

Radiochemische Untersuchungen natürlicher Radionuklide in Umweltproben

Masterarbeit

am

Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie

der Leibniz Universität Hannover,

Naturwissenschaftliche Fakultät

Studiengang M.Sc. Analytik

von

Maruta Bunka

geb. am 04.08.1984

Hannover, September 2009

Die Arbeit wurde im Zeitraum vom 01.04.2009 bis zum 28.09.2009 am ZSR der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Die vorgelegte Arbeit ist von mir selbstständig angefertigt und verfasst. In der Arbeit wurden keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen benutzt.

(Maruta Bunka)

Hannover, den 28.September 2009

Erstprüfer: Herr Prof. Dr. R. Michel

Zweitprüferin: Frau Prof. Dr. C. Vogt

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--------------------------------------------------------|----|
| Abbildungsverzeichnis | 5 |
| Tabellenverzeichnis | 7 |
| 1 Einleitung und Aufgabenstellung | 8 |
| 1.1 Einleitung | 8 |
| 1.2 Aufgabenstellung | 9 |
| 1.3 Weitere Arbeiten des Projektes | 10 |
| 2 Theoretischer Teil | 11 |
| 2.1 Radioaktivität | 11 |
| 2.2 Zerfallsarten und Zerfallsreihen | 11 |
| 2.3 α -Strahlung und Wechselwirkung mit Materie | 14 |
| 2.4 α -Spektrometrie | 15 |
| 2.5 Natürliche Radioaktivität | 17 |
| 2.5.1 Natürliche Radionuklide | 17 |
| 2.5.2 Natürliche Strahlenbelastung | 18 |
| 2.5.3 Natürliche Radionuklide im Wasser | 20 |
| 2.6 Uran | 21 |
| 2.7 Polonium | 22 |
| 2.8 Das Muldesystem | 22 |
| 2.9 Uranbergbau in Deutschland | 23 |
| 2.10 Frühere Untersuchungen | 24 |
| 3 Experimenteller Teil | 27 |
| 3.1 Probenahme | 27 |
| 3.2 Probenvorbereitung | 29 |
| 3.2.1 Analysegang | 29 |
| 3.2.2 Pb-Austauscher | 32 |
| 3.2.3 Chemische Trennung Pb-Austauscher | 33 |
| 3.2.4 Autodeposition von Polonium | 35 |
| 3.2.5 UTEVA-Austauscher | 37 |
| 3.2.6 Chemische Trennung UTEVA-Austauscher | 38 |
| 3.2.7 Elektrodeposition von Uran | 39 |
| 3.3 Messtechnik | 42 |
| 3.4 Auswertung | 44 |

| | |
|----------------------------------------|----|
| 3.4.1 Aktivitätsberechnung | 44 |
| 3.4.2 Unsicherheiten | 46 |
| 3.4.3 Erkennungs- und Nachweisgrenzen | 47 |
| 4 Ergebnisse und Diskussion | 49 |
| 4.1 Muldeprojekt | 49 |
| 4.1.1 Uran | 49 |
| 4.1.2 Polonium-210 | 54 |
| 4.1.3 Uran und Polonium im Muldesystem | 59 |
| 4.2 Validierung | 63 |
| 4.3 Kirgistan-Projekt | 66 |
| 5 Zusammenfassung | 71 |
| 6 Literaturverzeichnis | 74 |
| Anhang | 77 |
| Danksagung | 80 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 ^{238}U -Zerfallsreihe [6] | 13 |
| 2.2 Schematische Darstellung des α -Zerfalls [8] | 14 |
| 2.3 Wechselwirkung von Alpha-Strahlung mit Materie [5] | 15 |
| 3.1 Probenahme aus der Vereinigten Mulde | 27 |
| 3.2 Das Muldesystem mit den Probenahmeorten. Die 10 durchsichtigen Punkte (o) auf der Zwickauer Mulde zeigen die von F. Koenn [1] bearbeiteten Proben; die schwarzen Punkte (•) entlang der Vereinigten Mulde und der Freiburger Mulde, als auch der bei Sermuth ZM weisen auf die Beprobungsorten der in dieser Arbeit behandelten Proben hin | 28 |
| 3.3 Schema der Analysegang | 29 |
| 3.4 4,4'(5')-bis-(t-butyl-cyclohexano)-18-Krone-6 (DtBuCH18C6) | 32 |
| 3.5 Pb-Kapazitätsfaktor in Abhängigkeit von der Säurekonzentration [26] | 33 |
| 3.6 Apparatur chemischer Trennung | 34 |
| 3.7 Aufbau der Autodepositionsapparatur | 36 |
| 3.8 Dipentyl, Pentylphosphonat (DP[PP]) | 37 |
| 3.9 UTEVA-Austauscher [29] | 37 |
| 3.10 Querschnitt durch eine Elektrodepositionszelle [9] | 40 |
| 3.11 Ein System für die Elektrodeposition | 41 |
| 3.12 Alphapräparat (auf einer Edelstahlscheibe) | 42 |
| 3.13 Alphakammer | 42 |
| 3.14 α -Spektrum der Mulde-Probe (Sermuth ZM) mit natürlicher Isotopenzusammensetzung und ^{232}U -Standard | 43 |
| 3.15 α -Spektrum von ^{210}Po mit dem Standard ^{208}Po und ^{209}Po als Unreinigung des Standards (Testfläche 38) | 44 |
| 4.1 Aktivitätskonzentrationen für Uran im Wasser aus der Freiburger, der Vereinigten und dem Unterlauf der Zwickauer Mulde (logarithmische Darstellung) | 51 |
| 4.2 Isotopenverhältnis von $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ im Wasser aus der Freiburger, der Vereinigten und dem Unterlauf der Zwickauer Mulde; die Linie stellt den natürlichen $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ -Verhältnis von 137,8 dar | 52 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.3 Aktivitätsverhältnis von $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ im Wasser aus der Freiberger, der Vereinigten und dem Unterlauf der Zwickauer Mulde | 53 |
| 4.4 Aktivitätskonzentrationen für ^{210}Po im Wasser aus der Freiberger, der Vereinigten und dem Unterlauf der Zwickauer Mulde | 55 |
| 4.5 Vergleich der Aktivitätskonzentrationen von ^{210}Po im Wasser aus dem Muldesystem (zusammen mit den ^{210}Po -Aktivitätskonzentrationen für die Zwickauer Mulde aus der Arbeit von F. Koenn [1]) | 57 |
| 4.6 Verlauf der Aktivitätskonzentrationen von ^{234}U , ^{238}U und ^{210}Po im Wasser aus dem Muldesystem (die Abbildung enthält auch die Ergebnisse für die Zwickauer Mulde aus der Arbeit von F. Koenn [1]) | 60 |
| 4.7 Vergleich der ^{234}U -, ^{235}U - und ^{238}U -Aktivitätskonzentrationen in den IAEA-Wasserproben (logarithmische Darstellung) | 64 |
| 4.8 Schematische Darstellung der Absetzhalde; die zu analysierenden Horizontproben wurden aus Bohrloch TB305 genommen | 68 |
| | |
| A 1 Poster <i>Uran und langlebige Zerfallsprodukte im Wasser der Mulde</i> für die Tagung „GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2009“ in Frankfurt | 79 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 Radioaktive Belastung des Menschen aus natürlichen Quellen [13] | 20 |
| 2.2 Typische Aktivitätswerte natürlicher Radionuklide in Wasser (gerundet) [5] | 20 |
| 4.1 Aktivitätskonzentrationen für ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U in den Wasserproben aus der Freiburger, der Vereinigten und dem Unterlauf der Zwickauer Mulde; Werte unter Nachweisgrenze sind als < NWG eingetragen | 50 |
| 4.2 Aktivitätskonzentrationen mit Erkennungs- A^* und Nachweisgrenzen $A^\#$ für ^{210}Po in Wasserproben aus der Freiburger, der Vereinigten und dem Unterlauf der Zwickauer Mulde | 54 |
| 4.3 Aktivitätskonzentrationen für Blindwerte von ^{210}Po , einschließlich drei Blindwerten von F. Koenn (mit Kennzeichnung FK) | 55 |
| 4.4 Aktivitätskonzentrationen für ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U in den Wasserproben des IAEA-Ringversuchs | 64 |
| 4.5 Bewertung der Ringversuchproben IAEA01 und IAEA02 | 65 |
| 4.6 Aktivitätskonzentrationen für ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U in den Auslaugungsproben | 67 |
| 4.7 Aktivitätsverhältnis $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und Isotopenverhältnis $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ der Auslaugungsproben | 69 |
| 4.8 Aktivitätskonzentrationen mit Erkennungs- A^* und Nachweisgrenzen $A^\#$ für ^{210}Po in den Auslaugungsproben | 70 |
| A 1 Aktivitätskonzentrationen mit Erkennungs- A^* und Nachweisgrenzen $A^\#$ für ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U in den Mulde-Proben | 77 |
| A 2 Aktivitätskonzentrationen mit Erkennungs- A^* und Nachweisgrenzen $A^\#$ für ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U in den Auslaugungsproben | 78 |

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

In der Erdkruste ist Uran in Gesteinen eingeschlossen, aus denen es durch Verwitterungsprozesse freigesetzt wird und gelöst mit dem Grundwasser weiter in der Natur verteilt wird. Daher ist Uran heute praktisch allgegenwärtig und als Ausgangselement für zwei natürliche Zerfallsreihen zusammen mit seinen Folgeprodukten für natürliche Strahlenexposition von großer Bedeutung. Als langlebige Folgenuklide sind ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Po zu nennen, wobei Radon als Edelgas eine besondere Mobilität aufweist und mit der Atemluft aufgenommen werden kann. Die Verteilung mit dem Wasser ist von vielen verschiedenen Faktoren abhängig, besonders bedeutend ist natürlich die Löslichkeit der Verbindungen, die für die verschiedenen Elemente der Zerfallsreihen sehr unterschiedlich ist. Hierbei sind die geogenen Prozesse, Zusammensetzung des Wassers (z.B. Sauerstoffgehalt) und dort ablaufende Reaktionen, und, selbstverständlich, die Eigenschaften des betreffenden Elements wichtig. Durch diese Unterschiede ist das radiochemische Gleichgewicht in Wasserströmen gestört. Zu den wichtigsten Wasserströmen gehören Grundwasserströmung, Flussströmung und Meerströmung. Diese Arbeit befasst sich mit Uran und Folgeprodukten im Flusswasser der Mulde.

Die Mulde liegt im Wesentlichen in Sachsen und ist ein linker Nebenfluss der Elbe. Das Muldesystem besteht aus den drei Teilen Freiburger Mulde, Zwickauer Mulde und Vereinigte Mulde. Bei Sermuth vereinigen die Freiburger Mulde und Zwickauer Mulde zur Vereinigten Mulde, welche bei Dessau in die Elbe mündet. Die Mulde entwässert die früheren Uranbergbauregionen der SDAG Wismut in Sachsen und ist der größte Schwermetalleinträger in die Elbe und damit in die Nordsee. Zwickauer Mulde (Sachsen) und Weiße Elster (Thüringen) sind die bedeutendsten Flusssysteme dieses Gebietes. Ab 1990 wurde die Urangewinnung eingestellt und seitdem werden Sanierungsarbeiten durchgeführt. Als drittgrößter Uranproduzent der Welt hat die Wismut in seinen Arbeitsjahren bis 1990 ca. 231 000 Tonnen Uran produziert.

Entlang der Zwickauer Mulde wurden 12 Proben genommen und entlang der Vereinigten Mulde 10 Proben, sowie 3 Proben entlang der Freiburger Mulde. Eine Probe wurde an der Leine bei Hannover genommen. 11 der Proben entlang der Zwickauer Mulde, sowie die Leineprobe wurden analog dieser Arbeit in der Diplomarbeit „ α -spektrometrische Untersuchungen von Wasserproben aus der Zwickauer Mulde“ von F. Koenn [1] untersucht; siehe Kapitel 1.3.

