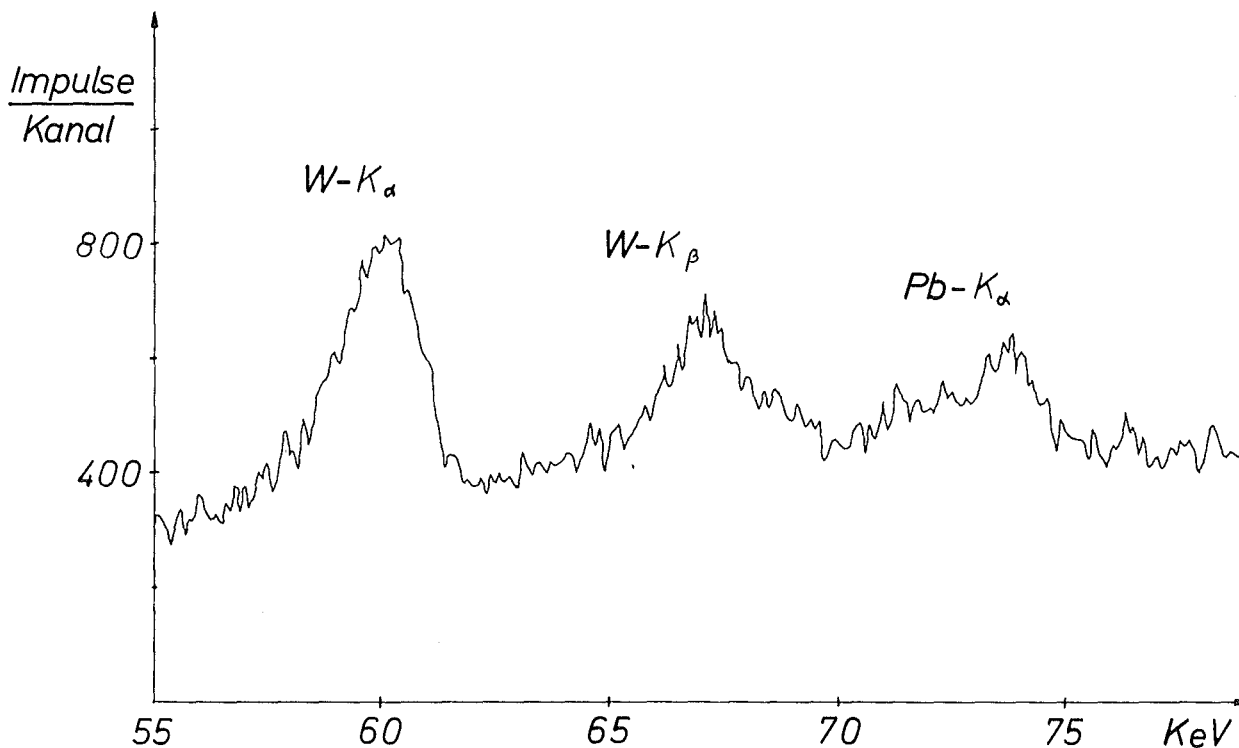


Abb. 3542.11: Beispiel eines interessierenden Teils von Spektrum 70 aus dem Bohrloch Mittersill bei Pos. 89.6 m

analysen zur Verfügung gestellt wurde, ist als mittlerer Konzentrationswert normalerweise für jeden Meter, an zwei Stellen davon abweichend pro 60 bzw. 50 cm, in Abb. 3542.12 ebenfalls eingetragen (ausgezogene Treppenkurve mit der Bezeichnung M. G.). Zum Zweck eines direkten Vergleiches wurden die durchschnittlichen Wolfram- K_{α} -Intensitäten für diese Bohrlochbereiche ebenfalls ermittelt. Der Zusammenhang zwischen der Wolfram- K_{α} -Intensität und der Wolfram-Konzentration kann dann durch nachfolgende Formel erhalten werden:

$$J = \frac{K \cdot C}{q + (1 - q) \cdot C} \quad (1)$$

Darin bedeuten:

C = die Gewichtskonzentration Wolfram im Gestein

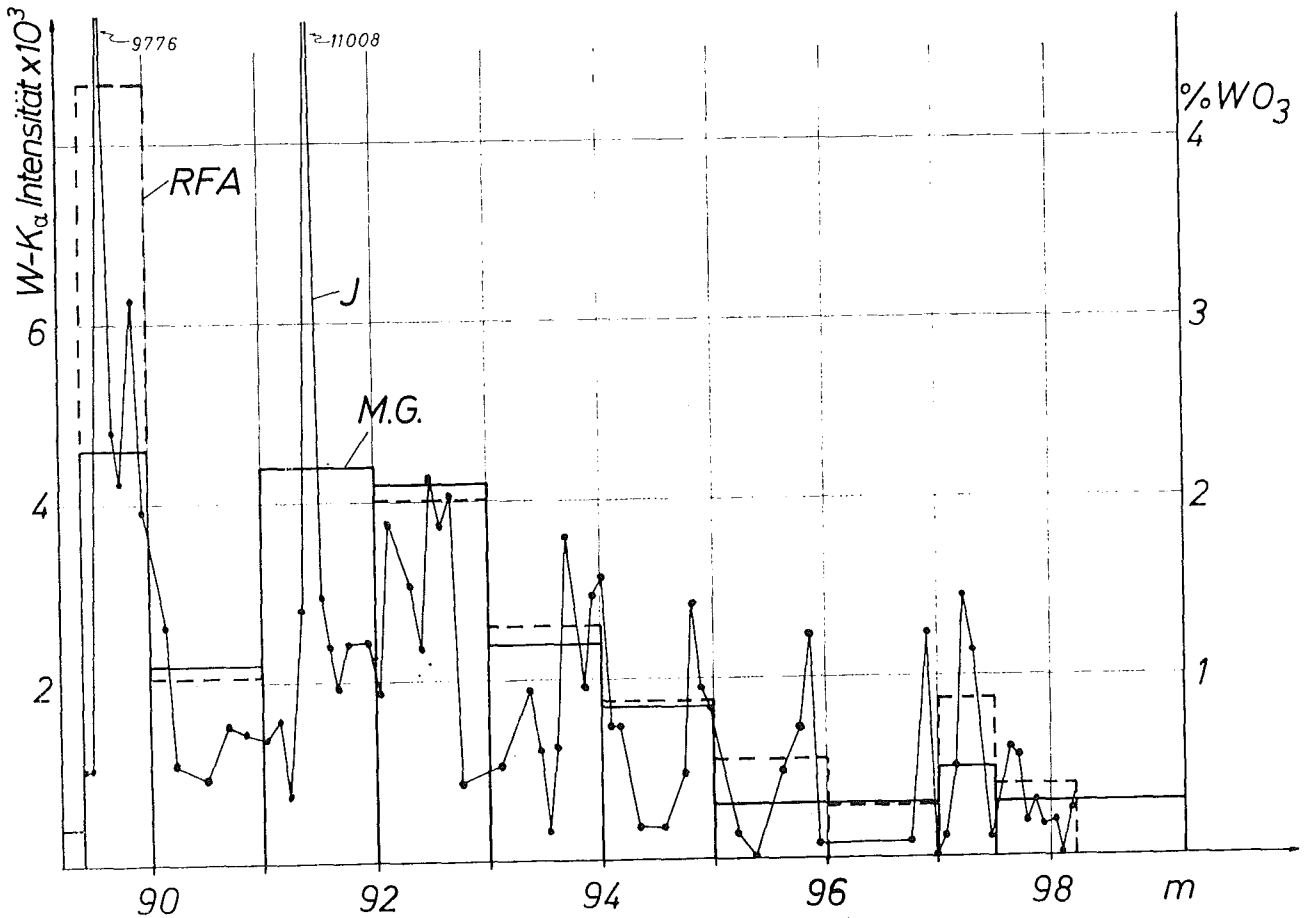


Abb. 3542.12: Bohrlochprofile

- J - Intensität der gemessenen $W-K_{\alpha}$ -Strahlung
- M. G. - Wolfram-Konzentrations-Bohrlochprofil der Metallgesellschaft, gewonnen durch Bohrkernanalyse
- RFA - Wolfram-Konzentrationsbohrlochprofil, ermittelt vom LIT durch direkte Bohrlochvermessung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse

q = Koeffizient, der vom Massenabsorptionskoeffizient des Gesteines und von der Meßgeometrie abhängt (er wurde theoretisch als Durchschnittswert zu 0.0712 abgeschätzt)

