

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

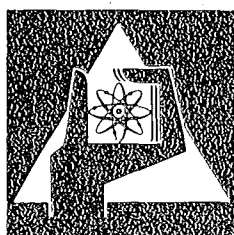
Mai 1976

KFK 2291

Institut für Angewandte Kernphysik

**Aktivierungsanalyse von Manganknollen mit  
14 MeV-Neutronen**

H. Eberle



**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 2291

Institut für Angewandte Kernphysik

Aktivierungsanalyse von Manganknollen  
mit 14 MeV-Neutronen

H. Eberle

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe



## ZUSAMMENFASSUNG

Für die Exploration von Manganknollen in der Tiefsee ist bei der Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe eine Schleppsonde zur "in-situ"-Analyse der Metallgehalte von Erzknollen entwickelt worden. Das Verfahren der Analyse beruht auf dem Prinzip der thermischen Neutroneneinfang-Gamma-spektroskopie unter Verwendung einer  $^{252}\text{Cf}$ -Neutronenquelle. Der Nachweis der induzierten  $\gamma$ -Strahlung erfolgt mit einem Ge-Detektor. Die dabei auftretenden Handlings- und Strahlenschutzprobleme mit der  $^{252}\text{Cf}$ -Quelle können durch einen abschaltbaren Neutronengenerator und einem NaJ(Tl)-Detektor verringert werden. Es wurde untersucht, welche Genauigkeit man bei Manganknollenanalysen erreicht, wenn man als Alternativverfahren die Neutronenaktivierungsanalyse mit 14 MeV-Neutronen heranzieht. Dieses Verfahren ermöglicht die Verwendung eines NaJ(Tl)-Detektors, sowie eines abschaltbaren Neutronengenerators. Die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Methode wird demonstriert und auftretende Probleme der "in-situ"-Analyse dargestellt.

## ABSTRACT

### Activation-analysis of manganese nodules with 14 MeV-neutrons

For the deep-sea-exploration of manganese nodules, the Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe, has developed a sledge, which enables "in-situ"-analysis of these nodules. The technique is based on neutron-induced-capture- $\gamma$ -spectroscopy with a  $^{252}\text{Cf}$ -neutron-source. The induced  $\gamma$ -rays will be detected by a Ge-detector. The problems of handling and of radiation from the  $^{252}\text{Cf}$ -source can be reduced, by using a neutron generator which can be switched off and a NaJ(Tl)-detectorsystem. Experiments were done to find out the expected accuracy of the analysis of manganese nodules by activation-analysis using 14 MeV-neutrons as an alternative method, which allows the application of a NaJ(Tl)-detector. The principle feasibility of this technique is demonstrated, and the problems of the "in-situ"-analysis are discussed.

## INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1. Einleitung	1
2. Physikalische Grundlagen	2
3. Versuchsdurchführung	3
4. Ergebnisse	4
4.1 Messungen mit einem Ge(Li)-Detektor	5
4.2 Messungen mit dem NaJ(Tl)-Detektor	6
5. Genauigkeitsbetrachtung	7
6. Schlußfolgerung	8
Literaturverzeichnis	10

## 1. EINLEITUNG

Für die langfristige Sicherung der Versorgung mit Rohstoffen gewinnen die marinen Erzlagerstätten zunehmend an Bedeutung. Die flächenmäßig sehr großen Manganknollen-Lagerstätten der Weltmeere stellen daher ein großes Reservoir an Nichteisenmetallen dar /1/. Der Abbau dieser Lagerstätten kann nur dann kostengünstig erfolgen, wenn unter anderem ausreichend Daten über Belegungsdichte, Topographie und Metallgehalte der Manganknollen vorliegen. Wegen der sehr großen Wassertiefe (bis 6000 m) sind Probennahmen für Manganknollenanalysen sehr aufwendig, so daß "in-situ"-Verfahren Vorteile bieten.

Deshalb ist bei der GfK Karlsruhe eine Schleppsonde entwickelt worden, die "in-situ"-Analysen von Erzknollen in der Tiefsee ermöglicht /2/. Für das Analyseverfahren, das auf dem Prinzip der thermischen Neutroneneinfang-Gammaspektroskopie beruht, wird als Neutronenquelle ein  $^{252}\text{Cf}$ -Präparat verwendet, wobei die in den Erzknollen induzierte prompte  $\gamma$ -Strahlung mit einem Ge-Detektor nachgewiesen wird /3/. Die Anwendbarkeit dieser Methode zur "in-situ"-Analyse wurde durch Laborexperimente demonstriert und soll noch 1976 in der Schleppsonde MANKA I vor Ort erprobt werden.

Um die Handlungs- und Strahlenschutzprobleme, die durch die Verwendung einer starken  $^{252}\text{Cf}$ -Quelle bei der Neutroneneinfang-Gammaspektroskopie auftreten /4/, weitgehend zu reduzieren, wurde ein Alternativvorschlag der GKSS<sup>+</sup>, die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) mit 14 MeV-Neutronen, aufgegriffen/5/. Dieses Verfahren ermöglicht den Einsatz eines abschaltbaren Neutronengenerators und einer einfachen Detektoranordnung (NaJ(Tl)), mit der die durch schnelle Neutronen erzeugten Radionuklide in den Erzknollen nach Bestrahlungsende nachgewiesen werden können.