1.2 Aufgabenstellung

Diese Masterarbeit beschäftigt sich mit der α -spektrometrischen Untersuchung von Uran und Polonium im Flusswasser der Mulde. Sie ist ein Teil des Projektes „Transport und Verfügbarkeit von Uran und langlebigen Zerfallsprodukten in Auenböden der Mulde“, welches ein Arbeitspaket des vom BMBF geförderten Verbundprojektes „Strahlung und Umwelt: Radionuklide in der Umwelt, ihr Transport in Nahrungsketten zu und im Menschen“ des Kompetenzverbundes Strahlenforschung ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 14 Wasserproben untersucht. 10 dieser Proben wurden entlang der Vereinigten Mulde genommen, 3 stammen von der Freiburger Mulde, sowie eine Probe aus der Zwickauer Mulde direkt vor der Vereinigung mit der Freiburger Mulde. Die Proben wurden nach geeigneten Anreicherungs- und Trennschritten mittels α -Spektrometrie auf die Nuklidkonzentrationen von ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U und ^{210}Po analysiert. Anhand der Ergebnisse der untersuchten Nuklide für die Zwickauer Mulde aus der Arbeit von F. Koenn [1] wird eine Gesamtbewertung der aktuellen Belastung des Muldesystems durchgeführt und der Einfluss des ehemaligen Uranbergbaus diskutiert. Hierzu werden die Ergebnisse mit früheren Untersuchungen des Muldesystems aus den Jahren 1991 bis 1993 ([2] **Beuge et al.**) verglichen; siehe Kapitel 2.10.

Der Hauptteil dieser Arbeit stellen die Untersuchungen des Wassers aus dem Muldesystem dar. Daneben wurden in analoger Weise Wasserproben des Kooperationsprojektes „Bestimmung von Radionukliden, der Speziation von Uranverbindungen und ihrer Bindungsformen in festen Proben aus Absetzhalden in Mailuu-Suu (Kirgistan)“ der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) und des Zentrums für Strahlenschutz und Radioökologie (ZSR) untersucht. In dem Gebiet von Mailuu-Suu wurde ähnlich dem Westerzgebirge Uran abgebaut und angereichert. Der Bereich liegt in der ehemaligen Sowjetunion und auf dem heutigen Staatsgebiet von Kirgistan und gilt als sehr stark kontaminiert. Zur Abschätzung des Radionuklideintrags ins Grundwasser durch Regenwasser, wurden drei Horizonte einer Tiefenbohrung mit Wasser ausgelaugt. Diese Wasserproben, sowie eine Blindprobe wurden gemäß demselben Analyseverfahren wie die Proben aus dem Muldesystem untersucht.

1.3 Weitere Arbeiten des Projektes

Die aktuelle Belastung der Zwickauer Mulde mit Uran und ^{210}Po wurde, wie bereits oben erwähnt, in der Diplomarbeit „ α -spektrometrische Untersuchungen von Wasserproben aus der Zwickauer Mulde“, Juli 2009 von **F. Koenn** [1] charakterisiert. Mittels α -Spektrometrie wurden Wasserproben entlang der Zwickauer Mulde analysiert und der uranbergbauliche Einfluss auf die Nuklidgehalte diskutiert. Diese Ergebnisse wurden in der vorliegenden Masterarbeit genutzt, um ein Gesamteinblick auf die Uranbelastung des Muldesystem zu bekommen.

Die Diplomarbeit „Gamma-Spektrometrie an Bodenproben von als Grünland genutzten Auenflächen der Zwickauer und Vereinigten Mulde“, März 2009 von **J. Birkhan** befasst sich mit den Bodenproben landwirtschaftlich genutzter Grünflächen auf Auen der Zwickauer und Vereinigten Mulde. In dieser Arbeit wird eine γ -spektrometrische Quantifizierung natürlicher Radionuklide im Hinblick auf den ehemaligen Uranbergbau und die Beurteilung der Ungleichgewichte in den Zerfallsreihen vorgenommen.

In der Diplomarbeit „Gammasspektrometrische Untersuchungen von anthropogen beeinflussten Umweltproben“, April 2009 von **T. Lüllau** wurden die Radionuklidkonzentrationen in Sedimenten und Auenböden des Muldesystems mittels Gammasspektrometrie quantifiziert und anhand von radioaktiven Gleich- und Ungleichgewichten in den natürlichen Zerfallsreihen der Einfluss aus dem Uranerzbergbau beurteilt.

2 Theoretischer Teil

2.1 Radioaktivität

Die Radioaktivität wurde im Jahr 1896 von dem französischen Physiker H. A. Becquerel entdeckt, indem er beobachtete, dass von Uransalzen eine Strahlung ausgeht, die eine lichtdicht verpackte Fotoplatte schwärzt. Weitere Experimente und Beobachtungen zeigten, dass aus den Atomen mancher Elemente Atome anderer Elemente entstehen.

Jedes Element im Periodensystem wird durch die Protonenzahl (auch Kernladungszahl, Ordnungszahl) charakterisiert. Die Atome eines Elements besitzen die gleiche Kernladung, können aber unterschiedliche Massenzahlen haben, da die Anzahl der Neutronen variieren kann. Diese werden als Isotope des betreffenden Elements bezeichnet. Ein Kern definierter Protonen- und Neutronenzahl wird auch als Nuklid bezeichnet. Radionuklide sind instabil gegenüber einer Kernreaktion. Durch Umwandlung von Neutronen in Protonen oder umgekehrt oder durch Abspaltung von Nukleonen wird eine günstigere Energiebilanz erreicht. Diese Kernreaktionen erfolgen unter Aussendung von „Kernstrahlung“, hierbei handelt es sich um eine für die Reaktion spezifische Partikel- (Alpha, Beta) oder elektromagnetische Strahlung (Gamma). Von der Aussendung dieser Kernstrahlung leitet sich die Bezeichnung „radioaktiv“ ab [3].

2.2 Zerfallsarten und Zerfallsreihen

Die häufigsten Zerfallsarten sind α -, β - und γ -Zerfall. Für diese Arbeit ist der α -Zerfall relevant, da die zu bestimmende Radionuklide Alphastrahler sind. Daher wird die α -Strahlung und -Zerfall im nächsten Kapitel ausführlicher behandelt.

Weitere Zerfallsmöglichkeiten für radioaktive Kerne sind spontane Spaltung, Clusterzerfall und Nukleonenemission. **Spontane Spaltung** tritt bei besonders schweren Kernen auf. Dabei zerfällt der Kern in zwei oder mehrere etwa gleichgroße Bruchstücke (Tochterkerne), unter Aussendung von zwei oder drei Neutronen. In seltenen Fällen werden keine Nukleonen oder Heliumkerne emittiert, sondern größere Atomkerne. Dies wird als **Clusterzerfall** bezeichnet. Bei extremem Nukleonenungleichgewicht in einem Kern kann es zu **spontaner Nukleonenemission** unter Abgabe von einem Proton oder Neutron kommen.

Der β -Zerfall lässt sich in drei Arten unterteilen:

1. Emission von Elektronen (β^- oder ${}_{-1}^0e$);
2. Emission von Positronen (β^+ oder ${}_{+1}^0e$);
3. Elektroneneinfang (Electron capture, EC) [4].

Ein Neutronenüberschuss im Kern führt zu β^- -Zerfall, bei dem ein Elektron aus dem Kern emittiert wird. Beim β^+ -Zerfall wird dagegen ein Protonenüberschuss im Kern abgebaut, in dem ein Proton in ein Neutron unter die Aussendung eines Positrons umgewandelt wird. β^- -Zerfall wird von der Aussendung eines Antineutrinos bzw. eines Neutrino beim β^+ -Zerfall begleitet. Da bei dem Betazerfall zwei Teilchen ausgesendet wird, wird die dabei entstehende Energie auf die beiden Teilchen geteilt. Daher weisen β -Spektren im Gegensatz zu α - oder γ -Spektren keine scharfen Peaks auf.

Wenn Betateilchen auf Materie treffen, treten Ionisation, Anregung, Streuung und Erzeugung von Bremsstrahlung auf. In elektrischen oder magnetischen Feldern werden die β -Teilchen stärker abgelenkt als α -Teilchen, da sie sehr viel geringere Masse haben. In Luft haben die eine etwas größere Reichweite als α -Teilchen.

γ -Strahlen im Gegensatz zu α - und β -Strahlen sind keine Partikel, sondern elektromagnetische Wellen, die einen α - oder β -Zerfall begleiten. Nach dem Zerfallsprozess befindet sich der Kern häufig in einem angeregten Zustand. Beim Übergang zwischen Energieniveaus des Kerns wird γ -Strahlung frei. Durch elektrische oder magnetische Felder werden γ -Strahlen daher nicht abgelenkt. Wenn die γ -Strahlung Materie durchdringt, findet eine Reihe von Wechselwirkungsprozessen mit den Hüllenelektronen und dem Atomkern statt, von denen der Photo-, der Compton- und der Paarbildungseffekt die wichtigsten sind. Die Energien der Gammaquanten liegen im Bereich von 0,003 MeV und etwa 17 MeV [5].

Durch die Aussendung eines α - oder β -Teilchens entsteht eine Veränderung des Nuklids, wobei die Folgenuklide nicht unbedingt stabile sind und können wieder weiter zerfallen. Es ergeben sich Zerfallsreihen, an deren Ende ein stabiles Nuklid steht. Es gibt natürliche, radioaktive Zerfallsreihen, wobei als Endprodukt entweder ein Blei- oder Bismut-Isotop entsteht.

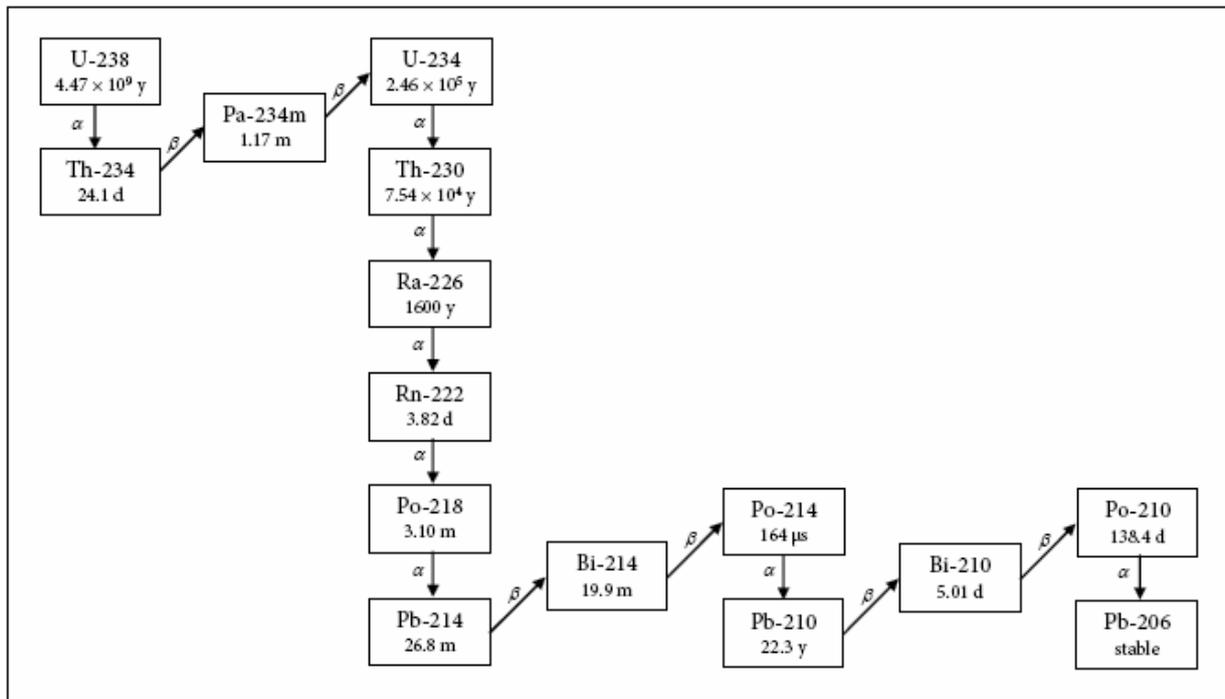


Abb. 2.1: ^{238}U -Zerfallsreihe [6]

In der ^{238}U -Zerfallsreihe ($A = 4n + 2$; Abb. 2.1) entstehen solche Folgenuklide wie ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Pb und ^{210}Po , die von besonderer radioökologischer Bedeutung sind. Die Bezeichnung $A = 4n + 2$ zeigt, dass, wenn die Massenzahlen der Nuklide dieser Reihe durch vier geteilt werden, sich ein Rest von 2 ergeben wird.