K = konstanter Koeffizient, der von für die Methode spezifischen Konstanten, von der Meßgeometrie und von der Inten-

sität der Primärstrahlung abhängig ist (er muß experimentell ermittelt werden)

Zur Berechnung der Wolfram-Konzentrationen aus den $W-K_{\alpha}$ -Intensitäten wurde angenommen, daß für eine beliebige Stelle die Wolfram-Konzentration bekannt sei. Ausgewählt wurde Position 91 - 92 m, der zugehörige Konzentrationswert wurde aus der M.G.-Kurve entnommen.

Damit ließ sich K aus Gleichung (1) errechnen. ($K = 14218$). Als nächster Schritt konnten dann auch die W-Konzentrationswerte für die anderen Bohrlochpositionen bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 3542.12 durch die gestrichelte Treppenkurve (RFA) dargestellt.

4. Fehlerbetrachtung

Aus Gleichung (1) folgt:

$$\sigma C = \left\{ \left(\frac{C \delta \bar{J}}{S} \right)^2 + C(1-C) \delta q^2 + \left(\frac{q}{S} \delta K \right)^2 \right\}^{1/2} \quad (2)$$

Darin bedeuten:

σC = absolute Standardabweichungen von C

$\delta \bar{J}$, δq und δK = relative Standardabweichung von \bar{J} , q und K

\bar{J} = durchschnittliche Intensität für einen gegebenen Abstand L im Bohrloch

$$S = 1 + \left(\frac{1}{q} - 1 \right) \cdot C^{-1}$$

Es kann abgeleitet werden, daß $\delta \bar{J}$ wie folgt ausgedrückt werden kann:

$$\delta \bar{J} = \left(\frac{\overline{\Delta I}}{L} \cdot \frac{1 + 2 \frac{\bar{J}_b}{\bar{J}}}{\bar{J}} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Darin bedeuten:

$\overline{\Delta I}$ = durchschnittliche Länge der Bohrlochstrecke, aus der durch eine Einzelmessung von \bar{J} eine Information gewonnen wird

\bar{J}_b = durchschnittlicher Untergrund unter dem $W-K_\alpha$ -Peak

Der Einfluß der Schwankungen der chemischen Zusammensetzung der Matrix wurde für δq zu 0.0155 abgeschätzt. Der δK -Wert kann abgeschätzt werden zu $\delta K = \delta \bar{J}_s$, wobei $\delta \bar{J}_s$ ebenfalls durch Gleichungen (3) gegeben ist. \bar{J}_s ist der Standardbezugspunkt im Bohrloch (91 bis 92 m). Als Ergebnis sind in Tabelle 3542.2 die wichtigsten interessierenden Zahlenwerte zusammengestellt.

Man sieht durch Vergleich der Spalten 6, 7 und 8, daß über $\sigma_{C_{gesamt}}$ hauptsächlich die Genauigkeit der Bestimmung von K entscheidet. Aus den Spalten 6 und 7 kann man erkennen, daß der Einfluß der Matrix vernachlässigbar ist, wenn man Schwankungen in der Zusammensetzung zwischen reinem SiO_2 einerseits und eisenreichen Gesteinen andererseits zugrunde legt. Die Nichtübereinstimmung zwischen den Metallgesellschaft-Werten und der Röntgenfluoreszenzanalyse für die Position 89.4 bis 90 m kann von ungleichmäßigen Verteilungen des Wolframs im Gestein herrühren. Es ist denkbar, daß die Wolframkonzentration in dem von der Metallgesellschaft analysierten Bohrkern von dem in der Umgebung dieses Bohrkerns im Bohrloch gemessenen Wert abweicht.

5. Schlußfolgerungen

Die in Abb. 3542.12 und in der Tab. 3542.2 gezeigten Resultate lassen die Röntgenfluoreszenzanalyse als aussichtsreiche Meßmethode zur Wolfram-Bohrlochprospektion erscheinen. Es müssen jedoch noch weitere Verbesserungen vorgenommen werden. Dazu gehören:

- a) Entwicklung einer neuen Sonde mit optimiertem Detektor und Abschirmung zur kontinuierlichen Vermessung eines Bohrlochprofils
- b) grundsätzliche Lösung des Standardisierungsproblems
- c) "on-line" - Datenauswertung

Tab. 3542.2:

Bohrlochposition (m)	% WO ₃ (M.G.)	\bar{J} ($\frac{\text{Impulse}}{4 \text{ Min.}}$)	$\delta\bar{J}$ %	% WO ₃ (RFA)	$\sigma_C(\%WO_3)$ (nur Statistik berücksichtigt) ($\delta q = \delta K = 0$)	$\sigma_C(\%WO_3)$ (Statistik u. Matrixeinfluß berücksichtigt) ($\delta K = 0$)	σ_C gesamt (Formel (4) voll berücksichtigt)
1	2	3	4	5	6	7	8
89.4 - 90	2.30	2842	1.35	4.34	0.085	0.110	0.30
90 - 91	1.10	1475	4.19	1.03	0.049	0.052	0.23
91 - 92	2.20	2838	2.21	Standardwert	-	-	-
92 - 93	2.10	2635	2.37	2.01	0.056	0.064	0.25
93 - 94	1.20	1813	3.42	1.30	0.049	0.052	0.23
94 - 95	0.85	1275	4.83	0.88	0.045	0.047	0.22
95 - 96	0.30	845	7.25	0.56	0.044	0.044	0.21
96 - 97	0.30	444	13.75	0.29	0.042	0.042	0.21
97 - 97.5	0.50	1273	4.84	0.88	0.045	0.047	0.22
97.5 - 98.2	0.30	601	10.17	0.39	0.042	0.042	0.21

3542.4 MESS-SYSTEMKÜHLUNG

K. Hain

Die im ersten Berichtshalbjahr in Angriff genommene Detailkonstruktion eines Versuchskryostaten wurde abgeschlossen und die Fertigung in Auftrag gegeben.

Die Konstruktion des Kryostaten, Abb. 3542.13, erfolgte in enger Abstimmung mit dem Detektorhersteller und mit dem Ziel, einmal eine für den späteren Anwendungsfall repräsentative Ausführungsform zu finden und zum anderen jedoch noch ausreichende Möglichkeiten für zusätzliche, vergleichende Untersuchungen zu schaffen. Aus diesem Grunde wurde noch eine weitere Kühlmöglichkeit durch fl. Stickstoff vorgesehen, die außerdem in bestimmten Transportfällen eingesetzt wird.

Mit zwei für die Lieferung der maschinellen Kühleinrichtung in Frage kommenden Herstellern konnte ein Übereinkommen über die leihweise Überlassung eines kompletten Kühlaggregates getroffen werden. Beide Maschinen, von denen inzwischen eine eingetroffen ist, sollen nun mit dem Versuchskryostaten und einem Detektorkristall einem sorgfältigen technisch/physikalischen Eignungstest unterzogen werden.

