
MIGRATION VON RADIONUKLIDEN
IN BODENPROBEN AUS DER
NÖRDLICHEN UKRAINE

B.Sc. Peter Brozynski

Masterarbeit

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz
Fakultät für Mathematik und Physik
Leibniz Universität Hannover

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Zweitprüfer: Prof. Dr. Gunnar Friege

20. März 2016

Ich versichere, dass ich diese Masterarbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Hannover, 20. März 2016

Peter Brozynski

Zusammenfassung

Der Reaktorunfall von Tschernobyl gilt als der folgenschwerste in der Geschichte der zivilen Nutzung der Kernenergie. Dabei wurden in erheblichem Maße Radionuklide freigesetzt. Der Großteil der Kontamination erfolgte auf dem Gebiet der heutigen Staaten Ukraine, Belarus und Russland. Etwa 30 Jahre nach dem Unfall geht die Strahlenbelastung hauptsächlich auf ^{137}Cs zurück. In der Nähe des Kraftwerks spielen des Weiteren ^{90}Sr , Radioisotope des Plutoniums und ^{241}Am eine Rolle.

In dieser Arbeit wurden oben genannte Nuklide in Böden aus der nördlichen Ukraine gesucht. Dabei wurden vertikale Bohrkerns genommen und in Horizonte eingeteilt. Aus dem Verlauf der Aktivitäten entlang der Tiefe sollten Rückschlüsse auf das Migrationsverhalten gezogen werden.

Mittels Gammaskopie wurden zunächst die Aktivitäten von ^{137}Cs und ^{241}Am ermittelt. Die Plutoniumisotope ^{238}Pu , ^{239}Pu und ^{240}Pu wurden alphaspektrometrisch untersucht. Bei dieser Methode kann das Signal von ^{239}Pu nicht von jenem des ^{240}Pu unterschieden werden und wird als Summenaktivität $^{239+240}\text{Pu}$ angegeben. Im Anschluss folgte eine Messung von ^{90}Sr mittels Flüssigkeitsszintillation.

Für die Alphaspektrometrie sowie die Flüssigkeitsszintillation mussten die Proben chemisch aufgeschlossen werden. Die jeweiligen Nuklide wurden daraufhin unter Verwendung von Extraktionssäulen isoliert und für das entsprechende Messverfahren präpariert.

Zur Validierung der angewandten Messmethoden wurden Referenzproben der IAEA vermessen. Die Alpha- sowie die Gammaskopie können als ausreichend validiert betrachtet werden. Die Flüssigkeitsszintillation zur Bestimmung des Strontiums konnte aufgrund einer Kreuzkontamination der Referenzprobe nicht validiert werden.

Die Tiefenverläufe der Plutoniumisotope der Proben aus der Stadt Prypjat widersprechen den Erwartungen und Messungen anderer Arbeiten. Normalerweise ist Plutonium unter Umweltbedingungen äußerst immobil und in den obersten Bodenschichten angereichert. In dieser Arbeit wurde in zwei etwa 50 cm voneinander entfernten Bodenproben ein Maximum an Aktivität in einer Tiefe von etwa 10 cm ausgemacht. Zur Erklärung dieses Befundes wird eine Hypothese aufgestellt, die allerdings weiterer Untersuchungen bedarf.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Reaktorunfall von Tschernobyl	1
1.1.1	RBMK-Reaktor	2
1.1.2	Unfallhergang	2
1.1.3	Freigesetzte Radionuklide	4
1.2	Eigenschaften der Radionuklide	6
1.2.1	Säkulares Gleichgewicht	6
1.2.2	Bildung der Radionuklide und ihr Zerfall	7
1.3	Migrationsverhalten	10
2	Messverfahren	11
2.1	Alphaspektrometrie	11
2.1.1	Detektion	11
2.1.2	Energieauflösung	12
2.1.3	Auswertung	12
2.2	Flüssigkeitsszintillation (LSC)	15
2.2.1	Quenching	15
2.2.2	Messung von ^{90}Sr und ^{90}Y	16
2.2.3	Auswertung	16
2.3	Gammastrahlenspektrometrie	17
2.3.1	Wechselwirkung mit Materie	17
2.3.2	Detektion	18
2.3.3	Auswertung	20
2.4	Unsicherheiten	21
2.5	Charakteristische Grenzen	22
3	Probennahme und Einteilung	23
3.1	Orte der Probennahme	23
3.2	Methoden der Probennahme	24

4	Versuchsdurchführung	29
4.1	Präparation für die Gammaspektrometrie	29
4.2	Veraschen und Aufschluss	30
4.3	Präparation für die Alphaspektrometrie	32
4.3.1	Chemische Trennung	32
4.3.2	Elektrodeposition	33
4.4	Präparation für die LSC	35
5	Validierung	37
6	Ergebnisse	41
6.1	Proben aus Khrystynivka	41
6.2	Proben aus Prypjat I	43
6.3	Proben aus Prypjat II	45
6.3.1	Nuklidverhältnisse und Depositionsdichten	47
6.3.2	Vergleich mit anderen Bodenproben	52
6.4	Fazit	54
7	Anhang	55
7.1	Laborexperiment der Probennahme	55

Kapitel 1

Einleitung

In dieser Arbeit wird die vertikale Migration der Radionuklide ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{241}Am und diverser Plutoniumisotope in Bodenproben aus der nördlichen Ukraine untersucht. Das Vorkommen dieser Nuklide in den untersuchten Böden ist auf den Reaktorunfall von Tschernobyl im Jahre 1986 zurückzuführen. Sie entstanden während des Betriebs des Reaktors durch unterschiedliche Kernprozesse und gelangten nach dessen Zerstörung in die Umwelt. In diesem Abschnitt wird zunächst der Unfall rekapituliert. Danach folgt eine Beschreibung der Arbeitsweise des Reaktortyps und der Prozesse, die zur Bildung der unterschiedlichen Nuklide führen. Zuletzt werden die Eigenschaften der einzelnen Nuklide vorgestellt.

1.1 Reaktorunfall von Tschernobyl

In der Nacht vom 25. auf den 26. April 1986 kam es in der nördlichen Ukraine zum schwersten Reaktorunfall in der Geschichte der zivilen Nutzung der Kernenergie. Im Block 4 des Kernkraftwerks Tschernobyl geriet während eines Experiments zur Überprüfung der Notstromversorgung der Reaktor außer Kontrolle. Eine rapide Leistungserhöhung führte zu einer Explosion, die den Reaktorkern und das Reaktorgebäude beschädigte. Das als Moderator eingesetzte Graphit im freiliegenden Reaktorkern entzündete sich. Die Explosion sowie der anschließende zehntägige Brand des Graphits führten zu einer Freisetzung von leicht- und schwerflüchtigen Radionukliden in erheblichem Umfang. Auf der Internationalen Bewertungsskala für nukleare Ereignisse (INES) wurde der Reaktorunfall von Tschernobyl in die höchstmöglichen Stufe (katastrophaler Unfall) eingeordnet ([1], [2]).

1.1.1 RBMK-Reaktor

In allen Blöcken des Kernkraftwerks Tschernobyl wurden Reaktoren vom Typ RBMK (russ.: Reaktor Bolschoi Moschtschnosti Kanalny = Kanäle-Reaktor hoher Leistung) installiert. Es handelt sich dabei um graphitmoderierte Siedewasser-Druckröhrenreaktoren. Die Brennelemente befinden sich in sogenannten „Technologischen Kanälen“ (Druckröhren), die ihrerseits vom Graphitmoderator umgeben sind. Als Kernbrennstoff wird schwach angereichertes Uran verwendet. Die Druckröhren werden von Wasser durchströmt, welches die Wärme der Brennelemente aufnimmt und siedet. Der so entstehende Dampf treibt daraufhin die Turbine des Kraftwerks an. Eine weitere Eigenschaft des Wassers in den Druckröhren ist die Absorption von Neutronen, was eine Reduzierung des Neutronenmultiplikationsfaktors bewirkt. Im Falle eines Anstiegs der Leistung und Temperatur verdampft mehr Wasser. Die Neutronenverluste durch Einfangreaktionen der Protonen des Wassers werden reduziert. Dies führt zu einem weiteren Anstieg der Leistung (positiver Dampfblasenkoeffizient). Dieser Effekt wird als eine der physikalischen Ursachen des Unfalls beurteilt ([1], [3], [2]).

1.1.2 Unfallhergang

Für den 25. April 1986 war tagsüber während der jährlichen Routinerevision ein Test der Notstromversorgung angesetzt. Im Falle eines Stromausfalls schaltet sich der Reaktor automatisch ab. Das Hochlaufen der Notstromdieselgeneratoren bis zur vollen Leistung nimmt eine Zeit von etwa 40 bis 50 Sekunden in Anspruch. Es sollte geprüft werden, ob die so entstandene Lücke in der Stromversorgung der Hauptspeisepumpen durch das Auslaufen des Rotors im Turbinen-Generator-Satz gedeckt ist. In Block 3 musste ein Test dieser Art ein Jahr zuvor aufgrund eines unausgereiften Spannungsreglers abgebrochen werden. Mit dieser Erfahrung wurde die Versuchsanordnung in Block 4 dahingehend geändert, dass eine sofortige Wiederholung des Tests möglich war. Dies erforderte, dass der Reaktor während des Tests in Betrieb war, was gegen die Betriebsvorschriften verstieß.

In den frühen Morgenstunden des 25. April begann die Vorbereitung auf den Test mit dem langsamen Herabsenken der Reaktorleistung. Sie musste jedoch zwischenzeitlich abgebrochen werden, da der Reaktor zur Stromerzeugung benötigt wurde. Dies erzwang eine Verlegung des Tests in die Nachtstunden und erhöhte den Zeitdruck auf die Betriebsmannschaft. Nachdem der Strombedarf gedeckt war, wurde der Reaktor ein zweites Mal herabgefahren. Dabei sank die Leistung des Reaktors aus bisher ungeklärten Gründen zu stark ab. Um die Reaktorleistung anzuheben wurden die Regelstäbe herausgefahren.

Der Test startete am 26. April um 1:23 Uhr, indem die Turbinenschnellschlussventile geschlossen wurden. Es kam zu einer erheblichen Leistungssteigerung des Reaktors, die nicht unter Kontrolle gebracht werden konnte, sodass der Schichtleiter 40 Sekunden nach Beginn des Tests die Schnellabschaltung befahl. Entgegen den Erwartungen der Betriebsmannschaft beschleunigte das Einfahren der Regelstäbe die Kettenreaktion weiter. Dies ist auf die Beschaffenheit der Regelstabspitzen zurückzuführen, die aus Graphit bestehen. Im Gegensatz zum Rest des Regelstabs, absorbiert die Spitze keine Neutronen und kann somit die Kettenreaktion nicht hemmen. Beim Eintauchen der Spitzen wurde ferner neutronenabsorbierendes Wasser verdrängt, was innerhalb kürzester Zeit zu einem enormen Leistungsanstieg und schließlich zur Explosion führte ([1], [3], [2]).



Abbildung 1.1: Das zerstörte Reaktorgebäude mit gelöschtem Brand (Quelle: dapd/www.t-online.de)

1.1.3 Freigesetzte Radionuklide

Die Wucht der Explosion zerstörte die Druckröhren im Reaktorkern sowie das Reaktorgebäude. Es kam zu einem zehn Tage währenden Brand des Graphitmoderators. Dessen starke Hitze erzeugte eine Luftsäule, welche Material aus dem Reaktorkern in große Höhen beförderte. Von dort aus wurden sie durch den Wind weitertransportiert. Edelgase sowie leichtflüchtige Elemente wie Cäsium und Iod gelangten in weite Teile Europas. Der Hauptanteil der mittelflüchtigen Elemente wie Strontium oder der schwerflüchtigen Elemente wie Plutonium verblieb im 30 km-Radius um den Reaktor ([1], [3], [2]).

In Tabelle 1.1 ist die freigesetzte Aktivität einiger ausgewählter Radionuklide samt ihrer Halbwertszeit aufgelistet. Bis zur Untersuchung von Bodenproben aus

Tabelle 1.1: Auszug freigesetzter Radionuklide im Verlauf des Reaktorunfalls von Tschernobyl [4]

Nuklid	Halbwertszeit	Freigesetzte Aktivität [PBq]
<i>leichtflüchtige Elemente</i>		
I-131	8,04 d	1760
Cs-134	2,1 a	~ 47
Cs-137	30,0 a	~ 85
<i>mittelflüchtige Elemente</i>		
Sr-89	50,5 d	~ 115
Sr-90	29,1 a	~ 10
<i>Kernbrennstofffragmente</i>		
Pu-238	87,7 a	0,015
Pu-239	24061 a	0,013
Pu-240	6561 a	0,018
Pu-241	14,35 a	~ 2,6
Pu-242	375 000 a	0,00004

der nördlichen Ukraine im Rahmen dieser Arbeit sind seit der Freisetzung etwa 30 Jahre vergangen.

Nuklide wie ^{131}I und ^{89}Sr sind aufgrund ihrer relativ kurzen Halbwertszeit vollständig zerfallen. Die Aktivität von ^{134}Cs ist um etwa vier Größenordnungen gesunken. Relevant für diese Arbeit sind die relativ langlebigen Nuklide ^{90}Sr und ^{137}Cs , deren Aktivität sich seit der Freisetzung in etwa halbiert hat, sowie die langlebigen Plutoniumisotope ^{238}Pu , ^{239}Pu und ^{240}Pu . Deren freigesetzte Aktivität liegt jeweils bei etwa 10^{16} Bq. Dagegen ist die um etwa drei Größenordnungen kleinere Aktivität des ^{242}Pu vernachlässigbar¹. Durch den relativ schnellen Zerfall des ^{241}Pu (Halbwertszeit 14,34 a) wird das Tochternuklid ^{241}Am gebildet. In Abbildung 1.2 ist in einem Graphen die Gesamtaktivität einiger Nuklide gegen die Zeit nach der Freisetzung aufgetragen. Zu sehen ist, dass ^{241}Am das einzige Nuklid ist, dessen Aktivität mit der Zeit zunimmt. 30 Jahre nach dem Unfall hat die Aktivität fast ihr Maximum erreicht. Daher ist ^{241}Am ebenfalls relevant für diese Arbeit.

¹Deswegen ist es statthaft, das Nuklid ^{242}Pu als radioaktiven Tracer zu verwenden, wie es auch in der vorliegenden Arbeit getan wird.

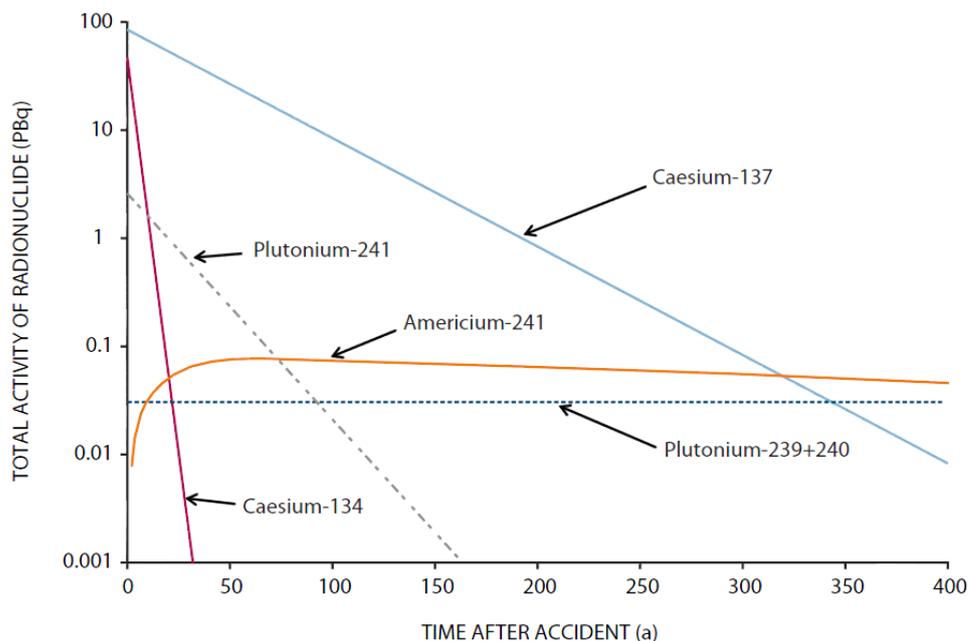


Abbildung 1.2: Verhalten der Gesamtaktivität freigesetzter und nachgebildeter Radionuklide [4]

1.2 Eigenschaften der Radionuklide

Im folgenden Abschnitt werden die Bildung sowie die Zerfallsschemata der im vorherigen Absatz beschriebenen Nuklide erläutert. Die Art und Weise wie ein Kern zerfällt, bestimmt die mögliche(n) Methode(n), mit der die Aktivität ermittelt wird. Zerfällt ein Nuklid in einen ebenfalls radioaktiven Tochterkern, so ist das Aktivitätsverhältnis zu berücksichtigen. In diesem Zusammenhang wird zunächst das säkulare Gleichgewicht skizziert.

1.2.1 Säkulares Gleichgewicht

Ist das Aktivitätsverhältnis eines Mutternuklids und dessen Tochternuklids über einen längeren Zeitabschnitt konstant, spricht man von einem *radioaktiven Gleichgewicht*. Ausschlaggebend für die Beziehung der Aktivitäten sind die Halbwertszeiten beider Nuklide. Ist die Halbwertszeit des Tochternuklids deutlich kleiner als jene des Mutternuklids, so zerfällt das Tochternuklid schneller als es nachgebildet wird. Die Aktivität des Tochternuklids wird sich mit der Zeit jener des Mutternuklids annähern. Dies nennt man das *säkulare (dauernde) Gleichgewicht*.

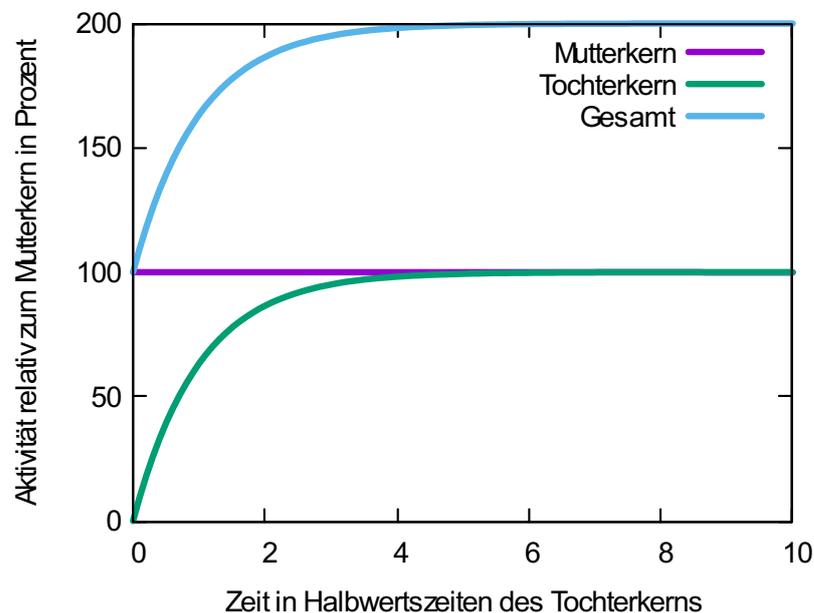


Abbildung 1.3: Aktivitäten von Mutter- und Tochterkern gegen die Zeit in Halbwertszeiten der Tochter. Das säkulare Gleichgewicht stellt sich ein, nachdem etwa acht Halbwertszeiten der Tochter vergangen sind.