Die Zerfallsreihe mit den Massenzahlen $A = 4n + 3$ leitet sich von ^{235}U ab. In dieser Reihe entsteht das wichtigste und langlebigste Aktiniumisotop ^{227}Ac ($t_{1/2} = 21,6$ a), deswegen wird diese Reihe als Actinium-Reihe genannt.

Die Thorium-Reihe wird mit den Massenzahlen $A = 4n$ beschrieben. ^{232}Th ($t_{1/2} = 1,41 \times 10^{10}$ a) ist das einzige in größeren Mengen in der Natur vorkommende Thoriumisotop.

Die Halbwertszeiten der einzelnen Nuklide in den Zerfallsreihen sind stark unterschiedlich und variieren von $0,3 \mu\text{s}$ für ^{212}Po bis zu 10^{10} a für ^{232}Th [7].

Thorium-, Uran- und Aktinium-Reihe sind die natürlichen Zerfallsreihen. In den frühen Zeiten der Erdgeschichte existierte noch die Neptunium-Reihe ($A = 4n + 1$). Oft wird ^{241}Pu als Ausgangsnuklid dieser Reihe betrachtet. Heutzutage existiert diese Reihe im Prinzip wieder, da ^{241}Pu künstlich hergestellt worden ist [5].

2.3 α -Strahlung und Wechselwirkung mit Materie

α -Strahlen bestehen aus zwei Protonen und zwei Neutronen, sind also Heliumkerne mit der Massenzahl $A = 4$ (${}^4_2\text{He}^{2+}$). α -Teilchen haben eine Energie zwischen 4 MeV und 9 MeV.

Wegen ihrer elektrischen Ladung können sie magnetisch und elektrisch abgelenkt werden.

In der **Abb. 2.2** ist ein Zerfallsschema des α - Zerfalls dargestellt.

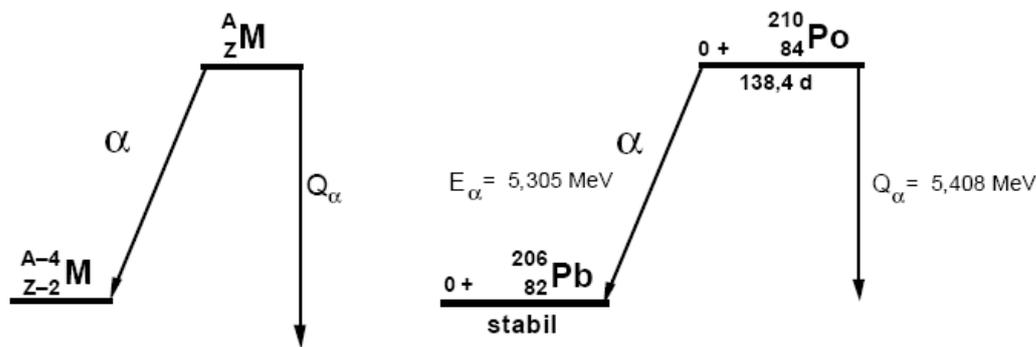


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des α -Zerfalls [8]

Das Durchdringungsvermögen von α -Teilchen ist niedrig – in festen Stoffen, wie auch in organischem Gewebe, werden sie schon bei Schichtdicken von $<1\text{mm}$ absorbiert. Die Gefährlichkeit von α -Strahlen ergibt sich besonders beim Inkorporieren mit der Nahrung und der Atemluft.

Trifft eine Teilchenstrahlung (Alpha-, Beta- oder Neutronen-Strahlung) oder hochenergetische, elektromagnetische Strahlung (Gamma-Strahlung) auf Atome, werden Veränderungen an diesen hervorgerufen. Man spricht von einer Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie, die von vielen Faktoren abhängig ist – sowohl von der Art und Energie der Strahlung als auch von der Art und der Struktur der Materie, mit der die Strahlung in Wechselwirkung tritt. Alpha-Teilchen ionisieren die Atome oder Moleküle der durchstrahlten Materie. Ein Elektron aus der Hülle des betreffenden Atoms wird herausgelöst; es entsteht ein positives Ion und das Alpha-Teilchen wird verlangsamt, da ein Teil der kinetischen Energie in die Ionisationsenergie umgewandelt wird. Das Elektron kann auch weitere Atome ionisieren (Sekundärionisation). Man kann auch ein so genanntes Ionenpaar erzeugen, das aus einem negativ geladenen und positiv geladenen Ion entsteht. Ein negativ geladenes Ion entsteht, wenn das herausgelöste Elektron so langsam ist, dass es sich an ein anderes Atom anlagern kann.

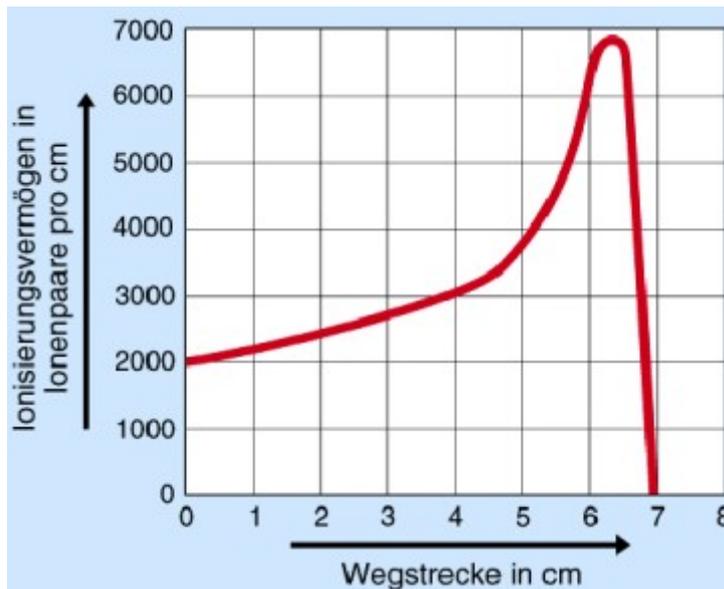


Abb. 2.3: Wechselwirkung von Alpha-Strahlung mit Materie [5]

Die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit von α -Teilchen nimmt mit abnehmender Energie zu. In **Abbildung 2.3** ist zu sehen, dass in Luft unter Normalbedingungen nach einer Strecke von etwa 7 cm die Alpha-Teilchen soviel Energie abgegeben haben, dass keine Ionisierung mehr stattfindet. Das α -Teilchen wird dann aus der Umgebung zwei Elektronen einfangen und als vollständiges Heliumatom weiter existieren. Für einen Organismus ist es in diesem Moment nicht mehr gefährlich.

2.4 α -Spektrometrie

Der Nachweis ionisierender Strahlung erfolgt über ihre Wechselwirkungsprozesse mit Materie, wobei hauptsächlich die Ionisation und die Anregung von Materie zur Messungen der Aktivität und/oder Energie der Strahlung eines radioaktiven Präparats genutzt werden. Bei den Umweltproben ist für α -Spektrometrie mit geringer Aktivität von nur wenigen mBq bis zu einigen Bq zu rechnen. Ein weiteres messtechnisches Problem entsteht durch die geringe Reichweite der α -Teilchen und Selbstabsorption, die sog. *masselose* Messpräparate erfordern [9, 10].

Die Strahlung löst in Gasen bzw. in festen Stoffen und Flüssigkeiten Ionisationsprozesse aus, die für den Nachweis der Kernstrahlung verwendet werden. Die Ionisation in Gasen wird in Geiger-Müller-Zähler, Proportionalzähler und Ionisationskammern ausgenutzt [7].

Zur Messung der α -Strahlung werden entweder im elektrischen Feld erzeugten Ladungsträgerpaare genutzt (Ionisationskammer und Halbleiterdetektoren) oder in die Szintillatorlösung durch Anregung erzeugte Photonen (Flüssigkeitsszintillationszähler).

In einer **Gitterionisationskammer** erzeugt ein α -Teilchen auf seiner Bahn in einem Zählgas Elektronen und Ionen. In einem elektrischen Feld werden diese getrennt und auf Elektroden gesammelt. Ein Maß für die Energie des entsprechenden α -Teilchens ist die Menge der gesammelten Ladung, sowie die Höhe des durch den Verstärker erzeugten Impulses. Als Zählgas kann eine Mischung hochreiner Gase benutzt werden (z.B. Methan und Argon). Die Gitterionisationskammer hat folgende Vorteile:

1. man kann große Proben mit Durchmessern von 20 cm messen;
2. bei Bedarf ist die Kammer leicht dekontaminierbar.

Diese Detektionsmöglichkeit der α -Strahlung wird hauptsächlich für die Messungen auf Aerosol-Filtern eingesetzt. Es ist auch keine weitere Probenvorbereitung dieser Filter nötig [11].

Bei einem **Szintillationszähler** wird die Strahlung in einem Szintillator absorbiert und löst durch Anregungsprozesse Lichtquanten aus, die auf eine Photokathode treffen und Elektronen dort erzeugen. In einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) werden diese zu Impulsen verstärkt [7].

Bei den **Flüssigkeitsszintillationszählern** (liquid scintillation counter – LSC) sind die α -strahlende Nuklide in einer Szintillatorlösung, die einen Szintillator enthält, gelöst. Zuerst wird die α -Energie auf die Lösungsmittelmoleküle übertragen. Von denen wird die Energie auf die Szintillatormoleküle weitergeleitet. Diese werden dabei angeregt und senden bei der Rückkehr in den Grundzustand Photonen aus, die detektiert werden.

Ein großer Vorteil der LSC besteht nicht nur darin, dass für die Messung kein dünnes Messpräparat benötigt wird, sondern auch in der Möglichkeit zu einfachen Automatisierbarkeit. Es besteht eine Möglichkeit die Szintillatorösung als selektives Extraktionsmittel zu benutzen.

Die Photonenausbeute bei der LSC hängt von verschiedenen Effekten (sog. Löscheffekte) in dem Szintillatorlösung ab. Für solche Effekte müssen Korrekturen benutzt werden [11].

Wegen niedriger Untergrundzahlraten und gutem Energieauflösungsvermögen ist der **Halbleiterdetektor** der meist verwendete Detektor zur Messungen von α -Strahlung. Ein Halbleiterdetektor funktioniert ähnlich wie eine Ionisationskammer: zur Messung der

Strahlung werden Ladungsträgerpaare erzeugt. Zwischen zwei Elektroden befindet sich ein Halbleiterkristall (Silizium oder Germanium). In einem elektrischen Feld schlägt ionisierende Strahlung die gebundenen Elektronen aus und erzeugt entlang ihrer Bahn Elektronen-Defektelektronen (Löcher)-Paare.

Die Fähigkeit eines Stoffes elektrischen Strom zu Leiten wird als elektrische Leitfähigkeit bezeichnet. Bei den Leitern überlappen sich die Valenz- und Leitungsbander und die Elektronen von dem teilbesetzten Valenzband können leicht in die Leitungsband übergehen.