3542.5 SCHLEPPSONDEN

G. Böhme, V. Prech, H. Ried

1. Entwurf einer Schleppsonde für in-situ-Analysen von Mn-Knollen

Zur Demonstration und Erprobung des in-situ-Analysen-Verfahrens unter echten Einsatzbedingungen erscheinen die im 1. Halbjahresbericht 1972 genannten Trägersysteme Schwebekörper und BABCOCK-Probennehmer nicht geeignet, da sie entweder noch nicht verfügbar oder für die Anwendung der hydraulischen Probenför-

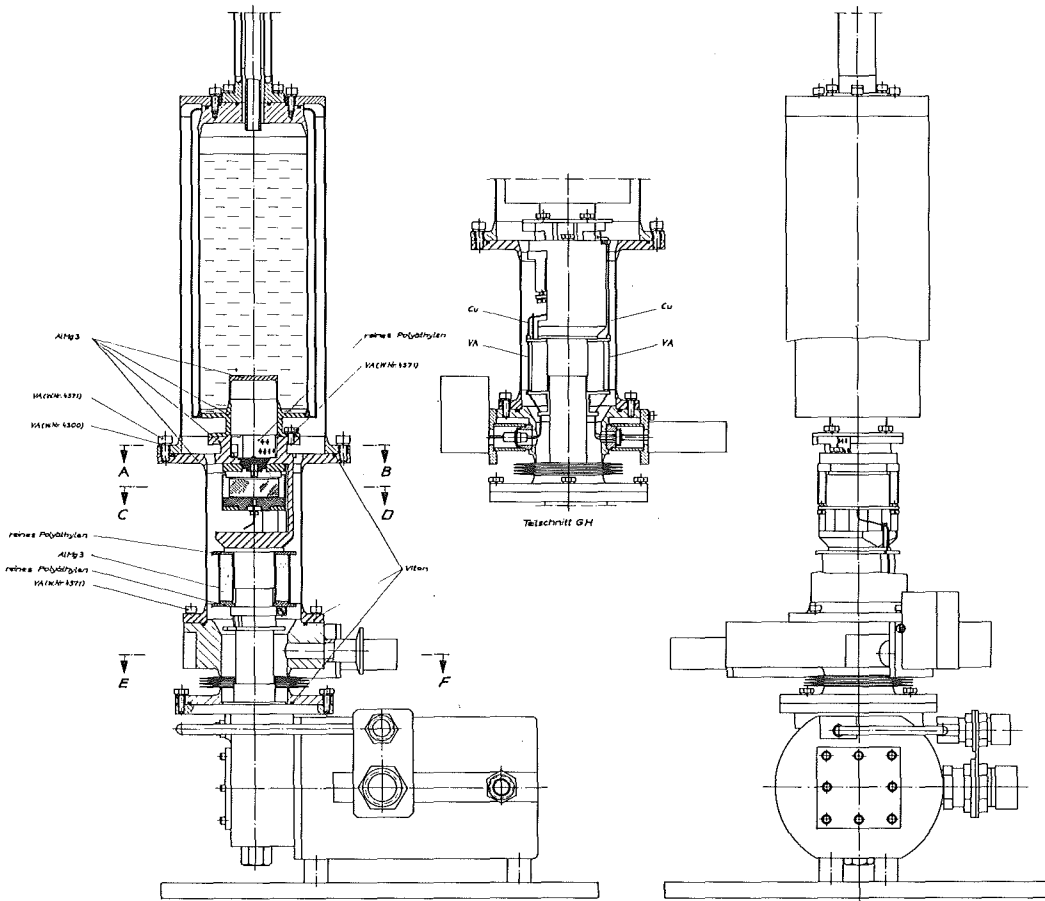


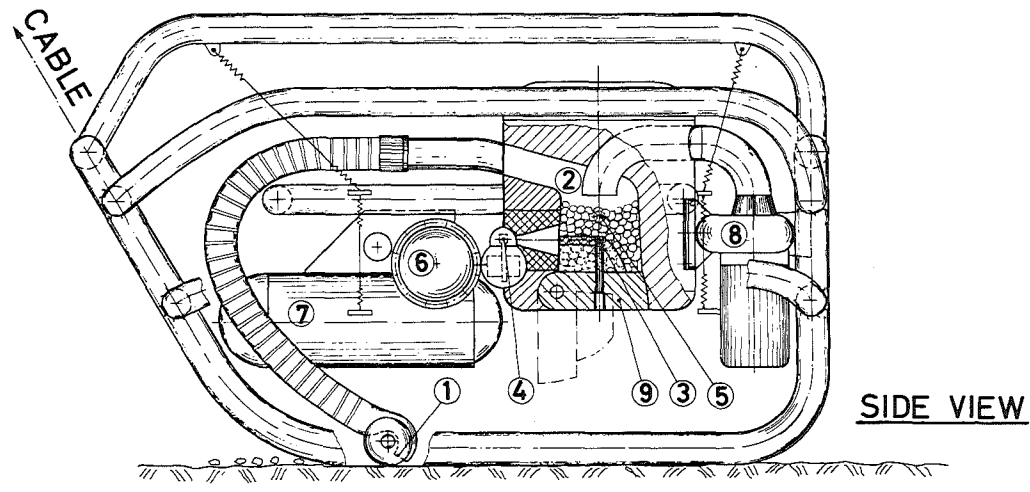
Abb. 3542.13: Versuchskryostat

dertechnik ungeeignet sind.

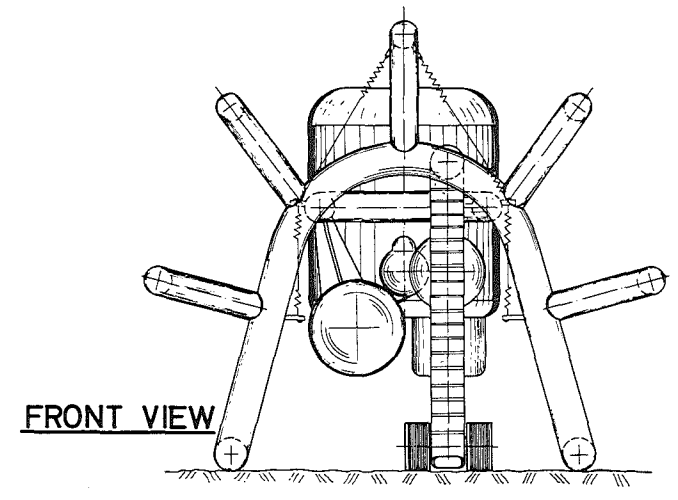
Deswegen wurde zu Beginn des Berichtszeitraumes ein schlitzenförmiges Trägergestell konzipiert (Abb. 3542.14), das auf dem Meeresboden gleitend durch ein Schleppkabel gezogen wird.