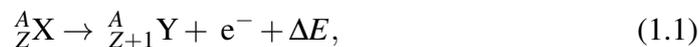
In Abbildung 1.3 ist dieser Prozess für ein Verhältnis der Halbwertszeiten von Mutter- zu Tochterkern von 10000 aufgeführt. Zur vereinfachten Darstellung wurde hier die Randbedingung gesetzt, dass zu Beginn keine Tochterkerne vorhanden sind. Zu sehen ist, dass sich die Aktivität des Tochternuklids mit der Zeit an jene des Mutternuklids angleicht. Nach einer Zeitspanne, die etwa acht Halbwertszeiten des Tochternuklids entspricht, sind die Aktivitäten identisch. Dieses Gleichgewicht ist für den Nachweis von ^{137}Cs und ^{90}Sr von Bedeutung [5].

1.2.2 Bildung der Radionuklide und ihr Zerfall

^{90}Sr und ^{137}Cs

^{90}Sr und ^{137}Cs sind relativ langlebige Spaltprodukte mit Halbwertszeiten von 28,8 und 30,2 Jahren. Sie entstehen hauptsächlich² bei der Spaltung von ^{235}U und ^{239}Pu , wobei letzteres erst im Verlauf des Reaktorbetriebs gebildet wird. Beide unterliegen dem Beta-Minus-Zerfall, bei dem ein Neutron im Innern des Kerns in ein Proton umgewandelt wird. Damit einher geht die Emission eines Elektrons und eines Elektron-Antineutrinos. Die Zerfallsenergie wird dabei auf den Kern sowie die emittierten Teilchen übertragen. Eine energieaufgelöste Detektion des Elektrons liefert ein kontinuierliches Spektrum mit einer für das Radionuklid charakteristischen Maximalenergie.

Schematisch kann der Zerfall folgendermaßen dargestellt werden:



wobei X das Mutter- und Y das Tochternuklid beschreibt. Die Massenzahl A des Tochternuklids bleibt konstant, seine Ordnungszahl erhöht sich um eins.

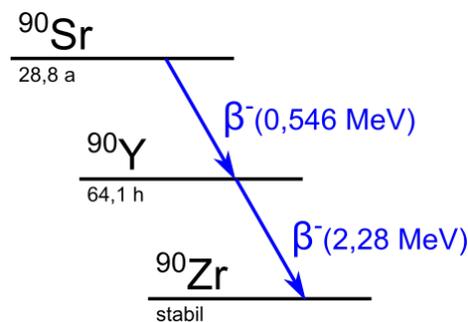


Abbildung 1.4: Zerfallsschema von ^{90}Sr

²Zu einem kleineren Teil werden ^{90}Sr und ^{137}Cs auch aus der schnellen Spaltung des ^{238}U gebildet.

In Abbildung 1.4 ist das Zerfallsschema ^{90}Sr aufgeführt. ^{90}Sr zerfällt zu ^{90}Y , das derselben Zerfallsart unterliegt und sich mit einer Halbwertszeit von 64,1 Stunden zum stabilen ^{90}Zr umwandelt. Die Messung des ^{90}Sr wird in dieser Arbeit mittels Flüssigkeitsszintillation (*engl.: liquid scintillation counting, kurz: LSC*) durchgeführt. Dafür muss es vor der Messung chemisch separiert werden. Nach etwa drei Wochen stellt sich ein säkulares Gleichgewicht mit dem Tochternuklid ^{90}Y ein. Dies führt zur Verdopplung der Gesamtaktivität, wobei der Zerfall des ^{90}Y eine höhere Beta-Maximalenergie aufweist. Dies ist vorteilhaft für die Messung mittels LSC (s. Abs. 2.2).

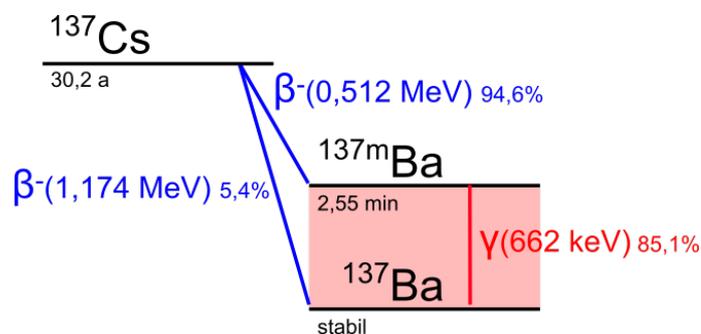


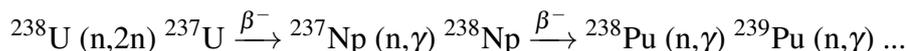
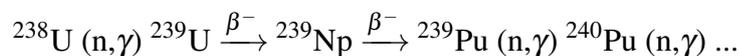
Abbildung 1.5: Zerfallsschema von ^{137}Cs

Für die Detektion von ^{137}Cs wird in dieser Arbeit die Gammaskopimetrie verwendet. Dies ist möglich, da ^{137}Cs größtenteils in das Isomer $^{137\text{m}}\text{Ba}$ zerfällt. Abbildung 1.5 zeigt das Zerfallsschema von ^{137}Cs . $^{137\text{m}}\text{Ba}$ geht mit einer mittleren Lebensdauer von 2,55 Minuten und unter Aussendung eines Gammaquants ($E_\gamma = 662\text{ keV}$) in seinen Grundzustand ^{137}Ba über. Die Emissionswahrscheinlichkeit p_γ (hier 85,1 %) gibt an, welcher Anteil der ^{137}Cs -Zerfälle eine Gammaemission zur Folge hat, wenn beide Nuklide im säkularen Gleichgewicht sind. Da keine Abtrennung von Nukliden vor der Gammadetektion stattfindet und sich ein Gleichgewicht nach etwa 20 Minuten einstellt, ist dies der Fall.

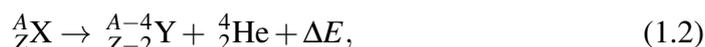
^{238}Pu , ^{239}Pu und ^{240}Pu

Der dominierende Prozess zur Bildung von Plutonium in Kernreaktoren ist der Neutroneneinfang von ^{238}U . Dabei kann zum einen ^{239}U durch eine (n,γ) -Reaktion, andererseits ^{237}U durch die Abgabe zweier Neutronen oder zwei (n,γ) -Reaktionen des ^{235}U entstehen. Über zwei sukzessive Beta-Minus-Zerfälle wird ^{239}U zu ^{239}Pu , woraufhin Plutoniumisotope höherer Massenzahl durch anschließende (n,γ) -Reaktionen gebildet werden. ^{238}Pu entsteht aus ^{237}U über Beta-Minus-Zerfälle, wobei dazwischen ^{237}Np durch eine (n,γ) -Reaktion zu ^{238}Np wird.

Die Bildungsketten (ohne ^{235}U) sind im Folgenden aufgeführt:



Die Plutoniumisotope ^{238}Pu , ^{239}Pu und ^{240}Pu unterliegen dem Alphazerfall sowie der Spontanspaltung (*engl.: spontaneous fission, SF*). Ersterer kann mittels Alphaspektrometrie untersucht werden. Beim Alphazerfall wird ein Heliumkern (Alpha-Teilchen) mit einer für das zerfallende Nuklid charakteristischen Energie emittiert. Schematisch wird dies folgendermaßen dargestellt:



wobei X für das Mutter- und Y für das Tochternuklid steht. Die Energien für die hier angeführten Plutoniumisotope sind in Tabelle 1.2 aufgelistet. Dabei treten für ein Nuklid auch mehrere Energien auf, deren prozentuale Häufigkeit in Klammern angegeben ist.

Tabelle 1.2: Zerfallsarten und Alphaenergien der Plutoniumisotope [3]

Nuklid	Halbwertszeit [a]	Zerfallsart	Energie [MeV] (Häufigkeit %)
Pu-238	87,7	α , SF	5,499 (70,9)
			5,456 (29,0)
Pu-239	$2,411 \cdot 10^4$	α , SF	5,157 (70,77)
			5,144 (17,11)
			5,106 (11,94)
Pu-240	$6,561 \cdot 10^3$	α , SF	5,168 (72,8)
			5,124 (27,1)

Die Isotope können durch die Aufnahme eines Alphaspektrums direkt über die Alphaenergie identifiziert werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass ^{239}Pu und

^{240}Pu über Energien verfügen, die sehr nah beieinander liegen (Differenz nur einige keV). Dies stellt für die gewählte Messmethode ein Problem dar und wird im nächsten Kapitel erläutert ([2], [3], [5]).

^{241}Pu und ^{241}Am

^{241}Pu entsteht im Reaktor durch eine (n,γ) -Reaktion von ^{240}Pu . Es unterliegt dem Beta-Minus-Zerfall, wobei eine Betamaximalenergie von 0,021 MeV vorliegt. Mit einer Halbwertszeit von 14,35 Jahren zerfällt ^{241}Pu zu ^{241}Am . Dieses ist ein Alphastrahler mit einer Halbwertszeit von 432,6 Jahren. In Folge des Alphazerfalls wird ein charakteristisches Gammaquant mit einer Energie von 60 keV bei einer Emissionswahrscheinlichkeit p_γ von 35,9 % emittiert. In dieser Arbeit wird die Aktivität des ^{241}Am mittels Gammaskopie untersucht.

1.3 Migrationsverhalten

Das Migrationsverhalten von Elementen in Böden ist sehr komplex. Es hängt vom Element selbst, seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften, sowie einer Reihe von Bodenparametern wie pH-Wert und Tongehalt ab. Tone weisen zum Beispiel ausgezeichnete Sorptionseigenschaften für kationische Radionuklide auf.

Cäsium ist als Alkalimetall im oxidierten Zustand einwertig positiv und wird durch Bodenminerale stark sorbiert. Die Mobilität ist eher gering. Es ist dem Kalium chemisch ähnlich. Strontium gehört zu den Erdalkalimetallen und ist im oxidierten Zustand zweifach positiv. Da es sich jedoch sehr ähnlich zu anderen Erdalkalimetallen wie Calcium und Barium verhält, kann sorbiertes Strontium durch diese Elemente ausgetauscht werden. Strontium ist im Vergleich zu Cäsium als mobil anzusehen. [6]

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Actiniden wie Plutonium und Americium sind hingegen noch komplexer. Für Plutonium spielen dabei ebenfalls Sorption an Tonminerale aber auch Reaktionen mit im Boden vorkommenden chemischen Verbindungen eine Rolle. [3] Plutonium kommt in wässriger Lösung in vier Oxidationszuständen (+III, +IV, +V, +VI) vor, ist aber unter Umweltbedingungen in der Regel vierwertig positiv. Americium ist fast ausschließlich dreiwertig positiv und ist mobiler als vierwertiges Plutonium [7].

Aktuelle Arbeiten diskutieren darüber hinaus den Einfluss von Kleinstlebewesen auf die Mobilität von Radionukliden [8].

Kapitel 2

Messverfahren

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit angewandten Verfahren der Alpha- und Gammaskpektrometrie sowie der Flüssigszintillation erläutert. Im Anschluss wird auf die Berechnung von Unsicherheiten und charakteristischen Grenzen eingegangen.

2.1 Alphaspektrometrie

Alphastrahlung tritt relativ stark mit Materie in Wechselwirkung. Die maximale Reichweite eines Alphateilchens in Luft ist bei einer Energie von 10 MeV näherungsweise 10 cm. In der Alphaspektrometrie werden Radionuklide durch die charakteristischen Energien ihrer emittierten Alphateilchen identifiziert. Störungen durch Wechselwirkung mit Materie führen zu einem Energieverlust oder zur kompletten Absorption des Teilchens. Aus diesem Grund werden die zu untersuchenden Nuklide zunächst aus der Bodenprobe mittels chemischer Verfahren in einer Lösung aufkonzentriert und danach auf einem Metallplättchen deponiert. Durch die Deposition wird eine idealerweise einatomige Schicht hergestellt, wodurch Selbstabsorption verhindert wird. Die Messung findet darüber hinaus im Vakuum statt, um weitere Störungen zu minimieren ([9], [2]).

2.1.1 Detektion

Für die Messung wird ein kommerziell erhältliches Alphaspektrometer (Canberra Model 7200 Alpha Analyst Integrated Alpha Spectrometer [10]) mit darin enthaltenen PIPS-Detektoren (passivated implanted planar silicon - PIPS) verwendet. Der Kern eines solchen Halbleiterdetektors ist eine Halbleiterdiode. Durch den Kontakt zweier Halbleiterkristalle entgegengesetzter Dotierungen (positiv und negativ) entsteht ein p-n-Übergang. Die Majoritätsladungsträger wandern in das je-

weils andere Halbleitermaterial und rekombinieren dort mit der gegensätzlichen Ladungsträgerart. Dieser Diffusion wirkt das durch die ortsfesten Dotierungsatome entstehende elektrische Feld entgegen. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Wirkungen ein. Am Kontakt bildet sich eine ladungsträgerfreie Zone, die sogenannte Raumladungszone. Durch das Anlegen einer äußeren Spannung kann die Größe dieser Zone reguliert werden.

Strahlungsteilchen werden erfasst, indem sie in die ladungsträgerfreie Zone eindringen und dort durch Ionisationsprozesse Elektron-Loch-Paare bilden. Diese Ladungsträger werden durch das angelegte elektrische Feld getrennt und an den Kontakten gesammelt. Ein Vorverstärker wandelt die Ladung in einen Spannungsimpuls um, der aufgenommen wird. Die Anzahl der Elektron-Loch-Paare sowie die daraus resultierende Höhe des Spannungsimpulses sind dabei proportional zur Energie, die das Strahlungsteilchen in der ladungsträgerfreien Zone abgibt. Dies ermöglicht eine energieaufgelöste Detektion ([3], [11]).

2.1.2 Energieauflösung

Energien verschiedener Radionuklide unterscheiden sich in manchen Fällen nur um einige keV. In Tabelle 1.2 sind die Alphaenergien der in dieser Arbeit relevanten Plutoniumisotope sowie des Am-241 aufgetragen.

Unter optimalen Bedingungen liegen die Halbwertsbreiten der mit den PIPS-Detektoren aufgenommenen Peaks bei 15-17 keV. Die Energiedifferenz von ^{238}Pu (5,499 MeV) und ^{241}Am (5,486 MeV) liegt bei $\Delta E = 13$ keV, sodass sie vom Detektor nicht unterschieden werden können. Dies macht eine chemische Trennung des Plutoniums im Vorfeld der Alphamessung unverzichtbar.

Ebenfalls liegen die Energien von ^{239}Pu (5,156 MeV) und ^{240}Pu (5,168 MeV) zu nah beieinander. Da beides Nuklide des gleichen chemischen Elements sind, können sie nicht chemisch separiert werden. Aus diesem Grund können ^{239}Pu und ^{240}Pu alphaspektrometrisch nicht voneinander unterschieden werden und erscheinen einem Spektrum als gemeinsamer Peak $^{239+240}\text{Pu}$ (s. Abb. 2.1) [3].

2.1.3 Auswertung

Für die Herstellung eines alphaspektrometrisch messbaren Präparats aus einer Bodenprobe ist eine chemische Bearbeitung notwendig. Dabei entstehende Verluste an Nukliden müssen bei der Aktivitätsbestimmung berücksichtigt werden. Diesem Umstand wird durch die Zugabe eines Ausbeutetracers Rechnung getragen. Jeder Probe wird vor ihrer chemischen Bearbeitung eine bekannte Menge an ^{242}Pu (Tracer) hinzugegeben.

Dieses Pu-Isotop ist ebenfalls ein Alphastrahler, dessen Energien sich ausreichend von den zu untersuchenden Isotopen unterscheiden (s. Abb. 2.1) und das

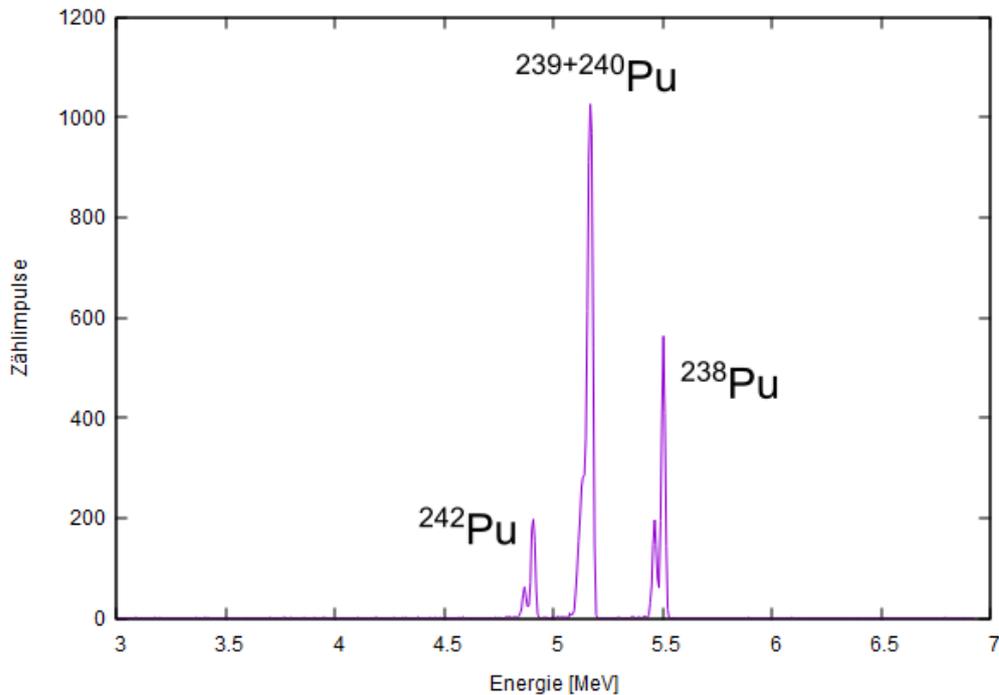


Abbildung 2.1: Alphaspektrum im Horizont 12-15 cm des Bohrkerns Prypjat-3

nur in vernachlässigbaren Mengen selbst in den Bodenproben vorhanden ist. Die chemischen Eigenschaften von Isotopen (Nukliden des selben Elements) sind in guter Näherung identisch. Deshalb kann die Annahme getroffen werden, dass sich eventuelle Verluste auf alle Isotope in gleichem Maße auswirken. Es gilt damit folgende Beziehung:

$$\frac{A(^{242}\text{Pu})}{A(x)} = \frac{N_{net}(^{242}\text{Pu})}{N_{net}(x)} \quad (2.1)$$

Hiernach ist das Verhältnis der Aktivitäten A des Tracers und eines zu untersuchenden Pu-Isotops x gleich dem Verhältnis der jeweiligen Nettoimpulszahlen N_{net} . Die Nettoimpulszahl ist der um den Nulleffekt korrigierte Beitrag, der ausschließlich auf die Probe zurückzuführen ist.

$$N_{net} = N - N_0 \cdot \frac{t}{t_0} \quad (2.2)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Tracerlösung, in der das ^{242}Pu vorliegt, auch Spuren der zu untersuchenden Pu-Isotope enthalten kann. Um im Spektrum zwischen Probenbeitrag und Tracerbeitrag zu unterscheiden, wird letzterer mittels Herstel-

lung von Blindpräparaten quantifiziert. Diese enthalten die gleiche Menge an Tracerlösung wie die Realproben, jedoch kein Material aus der Bodenprobe. Ansonsten durchlaufen sie den selben Prozess der chemischen Bearbeitung wie die Realpräparate. Durch Bestimmung der Aktivität A_{Blind} eines Pu-Isotops x im Blindpräparat kann für die Probe eine korrigierte Aktivität A_{korr} ermittelt werden [2]:

$$\begin{aligned} A_{korr}(x) &= A(x) - A_{Blind}(x) \\ &= A(^{242}\text{Pu}) \cdot \frac{N_{net}(x)}{N_{net}(^{242}\text{Pu})} - A_{Blind}(x) \end{aligned} \quad (2.3)$$

2.2 Flüssigkeitsszintillation (LSC)

Eine spektrometrische Messmethode, die zum Nachweis von Betastrahlung verwendet werden kann, ist die Flüssigkeitsszintillation [12]. Hierbei wird einer Probe, die in wässriger Phase vorliegt, eine Szintillationsflüssigkeit (Cocktail) hinzugegeben. Diese besteht aus Löse- und Fluoreszenzmitteln. Durch Wechselwirkungen mit den emittierten Betateilchen werden Moleküle der Flüssigkeit zur Fluoreszenz angeregt (s. Abb. 2.2). Die dabei entstehenden Photonen werden mittels Photomultiplier in einen Stromimpuls umgewandelt, der detektiert wird. Die Höhe des Impulses ist proportional zur Anzahl von Photonen, die wiederum proportional zur Energie des Betateilchens ist. Dies ermöglicht eine energieaufgelöste Messung der Betaaktivität. Abbildung 2.3 veranschaulicht diesen Prozess.