Bei den Halbleitern liegt zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband eine Bandlücke, die relativ klein ist, sodass die Elektronen aus der Valenzband in das Leitungsband angeregt werden können. An der Stelle des angeregten Elektrons bleibt ein Defektelektron (Loch) in dem Valenzband, das sich ähnlich einem Elektron mit positiver Ladung verhält und trägt damit auch zur Leitfähigkeit bei. Die Elektronen im Leitungsband und die äquivalente Zahl von Defektelektronen im Valenzband ist das Ergebnis der Anregung. Somit ist die Anzahl der erzeugten Elektronen-Defektelektronen-Paare von der Energie der auf den Kristall einfallenden Primärstrahlung abhängig. Die Elektronen und Defektelektronen werden getrennt, indem man zwischen den Elektroden ein elektrisches Feld anlegt. An den Elektroden werden die gesammelt und erzeugen einen Impuls.

Um ein Elektronen-Defektelektronen-Paar zu erzeugen, wird eine Energie von $\sim 3,6$ eV für Silicium und $\sim 2,8$ eV für Germanium benötigt. In einem Ionisationsdetektor für die Bildung eines Ionenpaares braucht man 35 eV. Demzufolge ist die Anzahl der von ionisierender Strahlung erzeugten Ladungsträger im Halbleiterdetektor höher als in den anderen Detektoren. Damit ist das Energieauflösungsvermögen der Halbleiterdetektoren größer und die statistische Schwankung kleiner [7].

2.5 Natürliche Radioaktivität

2.5.1 Natürliche Radionuklide

Die natürlich vorkommenden Radionuklide lassen sich in die so genannten primordialen, radiogenen und kosmogenen Radionuklide einteilen. Die künstlichen oder anthropogenen Nuklide sind eine weitere Gruppe der Radionuklide.

Die **kosmogenen Radionuklide** entstehen ständig neu durch Wechselwirkungen kosmischer Strahlung mit Atomen der Luft. Die Lebensdauer dieser Nuklide ist wesentlich kleiner im

Vergleich mit den primordialen Radionukliden. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind ^{22}Na , ^3H und ^{14}C .

Das radioaktive Kohlenstoffnuklid (^{14}C , $t_{1/2} = 5730 \text{ a}$) wird von allen Lebewesen zu einem festen Anteil in ihrem Organismus eingebaut. Mit dem Tode des Organismus findet keine Inkorporation mehr statt und durch den Zerfall nimmt der Gehalt an radioaktivem Kohlenstoff ab. So kann das ^{14}C -Isotop für die Datierung und Altersbestimmung benutzt werden.

Tritium (^3H , $t_{1/2} = 12,323 \text{ a}$) zerfällt zu 100 % in den Grundzustand des ^3He und liegt meistens in Form tritiumhaltigen Wassers vor. Über den normalen Wasserkreislauf ist das Tritium auch am Stoffwechsel der Organismen beteiligt [12].

Die **primordialen Radionuklide** wurden vor der Zeit der Erdentstehung gebildet und haben wegen ihrer extrem langen Halbwertzeiten, die mit dem Alter des Sonnensystems vergleichbar (ca. $4,5 \times 10^9 \text{ a}$) oder sogar größer sind, bis heute überlebt. Einige wenige von ihnen (ihre Massenzahlen liegen zwischen $A = 40$ und etwa $A = 200$) zerfallen in stabile Tochternuklide. Die wichtigsten primordialen Nuklide sind ^{235}U , ^{238}U und ^{232}Th . Sie sind Startnuklide der drei natürlichen Zerfallsreihen [5, 12]. Die **radiogene Nuklide** sind durch radioaktiver Zerfall oder Spontanspaltung primordialer Radionuklide entstandene Nuklide. Einige Beispiele für radiogene Nuklide sind ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{230}Th , ^{234}U .

Für die natürliche Strahlenexposition des Menschen ist das Radon von großer Bedeutung, da jede natürliche Zerfallsreihe ein alphaaktives Nuklid des Edelgases Radon enthält.

Anthropogene Nuklide sind künstlich erzeugte Nuklide, die durch Spaltung schwerer Kerne oder bei Aktivierung der Kerne durch Neutroneneinfang erzeugt werden können. Meist haben die künstlichen Radionuklide geringe Halbwertszeiten. ^{239}Pu ($t_{1/2} = 24,11 \text{ a}$), ^{90}Sr ($t_{1/2} = 28,78 \text{ a}$), ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30,17 \text{ a}$) sind künstlicher Herkunft. In der Umwelt können die durch Unfälle, Forschung oder Medizin freigesetzt werden.

2.5.2 Natürliche Strahlenbelastung

Die natürliche Strahlenbelastung setzt sich aus drei Komponenten zusammen [13]:

1. die kosmische Strahlung aus dem Weltall;
2. die terrestrische Strahlung aus der Erdkruste;
3. die Inkorporation von Radionukliden aus der Biosphäre.

Primäre **kosmische Strahlung** ist eine energiereiche Teilchenstrahlung, die von der Sonne und anderen Sternen auf die Lufthülle unserer Erde trifft. Zu 93 % besteht diese Strahlung aus Protonen (Wasserstoffkerne). Die Primärteilchen besitzen hohe Energien, die für die Bildung der Sekundär- und Tertiärteilchen nötig sind. Durch Wechselwirkung mit Kernen der Atome der Lufthülle entstehen neue Kerne und Teilchen. Auf die Erde trifft nur die so genannte Sekundärstrahlung, die durch vielfältige Sekundärprozesse entsteht. Die wichtigsten durch die kosmische Strahlung entstehende Radionuklide sind ^3H , ^{14}C , ^{22}Na . Das Durchdringungsvermögen von Elektronen und Gammaquanten der sekundären kosmischen Strahlung ist gering, sie werden teilweise schon durch die Luft absorbiert [5, 13].

In Westeuropa beträgt die Exposition des Menschen durch kosmische Strahlung etwa 0,3 mSv/a [13].

Terrestrische Strahlung kommt aus den radioaktiven Elementen im Boden und im Gestein. Die Wichtigsten sind ^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th , die auch in den meisten Baumaterialien vorkommen.

Für die Bewohner der Bundesrepublik Deutschland beträgt die mittlere Belastung 0,5 mSv/a, die Dosis zeigt aber starke regionale Schwankungen [13].

Die Konzentrationen der natürlichen Radionuklide in Boden, Wasser und Luft sind unterschiedlich und können sich nicht nur durch Verwitterungsprozesse oder meteorologische Faktoren in Laufe der Zeit ändern, sondern auch durch anthropogene Einflüsse [5].

Inkorporation von Radionukliden [13]. Auch in Nahrungsmitteln, im Trinkwasser und in der Atemluft sind natürliche Radionuklide zu finden. Die wichtigsten von denen sind ^3H , ^{40}K , ^{14}C , ^{210}Po , ^{222}Rn , ^{226}Ra und ^{238}U . So nimmt der Mensch selbst durch Essen, Trinken und Atmen Radioaktivität auf. Diese beträgt ca. 9000 Bq für einen Durchschnittsmenschen; der Großteil davon stammt von ^{40}K und ^{14}C . Die mittlere radioaktive Belastung des Menschen durch inkorporierte, natürliche, radioaktive Stoffe beträgt 0,4 mSv/a (**Tab. 2.1**), es gibt aber lokale Schwankungen. Radioaktives Edelgas Radon und Staub werden durch die Atemluft aufgenommen und so die Lunge belasten.

Tab. 2.1: Radioaktive Belastung des Menschen aus natürlichen Quellen [13]

| Quelle | mittlere Belastung pro Jahr | Extremwerte |
|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------|
| kosmische Strahlung | ≈ 0,3 mSv | 10 mSv (in großen Höhen) |
| terrestrische Strahlung | ≈ 0,5 mSv | 450 mSv (Ramsar, Iran) |
| Inkorporation von Radionukliden | ≈ 1,5 mSv | 5 mSv (bei extremen Verzehrgewohnheiten) |

2.5.3 Natürliche Radionuklide im Wasser

Die Möglichkeiten, wie radioaktive Stoffe in die Wasservorkommen gelangen können, sind:

- natürliche Quellen;
- Abwasser aus Medizin, Technik und Forschung;
- kerntechnische Anlagen;
- Kernwaffenversuchen (oberirdische);
- Unglücksfälle mit großräumiger Kontamination.

Natürliche Quellen sind die primordialen Radionuklide der Zerfallsreihen des Urans und Thoriums und die kosmogenen Radionuklide wie Tritium, Beryllium-7, Natrium-22. Die Aktivitätskonzentrationen einiger natürlicher Radionuklide sind in **Tab. 2.2** zusammengefasst.

Tab. 2.2: Typische Aktivitätswerte natürlicher Radionuklide in Wasser (gerundet) [5]

| Wasser-vorkommen | Konzentration an natürlichen Radionukliden in Bq/L | | | | | | |
|------------------|----------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------|---------------|-----------------|---------------|------------------|
| | H-3 | Ra-226 | Rn-222 und kurzlebige Folgeprodukte | K-40 | U-238 | Pb-210 | Po-210 |
| Meer | 0,02 bis 0,06 | 0,001 bis 0,006 | 0,001 bis 0,03 | 12 | 0,04 | 0,002 | - |
| Flüsse, Seen | 0,04 bis 0,4 | < 0,0004 bis 0,1 | 0,4 bis 2 | 0,04 bis 2 | 0,0006 bis 0,04 | 0,004 bis 0,2 | - |
| Grundwasser | 0,04 bis 0,4 | < 0,004 bis 0,4 | 4 bis 400 | 0,004 bis 0,4 | 0,001 bis 0,2 | 0,002 | 0,0004 bis 0,002 |
| Regen | 0,4 bis 1 | - | 40 bis 4000 | 0,004 bis 0,1 | - | 0,01 bis 0,2 | 0,004 bis 0,04 |
| Trinkwasser | 0,2 | 0,004 | 0,4 bis 4 | 0,2 | 0,002 | 0,001 | 0,0004 |

In unterschiedlichen Gehalten sind Uran, Thorium und Kalium in Böden und Gesteinen zu finden, aus welchen sie ausgelöst werden können. Im Wasser haben sie unterschiedliche chemischen Eigenschaften und Bindungsformen, die von der Temperatur, Salzgehalt des

Wassers und vielen anderen Faktoren beeinflusst werden können. Die Verteilung in der Natur ist von der Morphologie und geogene Prozesse abhängig. Dadurch sind die Mobilitäten dieser Nuklide unterschiedlich und damit auch die Konzentrationen in verschiedenen Wasservorkommen. Demzufolge befinden sich diese Radionuklide nicht mit den Folgeprodukten im radioaktiven Gleichgewicht [14].

Die Löslichkeit und somit auch die Mobilität der Nuklide in dem Wasser sind sowohl von dem Redoxpotential und pH-Wert, als auch von dem Komplexbildner in Wasser abhängig [15].

2.6 Uran

Uran ist ein silberweißes, weiches, radioaktives Metall und gehört zu den Aktinoiden. In der Natur kommt Uran in den Gesteinen der Erdkruste mit einer Konzentration von 2 – 4 Gramm pro Tonne vor und besteht als Isotopengemisch aus ^{238}U (~ 99,28 %), ^{235}U (~ 0,72 %) und ^{234}U (~ 0,006 %). Alle Isotope sind radioaktiv und zerfallen durch α -Zerfall in weitere Radionuklide. ^{238}U ($t_{1/2} = 4,47 \times 10^9$ a) und ^{235}U ($t_{1/2} = 7,04 \times 10^8$ a) sind die Ausgangsnuklide zwei der drei natürlichen Zerfallsreihen – der Uran- und der Aktinium-Zerfallsreihe, ^{234}U entsteht als Zwischenprodukt in der Uran-Reihe.