Bei diesem Konzept wird ein Separator zum Abtrennen der Mn-Knollen von Meerwasser und Tiefseeton nötig, der relativ unempfindlich gegen die beim dauernden Kontakt mit dem Meeresboden unvermeidlichen horizontalen und vertikalen Beschleunigungen ist. Der nunmehr gewählte zylindrische Absetzbehälter mit vorgeschalteter Verzögerungsstrecke und zu öffnender Bodenklappe auf der Saugseite der Förderpumpe scheint dafür

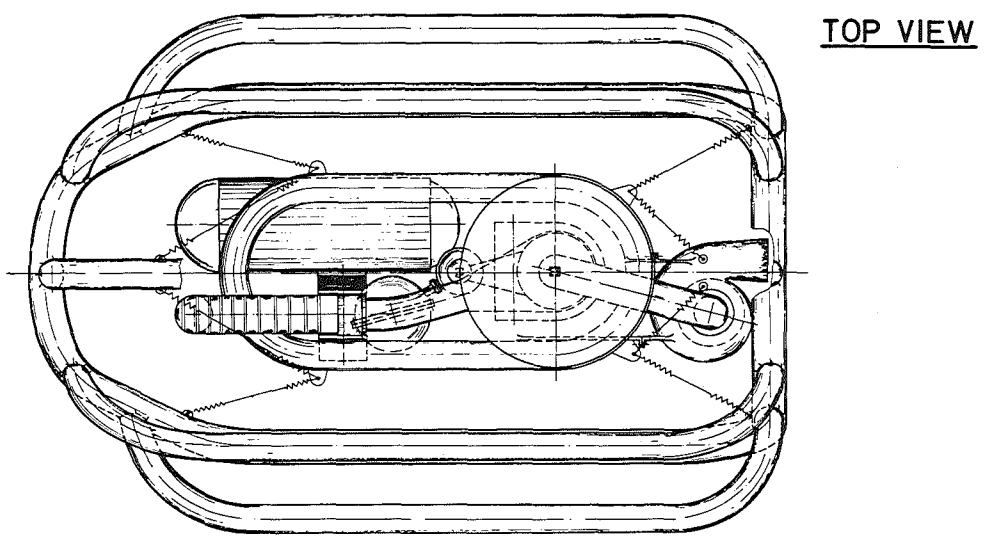
Abb. 3542.14: Manganknollen-Analysensystem im Schlepschlitten



SIDE VIEW



FRONT VIEW



TOP VIEW

- ① SUCTION NOZZLE
- ② COLLECTOR TANK
- ③ CF-252 SOURCE
- ④ GE(LI) DETECTOR
- ⑤ CO-60 SOURCE
- ⑥ HELIUM COMPRESSOR
- ⑦ ELECTRONICS CHAMBER
- ⑧ SUCTION PUMP
- ⑨ DROP BOTTOM

SCALE 0 1M 2M

die beste Lösung zu sein. Die übrigen Prinzipien bleiben im wesentlichen unverändert.

2. Hydraulisches Erprobungsprogramm für Saug- und Separatortechnik

Auf der Basis des Schleppschlitten-Entwurfes der Mn-Knollen-Sonde wurde das hydraulische Fördersystem neu ausgelegt und ein Programm zur Erprobung der Saug- und Separatortechnik ausgearbeitet.

Sämtliche Bauelemente für die zugehörige Versuchseinrichtung wurden beschafft (Förderpumpe, Saugrüssel, Meßtechnik, Wasserbecken) bzw. konstruiert und in verschiedenen Werkstätten des Zentrums hergestellt (Rohrleitungen, 2 Separatoren, Saugdüsen verschiedener Form).

Gegen Ende des Berichtszeitraumes war die Versuchsanordnung für orientierende Vorversuche nahezu fertig aufgebaut (Abb. 3542.15).

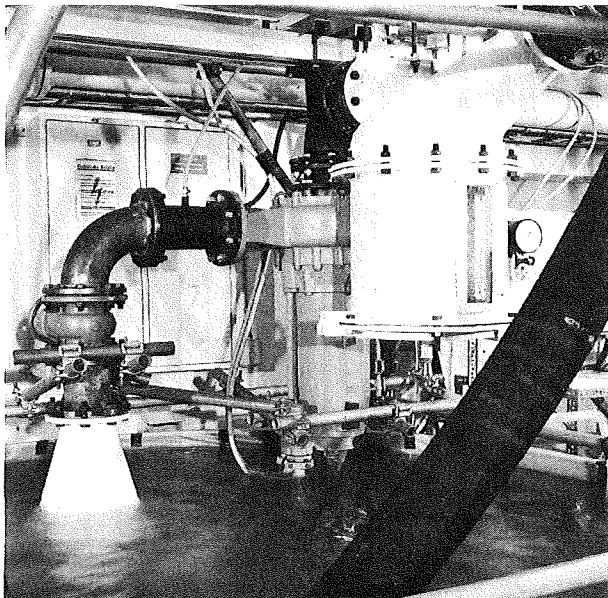


Abb. 3542.15:

Hydraulischer Versuchsstand zum Manganknollenanalyssystem

Die Vorversuche sollen die Wirksamkeit des Separators und der verschiedenen Saugdüsensformen klären. Außerdem sind erste Informationen zum Leistungsbedarf der Saugpumpe zu erwarten.

Danach sind gemeinsam mit der GKSS Schleppversuche in Wasserkanälen zur Vervollständigung der Kenntnisse über die Saugparameter vorgesehen.

3542.6 BOHRLOCHSONDEN

1. Sonden für die Exploration von Mineralseifen-Lagerstätten

A. Suppan

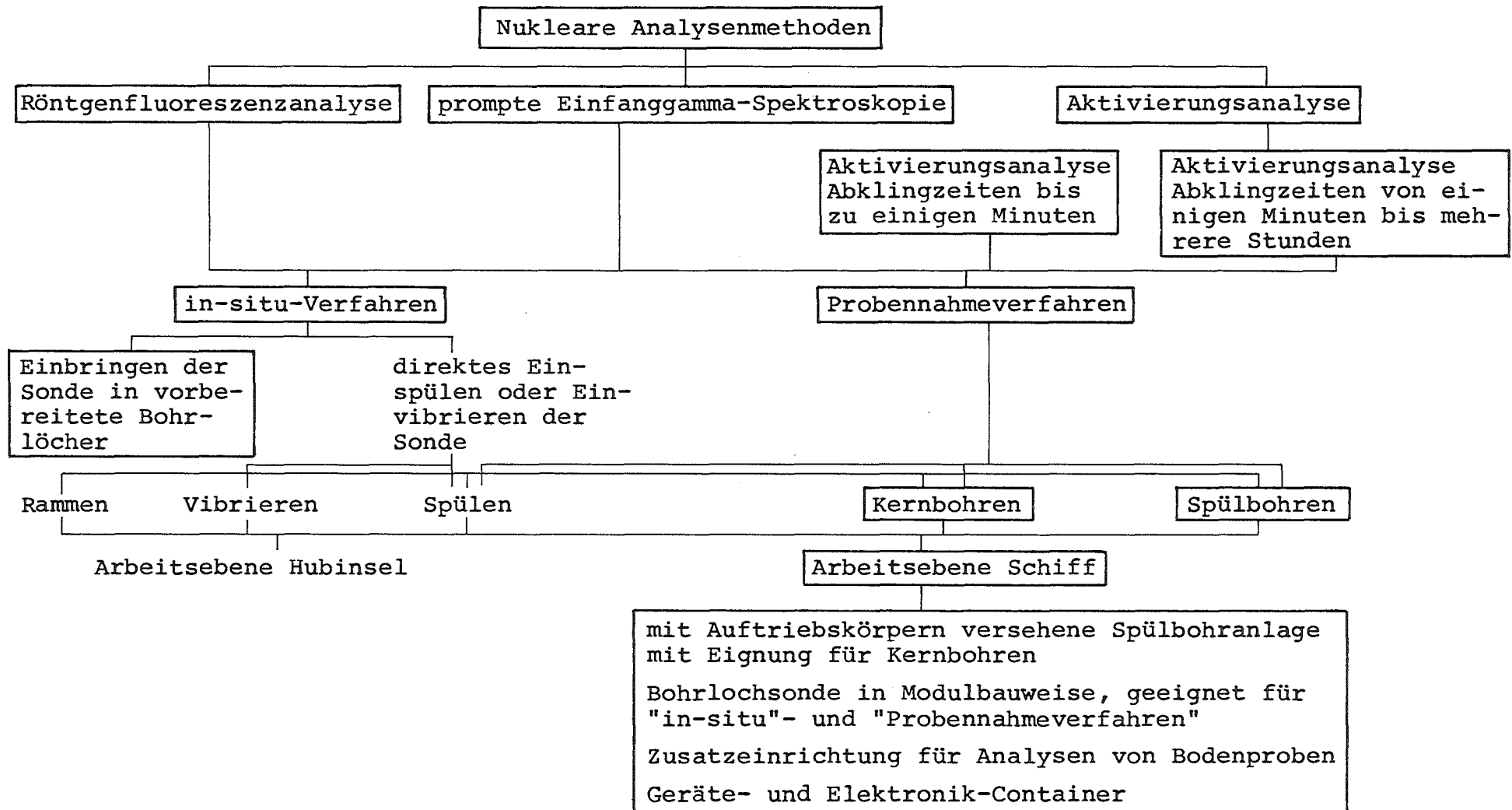
Die diesbezüglichen Arbeiten im Berichtszeitraum umfaßten eine Durchführbarkeitsstudie zu den Bohrlochsonden, den Analyseverfahren und den Einbringtechniken beim Einsatz von Bohrlochsonden. Ein Konzept für die nuklearen Methoden bei der Exploration von Mineralseifen in Schelfgebieten einschließlich der zugehörigen "off-shore"-Techniken wurde erarbeitet.