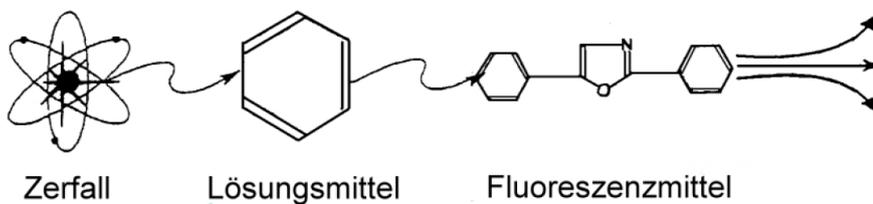


Abbildung 2.2: Prozess der Szintillation [13]

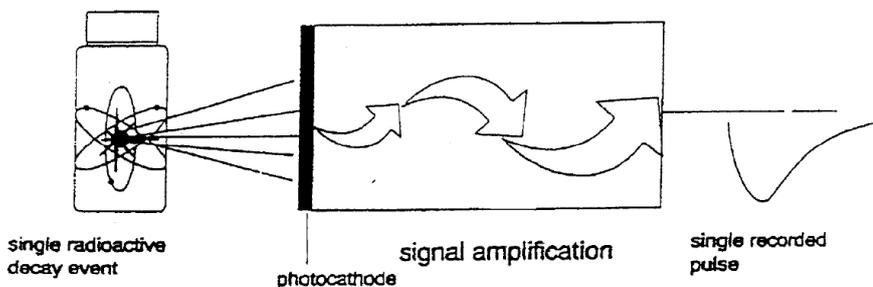


Abbildung 2.3: Photonendetektion mittels Photomultiplier [13]

2.2.1 Quenching

Beim idealen Prozess der Szintillation löst ein emittiertes Betateilchen genau einen Zählimpuls aus. Über eine geeignete Kalibrierung kann aus der Zählrate eine Aktivität berechnet werden. Es kann jedoch zu Schwächungen des Signals

während der Szintillation kommen. Diesen Effekt nennt man Quenching. Dabei können folgende Effekte auftreten:

Farbquenching

Photonenabsorption durch Atome oder Moleküle der Szintillationsflüssigkeit oder darin vorhandener Fremdatome oder -moleküle

Chemisches Quenching

Energieübertrag vom Fluorophor an einen chemischen Liganden

Physikalisches Quenching

Signalverlust durch eine Separation des Radionuklids vom Cocktail (unzureichende Homogenität)

Der in dieser Arbeit verwendete Detektor HIDEX 300 SL [14] besitzt eine eingebaute Quenching-Korrektur. Eine Berücksichtigung dieser Effekte ist in der Auswertung nicht erforderlich.

2.2.2 Messung von ^{90}Sr und ^{90}Y

^{90}Sr hat eine Halbwertszeit von 28,8 Jahren und eine maximale Betaenergie von 0,546 MeV. Das Einwachsen des Tochternuklids ^{90}Y ($T_{1/2} = 64,1 \text{ h}$) ermöglicht die Detektion einer höheren Zerfallsenergie (2,279 MeV). Dies ist von Vorteil, da Untergrundstörungen im Bereich höherer Energien seltener auftreten. Das säkulare Gleichgewicht (siehe Kapitel 1.2.1) stellt sich nach etwas mehr als drei Wochen ein.

2.2.3 Auswertung

Die detektierte Zählimpulsrate R wird vom Detektor in Zählimpulsen pro Minute ausgegeben. Mit der über die Tracerkonzentration in der Probe bestimmten Ausbeute ε kann die Aktivität A des ^{90}Sr mit

$$A(^{90}\text{Sr}) = \frac{1}{2 \cdot 60} \frac{R - R_0}{\varepsilon} \quad (2.4)$$

berechnet werden. Der Faktor 60 ändert das Zeitintervall von Minuten auf Sekunden, wohingegen der Faktor 2 die Aktivität des Tochternuklids ^{90}Y berücksichtigt. R_0 ist die Zählimpulsrate des Untergrunds (Nulleffekt), welche durch das Messen von Blindproben ermittelt wird.

2.3 Gammaspektrometrie

Gammastrahlung ist energiereiche elektromagnetische Strahlung. Sie tritt im Verlauf eines Alpha- oder Betazerfalls auf, wenn der Mutterkern in einen angeregten Zustand des Tochterkerns übergeht. Bei dem darauf folgenden spontanen Übergang in seinen Grundzustand emittiert der Tochterkern ein Photon.

2.3.1 Wechselwirkung mit Materie

Aufgrund ihrer Wellennatur unterscheiden sich Gammaquanten stark von Alpha- und Betateilchen in der Art wie sie mit Materie wechselwirken. Sie geben ihre Energie entweder vollständig (Photoeffekt) oder teilweise (Compton-Streuung) an ein gebundenes Elektron ab oder wandeln sich im elektrischen Feld eines Atomkerns in ein Teilchen-Antiteilchen-Paar (Paarbildung) um. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines dieser Effekte hängt von der Energie des Photons sowie dem Material ab, mit dem es wechselwirkt [15].

Photoeffekt

Der Photoeffekt beschreibt die Absorption eines Gammaquants durch ein gebundenes Elektron. Hierbei wird die Energie des Photons vollständig auf das Elektron übertragen, wodurch es aus der Atomhülle herausgeschlagen wird (Ionisation). Daraufhin kann es die kinetische Energie

$$E_{kin} = E_{\gamma} - E_{Bindung}, \quad (2.5)$$

die sich aus der Differenz der Gammaenergie und der Bindungsenergie ergibt, in einem Detektor deponieren.

Der Platz, den das Elektron in der Hülle des Atoms verlassen hat, kann durch ein anderes gebundenes Elektron höherer Energie eingenommen werden, wobei ein charakteristisches Röntgenquant (Fluoreszenzphoton) ausgesandt wird.

Compton-Streuung

Compton-Streuung bezeichnet den elastischen Streuprozess eines Gammaquants an einem äußeren Hüllenelektron eines Atoms. Wie beim Photoeffekt findet eine Ionisation statt. Die auf das Elektron übertragene Energie hängt dabei stark vom

Streuungswinkel θ ab, wobei sie bei Rückstreuung ($\theta = 180^\circ$) maximal ist. Für die kinetische Energie des Elektrons gilt

$$E_{kin} = E_\gamma \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{E_\gamma}{m_0 c^2} (1 - \cos(\theta))} \right), \quad (2.6)$$

wobei m_0 die Ruhemasse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Die Bindungsenergie wird hier vernachlässigt, da sie für äußere Hüllenelektronen, in Relation zu den hohen Energien der Gammaquanten, klein ist.

Paarbildung

Überschreitet die Energie eines Gammaquants die vereinte Ruhemasse eines Elektrons und eines Positrons

$$m_{0,e^-} + m_{0,e^+} = 2 \cdot 511 \text{ keV} c^2 = 1022 \text{ keV} c^2$$

so kann es sich im elektrischen Feld eines Atomkerns in ein Paar jener Teilchen umwandeln. Die kinetische Energie des Paares beträgt

$$E_{kin,e^-} + E_{kin,e^+} = E_\gamma - 1022 \text{ keV}. \quad (2.7)$$

Beide Teilchen können ihre Energie daraufhin in einem Detektor deponieren. Das Positron wird im Anschluss auf ein Elektron treffen, wobei beide sich in elektromagnetische Strahlung (Vernichtungsstrahlung) umwandeln. Aus der Impulserhaltung folgt, dass sich zwei Gammaquanten mit entgegengesetztem Impuls und Energien von jeweils 511 keV bilden. Es besteht die Möglichkeit, dass ein oder beide Gammaquanten den Detektor verlassen, ohne mit ihm in Wechselwirkung zu treten.

2.3.2 Detektion

Die verschiedenen Wechselwirkungsprozesse von Gammaquanten mit Materie führen zu einem prägnanten Aufbau des Spektrums. Im Folgenden wird von einem Halbleiterdetektor aus Reinstgermanium ausgegangen. Die Funktionsweise gleicht jener des im Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Alphanetektors. Abbildung 2.4 zeigt den Wirkungsquerschnitt von Photoeffekt, Compton-Streuung und Paarbildung für Germanium in Abhängigkeit der Gammaenergie. Der Wirkungsquerschnitt ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung und wird in Barn ($1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) angegeben.

In Abbildung 2.5 ist das Gammaskpektrum einer Bodenprobe aus Prypjat (nördliche Ukraine) aufgeführt. Wie in Kapitel 1 detailliert beschrieben sind darin vor

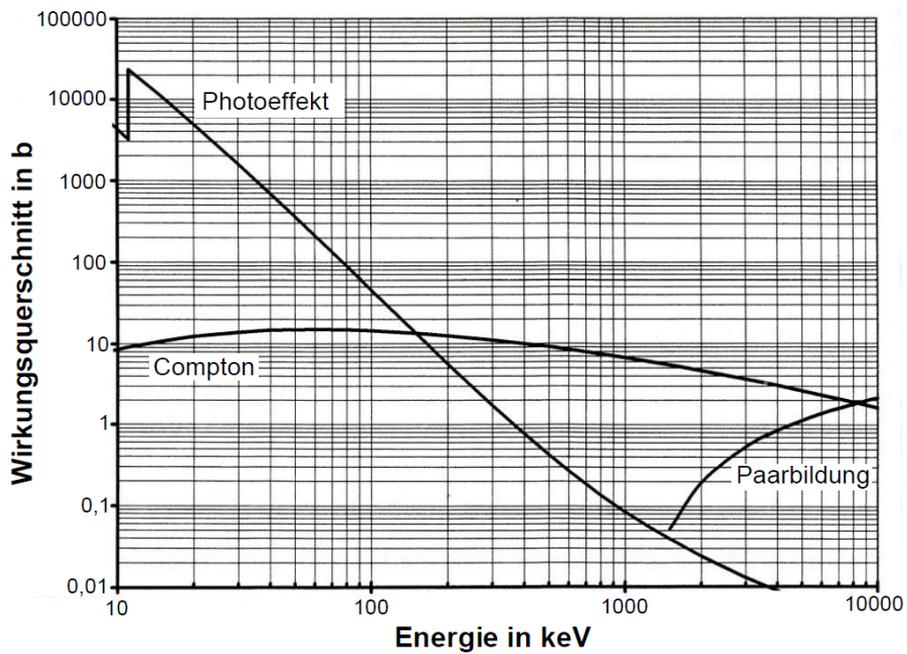


Abbildung 2.4: Wirkungsquerschnitt Germanium [16]

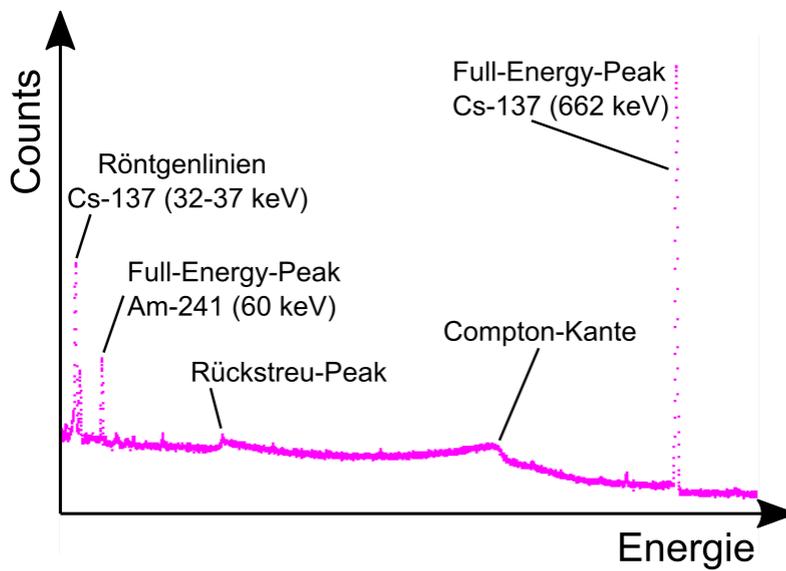


Abbildung 2.5: Gammaspektrum im Horizont von 9-12 cm des Bohrkerns Prypjat-3

allein die Nuklide ^{137}Cs (662 keV) und ^{241}Am (60 keV) von Interesse. Für die Gammaenergie von ^{241}Am dominiert der Photoeffekt, für jene von ^{137}Cs die Compton-Streuung. Für beide Nuklide ist die Paarbildung irrelevant und tritt im Rahmen dieser Arbeit nur bei relativ hohem Gehalt an ^{40}K (1460 keV) im Boden auf.

Zu sehen sind zwei Full-Energy-Peaks bei 60 keV und 662 keV, zu denen der Photoeffekt, jedoch auch teilweise die Compton-Streuung beiträgt. Die Compton-Kante gibt die theoretische maximal übertragbare Energie durch elastische Streuung mit einem Streuwinkel von 180° (Rückstreuung) an. Dabei wird angenommen, dass das gestreute Photon den Detektor verlässt, ohne weitere Energie zu deponieren. Im Bereich niedriger Energien sehen wir ein weiteres Maximum, den Rückstreu-Peak. Hierbei wird ein Gammaquant von einem Elektron außerhalb des Detektors in den Detektor zurück gestreut. Die Energielücke zwischen Compton-Kante und Full-Energy-Peak ist somit stets gleich der Energie des Rückstreu-Peaks.

2.3.3 Auswertung

Um von der gemessenen Zählimpulsrate R auf die Aktivität A eines Nuklids zu schließen, müssen die Ansprechwahrscheinlichkeit ε (Efficiency) sowie die Emissionswahrscheinlichkeit p_γ berücksichtigt werden. Das Modell für die Auswertung lautet

$$A = \frac{1}{\varepsilon \cdot p_\gamma} \cdot R_{net}, \quad (2.8)$$

wobei R_{net} die Nettoimpulsrate ist, die aus der Differenz der Impulsrate der Messung R und jener des Untergrunds (Nulleffekt) R_0 ermittelt wird. N beschreibt dabei die Anzahl von Zählimpulsen und t die Messdauer.

$$R_{net} = R - R_0 = \frac{N}{t} - \frac{N_0}{t_0} \quad (2.9)$$

Wie bereits in Abschnitt 1.2.2 beschrieben, gibt die Emissionswahrscheinlichkeit p_γ an, bei wieviel Prozent der Zerfälle des Mutterkerns ein Gammaquant ausgesandt wird.

Mit der Efficiency ε wird berücksichtigt, dass nicht jedes von der Probe ausgesandte Gammaquant auch detektiert wird. Sie ist als Verhältnis von detektierter zu emittierter Impulsrate definiert:

$$\varepsilon = \frac{R_{detektiert}}{R_{emittiert}} \quad (2.10)$$

Die Efficiency hängt unter anderem von der Gammaenergie, der Messgeometrie und der Probendichte ab. In der vorliegenden Arbeit werden aufgrund der relativ geringen Probenmassen (20-60 g Trockengewicht) Petrischalen aus Kunststoff als Messgeometrie gewählt.

Die Efficiency wird mithilfe von Flächenstandards bestimmt. Dabei wird eine genau festgelegte Menge einer zertifizierten Nuklidlösung (*QCY48* [17]) mit bekannter Aktivität auf ein kreisförmiges Filterpapier aufgebracht, dessen Durchmesser jenem der verwendeten Petrischalen gleicht. Das Filterpapier mit der Nuklidlösung wird unter einer Heizlampe getrocknet und eingeschweißt.

Durch zwei Messungen, eine mit dem Flächenstandard oben auf der Petrischale, eine mit dem Standard darunter, werden zwei Efficiency-Werte ermittelt (ϵ_{oben} , ϵ_{unten}). Mit einem mathematischen Ansatz, demnach Gammastrahlung in homogenem Material exponentiell abgeschwächt wird, kann die Gesamtefficiency der Probe mit

$$\epsilon = \frac{\epsilon_{oben} - \epsilon_{unten}}{\ln(\epsilon_{oben}) - \ln(\epsilon_{unten})} \quad (2.11)$$

bestimmt werden [18].

2.4 Unsicherheiten

Für diese Arbeit wurden Unsicherheiten von Größen unter Verwendung des ISO/BIPM-Leitfadens „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM) bestimmt [19].

Die Unsicherheit $u(y)$ für den Wert y einer Modellfunktion Y , in die voneinander unabhängige Größen X_i eingehen, berechnet sich wie folgt:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (2.12)$$

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i)} \quad (2.13)$$

Kernzerfälle können statistisch als Poisson-Prozess aufgefasst werden, wenn die Dauer einer Messung klein gegenüber der Halbwertszeit des Nuklids ist. Dies trifft

bei sämtlichen hier durchgeführten Messungen zu, sodass die Unsicherheit für die Zählimpulse mit

$$u(N) = \sqrt{N} \quad (2.14)$$

angegeben werden kann. Die Unsicherheit der Messdauer ist bei allen verwendeten Geräten vernachlässigbar.

$$u(t) \approx 0 \quad (2.15)$$

2.5 Charakteristische Grenzen

In der Praxis muss bei der Messung von Kernstrahlung der Untergrund berücksichtigt werden, der von der Umgebungsstrahlung erzeugt wird. Insbesondere bei kleineren Aktivitäten wird ein Bewertungsmaßstab benötigt, um das Signal einer Probe von statistischen Schwankungen des Untergrunds zu unterscheiden. Dies wird durch die Ermittlung von sogenannten *charakteristischen Grenzen* erreicht [20].

Mittels *Erkennungsgrenze* wird entschieden, ob ein physikalischer Effekt durch eine Probe vorliegt oder nicht. Die *Nachweisgrenze* gibt den kleinsten Wert einer Größe an, der mit der angewendeten Methode zuverlässig nachweisbar ist.

Für die Alphaspektrometrie werden charakteristische Grenzen nach [2], für die Gammaspektrometrie nach [16] berechnet. Da das Messverfahren der LSC nicht validiert werden konnte, wurde hier auf die Berechnung verzichtet.