Uran wird durch Verwitterungsprozesse von Gesteinen freigesetzt und kann mit dem Grundwasser aus Böden und Gestein herausgelöst werden. In Flusswasser sind die Konzentrationen etwa zwischen 1 $\mu\text{g/L}$ und 3 $\mu\text{g/L}$ [15]. Wegen seiner Mobilität ist Uran überall in der Natur verteilt.

In Verbindungen kann Uran in den Oxidationsstufen von +3 bis +6 vorliegen. In der Natur ist Uran meist in der +4- und +6-wertigen Form zu finden. Bei der Oxidation von U(IV) entsteht U(VI), das gut wasserlöslich ist und als Uranyl UO_2^{2+} mit Carbonat, Hydroxid, Phosphat und Sulfat leicht Komplexe bildet (z.B. $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$). Das Tricarbonatouranylat ist in allen Flüssen, Seen und Ozeanen im Konzentrationsbereich von 10^{-6} bis 10^{-5} g/L zu finden [6].

Im sauren pH-Bereich liegt Uran als UO_2^{2+} vor, bei $\text{pH} \approx 5$ wird es überwiegend zu UO_2OH^+ hydrolysiert. Im basischen Bereich (ab $\text{pH} = 7$) fällt das Uran als $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ aus und so kann aus der Lösung entfernt werden [15].

Aufgrund der großen Ionenradien und hohen Ladungen von UO_2^{2+} und U^{4+} werden sie von Eisen-, Mangan- und Aluminiumhydroxidgelen, Tonmineralen und Phosphaten gut adsorbiert. Mit organischen Substanzen bildet UO_2^{2+} lösliche Komplexe [14].

2.7 Polonium

Polonium ist ein silbrig metallisch-glänzendes Element der 16. Gruppe des Periodensystems. Chemisch ähnelt Polonium seinen Homologen Selen und Tellur und besitzt eine analoge Valenzelektronkonfiguration mit den stabilen Oxidationsstufen -2, +2, +4 und +6. Die stabilste Oxidationsstufe des Poloniums in den Lösungen ist +4. Durch die α -Strahlung von Polonium werden in Wasser oxidierende Verbindungen erzeugt, die Po^{2+} -Ionen zu Po^{4+} -Ionen oxidieren (sog. Autooxidation).

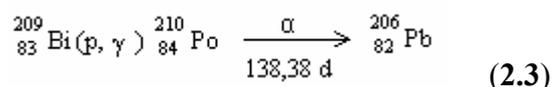
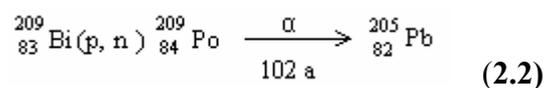
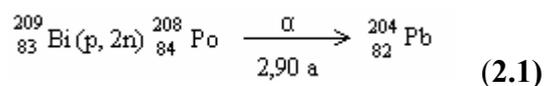
In der Erdkruste sind die Po-Mengen mit 2×10^{-4} Gew.-% sehr gering. Als kurzlebiges radioaktives Zerfallsprodukt des Urans kommt Polonium in der Uranpechblende vor (0,03 g pro 1000 t). Poloniumisotope sind in allen natürlichen Zerfallsreihen zu finden.

Bis jetzt kennt man 27 Isotope des Poloniums mit Massenzahlen von 192 bis 218. Nur ^{208}Po -, ^{209}Po - und ^{210}Po -Isotope haben Halbwertzeiten, die größer als 1 Tag sind. ^{210}Po (99,998 %; $t_{1/2} = 138$ d) ist das wichtigste, natürlich vorkommende Isotop des Poloniums und kommt in der Uran-Radium-Zerfallsreihe vor. Durch α -Zerfall zerfällt mit einer Energie von 5,3 MeV in ^{206}Pb . ^{210}Po besitzt eine hohe spezifische Aktivität, deswegen ist es schon in sehr kleinen Mengen gefährlich.

^{208}Po und ^{209}Po sind synthetisch hergestellte Poloniumisotope. Die Halbwertzeit von ^{209}Po ist 102 a bzw. 2,898 a für ^{208}Po . Die α -Energien sind 5,1 MeV für ^{208}Po und 4,9 MeV für ^{209}Po .

Das radioaktive Element Polonium wurde im Jahr 1898 von Marie Curie und ihr Ehemann entdeckt.

Heutzutage erfolgt die Gewinnung von Po in Kernreaktoren durch Bestrahlung von $^{209}_{83}\text{Bi}$ (Gleichungen 2.1, 2.2, 2.3) mit Neutronen, Protonen oder Deuteronen [3, 16, 17].



2.8 Das Muldesystem

Die Mulde entwässert ein Areal von ca. 7600 km² und ist als linkseitiger Nebenfluss der Elbe das zentrale Abflusssystem des mittleren und westlichen Erzgebirges nach Norden.

Das Muldesystem setzt sich aus Freiburger, Zwickauer und Vereinigter Mulde zusammen.

Die Quelle der **Freiberger Mulde** befindet sich in Tschechien oberhalb von Moldova. Nach etwa fünf Kilometern erreicht sie Deutschland [2]. Von links münden der Chemnitzbach und der Helbigsdorfer Bach in der Freiberger Mulde, von rechts die Gimmlitz. Weiter erreicht sie die alte erzgebirgische Bergbaulandschaft und unterhalb von Freiberg und Halsbrücke bekommt das Wasser aus dem Münzbach, dem Kleinwaltersdorfer Bach und der Bobritzsch. Bei Nossen macht sie westwärts einen scharfen Knick und nimmt die von links kommende Striegis auf. Die Zschopau erreicht die Freiberger Mulde bei Schweta/Dorf und ist ihr größter Nebenfluss. Die Quelle der Zschopau liegt im Erzgebirge und bis zur Mündung in die Freiberger Mulde bekommt sie viel Wasser von ihrem Nebenflüssen Flöha, Pöhlbach, Preßnitz und Sehma [2].

Die zwei Quellbäche der **Zwickauer Mulde** sind die Rote Mulde und die Weiße Mulde. In der Talsperre Muldenberg kommen die beide zusammen und verlassen das Wasserreservoir als die Zwickauer Mulde. Der 128 Kilometer lange Weg der Zwickauer Mulde führt durch die Städte Aue, Zwickau, Rochlitz und Colditz und endet bei Sermuth, wo sie sich mit der Freiberger Mulde vereinigt. Während ihres Verlaufes nimmt sie das Wasser der Große Bockau, Große Pyra, das Schwarzwasser, der Chemnitz und des Rödelbachs auf.

In ihrem Verlauf passiert sie den ehemaligen Wismut Schacht 371 und die im Talhang gelegene Prinzenhöhle und nimmt einen Großteil der Fracht an Uran und anderen gelösten Schwermetallen auf.

Die **Vereinigte Mulde** fließt an Grimma, Nerchau, Trebsen, Wurzen und Eilenburg vorbei und mündet nördlich von Dessau und südlich von Rosslau in die Elbe.

Die Mulde ist der größte Schwermetalleinträger in die Elbe und damit in die Nordsee [2].

2.9 Uranbergbau in Deutschland

Anfang des 19. Jahrhunderts wurden Uranerze zur Farbenherstellung für die Glas- und Keramikindustrie verwendet, später zur Radiumgewinnung genutzt [14, 18].

Im Jahr 1947 wurde die Sowjetische Aktiengesellschaft der Buntmetallindustrie SAG Wismut gegründet. Als großer Arbeitsgeber für riesige Mengen der Menschen konnte der Uranerzbergbau im Erzgebirge und in Ostthüringen sich schnell entwickeln und ausbreiten. Bis zum Jahr 1950 war nur die kurzfristige Ausbeute ohne gute Arbeitsbedingungen,

Naturschutz oder sinnvollen Ressourcenverbrauch von großer Bedeutung. Ab Mitte der 1950er Jahre wurde eine effektive Entwicklung des Bergbaus für längere Zeit als Ziel gesetzt und die SAG Wismut als zweistaatliche Sowjetisch-Deutsche Aktiengesellschaft Wismut (SDAG Wismut) weitergeführt [19]. Im Jahr 1991 wurde infolge der Wiedervereinigung daraus die Wismut GmbH – ein staatliches Sanierungsunternehmen, dessen Aufgaben sind:

1. die vom Bergbau beanspruchten Flächen wieder nutzbar zu machen;
2. den Menschen und der Natur eine gesunde Umwelt wieder zu geben [19].

In seinen 45 Arbeitsjahren (bis zum Jahr 1990) produzierte das Unternehmen ca. 231000 Tonnen Uran und war damit der drittgrößte Uranproduzent der Welt (nach den USA und Kanada) [19]. In den sechziger Jahren wurde die höchste Jahresproduktion mit 7000 Tonnen erreicht [18].

Der ostdeutsche Uranbergbau aus der Sicht des Strahlenschutzes kann in drei Zeitperioden eingeteilt werden:

1. die „Wilde“-Phase nach dem 2. Weltkrieg bis Anfang der 60er Jahre ohne Rücksicht auf Schädigung von Mensch und Umwelt;
2. die Entwicklungs-Phase von Anfang der 60er Jahre bis 1990;
3. die Phase ab 1991 mit Einstellung der Uranproduktion [14].

Im Westen Deutschlands wurden seit Mitte 50er Jahre zahlreiche kleinere Uranvorkommen gefunden. In Menzenschwand (Schwarzwald) und Großschloppen (Fichtelgebirge) betrug die Aufarbeitungsmengen des Erzes nur wenigen tausend Tonnen pro Jahr. In den 80er Jahren wurden die Arbeiten eingestellt [14].

2.10 Frühere Untersuchungen

In der Arbeit „Uran in Wässern“ von R. Gellermann und W. Stolz werden die Ergebnisse von 172 Messungen der Uranisotope ^{238}U und ^{234}U in Grundwässern und von 21 Messungen der Flüsse in Ostdeutschland im Zeitraum von 1979 bis 1990 zusammengefasst.

Die Ergebnisse aller Messungen zeigten, dass es ein breiter Schwankungsbereich der Urankonzentrationen vorlag. Sehr niedrige Konzentrationen wiesen die norddeutschen Lockergesteine auf (Medianwert von ^{238}U lag bei 1 mBq/L). In den unvererzten Festgesteinen lagen die Werte zwischen 10 und 100 mBq/L, im Unterharz dagegen deutlich höher – 170 mBq/L. Die Urankonzentrationen in den Flüssen lagen zwischen 5 bis 50 mBq/L. Der Medianwert ($1,25 \pm 0,20$) der Aktivitätsverhältnisse von $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ der Oberflächenwässer lag nur wenig über dem Gleichgewichtswert. Das Aktivitätsverhältnis zeigte, dass die ^{234}U -

Aktivitäten in Grundwässern höher als die von ^{238}U waren – bei allen Untersuchungen war das Verhältnis $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ größer als 1 (Medianwert bei 1,6 bis 1,7) [20].

Das Projekt „**Die Schwermetallsituation im Muldesystem**“ von **Beuge et al.** beschäftigte sich mit der Untersuchung verschiedener Schwermetallgehalte im Muldesystem von 1991 bis 1993. Das Ziel dieser Arbeit war die Quellen der Schwermetalleinträge zu identifizieren und den Einfluss der Stilllegung von Bergwerks- und anderen Industriebetrieben auf die Belastung der Mulde zu charakterisieren. Dafür wurden Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben analysiert. Es wurden Proben entlang Freiburger, Zwickauer und Vereinigten Mulde genommen, sowie aus deren Zuflüssen.