Neben physikalischen Parametern, die für die Wahl eines geeigneten Analyseverfahrens maßgebend sind, ist - wie die Übersicht (Abb. 3542.16) zeigt - die Konzeption der Analysemethoden und Anwendungsverfahren von verschiedenen technischen Bedingungen, die sich gegenseitig beeinflussen, abhängig. Die Eignung der einzelnen Verfahren ergibt sich aus der Bewertungstabelle 3542.3 unter Berücksichtigung der gestellten technischen Anforderungen

- Einsatz in Meerestiefen von 2 bis 200 m
- Erforderliche Eindringtiefe bis 50 m
- Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Meßergebnisse
- Unabhängigkeit von der Meeresbodengeologie
- Einfache Handhabung
- Robustheit und Unempfindlichkeit im Einsatz, auch bei ungünstigen Witterungsbedingungen
- Vielseitigkeit der Geräte
- Geringe Transportgewichte und geringer Platzbedarf.

Die Abbildungen 3542.17 und 3542.18 zeigen ein Explorationssystem, das allen Anforderungen gerecht werden kann. Es besteht aus folgenden Grundgeräten, die je nach Bedarf und Anwendungsverfahren durch Zusatzgeräte ergänzt werden:

Abb. 3542.16: Übersicht über Verfahren und Techniken



Tab. 3542.3: Mögliche Einbringtechniken (physikalische Parameter bleiben unberücksichtigt)

Sondeneinsatz	Einbringmethode der Bohrlochsonde	Charakt. Eindringtiefe (m)	Bohr- bzw. Einbringtechnik Wassertiefe	Plattform		Schiff		Röntgenfluoreszenzanalyse, prompte Einfang-γ-Spektroskopie, verzögerte Aktivierungsanalyse (mit Abklingzeiten bis zu einigen Minuten)	Verzögerte Aktivierungsanalyse (mit Abklingzeiten von einigen Minuten bis zu mehreren Stunden)
				=30	30-300	=30	30-300		
in-situ	Einbringen der Sonde in vorbereitete Löcher	8	Rammen	+	-	-	-	++	0
		15 ¹⁾	Einvibrieren	0	-	+	+	++	++
		50 ¹⁾	Einspülen	+	-	-	+	++	++
			Kernbohren	+	-	-	0	++	++
		50	Spülbohren	++	-	-	++	++	++
	Direktes Einbringen der Sonde in den Boden	8 ¹⁾	Einvibrieren ²⁾	0	-	-	0	++	-
		8 ¹⁾	Einspülen	0	-	+	+	++	-
Probenahme	-	50 ¹⁾	Spülen	0	-	+	+	++	+
		10	Kernbohren	++	-	-	++	++	++
		50	Spülbohren	++	-	-	+	++	+

++ gut geeignet; + geeignet; 0 möglich; - ungeeignet

1) Diese Eindringtiefen können nur bei weichen Sedimenten erreicht werden. Bei stark verfestigtem Untergrund sind diese Verfahren nicht anwendbar.

2) Wegen der Stoßempfindlichkeit der Sonde nur nach Umkonstruktion der Sonde möglich.

- Spülbohranlage
- Bohrlochsonde
- Analyseneinrichtung
- Gerätecontainer
- Elektronikcontainer

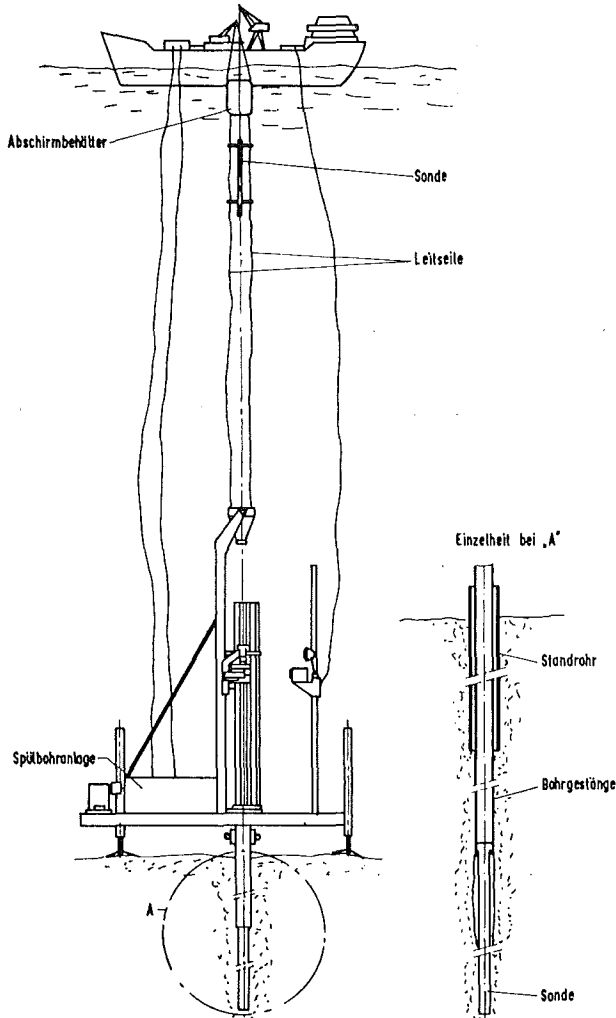


Abb. 3542.17:

Explorationssystem für
größere Wassertiefen

Die Spülbohranlage ist ein vollhydraulisches, fernbedienbares Bohrgerät, das für Unterwasserbetrieb geeignet ist und sowohl zum Kernbohren als auch zum Spülbohren eingesetzt werden kann. Sie besteht aus dem mit Auftriebskörpern und drei hydraulisch einstellbaren Stützen ausgestatteten Absetzgestell, dem für den Transport schwenkbaren Mast, dem Bohrgestängemagazin mit Einschwenk-

vorrichtung für Bohrstangen, dem am Mast in vertikaler Richtung beweglichen, schwenkbaren Bohrkopf. Um Kraterbildungen an der Bohransatzstelle zu vermeiden, ist die Bohranlage mit einem ca. 10 m langen Standrohr ausgerüstet, das beim Aufsetzen des Bohrgerätes einvibriert wird. Bei Benutzung des Bohrgerätes als Probennehmer wird am Bohrkopf die Absaugleitung für das Bohrklein angeschlossen.