Es wurde daher untersucht, ob sich mit der Neutronenaktivierungsanalyse mit 14 MeV-Neutronen bessere "in-situ"-Analyseresultate erzielen lassen als mit der Neutroneneinfang-Gammaspektroskopie.

---

<sup>+</sup> Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffbau und Schifffahrt, Geesthacht-Tesperhude

## 2. PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN

Die bei der Neutronenaktivierungsanalyse erzeugte Aktivität  $A$  einer hinreichend dünnen Folie der Dicke  $d$  ist gegeben durch

$$A = N \cdot d \int_0^{\infty} \sigma_{\text{act}}(E) \cdot \phi(E) \, dE \quad (1)$$

mit  $A$  = Aktivität in Zerfälle/cm<sup>2</sup> sec

$N$  = Anzahl der Atome pro cm<sup>3</sup>

$\sigma_{\text{act}}(E)$  = Aktivierungsquerschnitt bei der Neutronenenergie  $E$

$\phi(E)$  = Spektrale Verteilung des Neutronenflusses pro cm<sup>2</sup>·sec·eV

Selbstabschirmung und inelastische Streuung können wegen der geringen Wirkungsquerschnitte bei hohen Neutronenenergien vernachlässigt werden /6/.

Bei endlicher Bestrahlungsdauer und Wartezeit ergibt sich daraus zur Zeit  $t_2$  für eine monoenergetische Neutronenstrahlung (14 MeV) die Aktivität

$$A = \sigma_{\text{act}}(E) \cdot N \cdot d \cdot H \cdot \phi(E) \cdot (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2} \quad (2)$$

mit  $H$  = Isotopenhäufigkeit

$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$  = Zerfallskonstante des Zwischenkerns

$t_1$  = Bestrahlungszeit

$t_2$  = Wartezeit nach Ende der Bestrahlung

Zwischen der Aktivität  $A$  und der Peakintensität  $PK$ , mit der eine  $\gamma$ -Linie der Energie  $E_\gamma$  im Spektrum erscheint, besteht folgender Zusammenhang:

$$PK = \alpha \cdot \epsilon(E) \cdot A \cdot I_\gamma \quad (3)$$

mit  $\alpha$  = Geometriefaktor

$\epsilon(E)$  = Detektornachweisempfindlichkeit

$I_\gamma$  =  $\gamma$ -Emissionswahrscheinlichkeit



Zusammen mit Gleichung 2 erhält man bei einem Meßzeitintervall  $t_3$  die Beziehung

$$PK = \alpha \cdot \epsilon(E) \cdot I_{\gamma} \cdot \sigma_{act}(E) \cdot N \cdot d \cdot H \cdot \phi(E) (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2} \frac{1 - e^{-\lambda t_3}}{\lambda} \quad (4)$$

Die Intensität der  $\gamma$ -Strahlung ist bei konstanten Meßbedingungen proportional zur gewünschten Elementkonzentration  $N$ .

Mit der Neutronenaktivierungsanalyse kann somit eine Vielzahl chemischer Elemente qualitativ und quantitativ analysiert werden. Bei Verwendung von monoenergetischen 14 MeV-Neutronen treten die Kernreaktionen  $(n,2n)$ ,  $(n,p)$  und  $(n,\alpha)$  auf. Die bei den Kernreaktionen entstehenden radioaktiven Isotope liefern bei ihrem Zerfall elementspezifische Gammastrahlung, die nach Beendigung der Aktivierung mit geeigneten Detektoren nachgewiesen werden kann.

Anhand der charakteristischen Zusammensetzung /1/ von Manganknollen (Tab. 1) und den entsprechenden Kerndaten /7/ wurde ein Katalog der möglichen Kernreaktionen aller in den Manganknollen vorkommenden Isotope erstellt und die daraus resultierende Gammastrahlung berechnet. Bezieht man in die Rechnungen die mittleren Metallkonzentrationen der Erzknollen mit ein, sowie eine Bestrahlungs-, Warte- und Meßzeit von jeweils 10 min, so wird sich die Anzahl der im Impulshöhenspektrum zu erwartenden  $\gamma$ -Linien auf die Linien reduzieren, die in Tab. 2 zusammengestellt sind.

Durch Laborexperimente sollte untersucht werden, ob bei einer "in-situ"-Manganknollenanalyse die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) mit 14 MeV-Neutronen zusammen mit einem einfachen und robusten Detektorsystem (NaJ(Tl)) eingesetzt werden kann und welche Genauigkeit man im Vergleich zur  $(n,\gamma)$ -Methode bei der Metallkonzentrationsbestimmung erwarten kann.