Kapitel 3

Probennahme und Einteilung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Bodenproben aus Prypjat und Khrystynivka in der nördlichen Ukraine untersucht. Um Aufschluss über die vertikale Migration von Radionukliden zu erhalten, wurden Bohrkernentnommen, in Einzelproben mit unterschiedlichen Tiefenintervallen geteilt und anschließend radiometrisch untersucht. In diesem Kapitel werden die Herkunft der Proben, die Probennahme sowie deren Einteilung beschrieben. Die zur Validierung der Messmethoden verwendeten Proben der IAEA werden in Kapitel 5 behandelt.

3.1 Orte der Probennahme

In Abbildung 3.1 sind die beiden Ortschaften Prypjat und Khrystynivka aufgeführt, aus denen Proben entnommen wurden. Aktuell wird das Gebiet um das Kernkraftwerk Tschernobyl in Abhängigkeit von der ursprünglich durch den Reaktorunfall hervorgerufenen Depositionsdichte des Nuklids Cs-137 in drei Kontaminationszonen eingeteilt ([21], [7]):

Zone I (Chernobyl Exclusion Zone, CEZ)

^{137}Cs -Depositionsdichte $>1480 \text{ kBq m}^{-2}$

Sperrzone, vollständige Evakuierung, aktuell etwa 300 Bewohner

Zone II

^{137}Cs -Depositionsdichte $1480\text{-}555 \text{ kBq m}^{-2}$

Evakuierungszone, umfassende Evakuierung, geduldete Rücksiedlung, aktuell etwa 10.000 Bewohner

Zone III

^{137}Cs -Depositionsdichte $555\text{-}185 \text{ kBq m}^{-2}$

Überwachungszone, freiwillige Evakuierung, Expositionskontrolle, aktuell etwa 600.000 Bewohner

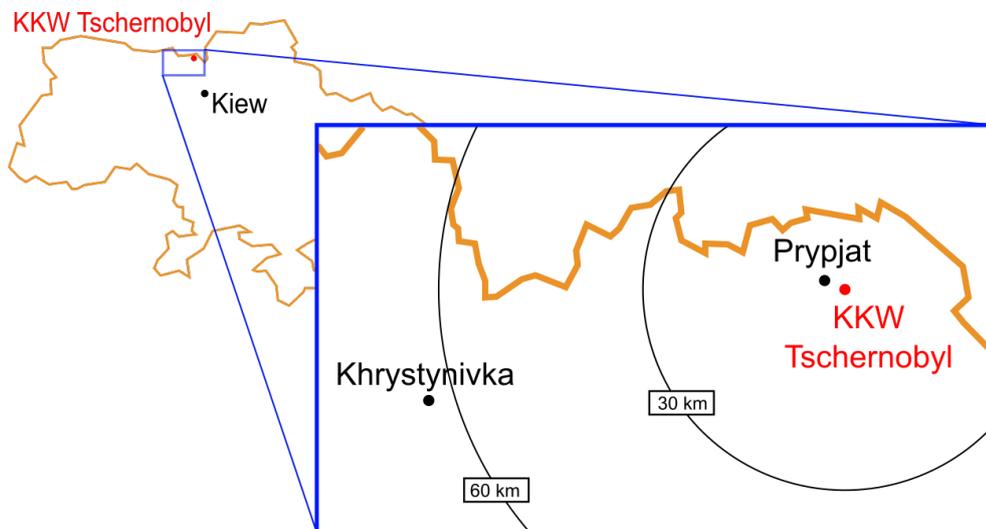


Abbildung 3.1: Kartenausschnitt der nördlichen Ukraine um das Kernkraftwerk (KKW) Tschernobyl mit Distanzangaben zum havarierten Reaktorblock

Die Stadt Prypjat wurde im Jahre 1970 vornehmlich für die Arbeiter des Kernkraftwerks angelegt und liegt in der Sperrzone in unmittelbarer Nähe zum havarierten Reaktorblock [22]. Der Ort der Probennahme befindet sich nördlich des Stadtzentrums auf einer Rasenfläche zwischen zwei Fußwegen. Die geographischen Koordinaten lauten $51^{\circ} 24' 26''$ N $30^{\circ} 03' 27''$ E, was einer Entfernung zum Reaktorgebäude von etwa 3,5 km Luftlinie entspricht.

Das Dorf Khrystynivka befindet sich in Zone II. Dort wurden in östlicher Richtung am Ufer des Flusses Usch ($51^{\circ} 14' 25''$ N $29^{\circ} 13' 40''$ E) Bohrkern entnommen. Die Entfernung zum Reaktorgebäude beträgt etwa 62,8 km Luftlinie.

3.2 Methoden der Probennahme

In einer ersten Exkursion wurden in Prypjat und Khrystynivka jeweils zwei Bohrkern, in einer zweiten Exkursion mittels fortgeschrittenen Werkzeugs zwei weitere Bohrkern aus Prypjat genommen.

Das Bohrwerkzeug besteht aus einem etwa 40 cm langen Stahlrohr mit einem darin beweglichen Stempel. Die Probennahme der ersten Exkursion ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. An der Außenseite des Bohrwerkzeugs werden Längenmarkierungen in den gewünschten Intervallen angebracht. Die Stelle, an der die Probe entnommen werden soll, wird vom oberflächlichen Bewuchs befreit (1). Der Bohrer wird bis zur ersten Markierung in den Boden gestochen (2).

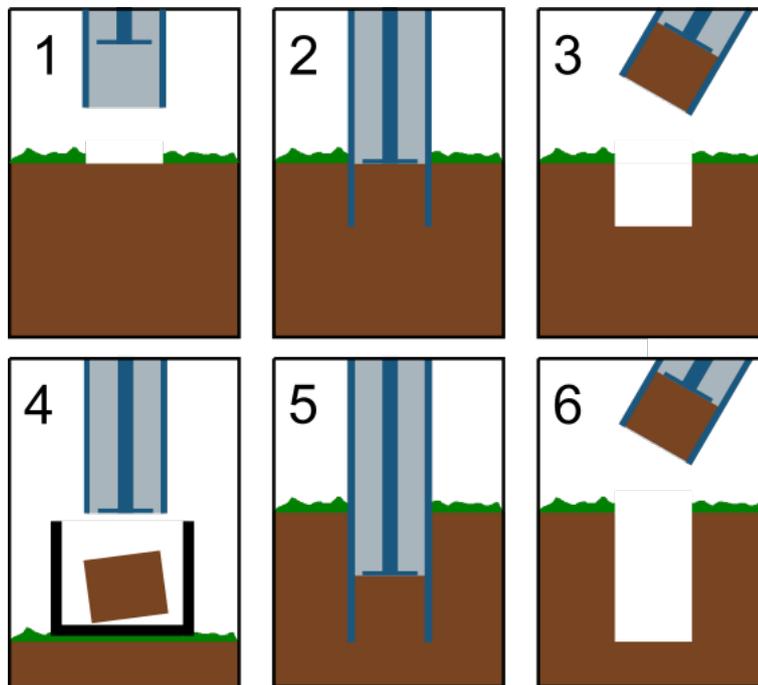


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Probennahme

Nach einigen Drehungen wird das Bohrwerkzeug samt Probe aus dem Loch gehoben (3) und letztere mit dem Stempel in einen beschrifteten Transportbehälter gedrückt (4). Dieser Vorgang wird in einer größeren Tiefe wiederholt (5 und 6).

Die Einteilung der Bohrkern in Teilproben erfolgt anhand der gewählten Einstichtiefen in jedem Schritt. Da bei dieser Methode die Wahrscheinlichkeit einer Kreuzkontamination erheblich ist, sollte die Einteilung nicht zu klein gewählt werden. In Khrystynivka wurden Bohrkern bis zu einer Tiefe von 35 cm genommen (Khrystynivka-1 und -2). Die Einteilung erfolgte in 5 cm-Schritten. Der Abstand zwischen beiden Kernen betrug etwa 30 cm. Diese Proben sollten auf ^{137}Cs untersucht werden.

Bei der Untersuchung der Bohrkern aus Prypjat stand die Migration des Plutoniums und des ^{241}Am im Fokus. Da Plutonium langsam migriert, wurde eine maximale Tiefe von 10 cm festgelegt. Die Bohrkern wiesen einen Abstand von etwa 1 m auf. Aufgrund guter Bodenverhältnisse wurden zwei Stiche mit jeweils 2,5 cm und ein Stich mit 5 cm getätigt. In einer weiteren Exkursion wurden zwei Bohrkern mit einer maximalen Tiefe von 30 cm genommen. Dafür wurde ein Bohrwerkzeug mit einem so genannten „In-Liner-System“ verwendet. Diese Methode ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Das Bohrwerkzeug besteht aus einem Stahlrohr, in das eine Plastikhülse, der so genannte Liner, mit einem Innendurchmesser von etwa 3,8 cm gesteckt werden kann. Der Bohrkopf wird auf das

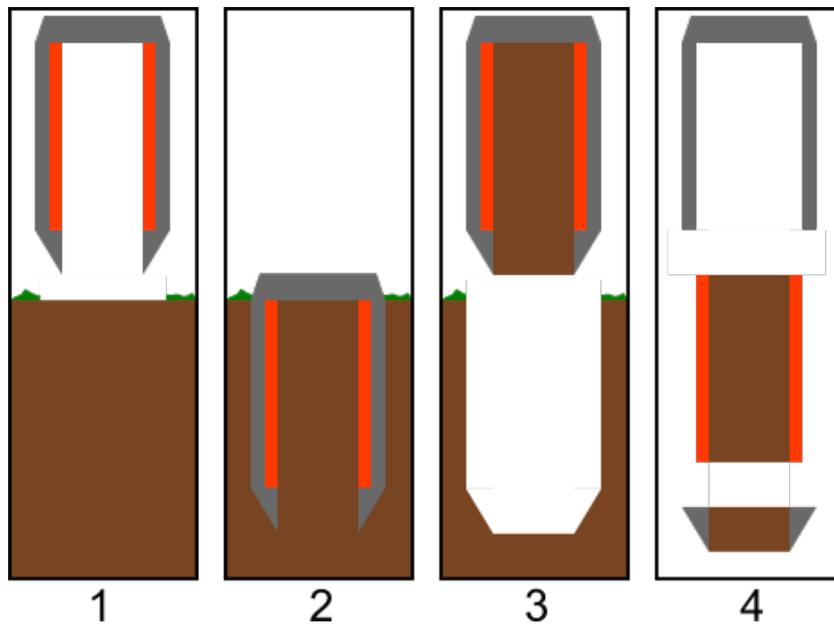


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Probennahme mit „In-Liner-System“

Rohr geschraubt und hält die Plastikhülse an ihrer Position. Der Bohrer wird nach dem Entfernen des oberflächlichen Bewuchses der Länge nach komplett in den Boden gerammt (1 und 2). Beim Herausnehmen des Gerätes sind die Hülse und der Bohrkopf mit Boden gefüllt (3). Um den vollständigen Bohrkern zu entnehmen, wird der Bohrkopf abgeschraubt (4). Die beiden Enden des Kerns werden bis zur Weiterbearbeitung versiegelt.

Im Labor wurden die so gewonnenen Bohrkern (Prypjat-3 und -4) über Nacht eingefroren, um die Festigkeit für das Zersägen zu erhöhen. Die Einteilung erfolgte in eine Tiefe bis 6 cm in 2 cm-Schritten, von 6 cm bis 18 cm in 3 cm-Schritten und von 18 cm bis 30 cm in 4 cm-Schritten. Diese Proben wurden auf ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{241}Am und Plutonium untersucht. In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht aller Bohrkern gegeben.

Tabelle 3.1: Liste der Proben, die mit den hier beschriebenen Methoden genommen wurden

Bohrkernbezeichnung	Anzahl der Proben	max. Tiefe [cm]	Intervalle [cm]
Khrystynivka-1	7	35	5
Khrystynivka-2	7	35	5
Prypjat-1	3	10	2,5 / 5
Prypjat-2	3	10	2,5 / 5
Prypjat-3	10	30	2 / 3 / 4
Prypjat-4	10	30	2 / 3 / 4

Kapitel 4

Versuchsdurchführung

Der erste Messschritt ist die Gammaskpektrometrie, da sie ohne chemische Aufarbeitung der Bodenprobe auskommt. Damit werden der Gehalt an ^{137}Cs und ^{241}Am bestimmt. Die in 4.1 beschriebene Präparation der Proben erfolgt nach [18].

Dem folgt die Alphaspektrometrie und die Flüssigkeitsszintillation (LSC). Diese Messmethoden bedürfen eines Aufschlusses der Probe und einer chemischen Abtrennung der zu untersuchenden Nuklide (Plutonium und Strontium). Zur Bestimmung des Plutoniums erfolgt die Herstellung eines für Halbleiterdetektoren geeigneten Messpräparats. Dies geschieht durch Elektrodeposition des abgetrennten Plutoniums auf einem Edelstahlplättchen. Das Verfahren orientiert sich dabei an [3] und wird in 4.2 und 4.3 erläutert.

Die Proben, von denen das Plutonium abgetrennt wurde, werden für die LSC weiterverarbeitet. Dies wird in 4.4 beschrieben. Das Strontium wird anhand der Vorschrift [23] chemisch abgetrennt, in einem Glasgefäß mit einem LSC-Cocktail gemischt und mit einem LSC-Detektor vermessen.

4.1 Präparation für die Gammaskpektrometrie

Das gesamte Probenmaterial wird in Porzellanschalen eingewogen und im Trockenschrank bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dies bewirkt das Entweichen des physikalisch gebundenen Wassers aus der Probe. In einem Mörser wird die Probe zerkleinert, durch Sieben (Maschendurchmesser 2 mm) von organischem Material oder Steinen befreit und homogenisiert. Aufgrund der relativ geringen Probenmasse werden aus Kunststoff bestehende Petrischalen mit Deckeln (Fassungsvermögen 20 g, 28 g, 40 g und 60 g) als Messgeometrie verwendet. Das homogenisierte Bodenmaterial wird in die Petrischale gefüllt und verdichtet. Mittels eines Montageklebers wird der Deckel auf die Schale geklebt und zum Trocknen bei Raumtemperatur gelagert. Einem Einschweißen in Kunst-

stofffolie, das als zusätzliche Barriere den Austritt des Materials in den Detektor verhindern soll, folgt die gammaspektrometrische Messung.

4.2 Veraschen und Aufschluss

Ein Teil (etwa 10 g) des bereits gammaspektrometrisch untersuchten Materials¹ wird in eine Porzellanschale eingewogen und verascht. Dadurch werden verbleibende organische Verbindungen zerstört, die einen negativen Einfluss auf den anschließend durchzuführenden Aufschluss haben könnten. Das Trockengewicht, auf das sich die spezifische Aktivität bezieht, ist hier als die Masse des Probenmaterials vor dem Veraschen definiert.

Das etwa hundertstündige Veraschungsprogramm ist hinsichtlich der Zeit- und Temperaturparameter in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die so erhaltene Asche wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bis zum Aufschluss in einem Exsikkator gelagert, damit keine Luftfeuchtigkeit gebunden wird.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Bodenproben wird ein Säureaufschluss verwendet. Dabei wird die Probenasche wiederholt in einem Säuregemisch ge-

¹Bei einigen Proben in tieferen Schichten war nach der Herstellung des Gammapräparats mehr als 10 g Material übrig, sodass die alphaspektrometrische Messung parallel verlief.

Tabelle 4.1: Zeit- und Temperaturparameter des Ofenprogramms zum Veraschen von Bodenmaterial. Im ersten Schritt wird der Ofen von der Anfangstemperatur (20 °C) in 24 Stunden linear auf 260 °C geheizt. Die erreichte Zieltemperatur wird immer zunächst 12 Stunden lang gehalten, bevor der nächste Schritt eingeleitet wird.

Schritt	Heizen [h]	Temperatur [°C]
1	24	260
2	4	300
3	5	350
4	6	410
5	4	450

rührt und unter einer Heizlampe bis zur vollständigen Trockenheit eingeeignet. Verwendet werden konzentrierte Salpeter- und Flusssäure. Erstere findet aufgrund ihrer stark oxidierenden Wirkung Verwendung, letztere wird für das Aufschließen der Silikatmatrix und von möglicherweise vorkommenden Hot Particles benötigt [24]. In der Probe vorhandene Silikate werden in Siliziumtetrafluorid oder Hexafluorokieselsäure überführt. Hierbei handelt es sich nicht um einen Vollaufschluss. Das Verfahren sieht fünf Säurezugaben zu je 20 mL vor. Das Mischungsverhältnis bei jeder Zugabe ist in folgender Abbildung aufgeführt:

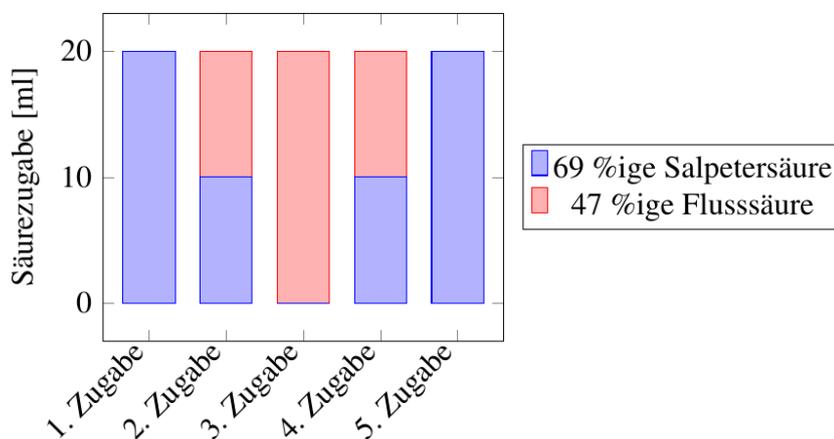


Abbildung 4.1: Zusammensetzung der Säurezugabe

Im Einzelnen werden für den Aufschluss 5-10 g Probenasche in ein Becherglas aus Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA) eingewogen. Dieses Material ist weitgehend inert und im Gegensatz zu Glas beständig gegenüber Flusssäure. Die Asche wird mit einer geringen Menge destilliertem Wasser angefeuchtet, bevor eine schwach konzentrierte Salpetersäure ($c = 0,1 \text{ molL}^{-1}$) vorsichtig hinzugegeben wird. In der Probe enthaltenes Carbonat würde mit der Säure reagieren und zu einer Gasentwicklung führen. Dies ist in keiner der behandelten Proben der Fall gewesen. Es folgt die Zugabe der Tracer. 50 mBq Pu-242 für die Alphaspektrometrie und 1 mg natürliches Strontium für die mittels ICP-MS zu bestimmende chemische Ausbeute. Aufgrund relativ hoher Aktivitäten in den Bodenproben wurde im weiteren Verlauf der Arbeit die Zugabemenge beider Tracer verdoppelt und die Probenmenge halbiert. Es folgen die fünf Schritte der Zugabe von konzentrierter Säure und das vollständige Einengen der Lösung. Das trockene Material wird nach dem letzten Schritt in einem Gemisch aus 3M-Salpetersäure mit 1M-Aluminiumnitrat unter Rühren über Nacht gelöst. Das Aluminiumnitrat soll übrig gebliebene Fluoride binden, die 3M-Salpetersäure ist das optimale Medium für

die chemische Trennung des Plutoniums (s. Abb. 4.2). Es folgen Zentrifugieren und Filtration der Probe, um übriggebliebenes ungelöstes Bodenmaterial aus der Lösung zu entfernen². Das Zentrifugieren erfolgt in einem angewinkelten Rotor mit g-Werten von etwa 200-680 und dauert 10 Minuten. Als Produkt erhält man eine klare, gelbliche Flüssigkeit.