Wird die Bohranlage bei Anwendung der in-situ-Methode in flachen Gewässern eingesetzt, so ist der Abschirmbehälter für die Neutronenquelle schwenkbar am Grundrahmen des Bohrgerätes angelenkt

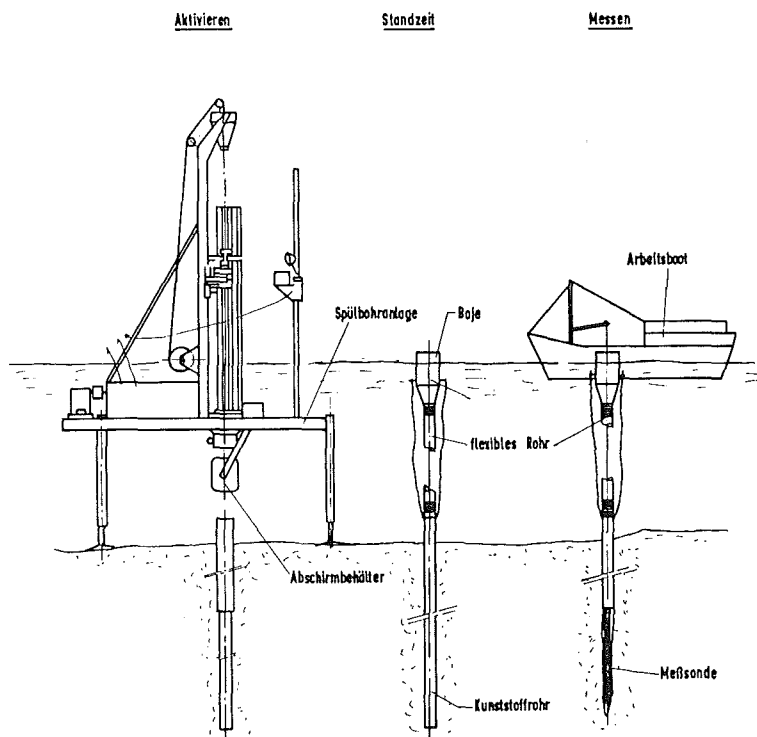


Abb. 3542.18:
Explorationssystem
für Flachwasser

und kann für die Messungen nach Anheben der Bohrgerätegrundplatte mittels der hydraulischen Stützen genau über das Bohrloch geschwenkt werden.

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse, prompten Einfanggamma-Spek-

troscopie und der verzögerten n, γ -Aktivierungsanalyse mit Abklingzeiten zwischen Aktivierung und Messung von einigen Sekunden bis zu mehreren Minuten kann die Sonde nach Ziehen des Innenbohrers direkt ins Bohrgestänge abgesenkt und die Analyse während des Ziehens des Bohrgestänges kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bei der verzögerten Aktivierungsanalyse mit Abklingzeiten von mehreren Stunden muß das Bohrloch verrohrt werden.

Die Sonde entspricht der bereits optimierten terrestrischen Bohrlochsonde (Abb. 3542.19 und 3542.20). Sie ist in Modulbauweise ausgeführt, d. h., sie besteht aus abgedichteten zylindrischen Baueinheiten wie Quellen-, Abschirm-, Detektor-, Kühlungs- und Elektronikteil, die über einheitliche Schraubverbindungen, je nach den Erfordernissen, in verschiedener Reihenfolge dicht miteinander verbunden werden. Dadurch ist es möglich, mit Einheitsbauteilen alle Analysenverfahren (in-situ- und Probennahmeverfahren) und Analysenmethoden (Röntgenfluoreszenzanalyse, prompte n, γ -Analyse und verzögerte Aktivierungsanalyse) durchzuführen. Welche der Methoden jeweils angewandt werden kann, hängt von den zu explorierenden Elementen ab.

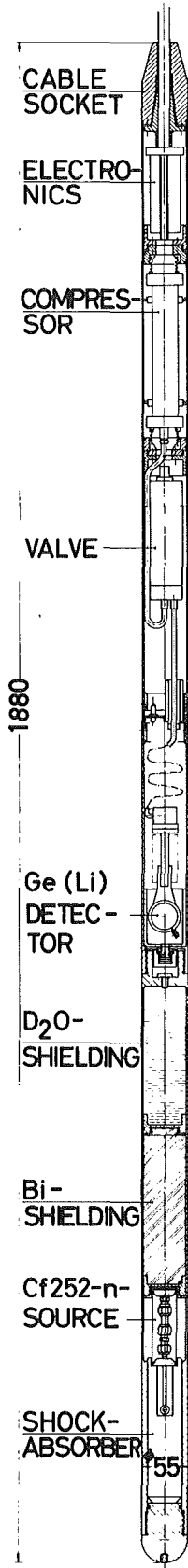


Abb. 3542.19:
Bohrlochsonde
mit Kälteaggre-
gat

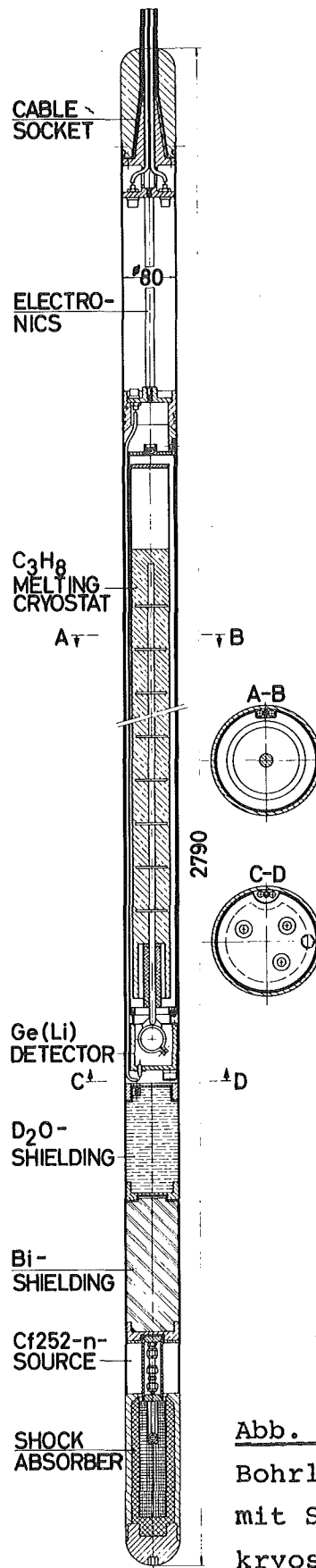
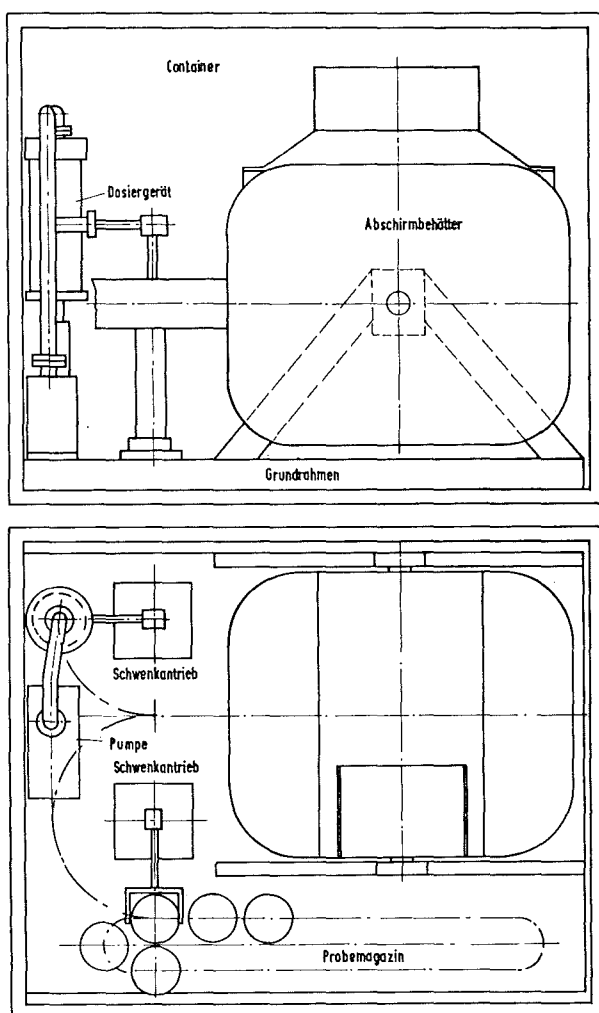


Abb. 3542.20:
Bohrlochsonde
mit Schmelz-
kryostat



10/8 - JS0 - Container mit Abschirmbehälter
und Einrichtung zur Probeanalyse.