Zur Bestimmung der Schwermetallgehalte wurden Multielementmethoden wie TRFA¹, ICP-MS² und ICP-AES³ eingesetzt. Radiologische Untersuchungen wurden γ - und α -spektroskopisch durchgeführt. Die Ergebnisse der Zwickauer Mulde zeigten hohe Urankonzentration in dem Wasser (bis zu 600 $\mu\text{g/L}$), an der Vereinigung der Freiburger und Zwickauer Mulde lag der Uranwert bei 14 $\mu\text{g/L}$. In unbelasteten Flüssen wurde die Urankonzentration von 0,24 $\mu\text{g/L}$ gemessen [2].

In Bayern wurden Untersuchungen zum Vorkommen von Uran im Grund- und Trinkwasser im Rahmen des Messprogramms „**Uran in Grund- und Trinkwasser**“ in zwei Untersuchungsschritten (Probenahme in den Zeiträumen 2001-2003 und 2004-2006) durchgeführt. Insgesamt wurden 3560 Grund- und Trinkwasserproben untersucht.

Die Wasserbelastung mit ^{238}U wird hier im Wesentlichen durch geologische Formationen verursacht. Mittels ICP-MS wurde das ^{238}U -Isotop sowie As, Pb, Fe und Mn bestimmt. Der mittlere Uranwert aus den ganzen Messungen lag bei 2,2 $\mu\text{g/L}$. 81,5 % der Grundwasserproben enthielten ^{238}U unter 5 $\mu\text{g/L}$, 3,2 % dieser Proben über 20 $\mu\text{g/L}$, wobei der Maximalwert 57,0 $\mu\text{g/L}$ erreichte. Bei den Quellwasser-Proben lagen 96,9 % der Urangelte unter 5 $\mu\text{g/L}$, alle andere Proben zwischen 5 und 20 $\mu\text{g/L}$. Bei dem Oberflächenwasser wiesen alle sieben Proben Urankonzentrationen unter 2 $\mu\text{g/L}$ auf [21].

¹ Total-Reflektions-Röntgenfluoreszenz-Analytik

² Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

³ Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Das Ad-hoc BMBF⁴-Projekt „**Schadstoffuntersuchungen nach dem Hochwasser vom August 2002 – Ermittlung der Gefährdungspotentiale an Elbe und Mulde**“ wurde für die Charakterisierung der aktuellen Schwermetall- (Pb, Cd, Co, Cu, Cr, Hg, Ni, U, Zn) und Arsenbelastung der Vereinigten Mulde nach der Flut durchgeführt (2003). Es wurden Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben genommen und mittels ICP-MS analysiert. Die Wasserproben der Vereinigten Mulde enthielten von 2,1 bis 4,5 µg/L Uran. Im Vergleich mit den früheren Messungen von **Beuge et al.** aus den Jahren 1991 bis 1993 wurden insgesamt niedrigere Konzentrationen gefunden [22].

Der Artikel „**Radionuclides in the Mulde River System after the August – 2002 Flood**“ ist ein Teil der BMBF-Projektes „**Schadstoffuntersuchungen nach dem Hochwasser vom August 2002**“ und fasst die Ergebnisse der Untersuchungen von Radionuklid-Gehalten in Sedimenten der Freiburger, der Zwickauer und der Vereinigten Mulde zusammen. Die Ergebnisse zeigten, dass die Radionuklidkonzentrationen in Sedimenten der Freiburger Mulde dem geogenen Hintergrund entsprachen. Im Vergleich mit den früheren Untersuchungen („Die Schwermetallsituation im Muldesystem“ von **Beuge et al.** aus 1991 bis 1993) hatte sich die Situation der Zwickauer Mulde verbessert, ²³⁸U- und ²²⁶Ra-Aktivitätskonzentrationen waren niedriger als früher (deren Medianwert war um den Faktor 2,2 bzw. 1,3 kleiner). Auch in der Vereinigten Mulde waren die Werte kleiner – Medianwert für ²³⁸U und ²²⁶Ra war um den Faktor 3,5 bzw. 1,7 kleiner [23].

⁴ Bundesministeriums für Bildung und Forschung

3 Experimenteller Teil

3.1 Probenahme

Die Probenahme wurde im Zeitraum von April 2008 bis Oktober 2008 von den Mitarbeitern und Studenten des ZSR⁵ Hannover durchgeführt (**Abb.3.1**). Wo es möglich war, erfolgte die Probenahme aus der Strommitte, sonst in Ufernähe. Insgesamt wurden 24 Proben aus der Mulde genommen. Zehn davon stammen aus der Zwickauer Mulde, wo eine Kontamination durch den ehemaligen Uranbergbau in Erzgebirge zu erwarten war. Diese Proben wurden von F. Koenn im Rahmen seiner Diplomarbeit untersucht [1]. Die anderen 14 Proben stammen aus der Freiburger und der Vereinigten Mulde. Die Karte des Muldesystems mit den Beprobungsorten ist in **Abb. 3.2** zu sehen.

Alle Proben wurden bei der Probenahme filtriert (Faltenfilter, Porengröße 4 µm bis 7 µm) und in PE-Flaschen (1 L oder 2L) gefüllt. Um Adsorption der Nuklide an der Gefäßwand und biologische Aktivität zu vermeiden, wurden die Proben mit halbkonzentrierter HNO₃, auf pH < 2 angesäuert und bis zur weiteren Behandlung in einem Kühlraum gelagert.

Im Rahmen der Masterarbeit wurden diese 14 Wasserproben von je vier Liter aus der Mulde bezüglich Uran und ²¹⁰Po untersucht. Zehn der Proben stammen aus der Vereinigten Mulde, drei aus der Freiburger Mulde – aus dem Quellgebiet, Mittellauf und Unterlauf der Freiburger Mulde und eine aus dem Unterlauf der Zwickauer Mulde.



Abb. 3.1: Probenahme aus der Vereinigten Mulde

⁵ Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie



Abb. 3.2: Das Muldesystem mit den Probenahmeorten. Die 10 durchsichtigen Punkte (o) auf der Zwickauer Mulde zeigen die von F. Koenn [1] bearbeiteten Proben; die schwarzen Punkte (•) entlang der Vereinigten Mulde und der Freiberger Mulde, als auch der bei Sermuth ZM weisen auf die Beprobungsorten der in dieser Arbeit behandelten Proben hin.

3.2 Probenvorbereitung

3.2.1 Analysegang

Der allgemeine Analyseverlauf mit den Probenvorbereitungsschritten und den dazugehörigen zu bestimmenden Nukliden ist in **Abb. 3.3** zu sehen.

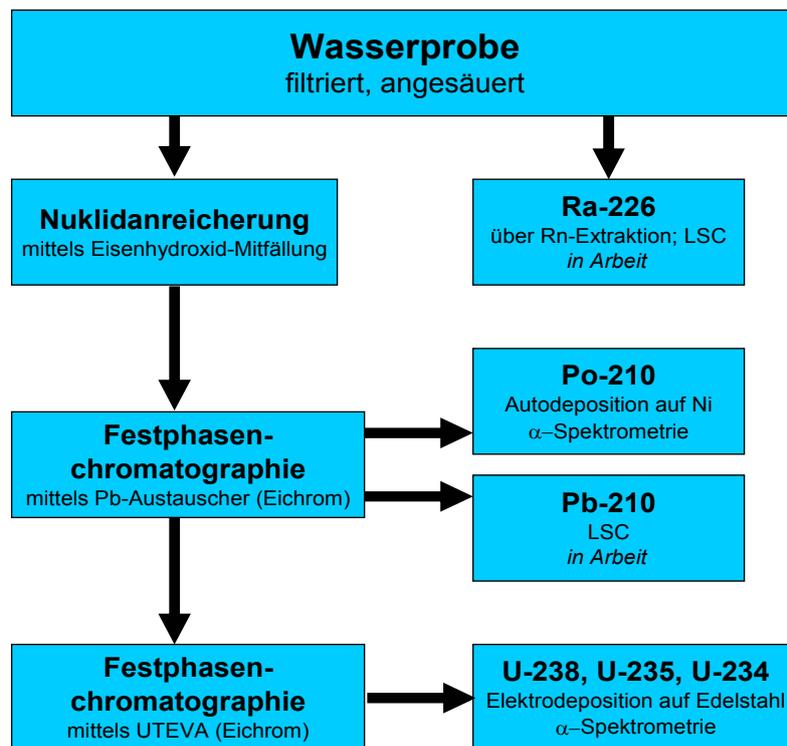


Abb. 3.3: Schema der Analysegang

Die 14 Wasserproben aus der Vereinigten Mulde, der Freiburger Mulde und Sermuth ZM wurden durch einem 0,45 µm Cellulosenitratfilter fein filtriert und dabei die Acidität mittels pH-Messstreifen kontrolliert (pH-Werte der Wasserproben betragen pH = 1,5 bis zu pH = 2). Ein kleiner Teil der Probe wurde zur ²²⁶Ra-Bestimmung mittels Rn-Extraktion und LSC-Messung genutzt. Mit der restlichen Probe wurde eine Nuklidanreicherung mittels Fe(OH)₃-Mitfällung durchgeführt. Mittels Festphasenextraktion wurde nach der Mitfällung der erste Trennungsschritt durchgeführt. Dabei wurden Blei und Polonium von der Probe abgetrennt und weiter bearbeitet. Blei wurde für ²¹⁰Pb-Messungen am LSC vorbereitet, Polonium wurde autodeponiert und α-spektrometrisch bestimmt. Mittels UTEVA-Austauscher wurde die erste Fraktion des ersten Trennungsschrittes weiter behandelt. Dabei wurde Uran abgetrennt, elektrodeponiert und mittels α-Spektrometrie auf ²³⁸U, ²³⁵U und ²³⁴U untersucht.

Die Arbeit umfasst die Probenvorbereitung für die Untersuchungen mehrerer Nukliden der ^{238}U -Zerfallsreihe. In Laufe der Arbeit wurden die Proben für α -spektrometrische Uran und ^{210}Po -Messungen sowie für ^{226}Ra - und ^{210}Pb -Messungen an dem LSC vorbereitet.

Für **die Radiumbestimmung** (die Messungen sind noch in Arbeit) wurde nach dem Filtrieren in drei 100 mL-Erlenmeyerkolben mit Schliff je 90 g Probelösung eingewogen und je 20 mL (19,2 g) Szintillator Ultima Gold F zugegeben. Die Kolben wurden mit einem Glasstopfen fest verschlossen und für gut drei Wochen im Keller gelagert, um das Gleichgewicht mit Radon einzustellen. Nach dieser Zeit wurde Radon mittels der Szintillatorlösung extrahiert, in dem man den Ansatz drei Minuten kräftig schüttelt und für die Phasentrennung für ca. 2 h stehen lässt. Danach wurden 14,3 g (15 mL) der Szintillatorlösung vorsichtig mittels Pasteurpipette aus Glas entnommen und in ein LSC-Vial aus Glas überführt. Hierbei war es wichtig, dass kein Wasser in die Pipette oder ins Vial gelangt. Das LSC-Vial wurde mit einem Deckel mit Al-Folie (aufgrund Rn-Dichtigkeit) fest verschlossen und für 2 bis 3 h in das Messgerät gestellt. Möglichst genau fünf Stunden nach der Extraktion wurde die Messung (Dauer 20 Stunden) gestartet.

Die Nuklidanreicherung erfolgte mittels Eisenhydroxid-Mitfällung.

Verwendete Chemikalien:

- Pb-Träger, $c = 10 \text{ mg/mL}$;
- Fe-Träger, $c = 20 \text{ mg/mL}$;
- Po-208 Tracer, $c \approx 100 \text{ mBq/mL}$;
- U-232 Tracer, $c \approx 150 \text{ mBq/mL}$;
- Konzentrierte NH_3 -Lösung (25%);
- 2 M und konzentrierte (37%) HCl.