### 3. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Für die Aktivierungsanalyse wurde eine Probe von 550 mg aus pulverisierten Erzknollen hergestellt, die mit der bei der GfK Karlsruhe entwickelten Neutronengeneratortröhre KARIN /8/ bei einem Neutronenfluß von  $4.1 \times 10^9 \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$  ( $\pm 30 \%$ ) für die Dauer von 12 min in einem abgeschlossenen Behälter bestrahlt

wurde. Nach einer Wartezeit von 11 min wurde die aktivierte Probe mit einem Ge(Li)-Detektorsystem (empfindliches Volumen:  $14 \text{ cm}^3$ ) ausgemessen. Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt dieses  $\gamma$ -Impulshöhenspektrums (Meßzeit: 10 min). In Tabelle 2 sind die Kernreaktionen dargestellt, die zusammen mit der bekannten chemischen Zusammensetzung der Probe /12/ (vgl. Tab. 1) mit mehr als 1 % zu den gemessenen Peakzählraten der entsprechenden Gammalinien beitragen.

Der zur Aktivierung beitragende Teil an thermischen Neutronen war im vorliegenden experimentellen Aufbau vernachlässigbar klein. Dies konnte aus den thermischen Wirkungsquerschnitten und den gemessenen  $\gamma$ -Linienintensitäten experimentell bestimmt werden. Für die folgenden Betrachtungen wird daher ein reines 14 MeV-Neutronenspektrum zugrundegelegt. Ob der Einfluß thermischer Neutronen auf die "in-situ"-Analysengenauigkeit auch in Gegenwart des stark moderierenden Meerwassers durch geeignete Maßnahmen klein gehalten werden kann, ist noch nicht geklärt.

Bei einem weiteren Versuch wurde eine Probe von 411 mg derselben Knollenart bestrahlt und nach einer Wartezeit von 11 min mit einem NaJ(Tl)-Detektorsystem ( $2.6'' \times 2.6''$ ) ausgemessen. Die Bestrahlungsdauer war 10 min bei einem Neutronenfluß von  $6.0 \times 10^9 \text{ n/cm}^2 \text{ sec} (\pm 5 \%)$ . Dies entspricht ca. 10 % der maximalen Leistung der Neutronengeneratordröhre. Die Neutronenenergieverteilung entsprach dem vorhergehenden Versuch. Einen Ausschnitt des erhaltenen Impulshöhenspektrums (Meßzeit: 10 min) ist in Abb. 2 dargestellt.

#### 4. ERGEBNISSE

Die gemessenen NAA-Spektren und die Rechnungen haben gezeigt, daß von den interessanten Elementen der Erzknohlen bei durchschnittlicher chemischer Zusammensetzung nur Mangan und Eisen auswertbare  $\gamma$ -Linien liefern. Die Kernreaktionen mit Nickelisotopen führen zu Zwischenkernen, deren  $\gamma$ -Strahlung wegen der geringen Intensität in den NAA-Spektren nicht nachweisbar ist. Man ist daher für die Konzentrationsbestimmung von Nickel auf die Korrelation des Mn/Fe-Verhältnisses zum absoluten Nickelgehalt angewiesen. Diese Korrelation war das Ergebnis einer Vielzahl von chemischen Analysen von Manganknohlen (vgl. Abb. 3) der VALDIVIA-Explorationsfahrten/5,10,11/.

Die chemischen Analysen führten auch zu der Korrelation des absoluten Kupfergehalts zum Mn/Fe-Verhältnis (vgl. Abb. 3). Diese Korrelation muß zur Kupferkonzentrationsbestimmung herangezogen werden, da es sich bei der Kupfer- $\gamma$ -Linie (511 keV) in den NAA-Spektren um Vernichtungsstrahlung handelt, die für die Analytik nur bedingt geeignet ist.

Eine Anwendung dieser Korrelationen hat auch den Vorteil, daß auf eine Massenbestimmung der zu analysierenden Probe verzichtet werden kann. Gl. 4 vereinfacht sich dadurch zu

$$\frac{m_{\text{Mn}}}{m_{\text{Fe}}} = \eta \frac{\text{PK}_{\text{Mn}}}{\text{PK}_{\text{Fe}}} \quad (5)$$

wobei  $\eta$  alle konstanten Größen aus Gl. 4 beinhaltet.

Mit den im Impulshöhenspektrum gemessenen Zählraten PK der elementspezifischen  $\gamma$ -Linien von Eisen und Mangan, kann somit bei bekanntem  $\eta$  das Mn/Fe-Verhältnis und daraus die absolute Konzentration  $C_x$  von Nickel bzw. Kupfer abgeleitet werden.

$$C_x = f_x \frac{m_{\text{Mn}}}{m_{\text{Fe}}} = \eta \cdot f_x \frac{\text{PK}_{\text{Mn}}}{\text{PK}_{\text{Fe}}} \quad (6)$$