4.3 Präparation für die Alphaspektrometrie

4.3.1 Chemische Trennung

Plutonium gehört zu den Actiniden und kommt in Flüssigkeit in den Oxidationsstufen +III, +IV, +V und +VI vor. Die chemische Trennung wird mittels einer Extraktionssäule erreicht, die vierwertige Actinide, abhängig von der Säurekonzentration, durchlässt oder zurückhält. In dieser Arbeit werden die Säulen „TEVA resin“ (*Tetra Valent Actinides*) des Unternehmens „Triskem International“ verwendet. Das Einstellen der Oxidationsstufe des Plutoniums erfolgt über eine Reduktion aller vorkommenden Stufen auf das dreiwertige Niveau. Dem schließt sich eine Oxidation auf das vierwertige Niveau an. Die Reduktion wird durch die Zugabe von 2 mL Eisensulfamat-Lösung ($c = 0,6 \text{ molL}^{-1}$) herbeigeführt. Nach einer Wartezeit von 5 Minuten wird die Oxidation durch die Zugabe von 0,5 mL Natriumnitrit-Lösung ($c = 3,5 \text{ molL}^{-1}$) erreicht. Bei diesem Schritt entstehen giftige nitrose Gase. Um verbliebene Gase entweichen zu lassen, wird die Probenlösung für 20 Minuten in einem Wasserbad auf 85 °C gehalten und anschließend zum Abkühlen auf Raumtemperatur herausgestellt.

Die TEVA-Extraktionssäule wird mittels einer Pipettenspitze auf eine Vakuumbox montiert. Eine leere Spritze mit einem Volumen von 20 mL wird auf die Säule gesteckt. Unter die Pipettenöffnung wird ein Auffangbehältnis gestellt. Die Säurekonzentration einer Lösung, die durch die Säule läuft, bestimmt die Stärke der Retention des vierwertigen Plutoniums (siehe Abb 4.2). Die Probe liegt in 3M-Salpetersäure vor, bei der eine maximale Retention erreicht wird.

Zu Beginn des Trennverfahrens wird die Säule mit 5 mL 3M-Salpetersäure konditioniert. Danach erfolgt die Zugabe der Probelösung, wobei eine Durchflussgeschwindigkeit von $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ eingestellt wird. Nach dem Durchlaufen der Probelösung wird die Säule mit 15 mL 3M-Salpetersäure gespült. Dieser Schritt soll die Menge an sechswertigem Uran in der Säule verkleinern und wird mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 3 mL min^{-1} durchgeführt. Hiernach wird der Teil der Probe, der sich im Auffanggefäß befindet, für die Strontiumanalyse zurück-

²Im Zuge des Arbeitens mit Flüssigkeiten wird jedes Gefäß bei einer vollständigen Zugabe zweimal mit einer kleinen Menge des verwendeten Mediums gespült, die ebenfalls hinzugegeben wird.

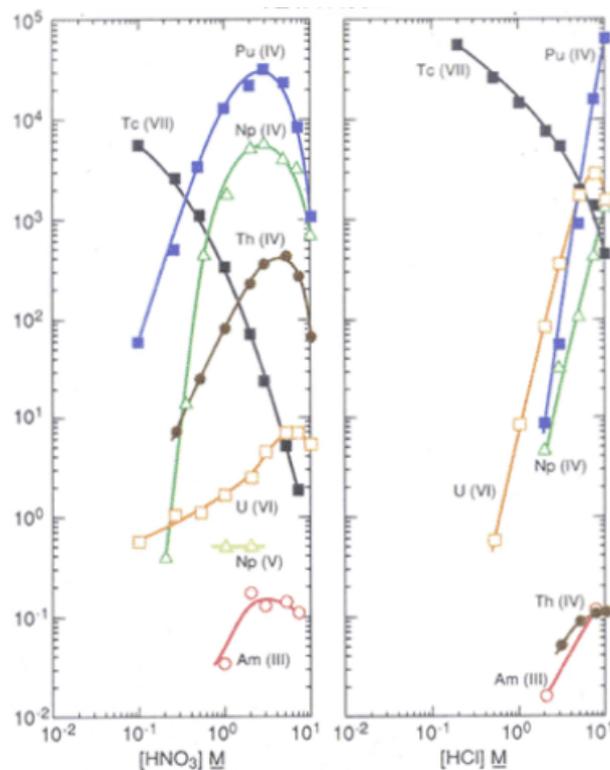


Abbildung 4.2: Retentionsvermögen der Extraktionssäule „TEVA“ in Abhängigkeit der Säurekonzentration und des Oxidationszustands [25]

gestellt. Vierwertiges Thorium wird von der Säule durch die Zugabe von 5 mL 9M-Salzsäure gelöst. Im letzten Schritt wird das Plutonium in ein PFA-Gefäß eluiert. Das Lösen des Plutoniums von der Säule wird erreicht, indem man durch die Zugabe von 5 mL Hydroxylamin ($c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) Pu(+IV) zu Pu(+III) reduziert. Der das Plutonium enthaltenden Lösung im Auffanggefäß werden 1 mL Elektrodepositionslösung hinzugegeben. Die Lösung wird unter einer Heizlampe vollständig eingengt [2].

4.3.2 Elektrodeposition

Die Elektrodeposition dient der Herstellung eines für die Alphaspektrometrie geeigneten Messpräparats. Auf einem als Kathode dienenden Edelstahlplättchen wird das Plutonium abgeschieden. Dabei soll, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, eine möglichst einatomige Schicht erreicht werden, um Störungen der Energie emittierter Alphateilchen zu minimieren.

Für diesen Schritt wird eine Elektrodepositionszelle verwendet. Die Zelle besteht aus einem trichterförmigen Körper, der an den metallischen Boden geschraubt

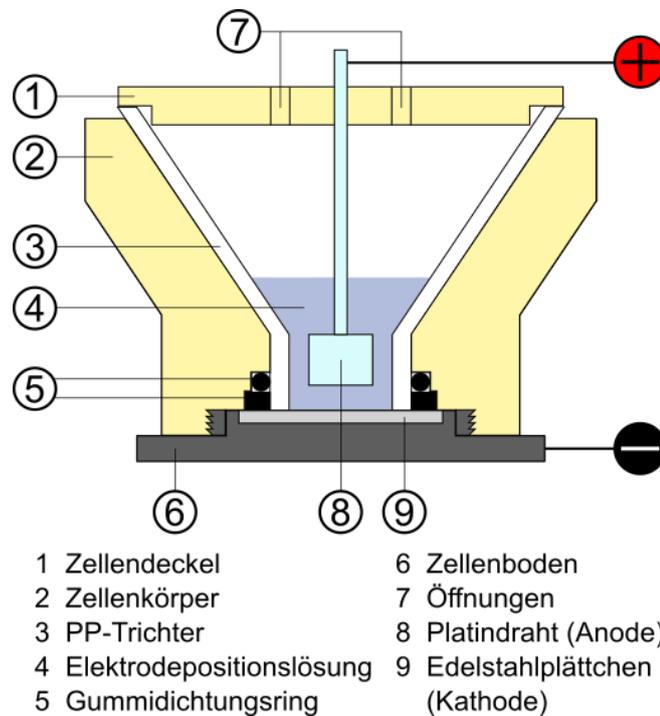


Abbildung 4.3: Schematischer Querschnitt einer Elektrodepositionszelle

werden kann, und einem Deckel (siehe Abb 4.3). In den Körper wird ein PP-Trichter gelegt und an der Öffnung mit Gummiringen abgedichtet. Das Edelstahlplättchen wird in eine Aussparung im Boden platziert. Durch das Aufschrauben des Zellenkörpers drückt das Plättchen die Öffnung des PP-Trichters zu. Die Dichtigkeit der Zelle wird einige Minuten durch das Hineingeben von destilliertem Wasser geprüft. Am Deckel der Zelle wird eine Anode aus Platindraht befestigt und so eingestellt, dass der Anodenkopf sich wenige Millimeter über der Kathode befindet. Löcher im Deckel erlauben ein Entweichen von Gasen, die während der Elektrolyse entstehen, sowie die Zugabe von Substanzen. Der Rückstand der Probe im PFA-Gefäß nach der chemischen Trennung wird in 10 mL Elektrodepositionslösung unter Wärmezufuhr gelöst. Die Lösung wird in die Elektrodepositionszelle gegeben. Eine Stromquelle wird an die Zelle angeschlossen. Über eine Dauer von zwei Stunden wird bei einer Stromstärke von 950 mA elektrolysiert. Das Fließen des Stroms führt zu einer Reduktion von H^+ -Ionen an der Kathode und somit zur Ausbildung eines pH-Gradienten zwischen den Elektroden. Das alkalische Milieu im Bereich der Edelstahlkathode bewirkt, dass sich dort Metallhydroxide bevorzugt anreichern. Nach Ablauf der Elektrolysezeit wird vor dem Abschalten der Stromquelle 1 mL 25 %ige Ammoniaklösung in die Zelle gegeben. Dies verhindert das Auflösen der am Edelstahlplättchen haftenden Hy-

droxide, das sonst beim Abschalten des Stromes auftreten würde. Die in der Zelle übrig gebliebene Lösung wird verworfen. Das Edelstahlplättchen wird der Zelle entnommen und mit 5 %iger Ammoniaklösung, Ethanol sowie Aceton gereinigt. Zum Schluss wird es zum Ausheizen 30 Minuten auf eine Heizplatte gelegt, im Zuge dessen sich Hydroxide in stabilere Oxide umwandeln. Dadurch wird verhindert, dass die Hydroxide während einer Messung, die im Vakuum durchgeführt wird, evaporieren. Als Resultat des Prozesses erhält man ein Alphapräparat, das, auf Raumtemperatur abgekühlt, bis zur Messung in einer Petrischale aus Plastik gelagert wird [2].

4.4 Präparation für die LSC

Die chemische Trennung des Strontiums erfolgt ebenfalls mittels einer Extraktionssäule. Hier wird die Säule „Sr resin“ des Unternehmens „Triskem International“ verwendet.

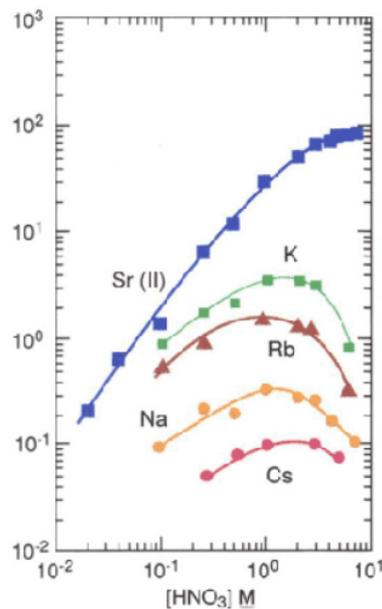


Abbildung 4.4: Retentionsvermögen der Extraktionssäule „Sr resin“ in Abhängigkeit der Säurekonzentration [26]

Für eine optimale chemische Trennung ist eine Erhöhung der Konzentration des Mediums (Salpetersäure) von 3 molarer auf 8 molare Säure notwendig (s. Abb. 4.4). Dazu wird die Probelösung nahezu vollständig eingengt, unter Wärmezufuhr in 10 mL 8M-Salpetersäure gelöst, wobei sich nach einer Zeit ein weißer

Niederschlag bildet. Um diesen abzutrennen, wird die Probe unter Verwendung eines Blaubandfilters filtriert.

Es wird, bis auf die Säule, dieselbe Apparatur wie in Abschnitt 4.3 verwendet. Zunächst wird die Extraktionssäule mit 5 mL 8M-Salpetersäure konditioniert. Daraufhin wird die Probe zugegeben und eine Durchflussgeschwindigkeit von $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ eingestellt. Das Eluieren von vierwertigen Elementen wird durch die Zugabe von 5 mL in 3M-Salpetersäure gelöster Oxalsäure ($c = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$) erreicht. Dem folgt ein Spülen der Säule mit 5 mL 8M-Salpetersäure, um vor allem Reste der Oxalsäure aus der Säule zu entfernen. Für beide vorherigen Schritte ist eine Durchflussgeschwindigkeit von 1 mL min^{-1} vorgesehen.

Das Eluieren des Strontiums erfolgt in zwei Schritten. Als Auffanggefäß wird ein für die LSC kompatibles Glasgefäß verwendet. Mit einer Durchflussgeschwindigkeit von $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ werden erst 10 mL 0,05M-Salpetersäure und danach 5 mL 0,01M-Salpetersäure auf die Säule gegeben. Der Probe werden zur Bestimmung der Ausbeute $100 \mu\text{L}$ entnommen. Im Anschluss wird sie auf 8 mL eingengt und mit 10 mL LSC-Cocktail vermischt.

Kapitel 5

Validierung

Zur Validierung der Messverfahren wurden Proben der IAEA vermessen, deren Aktivität bekannt ist. Die eigens ermittelten Messwerte x_{mess} werden mit den für die IAEA-Proben angegebenen x_{soll} verglichen, indem eine Konformitätsprüfung nach [27] durchgeführt wird. Danach gelten zwei Messwerte als miteinander verträglich, wenn nach folgender Formel

$$\beta = \frac{|x_{mess} - x_{soll}|}{\sqrt{u(x_{mess})^2 + u(x_{soll})^2}} \quad (5.1)$$

β den Wert 3 nicht übersteigt. Die $u(x_i)$ stellen dabei die Unsicherheiten der Werte darstellen.

Für die Validierung der Gammaskpektrometrie werden Proben des Ringversuchs IAEA-TEL-2012-03 auf ^{137}Cs und ^{241}Am untersucht. Dies sind die Proben Nr. 4 „Hay“ (Heu) und Nr. 5 „Soil“ (Boden). Darüber hinaus wird das Referenzmaterial IAEA-375 vermessen. Es enthält ^{90}Sr sowie die Plutoniumisotope ^{238}Pu , ^{239}Pu und ^{240}Pu ¹ und wird zur Validierung der Alphaspektrometrie (Pu) und der LSC (Sr) verwendet.

Die Ergebnisse der Validierungsmessungen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Neben der Bezeichnung der Probe ist das darin untersuchte Nuklid angegeben. Für die Konformitätsprüfung werden der Sollwert (zerfallskorrigiert) aus den Datenblättern der IAEA sowie der selbst ermittelte Messwert der spezifischen Aktivität verglichen und β mit Gleichung 5.1 ermittelt.

Die Probe IAEA-Heu wurde auf ^{137}Cs untersucht. Der Messwert liegt über dem Sollwert und stimmt auch im Rahmen der Unsicherheit nicht überein. Das β von 2,565 weist dennoch auf eine eingeschränkte Verträglichkeit der Ergebnisse hin.

¹Die alphaspektrometrisch ermittelte Aktivität von ^{239}Pu und ^{240}Pu ist als Summenpeak $^{239+240}\text{Pu}$ angegeben.

Tabelle 5.1: Soll- und Messwerte der zur Validierung der Messmethoden herangezogenen IAEA-Proben. Werte unter der Nachweisgrenze werden in Klammern, jene unter der Erkennungsgrenze mit „< EG“ angegeben.

Probenbezeichnung	Nuklid		spez. A [Bq/kg]	β
<i>Gammastrahlenspektrometrie</i>				
IAEA-Heu	^{137}Cs	Sollwert	744 ± 22	
		Messwert	820 ± 20	2,565
IAEA-Boden	^{137}Cs	Sollwert	108 ± 3	
		Messwert	115 ± 3	1,693
	^{241}Am	Sollwert	$1,78 \pm 0,10$	
		Messwert	$(1,72 \pm 0,31)$ < NWG 2,24	0,199
<i>Alphaspektrometrie</i>				
IAEA-375	^{238}Pu	Sollwert	$0,059 \pm 0,015$	
		Messwert	< EG 0,50	-
	$^{239+240}\text{Pu}$	Sollwert	$0,30 \pm 0,04$	
		Messwert	$0,28 \pm 0,04$	0,337
<i>LSC</i>				
IAEA-375	^{90}Sr	Sollwert	61 ± 4	
		Messwert	904 ± 216	3,905

Die ^{137}Cs -Werte der Probe IAEA-Boden liegen dagegen näher bei einander. Hier ist ebenfalls der in der eigenen Messung ermittelte Wert höher als der Sollwert. Unter Einbeziehung der Unsicherheiten ist keine Überlappung der Wertintervalle festzustellen. Ein β von 1,693 dokumentiert eine ausreichende Verträglichkeit. Die ^{241}Am -Werte stimmen nominell und mit Bezug auf die Unsicherheiten sehr gut überein. Dies wird auch durch ein β von 0,199 verdeutlicht. Der Messwert liegt über der Erkennungsgrenze- und unter der Nachweisgrenze.

Bei der alphaspektrometrischen Messung der Probe IAEA-375 wurde für die spezifische Aktivität von ^{238}Pu ein Wert unter der Erkennungsgrenze ermittelt. Dies ist auf die Auswertungsmethode zurückzuführen. Nach Gleichung 2.3 wird eine Blindkorrektur durchgeführt. Dies ist notwendig, um zwischen dem Signal

der Probe und dem des Tracers zu unterscheiden, der selbst geringe Mengen der zu untersuchenden Plutoniumisotope beinhaltet. Der Korrekturwert wird aus dem Mittelwert aller gemessenen Blindprobenaktivitäten ermittelt, welche relativ stark schwanken. Dadurch erhöht sich die Unsicherheit des gemittelten Korrekturwerts. Die spezifische Aktivität von ^{238}Pu in der Probe IAEA-375 ist mit $(0,059 \pm 0,015)$ Bq kg^{-1} sehr gering, sodass sich nach der Blindkorrektur mit ihrer Unsicherheit ein Wert unter der Erkennungsgrenze ergibt.

Dagegen stimmen die Werte für die zusammengesetzte spezifische Aktivität $^{239+240}\text{Pu}$ sehr gut überein. Dies zeigt sich auch an einem β von 0,337. Da sich alle Plutoniumisotope chemisch gleich verhalten und alle untersuchten Realproben ^{238}Pu -Aktivitäten aufweisen, die um zwei bis drei Größenordnungen höher sind als die in der Probe IAEA-375, kann eine indirekte Validierung der ^{238}Pu -Messung abgeleitet werden.

Die LSC konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht validiert werden. Der Messwert ist etwa um den Faktor 15 höher als der Sollwert. Das β liegt mit 3,905 über der Verträglichkeitsgrenze von 3. In diesem Fall wird die Wiederverwendung einer Extraktionssäule, durch die zuvor eine Probe sehr hoher Aktivität gelaufen ist, als Grund für den zu hohen Wert vermutet.

Kapitel 6

Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Messungen vorgestellt. Zunächst werden die mittels Gammaskpektrometrie untersuchten Bohrkern aus Khrystynivka und Prypjat, die während der ersten Exkursion gewonnen wurden, behandelt.

Im Anschluss werden die Messergebnisse der im Rahmen der zweiten Exkursion genommenen Bohrkern (Prypjat) präsentiert. Diese wurden mittels Alpha- und Gammaskpektrometrie sowie dem LSC untersucht. Die Messmethode des LSC konnte im Verlauf dieser Arbeit nicht validiert werden (s. Kap. 5). Die Ergebnisse dieser Messungen sind am Schluss aufgeführt und fließen als Orientierungswerte in die Diskussion mit ein.