Abb. 3542.21:

Analyseneinrichtung

Die Analyseneinrichtung (Abb. 3542.21) ist auf einem Grundrahmen montiert und kann zum Transport in einen Gerätecontainer eingeschoben werden. Zum Einsatz kann sie entweder auf dem Grundrahmen des Bohrgerätes montiert oder auch getrennt aufgestellt sein. Sie besteht aus

- dem Abschirmbehälter für die Neutronenquelle, der sowohl für den Sonden- als auch den Probenanalysenbetrieb geeignet ist
- der Spülpumpe mit Motor
- dem Steuerblock
- dem Dosiergerät

- dem Probenmagazin und
- der Transporteinrichtung.

Der Elektronikcontainer ist wasserisoliert und vollklimatisiert und enthält neben einem Arbeitsplatz und dem Stromversorgungsaggregat die Auswerteelektronik, bestehend aus Digital-Analogwandler, Vielkanal-Analysator, Kontroll-Display, Speicher, Kleinrechner und Ausgabereinheit.

In Zusammenarbeit mit der Bundesanstalt für Bodenforschung (BfB) wurden in diesem Berichtszeitraum die Voraussetzungen dafür geschaffen, daß 1974 marine Explorationsversuche mit einer Bohrlochsonde durchgeführt werden können. Als Bohrgerät soll ein bei der BfB vorhandenes "Geodoff"-Vibrationskernbohrgerät der

Firma Stork, Haarlem, zum Einsatz kommen. Mit der Firma Stork wurde Verbindung aufgenommen, um dieses Gerät den Anforderungen anzupassen.

2. Laborversuchseinrichtung für Mineralseifen-Exploration

A. Suppan

Zur Untersuchung der physikalischen Grundlagen bei der marinen Exploration von Schwermineralseifen wurde eine Versuchsanordnung geplant (Abb. 3542.22), die Versuche unter weitgehend den natürlichen Gegebenheiten angepaßten Verhältnissen erlaubt.

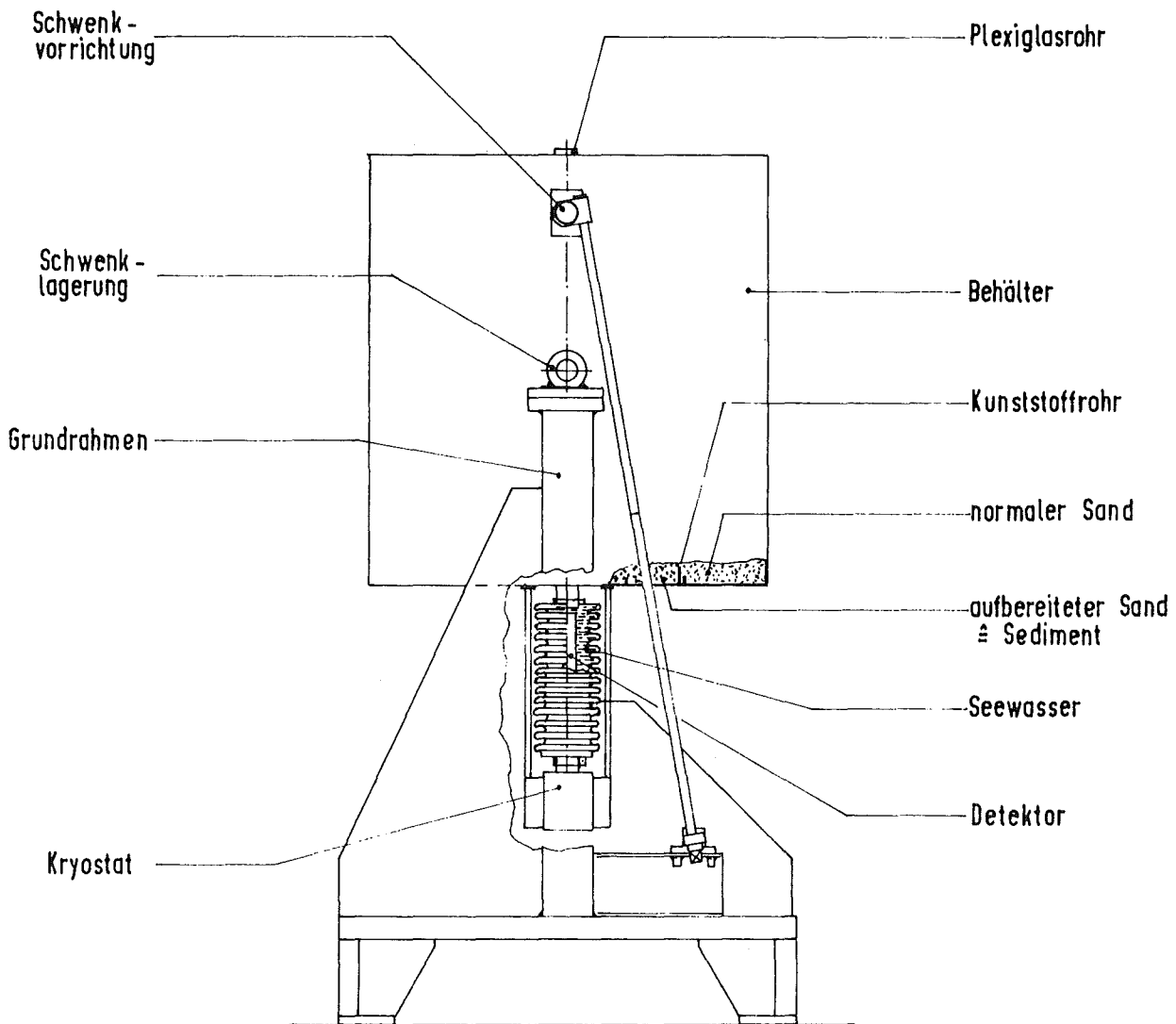


Abb. 3542.22: Vorrichtung zur Durchführung von Bohrlochexperimenten

Sie besteht aus einem in einem Grundrahmen drehbar gelagerten Behälter mit einem Durchmesser von 1400 mm und einer Höhe von 1500 mm, einem konzentrisch im Behälter angeordneten Plexiglasrohr von 75 mm Innendurchmesser, einem gleichfalls konzentrisch einsetzbaren Kunststoffrohr von 700 mm Innendurchmesser, einer Schwenkvorrichtung für den Behälter und einem gegenüber dem Behälter vertikal verschiebbaren Detektor, dessen Finger zusammen mit dem Plexiglasrohr durch einen Faltenbalg gegenüber der Umgebung abgedichtet ist.

3. Prospektionsvorhaben Mittersill

L. Bösch, R. Wolf

Zu Beginn des Berichtszeitraumes waren alle für die geplanten Prospektionsversuche im Scheelitvorkommen Mittersill erforderlichen Geräte von den Herstellerfirmen angeliefert worden. In der RBT-Technikumshalle wurden diese Geräte in der am Versuchsort vorgesehenen Anordnung aufgebaut, so daß die Experimentatoren unter praxisnahen Bedingungen die Gesamtanordnung überprüfen und sich mit der Handhabung der Geräte vertraut machen konnten.