#### 4.1 Messungen mit einem Ge(Li)-Detektor

Die Auswertung der 1434 keV-Mangan- $\gamma$ -Linie der Reaktion  $^{55}\text{Mn}(n,\alpha)^{52}\text{V}$  (14 MeV) ist problemlos, da keine weiteren Kernreaktionen in diesem Energiebereich  $\gamma$ -Linien liefern. Problematischer ist dagegen die Auswertung der 847 keV- $\gamma$ -Linie, da neben der Reaktion  $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$  bei 14 MeV die Einfangreaktion  $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$  bei thermischen Energien wegen des sehr hohen thermischen Neutroneneinfangquerschnitts des  $^{55}\text{Mn}$  wesentlich zur Bildung des  $^{56}\text{Mn}$  beiträgt. Im vorliegenden Experiment braucht die (n, $\gamma$ )-Reaktion (thermisch) nicht berücksichtigt werden, da praktische keine thermischen Neutronen festgestellt werden konnten. Der Anteil der Reaktion  $^{59}\text{Co}(n,\alpha)^{56}\text{Mn}$ , die noch zur Bildung von  $^{56}\text{Mn}$  führt, wurde vernachlässigt, da er nur zwischen ca. 1-2 % zur Peakintensität der 847 keV-Linie beiträgt.

Bei etwas schlechterer Energieauflösung oder einfacher Peakflächenbestimmung (Addition von Kanalhalten), kann die 847 keV-Linie nicht mehr von der 844 keV-Linie der Reaktionen  $^{30}\text{Si}(n,\alpha)^{27}\text{Mg}$  und  $^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$  getrennt werden. In Tab. 3 sind die prozentualen Beiträge der einzelnen Reaktionen dargestellt, die zur Gesamtpeakzählrate der entsprechenden  $\gamma$ -Linien mit mehr als 1 % beitragen. Der Anteil der 844 keV-Linie im Doppelpeak kann jedoch durch eine zweite  $\gamma$ -Linie bei 1015 keV derselben Reaktionen unter Berücksichtigung der  $\gamma$ -Emissionswahrscheinlichkeit und Detektorefficiency bestimmt werden (vgl. Tab. 2).

#### 4.2 Messungen mit dem NaJ(Tl)-Detektor

Die Auswertung der NaJ(Tl)-Spektren der NAA ist problematischer, da wegen des geringeren Energieauflösungsvermögens die einzelnen Gammalinien nur schwer zu trennen sind. Der Anteil der 844 keV-Linie an der 847 keV-Linie aus der Reaktion  $^{56}\text{Fe}(n,p)^{56}\text{Mn}$  kann durch Auswertung des 1015 keV-Peaks gut ermittelt werden. Der Einfluß der Doppelentkommelinie der 2113 keV-Energie auf den 1015 keV-Peak kann dabei ebenso wie der Einfluß der Doppelentkommelinien der Energien 1779 keV und 1811 keV auf die 847 keV-Linie vernachlässigt werden, da deren Anteile kleiner als 1 % sind.

Eine einfache Auswertung der 1434 keV-Linie der Reaktion  $^{55}\text{Mn}(n,\alpha)^{52}\text{V}$  ist nicht mehr möglich, da sie mit der 1369 keV- und 1274 keV-Linie ein Triplett bildet, das wiederum mit der Comptonkante der Linien bei 1779 keV und 1811 keV zusammenfällt. Um die Anteile der einzelnen Linien zu ermitteln, müssen daher Least-Squares-Fit-Analysen herangezogen werden. Der Anteil der 1369 keV-Linie in diesem Triplett kann durch Bezug auf die 2754 keV-Linie derselben Reaktion bestimmt werden. Der Beitrag der 1274 keV-Linie der Reaktion  $^{29}\text{Si}(n,p)^{29}\text{Al}$  zum Triplett kann auf einfache Art nicht ermittelt werden, da diese Reaktion keine weiteren auswertbaren  $\gamma$ -Linien liefert /9/.

Eine längere Abklingzeit der Probe bietet auch keine Vorteile, da die interessante 1434 keV-Strahlung die kürzeste Halbwertszeit in diesem Triplett hat.

## 5. GENAUIGKEITSBETRACHTUNG

---

Für die Fehlerabschätzung, mit der die Konzentrationen der Elemente Nickel und Kupfer in Manganknollen mit der NAA bestimmt werden können, werden die gemessenen Daten der vorliegenden Experimente verwendet. Dabei ist berücksichtigt, daß keine thermischen Neutronen zur Aktivierung der Probe beigetragen haben. Die in diesem Abschnitt angegebenen Fehlerangaben beziehen sich auf die Elementkonzentrationen, wie sie in der Probe vorlagen (vgl. Tab. 1).

Bei der Bestimmung des Mangan-Eisen-Verhältnisses nach Gl. 4 und Gl. 5 müssen drei Meßgrößen ermittelt werden:

- a)  $\eta(\epsilon_{\text{Mn}}, \epsilon_{\text{Fe}})$
- b) Peakzählrate der 1434 keV-Linie (Mangan)
- c) Peakzählrate der 847 keV-Linie (Eisen)

Aus den Fehlern dieser drei Meßgrößen und der Unsicherheit in den Korrelationen /5/ setzt sich der Gesamtfehler der Nickel- bzw. Kupferkonzentration zusammen.