6.1 Proben aus Khrystynivka

In den Abbildungen 6.1 und 6.2 ist der Tiefenverlauf der spezifischen Aktivität von ^{137}Cs in den Bohrkernen Khrystynivka-1 und -2 aufgeführt. Die maximale Tiefe beträgt 35 cm. Ausgehend von einer zunächst oberflächlichen Kontamination des Bodens durch den Reaktorunfall von Tschernobyl, sind Teile des Cäsiums in den seitdem etwa 29 vergangenen Jahren vertikal migriert.

In beiden Kernen ist die Höhe der Aktivität sowie ihr Verlauf ähnlich. Das Maximum ist nicht im oberen Horizont, sondern in der zweiten Schicht (5-10 cm) zu finden. Im ersten Kern kommt das meiste Cäsium bis in eine Tiefe von 10 cm vor. Im zweiten Kern erstreckt sich dieser Bereich bis in den 10-15 cm-Horizont. Der Großteil der Aktivität befindet sich oberhalb von 20 cm. Unterhalb dieser Marke liegt die spezifische Aktivität in einer Größenordnung von einigen 100 Bq kg^{-1} .

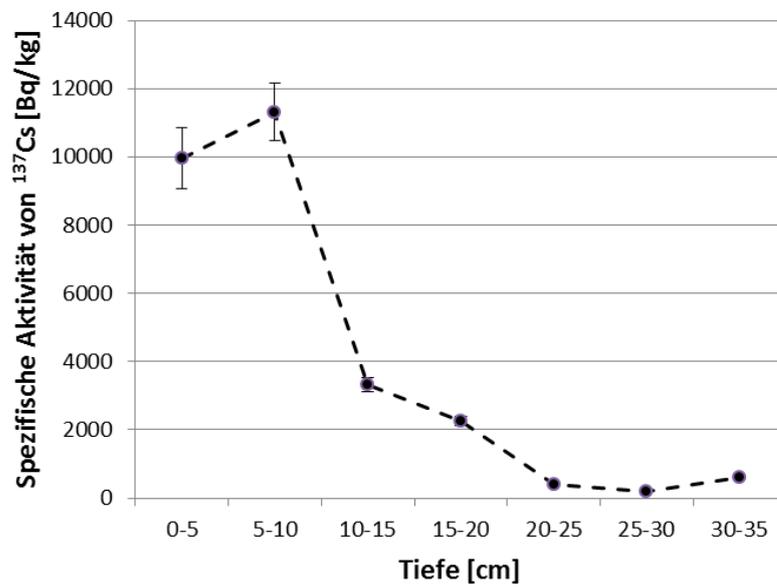


Abbildung 6.1: Spezifische Aktivität von ^{137}Cs im Bohrkern Khrystynivka-1

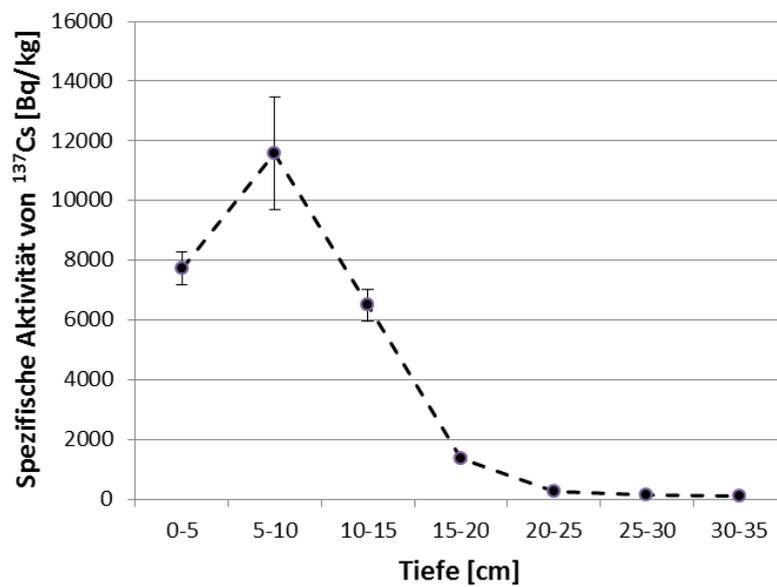


Abbildung 6.2: Spezifische Aktivität von ^{137}Cs im Bohrkern Khrystynivka-2

In keinem von beiden Bohrkernen wurde ^{241}Am gefunden. Dies lässt darauf schließen, dass in dem untersuchten Boden, der etwa 63 km Luftlinie westlich vom havarierten Reaktorblock entfernt genommen wurde, Plutonium nur in geringeren Mengen vorhanden ist.

In [3] wurden Bodenproben aus der selben Gegend auf Plutonium untersucht. Es traten für die Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu spezifische Aktivitäten in der Größenordnung von einigen $0,1 - 1 \text{ Bqkg}^{-1}$ auf.

6.2 Proben aus Prypjat I

Die Abbildungen 6.3 und 6.4 zeigen die Tiefenverläufe der spezifischen Aktivität von ^{137}Cs und ^{241}Am in den Bohrkernen Prypjat-1 und -2. Aufgrund der unterschiedlichen Größenordnungen der Aktivitäten des ^{137}Cs und jener der restlichen untersuchten Nuklide besitzen die folgenden Graphen zwei Ordinaten. Auf der rechten Seite wird dabei immer die spezifische Aktivität des ^{137}Cs angegeben.

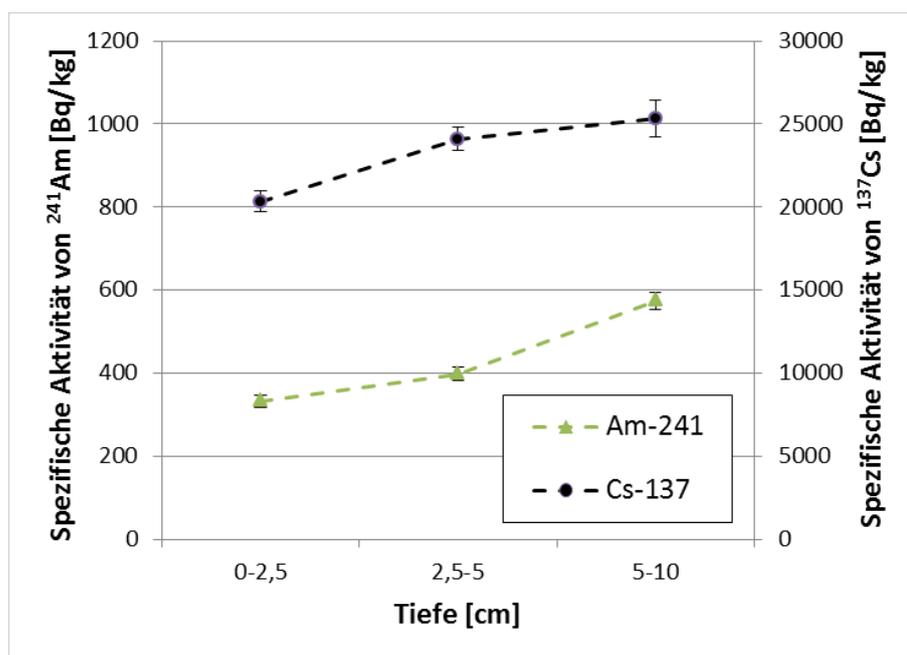


Abbildung 6.3: Spezifische Aktivität von ^{137}Cs und ^{241}Am im Bohrkern Prypjat-1

Die beiden Bohrkern zeigen eine maximale Tiefe von 10 cm auf. Sowohl im Kern Prypjat-1 als auch in Prypjat-2 ähneln sich die Verläufe des ^{137}Cs und des ^{241}Am . Prypjat-1 weist einen monotonen Anstieg der Aktivität beider Nuklide mit größerer Tiefe auf. Dagegen knickt der Verlauf im Kern Prypjat-2 im 5-10 cm-Horizont nach unten ab.

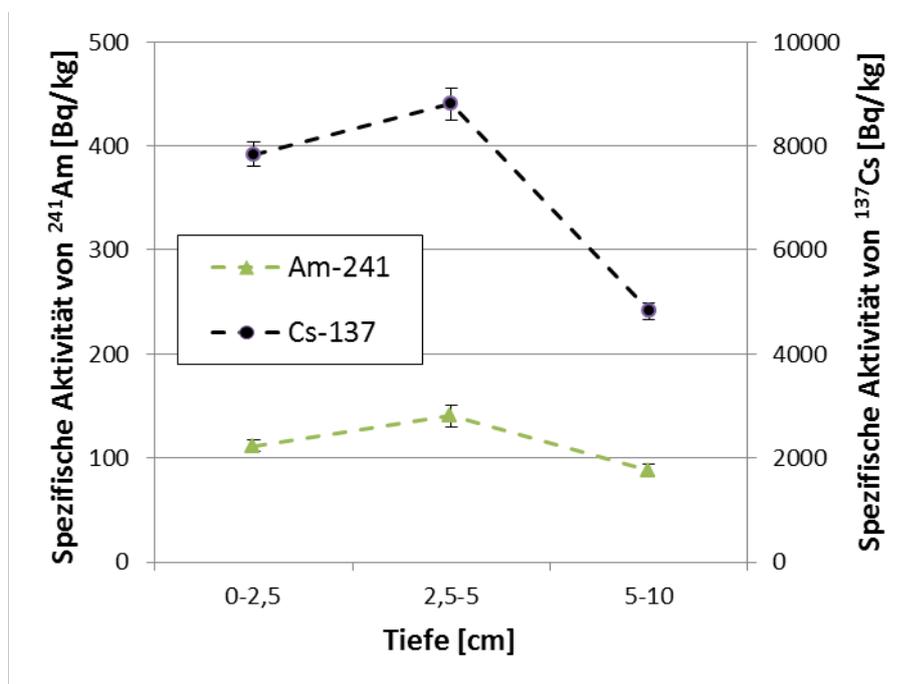


Abbildung 6.4: Spezifische Aktivität von ^{137}Cs und ^{241}Am im Bohrkern Prypjat-2

Entgegen der eigenen Erwartung, ist die Aktivität des ^{241}Am auch in der tiefsten Schicht noch signifikant. Dieser Umstand und die Tatsache, dass sich der Verlauf in beiden Kernen unterschiedlich verhält, schränkt die Möglichkeit einer Interpretation ein. In einer weiteren Exkursion nach Prypjat wurden Proben mit größerer Maximaltiefe genommen, um einen vollständigeren Verlauf zu erhalten.

^{241}Am stellt einen Indikator für Plutonium dar. Es wurde nur in relativ kleinen Mengen durch den Reaktorunfall in die Umwelt gebracht und wird vornehmlich durch den Zerfall von ^{241}Pu ($T_{1/2} = 14,3 \text{ a}$) gebildet. Plutonium ist unter Umweltbedingungen vierwertig und migriert sehr langsam. Das dreiwertige Americium zeichnet sich demgegenüber durch eine höhere Mobilität aus [7]. Vorangegangene Analysen von Böden aus der Umgebung von Tschernobyl haben ergeben, dass sich der Großteil des Plutoniums innerhalb der ersten 5 cm befindet [3].

Seit dem Reaktorunfall sind etwa zwei Halbwertszeiten des ^{241}Pu verstrichen. Somit wären etwa 75 % des in den Boden eingetragenen ^{241}Pu zu ^{241}Am zerfallen. Die Verläufe des ^{241}Am in den Kernen Prypjat-1 und -2 können dahingehend interpretiert werden, dass ^{241}Pu sowie alle weiteren Plutoniumisotope sich weiterhin in den oberen Schichten befinden, während sich das ^{241}Am in tiefere Schichten verlagert hat.

Auf eine Untersuchung der beiden Kerne auf Plutonium wurde aufgrund der Verfügbarkeit neuer Proben mit größerer Maximaltiefe (Bohrkerne Prypjat-3 und -4) verzichtet.

6.3 Proben aus Prypjat II

In diesem Abschnitt werden die Bohrkerne Prypjat-3 und -4 behandelt, die etwa 50 cm voneinander entfernt genommen wurden. Jeder Kern hat eine Länge von 30 cm und einen Durchmesser von etwa 3,8 cm. Die Kerne sind in zehn Teilproben mit Schichtdicken von 2-4 cm eingeteilt. Alle Proben wurden mittels Gamaspektrometrie auf ^{137}Cs und ^{241}Am untersucht. Plutonium wurde alphaspektrometrisch bestimmt. Die Ergebnisse dieser beiden Messmethoden sind in den Abbildungen 6.5 und 6.6 graphisch dargestellt.

Zuletzt wurde versucht, ^{90}Sr via LSC zu ermitteln. Diese Messmethode konnte jedoch nicht validiert werden. Die Ergebnisse werden unter Vorbehalt im Rahmen der Diskussion als Orientierungswerte vorgestellt.

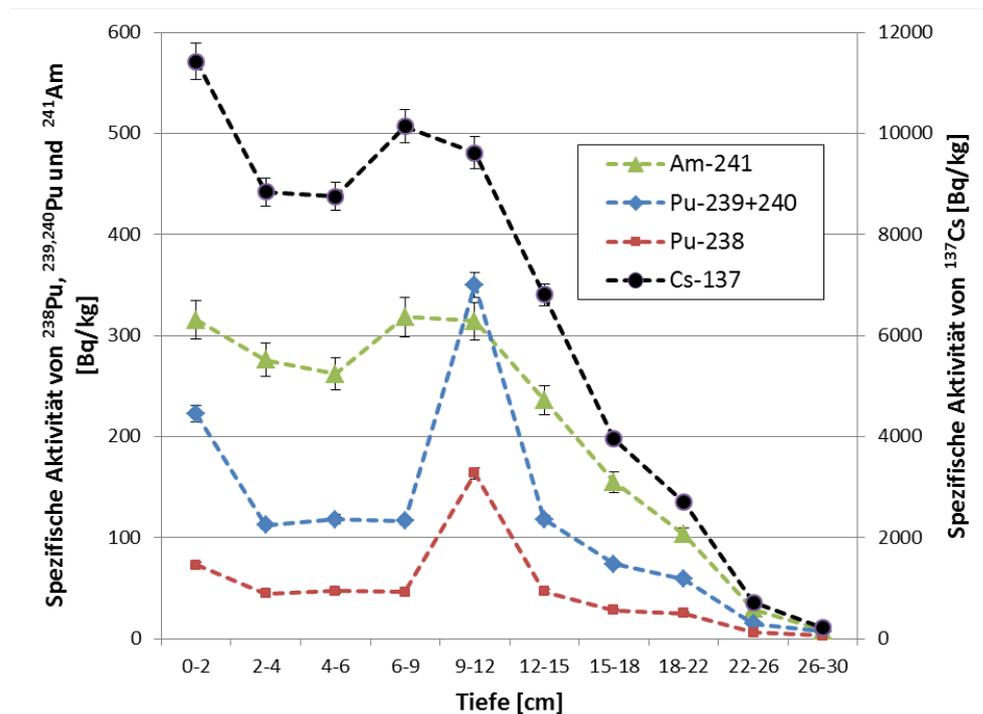


Abbildung 6.5: Prypjat-3: Spezifische Aktivität von ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{238}Pu und $^{239+240}\text{Pu}$

Beim Kern Prypjat-3 ähneln sich die Verläufe von ^{137}Cs und ^{241}Am . Sie sinken innerhalb der ersten drei Schichten ab. Im 6-9 cm-Horizont befindet sich ein lokales Maximum. Eine Schicht darunter nimmt die Aktivität des ^{137}Cs geringfügig ab, während jene des ^{241}Am nahezu konstant bleibt. In den tiefer liegenden Schichten nimmt die Aktivität kontinuierlich ab, bis sie sich im letzten Horizont in einer Größenordnung von einigen 100 Bq kg^{-1} (^{137}Cs) bzw. 10 Bq kg^{-1} (^{241}Am) bewegt.

Ebenfalls ähneln sich die Aktivitätsverläufe der Plutoniumisotope. Dies ist zu erwarten, da sich Isotope chemisch gleich verhalten und dementsprechend nicht unterschiedlich schnell migrieren sollten. Die Aktivität sinkt vom ersten zum zweiten Horizont und bleibt in den Schichten von 2-9 cm Tiefe nahezu konstant. Im 9-12 cm-Horizont steigt die Aktivität stark an. An dieser Stelle ist sie in etwa doppelt so hoch wie im obersten Horizont. In der nächsttieferen Schicht gleicht die Aktivität jener der Schichten 2-9 cm. In größerer Tiefe sinkt sie langsam ab. Im letzten Horizont liegt sie bei einigen Bq kg^{-1} .

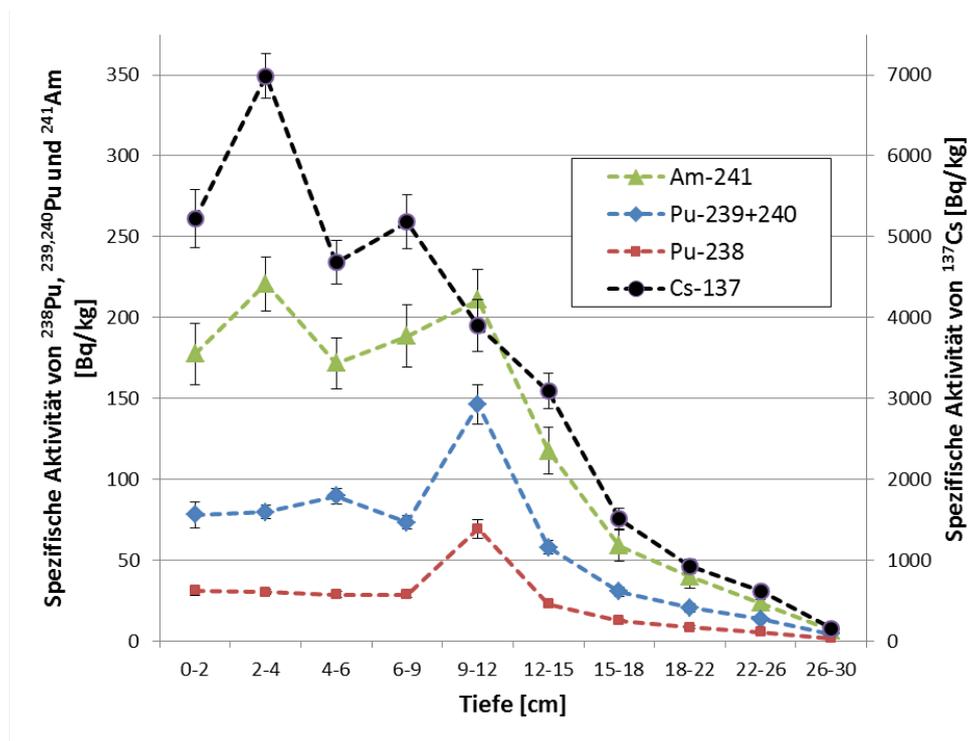


Abbildung 6.6: Prypjat-4: Spezifische Aktivität von ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{238}Pu und $^{239+240}\text{Pu}$

Verlauf vom Kern Prypjat-4 unterscheidet sich nur geringfügig von seinem Nachbarkern. Obwohl die Aktivität nur etwa halb so hoch ist, ähneln sich die Verläufe

von ^{137}Cs und ^{241}Am einerseits sowie der Plutoniumisotope andererseits wie bei Prypjat-3. Bis in eine Tiefe von 9 cm steigen und fallen die Aktivitäten von ^{137}Cs und ^{241}Am abwechselnd. Das Maximum der ^{137}Cs -Aktivität liegt nicht wie bei Prypjat-3 im obersten, sondern im nächst tiefer liegenden Horizont.

