

DISS. ETH NO. 21013

ENVIRONMENTAL APPLICATIONS OF
LOW-ENERGY ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

JOHANNES RAIMUND LACHNER

Diplom-Physiker Univ., Technische Universität München

born June 7, 1983

citizen of the Federal Republic of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Hans-Arno Synal, examiner
Prof. Dr. Günther Dissertori, co-examiner
Prof. Dr. Walter Henning, co-examiner

2013

Abstract

Since the beginnings of accelerator mass spectrometry (AMS) this method has been employed to investigate environmental processes via the detection of rare radionuclides. Highly sensitive and selective analysis as well as a high sample throughput are key parameters that make AMS attractive for large scale studies in the environmental sciences, not only as a powerful dating method. In this context, the reduction in size and complexity and easier handling are not the sole arguments in favour of compact and dedicated AMS facilities. In particular, the efficient beam transport with high transmission from the source of the negative ions to the detection of the charge reversed positive ions is an enormous advantage compared to larger accelerator systems as it allows reducing the amount of required sample material. Major developments in this direction have been performed at ETH Zurich with the construction of the compact 0.5 MV Pelletron system Tandy and the smaller (0.2 MV) ^{14}C -dedicated MICADAS. The installation of an additional magnet on the high-energy side of the Tandy system raised the selectivity of this setup for measurements of other radionuclides that previously were not accessible with low-energy AMS. Following the findings at the MICADAS, in the course of this work the stripper gas at the Tandy was changed from Argon to Helium, which further improved the beam transport efficiency of this facility. Amongst others, these modifications led to a major transformation of the existing system. A number of tests were conducted to specify the system's new performance parameters and established it as a versatile and competitive AMS facility. Compared to the original setup, ^{10}Be and ^{236}U , for example, are now determined with a selectivity that is higher by up to two and three orders of magnitude, respectively. The transmission of actinide beams through the accelerator is increased by a factor of three when changing to Helium as stripper gas and choosing the charge state 3^+ . With this enhanced efficiency, measurements down to low concentration levels are possible. At the low levels now reachable with the Tandy, special effort has to be made to fully eliminate surviving molecules in the 3^+ charge state. The observed triply charged molecules were identified as previously unknown states of actinide-hydrides. The remaining background originates from neighbouring abundant nuclides (^{235}U , ^{238}U) to the isotopes of interest (^{236}U , ^{239}Pu). The installation of an absorber in front of the gas ionization chamber was tested and promises to rise the overall efficiency for the detection of ^{10}Be and ^{26}Al . In this

setup, background nuclides are suppressed by completely stopping them in a passive absorber volume while the desired radionuclides can enter the detector.

The recently completed technical improvements already facilitate routine measurements of ^{10}Be and rare actinide isotopes. They triggered the development of novel applications: New chemical methods were designed to separate Be, U, or Pu from water and sediment samples. Natural $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ratios of environmental samples were determined without addition of ^9Be carrier. This carrier-free technique simplifies the measurement and the analysis of the results, but requires a special treatment of the samples and a sensitive quantification of low ^9Be currents. Comparison studies were conducted between the carrier-free method and the conventional technique. These tests verified that the new method produces reliable $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ratios and supplied new data on sedimentation rates in the Arctic Ocean and ages of river terraces. In a first larger project, the $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ ratio during the Brunhes-Matuyama geomagnetic field reversal (≈ 780 ka BP) was investigated in five marine drill cores from the different world oceans and the potential of this isotope system for reconstruction of past magnetic field changes was demonstrated.

The high selectivity of the Tandy facility concerning the suppression of neighbouring nuclides in the actinide mass range permits for the first time the analysis of samples with $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ ratios of 10^{-10} by means of low-energy AMS. ^{236}U , Pu isotopes, ^{10}Be , ^{14}C , and ^{41}Ca were applied to diagnose sources of anthropogenic radionuclide releases. In addition, ^{236}U was determined in several North Sea and Atlantic Ocean water samples and will be explored as a new conservative tracer of water mass transport.