Während die Fehler der Peakzählraten statistischer Natur sind, muß  $\eta(\epsilon_{\text{Mn}}, \epsilon_{\text{Fe}})$  durch Eichung der Meßanordnung bestimmt werden. Die Erfahrung hat gezeigt, daß ein Fehler für  $\eta$  in der Größenordnung bis zu 5 % auch bei erheblichem Aufwand in der Kalibrierung realistisch ist /3/.

Bei dem gemessenen Ge(Li)-Spektrum konnte die Peakfläche der Fe-847 keV-Linie (abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Knollen und dem Neutronenfluß) für die vorliegende Probe bei einfacher Peakflächenbestimmung (Addition von Kanalinhalt) mit einer Genauigkeit von 1.5 % bestimmt werden. Bei der Mn-1434 keV-Linie betrug die Unsicherheit in der Peakfläche 2.4 %. Daraus resultiert ein Gesamtfehler von ca. 6 % für das Massenverhältnis Mn/Fe, unter der Annahme, daß  $\eta(\epsilon_{\text{Mn}}, \epsilon_{\text{Fe}})$  mit einem Fehler von 5 % in das Massenverhältnis eingeht. Zusammen mit den Unsicherheiten in den Korrelationen für Nickel ( $\pm 15$  %) und Kupfer ( $\pm 30$  %) /5/ resultiert ein Fehler für die Nickelkonzentration von 16 % und für die Kupferkonzentration von 31 %.

Dieses Ergebnis zeigt, daß die Genauigkeit der Peakflächenbestimmung den Gesamtfehler der Nickel- bzw. Kupferkonzentration nur unwesentlich beeinflusst, da er im wesentlichen durch die großen Unsicherheiten in den Korrelationen und

zu einem geringeren Teil durch den Fehler von  $\eta(\epsilon_{\text{Mn}}, \epsilon_{\text{Fe}})$  vorgegeben ist.

Messungen mit einem NaJ(Tl)-Detektor bringen bei Verwendung von aufwendigen Auswerteverfahren eine Verbesserung der Zählratenstatistik auf  $<1\%$ .

Bedingt durch die großen Unsicherheiten in den Korrelationen wird die Analysegenauigkeit, die man beim Einsatz von Ge(Li)-Detektoren erreicht, nicht verbessert.

#### SCHLUSSFOLGERUNG

Die Ergebnisse der Experimente haben gezeigt, daß für die Analyse von Manganknollen die Neutronenaktivierungsanalyse mit 14 MeV-Neutronen prinzipiell geeignet ist. Zur Bestimmung des interessanten Nickelgehalts ist man im Gegensatz zur Neutroneneinfang-Gammaspektroskopie unbedingt auf die Korrelation zum Mangan-Eisen-Verhältnis angewiesen, da die Kernreaktionen mit den Nickelisotopen zu Zwischenkernen führen, deren  $\gamma$ -Strahlung wegen der geringen Intensität in den NAA-Spektren nicht nachweisbar ist. Bei der Kupfergehaltsbestimmung muß ebenfalls die Korrelation zum Mangan-Eisen-Verhältnis verwendet werden, da es sich bei der in den NAA-Spektren erscheinenden Kupfer- $\gamma$ -Linie um Vernichtungsstrahlung handelt, die für die Analytik nur wenig geeignet ist. Die Verwendung dieser Korrelationen hat den Vorteil, daß auf eine absolute Ermittlung der Probenmasse verzichtet werden kann, sie hat den Nachteil, daß die Korrelationen nicht streng erfüllt, sondern mit einem relativ großen Fehler behaftet sind.

Aus den Messungen war weiterhin ersichtlich, daß die Unsicherheiten der Metallkorrelationen den wesentlichsten Bestandteil der Analysegenauigkeit bilden. So konnte bei den vorliegenden Versuchen unter Verwendung eines Ge(Li)-Detektorsystems die notwendigen Linienintensitäten für die Fe-847 keV-Linie mit  $\pm 1.5\%$  und für die Mn-1434 keV-Linie mit  $\pm 2.4\%$  ermittelt werden. Dadurch ist eine Bestimmung des absoluten Nickelgehalts zu  $\pm 16\%$  und des absoluten Kupfergehalts zu  $\pm 31\%$  möglich.

Beim Einsatz eines NaJ(Tl)-Detektorsystems erreicht man einen statistischen Fehler bei der Bestimmung der Linienintensitäten von  $<1\%$ . Dies verbessert die Analysegenauigkeit von Kupfer und Nickel in Bezug auf das Ge(Li)-Detektorsystem nicht, erhöht jedoch den Aufwand bei der Spektrumsanalyse.