Dagegen bleibt die Aktivität der Plutoniumisotope von der oberen Schicht bis in eine Tiefe von 9 cm nahezu konstant, wobei das aus ^{239}Pu und ^{240}Pu zusammengesetzte Signal einen leichten Anstieg im 4-6 cm-Horizont zeigt. Besonders sticht auch hier der 9-12 cm-Horizont mit einem Maximum der Plutoniumaktivität heraus. Diese ist, wie bei Prypjat-3, in dieser Schicht etwa doppelt so hoch wie die Aktivität im obersten Horizont.

Unterhalb von 12 cm nimmt die Aktivität kontinuierlich ab. Im letzten Horizont bewegt sie sich für ^{137}Cs in der Größenordnung von 100 Bq kg^{-1} . Bei den anderen Nukliden liegt die Aktivität dort bei einigen Bq kg^{-1} .

6.3.1 Nuklidverhältnisse und Depositionsdichten

Die unterschiedlichen Aktivitätshöhen in den Kernen Prypjat-3 und -4 sprechen für die erwartete inhomogene Deposition von Radionukliden auf engstem Raum. Dabei weist Prypjat-3 eine etwa doppelt so hohe Aktivität auf wie der Kern Prypjat-4.

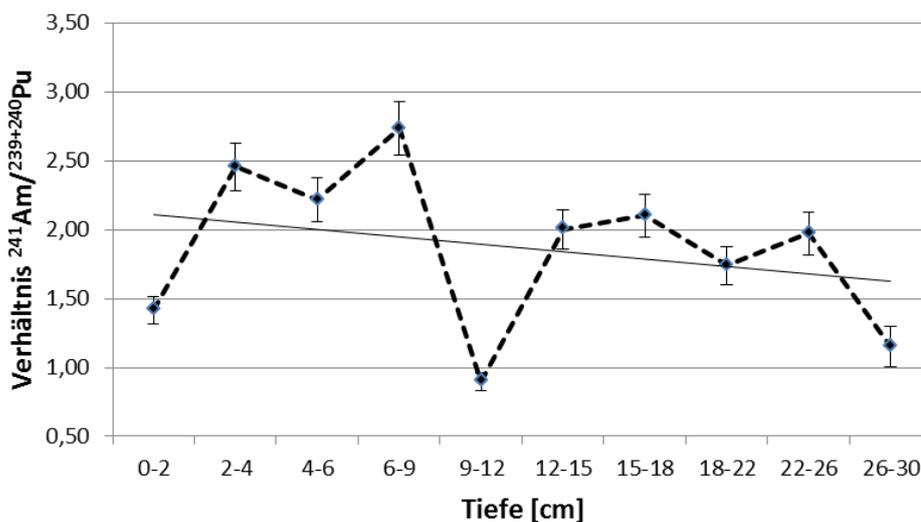


Abbildung 6.7: Prypjat-3: Verhältnis der Aktivitäten von ^{241}Am und $^{239+240}\text{Pu}$ mit eingezeichneter Trendlinie

Beim ^{137}Cs sowie dem Plutonium ist von einer anfänglich oberflächlichen Deposition auszugehen, die im Verlauf der Zeit in größere Tiefen transportiert wor-

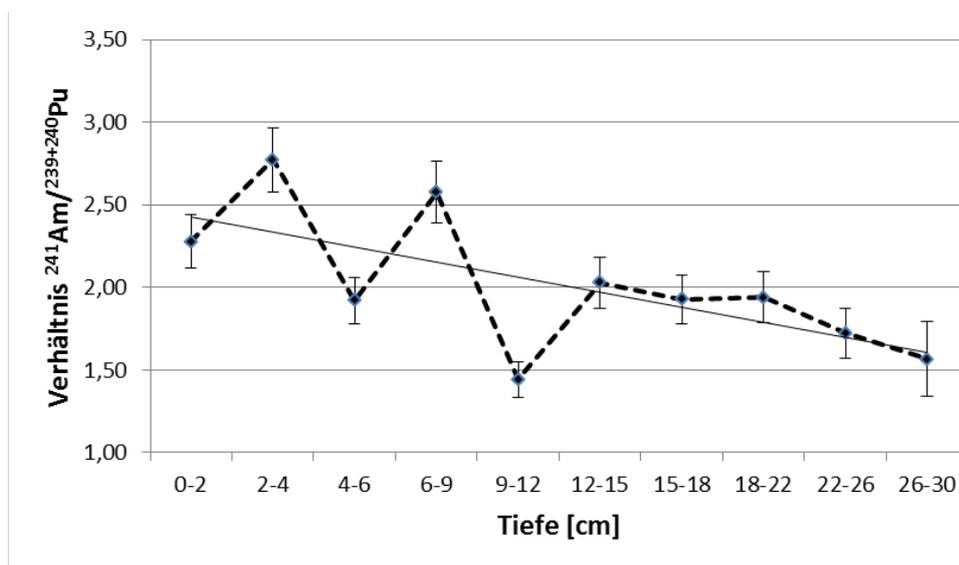


Abbildung 6.8: Prypjat-4: Verhältnis der Aktivitäten von ^{241}Am und $^{239+240}\text{Pu}$ mit eingezeichneter Trendlinie

den ist. Für das ^{241}Am spielen die Bildung durch den Zerfall des ^{241}Pu sowie die eigene Mobilität eine Rolle. Es ist zu erwarten, dass dreiwertiges Americium schneller migriert als das unter Umweltbedingungen vierwertige Plutonium. In den Abbildungen 6.7 und 6.8 ist zu sehen, dass das Verhältnis des Americiums zu den Plutoniumisotopen ^{239}Pu und ^{240}Pu mit der Tiefe kleiner wird. Dies lässt darauf schließen, dass der Zerfall des ^{241}Pu bis jetzt der ausschlaggebendere Prozess ist, der das Vorkommen des Americiums in den Bohrkernen bestimmt. Da zum Zeitpunkt der Messung bereits 75 % des ^{241}Pu zerfallen sind und somit die Nachbildung des ^{241}Am in den nächsten 10 bis 20 Jahren ihren Zenit erreicht, wird in Zukunft die direkte Migration an Bedeutung zunehmen.

Ähnlich wie bei den Bohrkernen aus Khrystynivka ist der Großteil der ^{137}Cs -Aktivität in den ersten 20 cm zu finden. Die Abnahme der Aktivität in tiefer liegenden Schichten fällt weniger deutlich aus als in den Kernen Khrystynivka-3 und -4. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte ein Einfluss der Methode der Probenahme (s. auch Kap. 3.2) darstellen. Durch das Einschlagen des Bohrkopfes in den Boden könnten Radionuklide aus ihrem ursprünglichen Horizont (z.B. durch Reibung) eine gewisse Strecke nach unten verschleppt werden. Dies könnte ferner den äußerst kontinuierlichen Verlauf und das Fehlen einer klaren Grenztiefe (s. Abb. 6.2 ab 20 cm) aller untersuchten Nuklide erklären. In einem Laborexperiment konnte eine Verschleppung durch das Einschlagen nicht ausgeschlossen werden (s. Anhang).

Im Zusammenhang mit der Plutoniumaktivität ist der 9-12 cm-Horizont besonders auffällig. In dieser Schicht befindet sich das Maximum der Aktivität. Da dies in beiden Bohrkernen zu beobachten ist, kann ein Messfehler ausgeschlossen werden. Sie ist bei Prypjat-3 etwa dreimal und bei Prypjat-4 etwa doppelt so hoch wie in den benachbarten Schichten darüber und darunter.

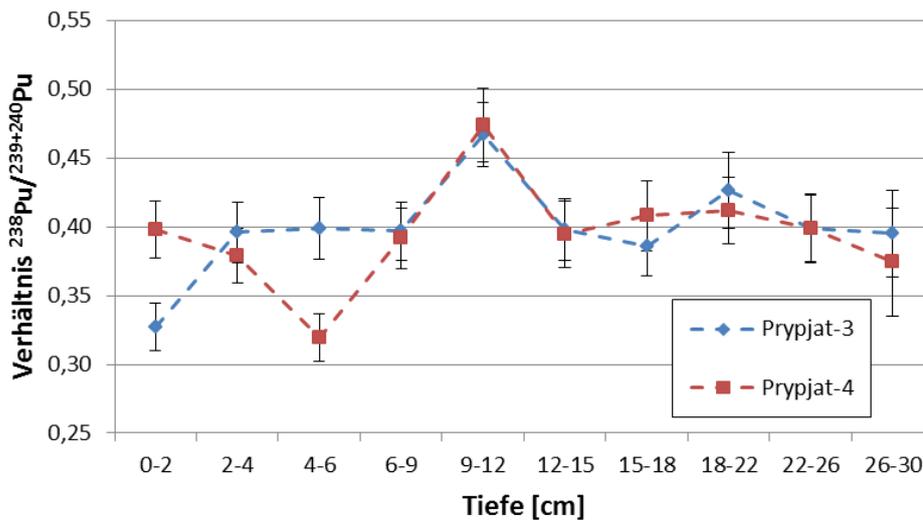


Abbildung 6.9: Verhältnis der Aktivitäten von ^{238}Pu und $^{239+240}\text{Pu}$

Das Verhältnis von ^{238}Pu zu $^{239+240}\text{Pu}$ in den Kernen Prypjat-3 und -4 ist in Abbildung 6.9 dargestellt. In der Mehrheit der Horizonte ist ein Verhältnis von etwa 0,40 auszumachen. Einzelne Ausreißer sind bei Prypjat-3 in der obersten, bei Prypjat-4 in der dritten Schicht zu sehen. Dort sinkt das Verhältnis auf etwa 0,32-0,33. Im 9-12 cm-Horizont steigt in beiden Kernen das Verhältnis auf etwa 0,47-0,48. Obwohl die beiden großen Ausreißer innerhalb eines Kerns vom gleichen Betrag sind, ist ein Zusammenhang zwischen ihnen äußerst unwahrscheinlich.

Über das Verhältnis der Aktivitäten von ^{238}Pu zu $^{239+240}\text{Pu}$ kann Information über die Herkunft des Plutoniums gewonnen werden (s. Abb. 6.10). Eine wichtige Unterscheidung ist die zwischen Plutonium aus dem globalen Fallout der Kernwaffentests des letzten Jahrhunderts und jenem aus Kernkraftwerken. Dabei ist das spaltbare ^{239}Pu von zentraler Bedeutung. In Plutonium-Kernwaffen ist ein hoher Gehalt an spaltbarem Material erforderlich, daher das Verhältnis von ^{238}Pu zu $^{239+240}\text{Pu}$ eher klein. In Kernreaktoren, die Uran als Brennstoff verwenden, werden sämtliche Plutoniumisotope gebildet, wobei ^{239}Pu auch gespalten wird. Die genaue Isotopenzusammensetzung hängt vom Reaktortyp und der Höhe des Abbrandes ab [2]. Die in dieser Arbeit ermittelten Verhältnisse sprechen für Plutonium aus dem Reaktor. In jenen Schichten, in denen das Verhältnis ^{238}Pu zu

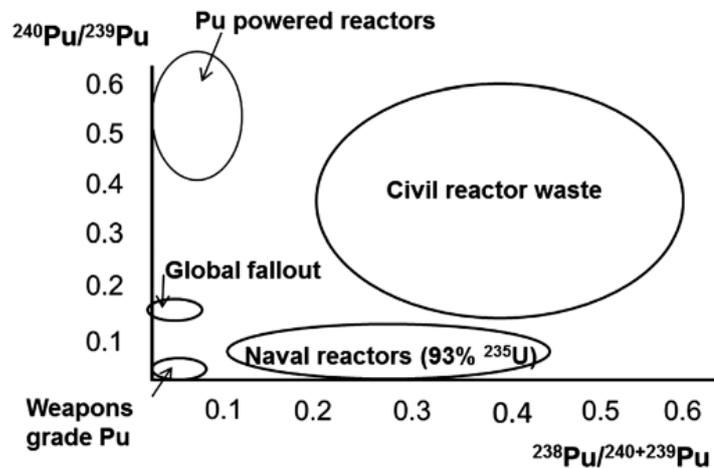


Abbildung 6.10: Plutoniumquellen in Abhängigkeit der Isotopenverhältnisse [28]

$^{239+240}\text{Pu}$ von 0,40 abweicht, könnte es sich um Plutonium mit anderem Abbrand handeln [29].

Des Weiteren wird im 9-12 cm-Horizont die Korrelation zwischen dem ^{241}Am und dem Plutonium betrachtet. Während die Aktivitäten im Bohrkern Prypjat-4 gemeinsam ansteigen, ist dies bei Prypjat-3 nicht zu sehen. In jeden anderen Horizont von Prypjat-3 ist die Aktivität des ^{241}Am etwa 1,5- bis 2-fach höher als die von $^{239+240}\text{Pu}$. In der Tiefe von 9-12 cm ist dies nicht zu beobachten. Diese Probe wurde aufgrund ausreichender Menge an Probenmaterial parallel und nicht nacheinander mittels Gamma- und Alphaspektrometrie untersucht. Das hergestellte Gammapräparat war zum Zeitpunkt der Auswertung noch ganz. Die hier diskutierte Anomalie im Verhältnis vom Americium zum Plutonium motivierte eine alphaspektrometrische Messung des Materials im Gammapräparat. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.11 neben dem restlichen Aktivitätsverlauf aufgeführt.

Die neu ermittelten Werte für die Plutoniumaktivität im 9-12 cm-Horizont unterscheiden sich in erheblichem Maße von jenen in Abbildung 6.5. Sie sind etwa um den Faktor 2 kleiner. Das Verhältnis von ^{238}Pu zu $^{239+240}\text{Pu}$ mit $0,39 \pm 0,02$ unterscheidet sich weniger von dem in den restlichen Horizonten. Die ^{241}Am -Aktivität ist wie im restlichen Kern etwa doppelt so hoch wie die des $^{239+240}\text{Pu}$. Dieses Ergebnis legt nahe, dass das Plutonium im 9-12 cm-Horizont äußerst inhomogen verteilt ist. Das Material wurde homogenisiert, bevor der Großteil (etwa 27 g) zur Herstellung des Gammapräparates und ein kleinerer Teil (etwa 10 g) für die Alphaspektrometrie verwendet wurden. Somit befand sich der Großteil des Plutoniums in rund einem Viertel des Probenmaterials, was auf ein größeres Partikel hindeuten könnte.

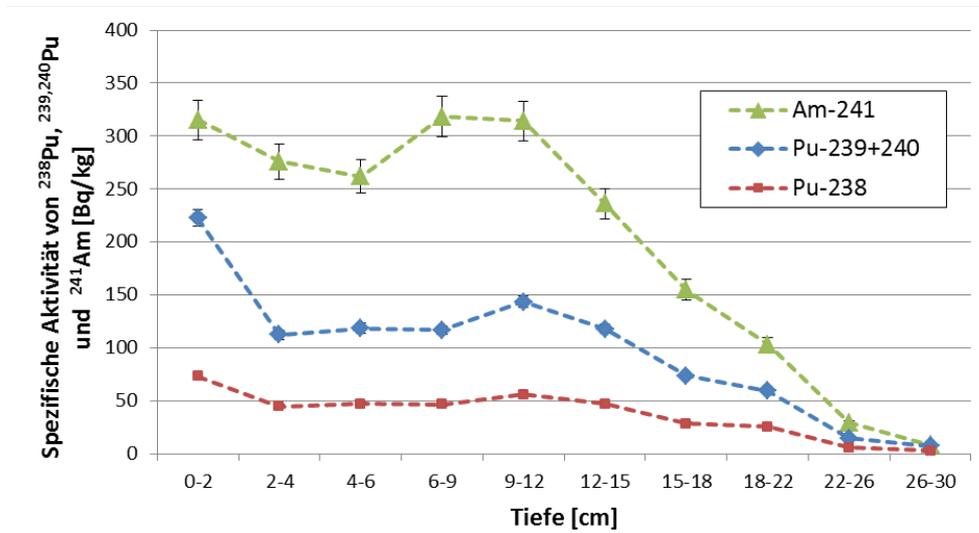


Abbildung 6.11: Prypjat-3: Spezifische Aktivitäten von Americium und Plutonium mit neu gemessenem 9-12 cm-Horizont

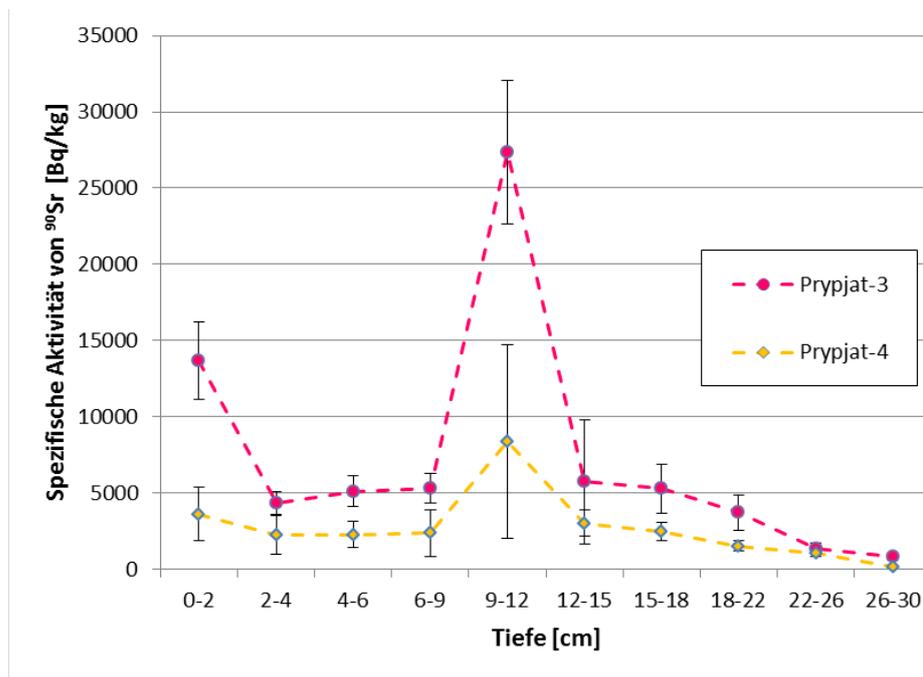


Abbildung 6.12: Spezifische Aktivität von ^{90}Sr (nicht validiert) in den Bohrkernen Prypjat-3 und -4

Ferner werden die Ergebnisse des LSC unter Vorbehalt diskutiert. Mit dieser Messmethode sollte die Aktivität von ^{90}Sr bestimmt werden. Abbildung 6.12 zeigt den mutmaßlichen Verlauf der spezifischen Aktivität in den Kernen Prypjat-3 und -4. Auffällig ist die Korrelation zwischen der Aktivität von Strontium und Plutonium (s. Abb. 6.5). Im Kern Prypjat-3 weisen der erste und der 9-12 cm-Horizont eine hohe ^{90}Sr -Aktivität auf, wobei sich im letzteren das Maximum befindet. Es könnte sich in der Probe ein Partikel aus Brennstoff und Strontium befinden. Aufgrund der großen Unsicherheit können für den Kern Prypjat-4 keine genaueren Aussagen getroffen werden.