Jede Probe (ca. 4 L) wurde in 1000 g-Portionen geteilt und in 1 L-Bechergläser eingewogen. Zuvor wurden 0,5 mL Pb-Träger für jedes Aliquot vorgelegt, um die Ausbeute von Blei zu bestimmen. Nach Zugabe der Probe wurden 1 mL von jedem Aliquot für die ICP-MS Messungen (Pb-Ausbeutebestimmung) zurückgelegt.

Da während der chemischen Trennschritte und der Herstellung der Messpräparate Verluste des zu bestimmenden Nuklids auftreten, werden interne Standards genutzt, um die chemische

Ausbeute zu ermitteln. Der interne Standard für Polonium sowie Uran muss folgende Bedingungen erfüllen:

1. eine α -Energie besitzen, die sich von der α -Energie des zu messenden Nuklids unterscheidet;
2. chemisch gleich verhalten;
3. darf nicht in der zu messende Probe vorhanden sein.

Als Standards für Uran bzw. Polonium diene ^{232}U ($t_{1/2} = 68,9$ a; über 6 α - und 2 β -Zerfälle zerfällt es in das stabile ^{208}Pb) bzw. ^{208}Po ($t_{1/2} = 2,898$ a; zerfällt direkt in das stabile ^{204}Pb).

Zu jedem Aliquot wurden 1,0 mL Fe-Träger, 0,5 mL ^{208}Po -Tracer und 0,5 mL ^{232}U -Tracer zugegeben, die Bechergläser wurden mit einem Uhrglas bedeckt und für eine Stunde knapp unter Siedetemperatur erhitzt. Die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung erfolgt mit Zugabe von konz. NH_3 -Lösung nach dem Ausschalten der Heizplatte (12 mL zu jedem Aliquot, mittels Spritze). Dabei bildete sich der $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Niederschlag, der über Nacht setzen gelassen wurde. $\text{Po}(\text{IV})$ und UO_2^{2+} binden an die Hydroxylgruppen des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und werden so mitgefällt. Durch Heizen und langsame Abkühlung wurde erreicht, dass es sich mit der langsamen Entwicklung große Flocken bilden. Damit ist auch die Adsorption von $\text{Po}(\text{IV})$ und UO_2^{2+} vollständiger.

Am nächsten Tag erfolgt die Aufarbeitung des Niederschlags.

Die überstehende Flüssigkeit wurde abdekantiert und verworfen. Der Niederschlag mit der Restlösung wurde in ein Zentrifugenröhrchen überführt und bei ca. 10 000 U/min drei Minuten lang zentrifugiert. Nach dem Zentrifugieren wurde die überstehende Flüssigkeit abdekantiert und verworfen, der Restniederschlag in die Zentrifugenröhrchen gegeben und wieder zentrifugiert. Nach dem Abdekantieren der Flüssigkeit wurde der Niederschlag zweimal gewaschen, in dem man jedesmal jedes Becherglas mit 10 mL dest. Wasser ausspült und die Lösung in das Zentrifugenröhrchen überführt wurde. Der Niederschlag wurde eine Minute aufgeschüttelt und zentrifugiert. Bei dem zweiten Mal wurden je zwei Aliquote nach dem Schütteln vereinigt, zentrifugiert und Flüssigkeit abdekantiert. Bei dem 3. Waschgang wurde das leere Zentrifugenröhrchen mit etwa 10 mL dest. Wasser ausgespült und die Waschlösung in das andere Zentrifugenröhrchen überführt, zentrifugiert und Flüssigkeit abdekantiert. Schließlich wurde der Niederschlag in je 10 mL 2 M HCl gelöst und zusätzlich zwei Tropfen konzentrierter HCl zugegeben.

3.2.2 Pb-Austauscher

Festphasenextraktion (Solid-Phase-Extraktion, SPE) ist eine relativ unkompliziert handhabbare Trennungsmethode für Probenaufarbeitung oder –anreicherung. Bei dieser Methode werden die zu extrahierenden Elemente auf speziellen Adsorbentien angereichert und mit einem Lösungsmittel eluiert. Die Abtrennung der zu untersuchenden Elemente von den Matrixelementen ist durch Auswahl des Festphasenmaterials und eines für die Elution geeigneten Lösungsmittels möglich. Als stationäre Phase werden Silikagele oder Polymermaterialien genutzt, die meist chemisch modifiziert sind [24].

Die stationäre Phase in dem Pb-Austauscher (Pb-Resin) ist auf einem inerten Polymer (Amberchrom) adsorbierter Kronenether (4,4'(5')-bis-(t-butyl-cyclohexano)-18-Krone-6, **Abb.3.4**) [25].

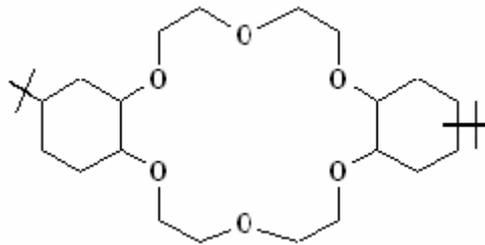
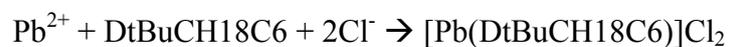


Abb. 3.4: 4,4'(5')-bis-(t-butyl-cyclohexano)-18-Krone-6 (DtBuCH18C6)

Der Pb-Austauscher der Firma *Eichrom* ist für die Pb-Trennung von anderen Kationen wie Ca^{2+} , Na^+ , K^+ u.a. in Umweltproben hergestellt [26]. In der Doktorarbeit von L. Johansson [16] wurden die Trennungsbedingungen dieses Austauschers optimiert, um sowohl Blei als auch Polonium mittels Pb-Austauscher getrennt von der Probe zu bekommen.

In sauren Lösungen bilden Pb^{2+} - und Po^{4+} -Ionen stabile, neutrale Komplexe mit DtBuCH18C6:



Die Stabilität dieser Komplexe ist von Gegenion und seiner Konzentration in der Lösung abhängig [16, 26]. **Abbildung 3.5** zeigt die Abhängigkeit des Pb-Kapazitätsfaktors von der Säurekonzentration der benutzten Lösung. Der Kapazitätsfaktor k' gibt das freie Säulenvolumen bis zum Elutionspeak-Maximum an. Das bedeutet, je größer der ist, desto besser wird das Element in der Säule sorbiert und desto mehr wird die entsprechende Säurelösung gebraucht, um das Element zu eluieren. Blei wird sowohl in salzsaurer als auch

in salpetersaurer Lösung gut sorbiert, in 2 M salpetersaurer Lösung ist der k'_{pb} um Faktor 7 größer als in der 2 M Salzsäure.

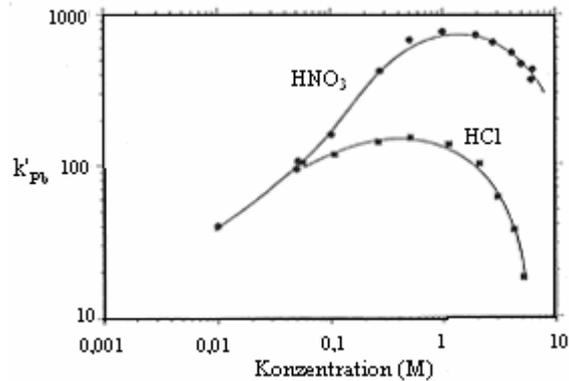


Abb. 3.5: Pb-Kapazitätsfaktor in Abhängigkeit von der Säurekonzentration [26]

In der Arbeit von L. Johansson wurden die k' für Po und Pb in verschiedenen HCl- und HNO₃-Konzentrationen ermittelt. In HCl (von 0,1 M bis 2M) lagen die k'_{pb} -Werte zwischen 412 und 1630, für Polonium von 85 bis 216. Bei denselben Konzentrationen der Salpetersäure wurden die k'_{pb} von 659 bis 1900 und k'_{po} von 22 bis 81 ermittelt. In 2 M HCl-Lösung ist die Sorption von Po und Pb auf der Säule ausreichend gut ($k'_{po} = 216$ und $k'_{pb} = 412$). Polonium kann mit der 1 M Salpetersäure aus der Säule eluiert werden und damit von Pb getrennt werden, da der k'_{po} nur 22 beträgt, wobei k'_{pb} bei 1900 liegt [16].

3.2.3 Chemische Trennung Pb-Austauscher

Verwendete Chemikalien:

- 2 M HCl-Lösung;
- 1 M und 0,1 M HNO₃-Lösungen.

Mittels Pb-Austauscher-Trennung wurden drei Fraktionen gesammelt. Die erste Fraktion enthielt Ra, U und Th, die mit dem UTEVA-Austauscher von einander weiter getrennt wurden (Kapitel 3.2.6), weitere zwei waren die Polonium- und Blei-Fraktion.

Die Trennung wurde mit Hilfe der Vakuum-Box von Eichrom (*vakuum box system AC-26-BOX*) durchgeführt. Der Druck in dem Vakuum-Box wurde durch eine Vakuum-Pumpe und mit einem By-Pass-Ventil reguliert. So wurde die Flussrate von einem Tropfen alle 1 bis 3 Sekunden erreicht und konstant gehalten.

Vor der Trennung wurde die innere Halterung der Vakuumbox mit einem 100 mL Becherglas bestückt und der Deckel wieder aufgesetzt. Um das Vakuum in dem Box bei der Trennung zu

halten, wurden alle Öffnungen in dem Deckel mit Spitzen bestückt und die nicht benutzte Spitzen noch mit einem gelben Stopfen verschlossen. Für jede Probe wurde eine Pb-Austauscher-Kartusche auf die Spitze und darauf eine 10 mL-Spritze ohne Stempel gesetzt (**Abb. 3.6**).

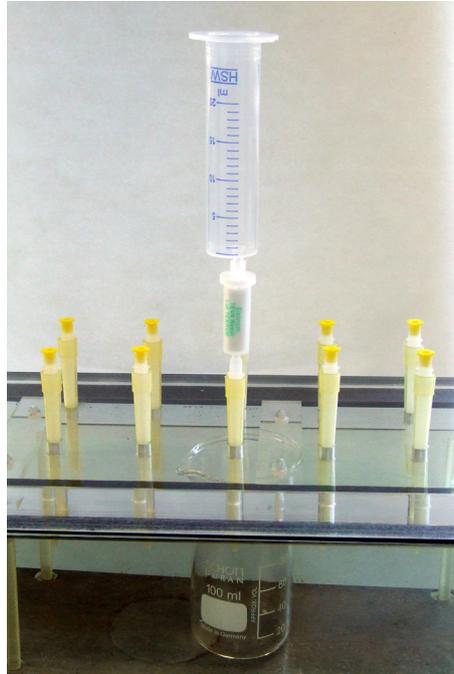


Abb. 3.6: Apparatur chemischer Trennung

Die chemische Trennung erfolgt mittels Festphasenextraktion auf einer Pb-Säule, die als aktive Komponente einen Kronenether beinhaltet. Die Säule wurde zuerst mit 10 mL 2 M HCl konditioniert. Ausgangslösung war die durch die Anreicherung und die Aufarbeitung erworbene salzsaure Lösung.

Die Probelösung wurde auf die Säule gegeben und 2-mal mit 2 mL 2 M HCl gespült und mit 1 mL 2 M HCl eluiert. Der Zeitpunkt der ersten Zugabe der Spüllösung wurde notiert, um das Nachwachsen von Bi errechnen zu können.

Polonium wurde mittels 10 mL 1 M HNO₃ und zusätzlich 5 mL 0,1 M HNO₃ eluiert, um die Nitratkonzentration zu verringern. Aus der Po-Fraktion wurde anschließend durch Autodeposition das Messpräparat hergestellt (Kap. 3.2.4).

Blei wurde mit 20 mL dest. Wasser eluiert. Diese Fraktion wurde für die ²¹⁰Pb-Bestimmung weiterbehandelt.