Die Handlings- bzw. Strahlenschutzprobleme von Ge-Detektor und  $^{252}\text{Cf}$ -Neutronenquelle, die bei der  $(n,\gamma)$ -Spektroskopie auftreten /4/, können bei Anwendung der NAA mit 14 MeV-Neutronen zusammen mit einem einfachen NaJ(Tl)-Detektorsystem weitgehend reduziert werden. Eine Verbesserung der Analysegenauigkeit für Nickel und Kupfer in Bezug auf die  $(n,\gamma)$ -Analyse ist nicht möglich. Bei der  $(n,\gamma)$ -Methode kann man im Feldeinsatz den absoluten Nickelgehalt zu  $\pm 16\%$  und den absoluten Kupfergehalt zu  $\pm 37\%$  bestimmen /3/. Die bei Laborbedingungen erzielte Genauigkeit der NAA mit 14 MeV-Neutronen beträgt für Nickel  $\pm 16\%$  und für Kupfer  $\pm 31\%$ . Der absolute Mangan-, Eisen- und Kobaltgehalt kann bei diesem Verfahren wegen des Verzichts der Probenmassenbestimmung nicht bestimmt werden. Um aber diese Analysegenauigkeit bei der NAA mit 14 MeV-Neutronen zu erhalten, muß der Beitrag an thermischen Neutronen zur Aktivierung vollkommen reduziert oder absolut nachgewiesen werden, da schon ein nicht erkannter geringer Anteil an thermischen Neutronen die Analyseergebnisse stark verfälscht und die Genauigkeit verringert. Da dies wegen der guten Moderationseigenschaft von Wasser für schnelle Neutronen bei einer "in-situ"-Analyse sicherlich mit großen Problemen verbunden ist, wird die bei Laborversuchen erzielte Genauigkeit sicherlich eine untere Grenze darstellen. Der Einsatz der NAA mit 14 MeV-Neutronen verringert zwar die Handlings- und Strahlenschutzprobleme, die bei der  $(n,\gamma)$ -Methode durch die  $^{252}\text{Cf}$ -Quelle auftreten, bringt aber mit Sicherheit keine Verbesserung der Analyseergebnisse im Vergleich zur  $(n,\gamma)$ -Methode mit sich. Weiterhin ist es mit der NAA im Gegensatz zur  $(n,\gamma)$ -Analyse nur möglich, kleine Probenmengen zu analysieren. Bei einer Zyklusdauer (Aktivierung, Wartezeit, Messung) von 30 min ist somit eine repräsentative Konzentrationsangabe eines Erzknollen-Abbaufeldes in kurzer Zeit nur möglich, wenn die Knollenzusammensetzung in umfangreichen Abbaugebieten nur gering ( $\pm 10\%$ ) schwankt /13,14/.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ J.L. Mero: The mineral resources of the sea, Elsevier Publ. Company, Amsterdam (1965).
- /2/ J. Lange, U. Tamm, H. Würz: Entwicklung einer Schleppsonde zur "in-situ"-Analyse von Manganknollen-Lägerstätten, mt 6, Nr. 2, April 1975.
- /3/ H. Würz, H. Eberle: Multielementanalyse von Erzknollen mittels Neutroneneinfang-Gammaspektroskopie, KFK 2160, Juni 1975.
- /4/ W. Pfeifer, J. Lange, H. Würz: Sicherheitsbericht für den Einsatz kerntechnischer Analysemethoden zur Exploration von Manganknollen in der Tiefsee, PACT-Bericht, Nr. 53, Februar 1975.
- /5/ GKSS-Jahresbericht 1974, Entwicklung von "in-situ"-Analyseverfahren (1975).
- /6/ K.H. Beckurts, K. Wirtz: Neutron Physics, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen, 1964.
- /7/ Neutron Cross Sections, BNL 325 2nd edition, (1964).
- /8/ K.A. Schmidt, H. Dohrmann: Die Hochleistungsneutronengeneratortröhre KARIN für 14 MeV-Neutronen, KFK 2223, S. 78-82, Dezember 1975.
- /9/ C. Meixner: Gammaenergien, KFA-Bericht Nr. 811 (1971).
- /10/ H.-M. Lüscho, G. Kraft: Nichtdispersive Röntgenspektrometrie an Manganknollen aus dem Pazifischen Ozean, mt 4, Nr. 6, 1973.
- /11/ G.H.W. Friedrich, H. Kunzendorf, W.L. Plüger: Ship-borne geochemical investigation of deep-sea manganese-nodule deposits in the Pacific using a radio-isotope energy-dispersive x-ray system. Journal of Geochemical Exploration, 3 (1974), p. 303-317.
- /12/ pers. Mitteilung von v. Baeckmann, IRCh, Ges. f. Kernforschung, Karlsruhe.
- /13/ J. Lange: Geochemische Untersuchungen an Manganknollen und unterlagerndem Sediment aus dem äquatorialen Pazifik, BMFT-Forschungsbericht M75-02 Meeresforschung, (1975).
- /14/ H. Gundlach, v. Marchig: Manganknollen von einer Station im äquatorialen Pazifik (vorläufige Mitteilung), BMFT-Forschungsbericht M75-02 Meeresforschung (1975).