Zusammenfassung

Seit den Anfängen der Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) wurde diese Messmethode zur Untersuchung von Umweltprozessen mithilfe seltener Radionuklide verwendet. Hochempfindliche und äußerst selektive Messungen im Zusammenspiel mit einem großen Probendurchsatz sind die ausschlaggebenden Faktoren, durch die AMS attraktiv für umfangreiche Studien in den Umweltwissenschaften wird, nicht nur als eine wichtige Datierungsmethode. In diesem Zusammenhang sind die Reduktion der Maße und der Komplexität nicht die einzigen Argumente, die für kompakte und AMS-spezifische Anlagen sprechen. Insbesondere ihr effizienter Strahltransport, der durch eine hohe Transmission von der Quelle negativer Ionen bis zur Detektion der umgeladenen positiven Ionen gekennzeichnet ist, bietet einen enormen Vorteil im Vergleich zu größeren Beschleunigersystemen, da die zur Messung benötigte Probenmenge verringert werden kann. An der ETH Zürich sind die Hauptentwicklungen in dieser Richtung durchgeführt worden, unter anderem die Konstruktion der kompakten Pelletron-basierten Anlage Tandy und des kleineren ^{14}C -spezifischen MICADAS. Die Installation eines zusätzlichen Magneten auf der Hochenergieseite der Tandy-Anlage hat die Selektivität dieses Aufbaus für den Nachweis von Radionukliden erhöht, die bislang für die Niederenergie-AMS nicht zugänglich waren. Ausgehend von Erkenntnissen am MICADAS wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Wechsel des Strippergases am Tandy von Argon auf Helium vollzogen, was die Effizienz des Strahltransportes weiter erhöhte. Diese Änderungen hatten eine weitreichende Umgestaltung des existierenden Systems zur Folge. Eine Vielzahl von Tests wurde zur Charakterisierung des modifizierten Systems ausgeführt und konnten es als vielseitige und wettbewerbsfähige AMS-Anlage etablieren.

Im Vergleich zum ursprünglichen Aufbau können nun beispielsweise ^{10}Be und ^{236}U mit um zwei beziehungsweise drei Größenordnungen verringertem Untergrund bestimmt werden. Die Transmission von Actinoiden durch den Beschleuniger ist mit Helium als Strippergas um einen Faktor drei erhöht, wenn man den Ladungszustand 3^+ wählt. Mit dieser gesteigerten Effizienz sind Messungen bei niedrigen Konzentrationen im Probenmaterial möglich. Die verbesserte Separation im Massenbereich der Actinoiden verlangt nun besonderen Aufwand zur vollständigen Unterdrückung von molekularem Untergrund. Dreifach geladene Moleküle wurden am Tandy nachgewiesen und konnten als zuvor unbekannt Zustände von Actinoid-Hydriden identifiziert werden. Der übrige Untergrund

stammt von häufigen Nukliden auf den Nachbarmassen (^{235}U , ^{238}U) der zu messenden Isotope (^{236}U , ^{239}Pu).

Desweiteren wurde die Installation eines Absorbers vor dem zum Nuklidnachweis benutzten Gasionisationsdetektor getestet. Diese Technik stellt eine weitere Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit für ^{10}Be und ^{26}Al in Aussicht. In diesem Aufbau werden störende Nuklide unterdrückt, indem sie in einem passiven Absorbervolumen komplett abgestoppt werden, wohingegen die seltenen Radionuklide bis zum empfindlichen Detektor gelangen können.

Die fertiggestellten technischen Neuerungen erlauben schon jetzt Routineanalysen von ^{10}Be und seltenen Actinoid-Isotopen. Neue Anwendungen wurden daraufhin ausgeführt: Für die Extraktion von Be, U, oder Pu aus Wasser- oder Sedimentproben wurden chemische Aufbereitungsrezepte entwickelt. Natürliche $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ Verhältnisse in Umweltproben wurden ohne Zugabe von ^9Be -Trägermaterial bestimmt. Diese trägerfreie Methode erleichtert die Messungen und Analyse der Ergebnisse. Jedoch ist eine besondere Probenaufbereitung notwendig, sowie eine empfindliche Messung der niedrigen ^9Be Ströme. Mehrere Vergleichsstudien zwischen der trägerfreien und der konventionellen Methode wurden durchgeführt. Diese Tests bewiesen, dass die neue Methode gute und verlässliche Resultate für die $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ Verhältnisse liefert, und erbrachten auch neue Daten zu Sedimentationsraten im Arktischen Ozean und zu geologischen Altern von Flusserassen. Im Rahmen eines ersten größeren Projekts wurde das $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ Verhältnis während der Brunhes-Matuyama-Umkehr des Erdmagnetfelds (≈ 780 ka vor heute) in fünf marinen Bohrkernen aus den verschiedenen Ozeanen untersucht. Damit konnte das Potential dieses Isotopenverhältnisses für die Rekonstruktion von Änderungen des Erdmagnetfelds in der Vergangenheit gezeigt werden.

Die hohe Selektivität des Tandy bezüglich der Unterdrückung von Nukliden mit benachbarten Massen im Bereich der Actinoiden ermöglicht es zum ersten Mal Proben mit $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ Verhältnissen im Bereich von 10^{-10} mittels Niederenergie-AMS zu messen. ^{236}U , Pu Isotope, ^{10}Be , ^{14}C und ^{41}Ca wurden verwendet um Quellen von anthropogenen Radionukliden zu identifizieren. Weiterhin wurde ^{236}U in mehreren Wasserproben aus der Nordsee und dem Atlantischen Ozean nachgewiesen. Dieses Isotop eignet sich als neuartiger konservativer Tracer von Wassermassen.