Zuletzt wurden für die Bohrkern Prypjat-3 und -4 die Depositionsdichten nach [21] berechnet. Die Dichte der Proben wurde hierbei über das Volumen des Horizonts und das Trockengewicht bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Tabelle 6.1: Depositionsdichten der untersuchten Nuklide in den Bohrkernen Prypjat-3 und -4 angegeben in kBq m^{-2}

Bohrkern	Cs-137	Pu-238	Pu-239+240	Am-241
Prypjat-3	1806 ± 21	$14,8 \pm 0,2$	$35,7 \pm 0,5$	$59,1 \pm 1,3$
Prypjat-4	834 ± 9	$6,7 \pm 0,1$	$16,4 \pm 0,2$	$32,4 \pm 0,7$

6.3.2 Vergleich mit anderen Bodenproben

In [30] wurde im Jahr 2006 eine Bodenprobe aus der 30 km-Sperrzone um den havarierten Reaktorblock alphaspektrometrisch untersucht. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Tabelle 6.2: Spezifische Aktivität von Plutonium und Americium in einer Bodenprobe der 30 km-Sperrzone um den havarierten Reaktorblock aus dem Jahr 2006 [30]

Nuklid	spez. A [Bq/kg]
Pu-238	$41,2 \pm 3,0$
Pu-239+240	$80,5 \pm 9,2$
Am-241	125 ± 11

Wird das Verhältnis von ^{241}Am zu $^{239+240}\text{Pu}$ dieser Probe mit den Kernen Prypjat-3 und -4 verglichen, liegt es mit $1,55 \pm 0,22$ im unteren Wertebereich (s. Abb. 6.7 und 6.8). Dies ist zu erwarten, da zu dem Zeitpunkt weniger Americium gebildet

war, als in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben. Das Verhältnis von ^{238}Pu zu $^{239+240}\text{Pu}$ liegt mit $0,51 \pm 0,07$ über den hier ermittelten Werten (s. Abb. 6.9). Beachtet man den Zerfall von ^{238}Pu , so sänke das Verhältnis in etwa auf den Wert $0,48 \pm 0,06$. Dieser Wert ähnelt denen, die in Prypjat-3 und -4 im 9-12 cm-Horizont auftreten.

In [3] und [31] wurden in den Jahren 2006 und 2009 Plutoniumisotope in Bodenproben aus der nördlichen Ukraine (Zone II) untersucht. Tabelle 6.3 enthält die Daten der beiden Bodenprofile mit den höchsten ermittelten Depositionsdichten. In dem Bodenprofil „Nowe Scharno“, das etwa 64 km vom Reaktorblock 4 entfernt liegt, wurde in einem Horizont ein Hot Particle (HP) gefunden. Die Depositionsdichten der Bohrkerne Prypjat-3 und -4 sind gegenüber den Profilen ohne Hot Particle um zwei Größenordnungen höher. Das Profil „Nowe Scharno“ mit Hot Particle weist eine um etwa eine Größenordnung kleinere Depositionsdichte auf als Prypjat-3 und -4.

Tabelle 6.3: Depositionsdichten in Bodenproben aus der nördlichen Ukraine (Zone II) angegeben in Bq m^{-2} ([3], [31])

Bodenprofil	Pu-238	Pu-239	Pu-240
Khrystynivka Flussufer	234 ± 9	234 ± 7	313 ± 8
Nowe Scharno (mit HP)	1202 ± 10	978 ± 34	1732 ± 21
Nowe Scharno (ohne HP)	257 ± 7	294 ± 6	412 ± 2

Die Analyse der Bodenprofile in [3] ergab, dass sich der Großteil des Plutoniums in den ersten 5 cm befindet. Dies ist für das unter Umweltbedingungen äußerst immobile Plutonium zu erwarten. Die hier vorgestellten Tiefenverläufe von Prypjat-3 und -4 widersprechen dieser Erwartung. Das Maximum an Plutonium befindet sich in beiden Kernen im 9-12 cm-Horizont. In tiefer liegenden Schichten fällt die Aktivität nur langsam ab und bewegt sich im letzten Horizont in der Größenordnung von einigen Bq kg^{-1} . Dieser Sachverhalt konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erklärt werden. Ein Pflügen des Bodens kann aufgrund der Position der Probennahme (Rasenfläche zwischen zwei Fußwegen) und dem inhomogenen Verlauf der Nuklide in der oberen Hälfte beider Bohrkerne ausgeschlossen werden.

Dennoch besteht die Möglichkeit, dass der 9-12 cm-Horizont in Prypjat-3 und -4 zur Zeit des Reaktorunfalls an der Oberfläche lag und mit weniger kontaminiertem Material bedeckt wurde. Eine bodenkundliche Untersuchung könnte zur Klärung dieser Frage möglicherweise hilfreich sein. Eine klar auszumachende Grenze zwischen bodenkundlichen Parametern würde dafür sprechen, dass der 9-12 cm-

Horizont einmal die Oberfläche darstellte. Optisch war eine solche Grenze nicht wahrzunehmen.

6.4 Fazit

Die Bohrkern Prypjat-3 und -4 liefern die auffälligsten Ergebnisse. Obwohl sie in einem Abstand von etwa 50 cm genommen wurden, können in beiden Kernen im 9-12 cm-Horizont Maxima der Plutoniumaktivität beobachtet werden. Die Isotopenzusammensetzung unterscheidet sich in dieser Schicht vom Rest des Profils. Dies und der Befund, dass für den Anstieg der Aktivität im 9-12 cm-Horizont bei Prypjat-3 nur ein kleiner Teil des Gesamtvolumens der Probe verantwortlich ist, deuten auf das Vorhandensein von größeren Partikeln hin.

Der Verlauf der Plutoniumaktivität, der in dieser Arbeit ermittelt wurde, widerspricht vergleichbaren Messungen und wirft die Frage auf, ob der 9-12 cm-Horizont die ursprüngliche Oberfläche zur Zeit des Reaktorunfalls darstellte. Dies sollte durch weitere Untersuchungen geklärt werden, da es die Interpretationsmöglichkeiten der restlichen Aktivitätsverläufe einschränkt.

Kapitel 7

Anhang

7.1 Laborexperiment der Probennahme

Es wurde der Einfluss der Probennahme mit „In-Liner-System“ auf den Verlauf der Aktivität untersucht. Dazu wurde eine ^{137}Cs -Lösung mit einer Aktivität von 1 kBq auf einer Bodenoberfläche von etwa $6 \times 6 \text{ cm}^2$ aufgetragen. Diese wurde über Nacht zum Trocknen belassen. Anschließend wurde eine Bodenprobe so entnommen, dass der Bohrkopf durch die mit Lösung benetzte Fläche geführt wurde. Anschließend wurden der Bohrkern in etwa 3 cm große Stücke geschnitten, bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gammaspektrometrisch vermessen. Die Ergebnisse sind in 7.1 aufgeführt.

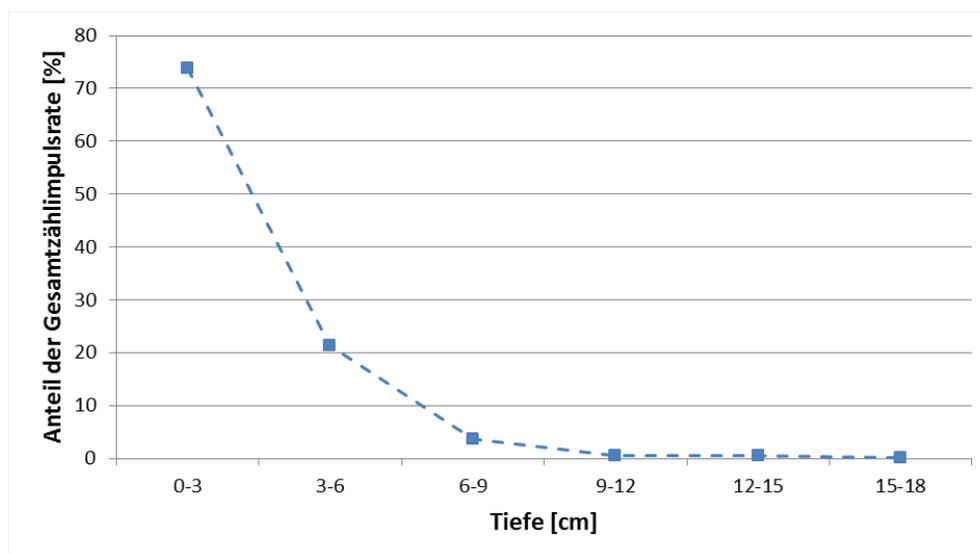


Abbildung 7.1: Verlauf der Aktivität relativ zur Gesamtaktivität

Ein Einfluss der Probenahme kann nicht ausgeschlossen werden. Im 6-9 cm-Horizont ist noch etwa 3,6 % der Gesamtaktivität enthalten. In der darunter liegenden Schicht sinkt der Anteil auf etwa 0,6 %.

Ob der Verlauf der Aktivität durch das Bohrwerkzeug allein, oder auch durch das Absinken der Lösung selbst beeinflusst wird, ist zu untersuchen.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Das zerstörte Reaktorgebäude mit gelöschtem Brand (Quelle: dapd/ www.t-online.de)	3
1.2	Verhalten der Gesamtaktivität freigesetzter und nachgebildeter Ra- dionuklide [4]	5
1.3	Aktivitäten von Mutter- und Tochterkern gegen die Zeit in Halb- wertszeiten der Tochter. Das säkulare Gleichgewicht stellt sich ein, nachdem etwa acht Halbwertszeiten der Tochter vergangen sind.	6
1.4	Zerfallsschema von ^{90}Sr	7
1.5	Zerfallsschema von ^{137}Cs	8
2.1	Alphaspektrum im Horizont 12-15 cm des Bohrkerns Prypjat-3 . .	13
2.2	Prozess der Szintillation [13]	15
2.3	Photonendetektion mittels Photomultiplier [13]	15
2.4	Wirkungsquerschnitt Germanium [16]	19
2.5	Gammaspektrum im Horizont von 9-12 cm des Bohrkerns Prypjat- 3	19
3.1	Kartenausschnitt der nördlichen Ukraine um das Kernkraftwerk (KKW) Tschernobyl mit Distanzangaben zum havarierten Reak- torblock	24
3.2	Schematische Darstellung der Probennahme	25
3.3	Schematische Darstellung der Probennahme mit „In-Liner-System“	26
4.1	Zusammensetzung der Säurezugabe	31
4.2	Retentionsvermögen der Extraktionssäule „TEVA“ in Abhängig- keit der Säurekonzentration und des Oxidationszustands [25] . . .	33
4.3	Schematischer Querschnitt einer Elektrodepositionszelle	34
4.4	Retentionsvermögen der Extraktionssäule „Sr resin“ in Abhängig- keit der Säurekonzentration [26]	35
6.1	Spezifische Aktivität von ^{137}Cs im Bohrkern Khrystynivka-1 . . .	42

6.2	Spezifische Aktivität von ^{137}Cs im Bohrkern Khrystynivka-2 . . .	42
6.3	Spezifische Aktivität von ^{137}Cs und ^{241}Am im Bohrkern Prypjat-1	43
6.4	Spezifische Aktivität von ^{137}Cs und ^{241}Am im Bohrkern Prypjat-2	44
6.5	Prypjat-3: Spezifische Aktivität von ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{238}Pu und $^{239+240}\text{Pu}$	45
6.6	Prypjat-4: Spezifische Aktivität von ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{238}Pu und $^{239+240}\text{Pu}$	46
6.7	Prypjat-3: Verhältnis der Aktivitäten von ^{241}Am und $^{239+240}\text{Pu}$ mit eingezeichneter Trendlinie	47
6.8	Prypjat-4: Verhältnis der Aktivitäten von ^{241}Am und $^{239+240}\text{Pu}$ mit eingezeichneter Trendlinie	48
6.9	Verhältnis der Aktivitäten von ^{238}Pu und $^{239+240}\text{Pu}$	49
6.10	Plutoniumquellen in Abhängigkeit der Isotopenverhältnisse [28] .	50
6.11	Prypjat-3: Spezifische Aktivitäten von Americium und Plutonium mit neu gemessenem 9-12 cm-Horizont	51
6.12	Spezifische Aktivität von ^{90}Sr (nicht validiert) in den Bohrkernen Prypjat-3 und -4	51
7.1	Verlauf der Aktivität relativ zur Gesamtaktivität	55

Tabellenverzeichnis

1.1	Auszug freigesetzter Radionuklide im Verlauf des Reaktorunfalls von Tschernobyl [4]	4
1.2	Zerfallsarten und Alphaenergien der Plutoniumisotope [3]	9
3.1	Liste der Proben, die mit den hier beschriebenen Methoden genommen wurden	27
4.1	Zeit- und Temperaturparameter des Ofenprogramms zum Versaschen von Bodenmaterial. Im ersten Schritt wird der Ofen von der Anfangstemperatur (20 °C) in 24 Stunden linear auf 260 °C geheizt. Die erreichte Zieltemperatur wird immer zunächst 12 Stunden lang gehalten, bevor der nächste Schritt eingeleitet wird.	30
5.1	Soll- und Messwerte der zur Validierung der Messmethoden herangezogenen IAEA-Proben. Werte unter der Nachweisgrenze werden in Klammern, jene unter der Erkennungsgrenze mit „< EG“ angegeben.	38
6.1	Depositionsdichten der untersuchten Nuklide in den Bohrkernen Prypjat-3 und -4 angegeben in kBq m^{-2}	52
6.2	Spezifische Aktivität von Plutonium und Americium in einer Bodenprobe der 30 km-Sperrzone um den havarierten Reaktorblock aus dem Jahr 2006 [30]	52
6.3	Depositionsdichten in Bodenproben aus der nördlichen Ukraine (Zone II) angegeben in Bq m^{-2} ([3], [31])	53

Literaturverzeichnis

- [1] *Der Reaktorunfall in Tschernobyl - Unfallursachen Unfallfolgen und deren Bewältigung Sicherung und Entsorgung des Kernkraftwerks Tschernobyl.* Deutsches Atomforum e.V., 2011.
- [2] Stephanie Schneider. *Untersuchung von Bodenproben aus Fukushima in Bezug auf Pu Isotopenverteilung mittels AMS.* Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2013.
- [3] Tanja Bisinger. *Bestimmung von Plutonium-Isotopen in der Umwelt mittels Alphaspektrometrie und AMS.* Doktorarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2009.
- [4] *Report to the General Assembly with Scientific Annexes.* United Nations Scientific Community on the Effects of Atomic Radiation, 2008.
- [5] Jens-Volker Kratz and Karl Heinrich Lieser. *Nuclear and Radiochemistry - Fundamentals and Applications.* WILEY-VCH Verlag GmbH, 3rd revised edition, 2013.
- [6] Wolfgang Botsch. *Aufbau eines integrierten Gammasktometriessystems und Anwendung auf Untersuchungen zum Migrationsverhalten von Radionukliden im Boden.* Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover, 1997.
- [7] Clemens Walther, Peter Brozynski, and Sergiy Dubchak. Tschernobyl - 30 Jahre danach. In: *Physik Journal*, 2016.
- [8] A. J. Francis and C. J. Dodge. Microbial mobilization of plutonium and other actinides from contaminated soil. In: *Journal of Environmental Radioactivity*, (150):277–285, 2015.
- [9] Hans-Gerrit Vogt and Heinrich Schulz. *Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes.* Carl Hanser Verlag GmbH, 6. Auflage, 2011.

- [10] Alpha Analyst Integrated Alpha Spectrometer. http://www.canberra.com/products/radiochemistry_lab/pdf/Alpha-Analyst-SS-C40143.pdf – Aufgerufen am 8.3.2016.
- [11] Rudolf Müller. *Grundlagen der Halbleiterelektronik*. Springer Verlag GmbH, 7. Auflage, 1995.
- [12] Arne Mewis. *Strontium-90 in der Umwelt: Migrationsverhalten im Boden, Transfer in die Nahrungskette und Strahlenexposition in der nördlichen Ukraine*. Doktorarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2004.
- [13] Alexander Brandt. *Untersuchung der Strahlenexposition durch natürlich erzeugtes und aus kerntechnischen Anlagen freigesetztes Tritium*. Staatsexamensarbeit, Leibniz Universität Hannover, 1993.
- [14] Hidex 300 SL. <http://hidex.com/products/liquid-scintillation-counters/hidex-300-sl/> – Aufgerufen am 8.3.2016.
- [15] Gordon R Gilmore. *Practical Gamma-ray Spectrometry*. John Wiley & Sons Ltd, 2nd edition, 2008.
- [16] Frank Tawussi. *Gammaspektrometrische Untersuchung von Umweltproben - Von der natürlichen Radioaktivität bis zum Fallout von Fukushima*. Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2012.
- [17] Radioactive solutions and gases. http://www.ezag.com/fileadmin/ezag/user-uploads/isotopes/isotopes/Isotrak/isotrak-pdf/Product_literature/EZN/06_section06_reference_solutions.pdf – Aufgerufen am 8.3.2016.
- [18] Jan-Henryk Wicke. *Untersuchungen zur internen Strahlenexposition durch Cäsium-137 in der nördlichen Ukraine*. Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2004.
- [19] *Guide to the expression of uncertainty in measurement*. BIPM: International Bureau of Weights and Measures, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1995.
- [20] Linda Peters. *Charakteristische Grenzen nach DIN ISO 11929*. Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2012.
- [21] Wolfgang Botsch. *Untersuchungen zur Strahlenexposition von Einwohnern kontaminierter Ortschaften der nördlichen Ukraine*. Doktorarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2000.

- [22] The Pripjat city history. <http://chornobyl.in.ua/en/the-pripyat-city-history.html> – Aufgerufen am 8.3.2016.
- [23] Strontium 89, 90 in water. http://www.eichrom.com/docs/methods/pdf/srw01-14_sr-water.pdf – Aufgerufen am 8.3.2016.
- [24] E. Chamizo, M. García-León, H.-A. Synal, M. Suter, and L. Wacker. Determination of the pu-240/pu-239 atomic ratio in soils from palomares (spain) by low-energy accelerator mass spectrometry. In: *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, pages 768–771, 2006.
- [25] E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S. L. Maxwell, and M. Nelson. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: Application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. In: *Analytica Chimica Acta*, 310:63–78, 1995.
- [26] E. P. Horwitz, R. Chiarizia., and L. Dietz. A novel strontium-selective extraction chromatographic resin*. In: *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10(2):313–336, 1992.
- [27] K. Weise and W. Wöger. Comparison of two measurement results using the bayesian theory of measurement uncertainty. In: *Measurement Science and Technology*, 5(8):879–882, 1994.
- [28] Lindis Skipperud. *Plutonium in the Environment: Sources and Mobility*. PhD thesis, Norwegian University of Life Sciences, 2004.
- [29] Sergei F Boulyga and J Sabine Becker. Isotopic analysis of uranium and plutonium using icp-ms and estimation of burn-up of spent uranium in contaminated environmental samples. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(9):1143–1147, 2002.
- [30] Zsolt Varga, Gergely Surányi, Nóra Vajda, and Zsolt Stefánka. Determination of plutonium and americium in environmental samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry and alpha spectrometry. In: *Microchemical Journal*, 85:39–45, 2007.
- [31] S. Hippler. *Strahlenexposition durch anthropogene Actinoide in der nördlichen Ukraine*. Hannover. Doktorarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2006.