Nach erfolgreichem Abschluß dieser Arbeiten erfolgte der Abtransport der Geräte am 21. 8. 1972.

Die Aufbauarbeiten im Westfeldstollen des Scheelitvorkommens Mittersill zeigten, daß in ihren Abmessungen kleine Geräte und zugstarke, geländegängige Fahrzeuge die Arbeiten wesentlich erleichtern können.

Während der Meßphase traten zunächst Schwierigkeiten auf, die in erster Linie auf extrem hohe Luftfeuchte, starke Verschmutzung durch teilweise nassen Boden und eine den harten Bergwerkseinsatz nicht voll gerecht werdende technische Einrichtung zurückzuführen waren.

Nach Beseitigung dieser anfänglichen Störquellen konnte das vorgesehene Meßprogramm zügig durchgeführt werden (vgl. PACT 3542.1).

Dieser erste Geländeinsatz einer Bohrlochsonde mit nuklearer Meßtechnik zeigte einige Schwachstellen bei den technischen Einrichtungen auf. So ist bei einer Weiterentwicklung vor allem den hohen Luftfeuchtigkeitsgehalten sowie der großen Verschmutzungsgefahr Rechnung zu tragen. Einfache Handhabung und unkomplizierte Geräte sind weitere, aus den Versuchen resultierende Forderungen.

Positiv zu bewerten ist neben dem eingesetzten Teufenmeßverfahren (Meßrolle) der Aufbau der Bohrlochsonde aus einzelnen Bauteilen zu einem flexiblen Meßinstrument.

Eine Verwertung der bei den Prospektionsversuchen gewonnenen Erfahrungen erfolgte bereits bei der unter 4. angeführten Weiterentwicklung der Bohrlochsonde zu einem leistungsfähigen terrestrischen Bohrlochsonden-Analysengerät.

4. Weiterentwicklungen

L. Bösch, R. Wolf

4.1. Bohrlochsonden-Analysengerät

Aufbauend auf den Mittersill-Erfahrungen wurde gegen Ende des Berichtszeitraumes mit den Vorarbeiten für die Schaffung eines vielseitig einsetzbaren Analysensystems für die Prospektion und Exploration terrestrischer Lagerstätten begonnen. Damit sollen sowohl Bohrlochmessungen sowie Bohrkern- und Gesteinsprobenanalysen möglich sein.

Die Grundbausteine dieses Systems sind:

- n-Quelle mit Abschirmbehälter
- Ge(Li)-Detektor mit Kryostat
- Fördergerät
- Auswertelektronik
- Versorgungseinrichtung

Sie sind in leicht transportablen 10/8-ISO-Containern untergebracht und können weitgehend unabhängig von den jeweiligen Umweltbedingungen betrieben werden.

Kontakte zu in Frage kommenden Lieferfirmen wurden aufgenommen, und mit der BfB wurden Gespräche über den ersten geplanten Einsatz des Systems geführt.

4.2. RFA-Bohrlochsonde

Die Versuche in Mittersill haben gezeigt, daß eine RFA-Bohrlochsonde leichter optimiert werden kann, wenn sie nicht auf Komponenten aufbauen muß, die auch für die Neutronenstrahlungs-Analysenverfahren einsetzbar sind. Deswegen wurde gegen Ende des Berichtszeitraumes mit der Planung einer separaten RFA-Bohrlochsonde begonnen, die ggf. Teil des in 4.1. beschriebenen Systems werden kann.

3544 IN-VIVO-AKTIVIERUNGEN IN DER MEDIZIN

G. Seiler

Im Berichtszeitraum wurden in weiteren Literaturstudien und in Gesprächen mit Medizinern die Möglichkeiten einer Aktivierungsanalyse im Körper mit ^{252}Cf untersucht. Etwa 10 % der Bevölkerung in der BRD leiden an Osteoporose (eine Form der Entmineralisierung im Skelett). Auch in Verbindung mit bestimmten anderen Krankheiten (z. B. Nierenerkrankungen) tritt eine Änderung des Mineralgehaltes der Knochen auf (im allgemeinen ein Absinken). Für diese Er-

krankungen geeignete Diagnoseverfahren, die ohne eine schwierige Biopsie der Knochen durchgeführt werden können, zu entwickeln, erscheint daher besonders wichtig. Die herkömmlichen Röntgenmethoden sind nicht geeignet, da sie erst bei weit fortgeschrittenem Krankheitsstadium eine Veränderung anzeigen. Mit Hilfe verfeinerter Röntgen-Verfahren und Absorptionsmessungen mit Gamma-Strahlen können gute Teilergebnisse erzielt werden. Diesbezügliche Entwicklungen sind jedoch noch nicht so weit fortgeschritten, daß schon Standardverfahren angeboten werden können.

Die Neutronenaktivierungsanalyse, die seit einigen Jahren beispielsweise für Ganzkörperanalysen an mehreren Stellen im Ausland als In-Vivo-Methode entwickelt wird (1), verspricht für gezielte Mineralgehaltsbestimmungen bei Teilkörperbestrahlungen einen erfolgreichen Einsatz. Im Rahmen unserer Untersuchungen sollen zunächst die Konzentrationen von Kalzium und Phosphor in der Hand bestimmt werden. Dies kann unter Verwendung von ^{252}Cf durch Aktivierung mit thermischen bzw. schnellen Neutronen erreicht werden. Die gleichzeitige Bestimmung von Kalzium und Phosphor könnte zeigen, inwieweit die Konzentration dieser Hauptkomponenten des Knochens bei Veränderungsprozessen korreliert sind und inwieweit Unterschiede zwischen gesunden und kranken Personen auftreten. Die bisher verfügbaren Verfahren können solche Aussagen nicht liefern, da Einzelelemente damit nicht erfaßt werden können.

Für die beabsichtigten Teilkörperbestrahlungen einer Hand muß gewährleistet sein, daß ein genügend genaues Meßsignal bei noch vertretbarer Strahlenbelastung des Patienten erhalten wird. Diesbezüglich werden zur Zeit theoretische Abschätzungen durchgeführt. Es darf erwartet werden, daß bei Verwendung optimaler Bestrahlungs- und Meßbedingungen (plattenförmige Quellen, große NaJ-Detektoren) brauchbare Analysenwerte erhalten werden können, ohne daß die Strahlendosis den entsprechenden Wert für beruflich strahlenexponierte Personen nicht überschreitet.

Literaturverzeichnis

- (1) Projekt Actiniden, 1. Halbjahresbericht 1972, KFK-1656 (1972)
- (2) F.E. Senftle, R.M. Moxham, A.B. Tanner, Nucl. Instr. Meth. 104 (1972) 485
- (3) Private Mitteilung von R. Höll, Inst. f. allg. und angew. Geologie und Mineralogie, Univ. München
- (4) U. Fanger, R. Pepelnik, Vortrag auf dem ANS Nat. Top. Meeting "Application of CF-252", Austin (Texas) Sept. 11 - 13 (1972)
- (5) H. Würz, L. Buth, KFK-1771 (in Vorbereitung)
- (6) C. Günther, W. Kinnebrock, KFK-1381 (1971)
- (7) L.P. Abagjan et al., KFK-tr-144
- (8) E. Kiefhaber, KFK-1572 (1972)
- (9) Projekt Actiniden, 2. Halbjahresbericht 1971, KFK-1544 (1972)
- (10) A. Lubecki, H. Vogg, KFK-1728 (in Vorbereitung)