	Analyseresultate													
	Mn	Fe	Ni	Cu	Co	Al	Na	Mg	Si	P	K	Ca	Ti	Ba
mittl. Konz. von Erzknollen /1/	24.2	14.0	0.99	0.53	0.35	2.9	2.6	1.7	9.4	-	0.8	1.9	0.67	0.18
Knollenprobe/12/	27.4	12.1	0.32	0.32	0.66	0.55	2.2	0.31	16.0	0.64	1.20	0.56	0.67	0.18

Tab. 1: Mittelwerte der Hauptbestandteile pazifischer Manganknollen /1/ und die chemische Zusammensetzung der verwendeten Proben /12/, angegeben in %-Anteilen der wasserfreien Masse.

Kernreaktion	Energie $E_\gamma$ (Häufigkeit pro Zerfall)			$T_{1/2}$ des Zwischenkerns.
	(keV)			
$^{54}\text{Fe} (n,2n) ^{53}\text{Fe}$	511 (1.96)	377 (0.32)		8.5 m
$^{63}\text{Cu} (n,2n) ^{62}\text{Cu}$	511 (1.96)			9.75 m
$^{39}\text{K} (n,2n) ^{38}\text{K}$	511 (2.00)	2168 (1.00)		7.61 m
$^{30}\text{Si} (n,\alpha) ^{27}\text{Mg}$	844 (0.72)	1015 (0.30)		9.46 m
$^{27}\text{Al} (n,p) ^{27}\text{Mg}$	844 (0.72)	1015 (0.30)		9.46 m
$^{56}\text{Fe} (n,p) ^{56}\text{Mn}$	847 (0.99)	1811 (0.29)	2113(0.16)	2.58 h
$^{59}\text{Co} (n,\alpha) ^{56}\text{Mn}$	847 (0.99)	1811 (0.29)	2113(0.16)	2.58 h
$^{29}\text{Si} (n,p) ^{29}\text{Al}$	1274 (0.91)	2426 (0.06)	2028(0.03)	6.6 m
$^{27}\text{Al} (n,\alpha) ^{24}\text{Na}$	1369 (1.00)	2754 (1.00)		15.05 h
$^{24}\text{Mg} (n,p) ^{24}\text{Na}$	1369 (1.00)	2754 (1.00)		15.05 h
$^{55}\text{Mn} (n,\alpha) ^{52}\text{V}$	1434 (1.00)			3.75 m
$^{28}\text{Si} (n,p) ^{28}\text{Al}$	1779 (1.00)			2.31 m
$^{31}\text{P} (n,\alpha) ^{28}\text{Al}$	1779 (1.00)			2.31 m

Tab. 2: Kernreaktionen, die aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Probe (vgl. Tab. 1) mit mehr als 1 % zu den Peakzählraten der entsprechenden Gammalinien im Impulshöhenspektrum beitragen /9/.

Energie $E_\gamma$ (keV)	Kernreaktionen	Zählratenanteil (%)	
511	$^{54}\text{Fe}(n,2n) \ ^{53}\text{Fe}$	6.4	6.4
	$^{63}\text{Cu}(n,2n) \ ^{63}\text{Cu}$	89.4	89.4
	$^{39}\text{K}(n,2n) \ ^{38}\text{K}$	4.2	4.2
844	$^{30}\text{Si}(n,\alpha) \ ^{27}\text{Mg}$	46.1	12.2
	$^{27}\text{Al}(n,p) \ ^{27}\text{Mg}$	53.9	14.2
847	$^{56}\text{Fe}(n,p) \ ^{56}\text{Mn}$	98.6	72.5
	$^{59}\text{Co}(n,\alpha) \ ^{56}\text{Mn}$	1.4	1.1
1434	$^{55}\text{Mn}(n,\alpha) \ ^{52}\text{V}$	100.0	100.0

Tab. 3: Beiträge der einzelnen Kernreaktionen zur Peakintensität der  $\gamma$ -Linien im Impulshöhenspektrum, ermittelt aus der chemischen Zusammensetzung der Probe (vgl. Tab. 1). Es wurden nur die Kernreaktionen berücksichtigt, die mit mehr als 1 % zur Gesamtpeakzählrate beitragen. Spalte 4 gilt für schlechte Energieauflösung oder einfache Peakflächenbestimmung.

Abb. 1: Ausschnitt aus dem NAA-Spektrum einer Manganknollenprobe, gemessen mit einem Ge(Li)-Detektorsystem.

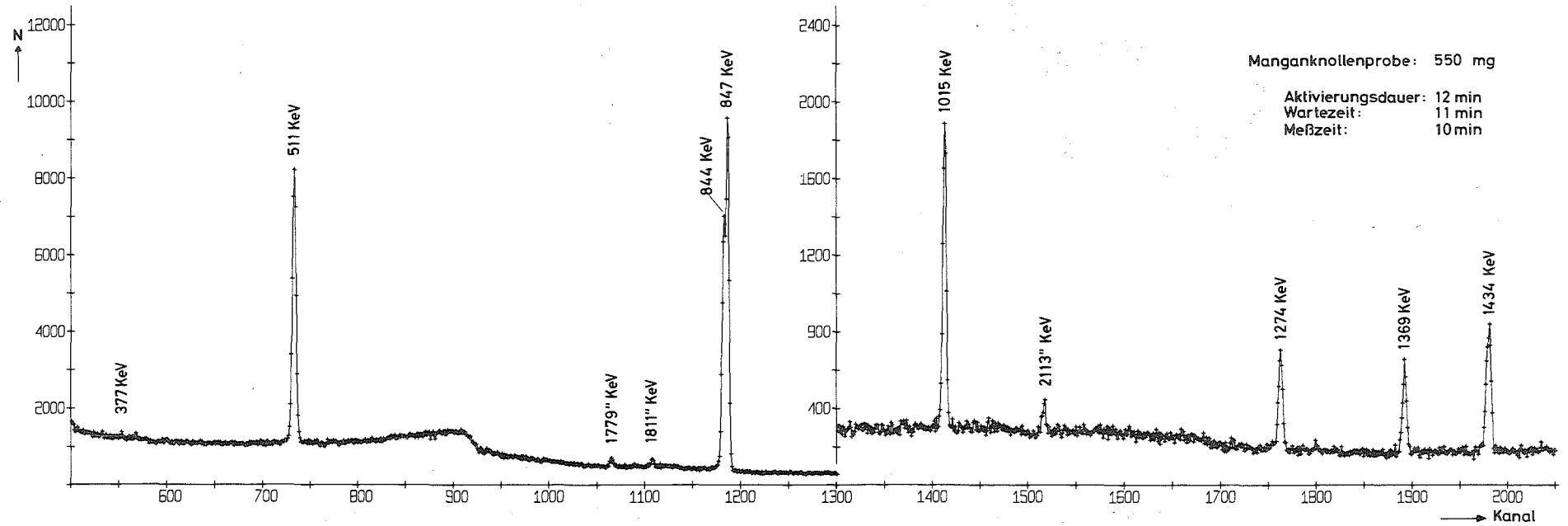


Abb. 2: Ausschnitt aus dem NAA-Spektrum einer Manganknollenprobe, gemessen mit einem NaJ(Tl)-Detektorsystem.

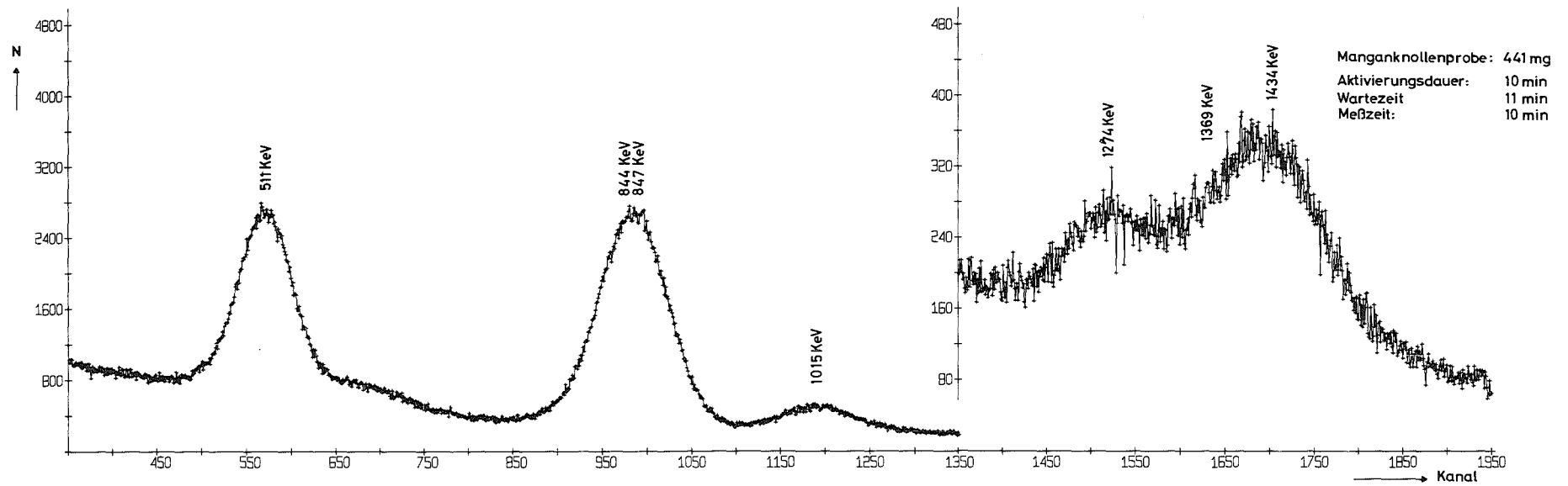


Abb.3: Nickel- und Kupfergehalt von pazifischen Manganknollen als Funktion des Mangan-Eisen-Verhältnisses.  
 Kreise, Punkte und Kreuze: Daten der VALDIVIA-Kampagne VA-09(III 3) 1974 mit zugehörigen Ausgleichskurven  
 gestrichelte Linien: Ausgleichskurve von Lüschow /10/ nach Daten von VA-04 1972.  
 schattierte Flächen: Meßdatenbereiche von Friedrich /11/ für Knollen aus VA-05 (I) 1973.  
 Die Abbildung ist der Literatur /5/ entnommen.