Zur Rekonditionierung der Säule wurde diese mit 10 mL 2 M HCl eluiert, um ein Chloridsystem für die erneute Benutzung der Säule wieder einzustellen.

Für die **Bleibestimmung mittels LSC** (die Messungen sind noch in Arbeit) wurden 5 mL der Pb-Fraktion in ein Glas-Vial pipettiert und 15 mL Szintillatorlösung Ultima Gold AB hinzugefügt. Das LSC-Vial wurde mit einem Deckel mit Al-Folie fest verschlossen. Nach dem zweiminütigen kräftigen Schütteln wurde der Ansatz für etwa vier Wochen im Keller für das Einwachsen von ^{210}Bi gelagert.

3.2.4 Autodeposition von Polonium

Verwendete Chemikalien:

- 0,5 M HCl-Lösung;
- Ascorbinsäure;
- Ethanol;
- Aceton.

In salz- oder salpetersäurer Lösung ist die spontane Abscheidung von Polonium auf Silber möglich [17]. Die Autodeposition von Polonium kann sowohl auf Ag- als auch auf Ni-Scheibe durchgeführt werden. Das Ergebnis der Abscheidung hängt nicht nur von dem verwendeten Metall ab, sondern auch von der Temperatur und Depositionsdauer [16]. In dieser Arbeit verwendeten Autodepositionsbedingungen wurden von L. Johansson [16] optimiert.

Bei der Autodeposition wird das Polonium (Po/Po^{4+} ; $E_S^0 = + 0.8 \text{ V}$ [12]) ohne äußere Spannung an der Oberfläche der Nickelscheibe reduziert und auf dieser abgeschieden. Bei Raumtemperatur läuft die Reduktion nur sehr langsam ab, durch Erhitzen wird diese beschleunigt [27].

Die Nickelscheibe ist von einer Seite mit einer Polyethylenfolie beschichtet um eine Kontamination der Scheibe zu verhindern. Vor der Autodeposition wird die Folie entfernt und die Scheibe mit Wasser, Ethanol und Aceton gespült. Die getrocknete Ni-Scheibe wurde in den Teflon-Halter eingesetzt.

Die Apparatur der Autodeposition von Polonium (**Abb. 3.7**) bestand aus folgenden Teilen:

- Heizplatte mit Magnetrührer (*RCT basic safety control IKAMAG[®]* von IKA) und mit Kontaktthermometer (*ETS-D fuzzy IKATRON[®]* von IKA);
- Abgeschliffenes 2 L Becherglas (als Wasserbad);
- 250 mL Becherglas (als Probengefäß);
- Halterung der Ni-Scheibe (von *Tracerlab GmbH*).



Abb. 3.7: Aufbau der Autodepositionsapparatur

Ausgangslösung für die Autodeposition waren die beiden Po-Fractionen der Pb-Austauscher-Trennung. Das Wasserbad wurde mit ~ 350 mL dest. Wasser gefüllt und auf einer Heizplatte auf 85 °C erhitzt. In einem 250 mL- Becherglas wurden 180 mL 0,5 M HCl vorgelegt und 100 mg Ascorbinsäure zugegeben, die das Fe(III) reduziert und so die Reduktion von Polonium erleichtert. Das Becherglas wurde mit einem Rührfisch bestückt und ins Wasserbad gestellt, um die Ascorbinsäure zu lösen. Die Probenfraktionen wurden in das Becherglas gegeben und die Vials mit 0,5 M HCl ausgespült und diese Lösung in das Becherglas gegeben. Der Teflonhalter mit der Ni-Scheibe wurde in die Lösung gehängt und die Autodeposition gestartet. Dabei war darauf zu achten, dass möglichst keine Luftblasen direkt an der Scheibe haften und die Ni-Scheibe vollständig mit der Lösung bedeckt ist. Nach fünf Stunden Autodepositionszeit wurde der Halter mit der Ni-Scheibe aus der Lösung ausgenommen und mit dest. Wasser abgespült, die Scheibe aus der Halterung entfernt und mit dest. Wasser, Ethanol und Aceton abgespült.

Nach der Verdampfung des restlichen Acetons wurde die Metallscheibe 30 Minuten auf einer Heizplatte bei etwa 300 °C erhitzt, wobei das elementare Polonium in PoO_2 umgewandelt wurde, um eine Kontamination des Detektors zu vermeiden. Nach dem Ablauf der 30 min und dem Abkühlen wurde die Probe in einer Petrischale gelagert.

3.2.5 UTEVA-Austauscher

Die stationäre Phase in dem UTEVA-Austauscher (*UTEVA-Resin, Uranium and Tetravalent Actinoide Specific*) ist auf einem inerten Polymer (*Amberchrom*) adsorbiertes Dipentyl, Pentylphosphonat **Abb. 3.8**) [28].

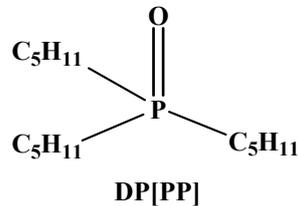


Abb. 3.8: Dipentyl, Pentylphosphonat (DP[PP])

UTEVA-Austauscher der Firma *Eichrom* ist für die Uranbestimmung in Umweltproben, Trennung verschiedener Aktinoide wie Uran, Americium und Plutonium und Bestimmung der Aktinoide in Abfällen geeignet. Der DP[PP] bildet mit den Aktinoiden Nitratokomplexe, wobei die Komplexbildung von der Nitratkonzentration in der Lösung abhängig ist [28]. In **Abb. 3.9** sind die Kapazitätsfaktoren verschiedener Aktinoide in Abhängigkeit der benutzten Säurekonzentrationen gegeben [29].

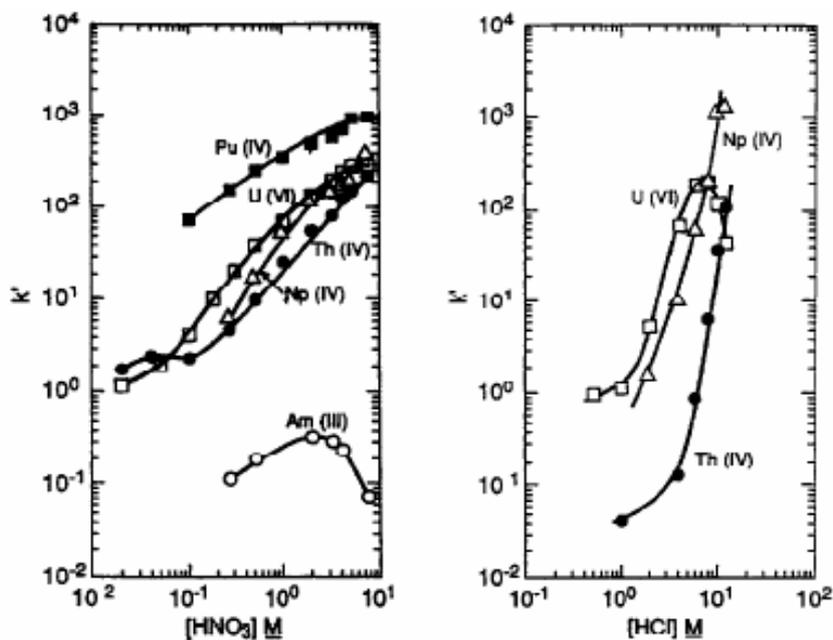


Abb. 3.9: UTEVA-Austauscher [29]

In salpetersaurer Lösung sind die Kapazitätsfaktoren der Aktinoiden sehr ähnlich (in 5 M HNO_3 $k' > 100$) und die Aktinoide können gleich stark auf der Säule sorbiert werden [29].

Uran und Thorium können besser mit einer Salzsäurelösung getrennt werden. Die Sorption von Th auf der Säule wird mit Zugabe von einem geeigneten Komplexbildner (z.B. Oxalsäure) reduziert und Thorium kann von Uran getrennt werden. Danach wird Uran mit verdünnter Salzsäure eluiert [29].

3.2.6 Chemische Trennung UTEVA-Austauscher

Verwendete Chemikalien:

- 3 M und konzentrierte HNO_3 ;
- 0,01 M und 9 M HCl-Lösung;
- 5 M HCl + 0,05 M Oxalsäure-Lösung.

Für den Systemwechsel vom Chloridsystem zum Nitratsystem wurden die beiden ersten Fraktionen der Pb-Austauscher-Trennung auf unter 1 mL eingeeengt und je mit 3 mL konz. Salpetersäure versetzt und erneut bis fast zur Trockne eingeeengt. Die beiden Lösungen wurden mit je 5 mL 3 M HNO_3 aufgenommen, weitere fünf Minuten erwärmt, um die bei der Einengung entstandenen Kristalle zu lösen. Die chemische Trennung wurde gleichzeitig für die beiden Fraktionen der jeweiligen Probe durchgeführt.

Der Aufbau der Apparatur ist analog zur Pb-Austauscher-Trennung. Da die meisten Proben nadelförmige, farblose Kristalle enthielten, wurde zum Schutz der Säule vor Verstopfung durch diese ein 0,45 μm Spritzenfiltern zwischen Kartusche und Spritze gesteckt.

Die chemische Trennung erfolgte mittels Festphasenextraktion auf einer UTEVA Säule, die als aktive Komponente ein Dipentyl, Pentylphosphonat beinhaltet. Die Säule wurde zuerst mit 5 mL 3 M HNO_3 konditioniert.

Die Probelösung wurde auf die Säule gegeben und 3-mal mit 1 mL 3 M HNO_3 gespült und noch mit 5 mL 3 M HNO_3 eluiert. In dieser Fraktion wurde Radium gesammelt. Nach diesem Schritt konnte der Spritzenfilter entfernt werden (und die weitere Trennung ohne ihn durchgeführt werden). Die Umwandlung des Nitratsystems in ein Chloridsystem erfolgte mit der Zugabe von 5 mL 9 M HCl.

Die Thorium-Fraktion wurde mit 20 mL 5 M HCl + 0,05 M Oxalsäure-Lösung eluiert. Uran wurde aus der Säule mit 15 mL 0,01 M Salzsäure eluiert.

Zur Rekonditionierung der Säule wurde diese mit 10 mL 3 M HNO_3 eluiert, um ein Nitratsystem für erneute Benutzung wieder einzustellen.

3.2.7 Elektrodeposition von Uran

Verwendete Chemikalien:

- 0,01 M HCl-Lösung;
- $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung, $c = 20 \text{ g/L}$;
- KOH-Lösung, (25 Gew.-%);
- Elektrodepositionslösung;
- NH_3 -Lösung (5%);
- Ethanol;
- Aceton.

Herstellung der Elektrodepositionslösung:

2,96 g $\text{NaHSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ und

38,48 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ wurden in einer PE-Flasche eingewogen,

163,21 g dest. H_2O zugegeben und gelöst (entspricht 190 mL).

Bei der Aktinoiden sind die Normalpotenziale zu niedrig ($E_S^0 < -1\text{V}$ für An/An^{3+} ; $E_S^0 = -1,66\text{V}$ für U/U^{3+}), um aus wässrigen Lösungselementar abgeschieden werden zu können. Die Elektrodeposition ist für kathodische Abscheidung der Aktinoiden auf Platin oder Edelstahl aus wässrigen Lösungen gut geeignet [10].

Bei der Elektrodeposition wird auf der Kathode eine dünne alkalische Schicht durch Entladung von H^+ -Ionen erzeugt. Dafür wird eine hohe Stromdichte von mindestens $0,3 \text{ A/cm}^2$ benötigt, die durch eine äußere angelegte Spannung erzeugt wird. Dann diffundieren gelöste Ionen in diese Schicht und die im alkalischen Bereich schwer lösliche Hydroxide bildende Elemente fallen dort aus und scheiden sich auf der Kathode als eine Hydroxidschicht ab.

Um die Probe auf eine Metallscheibe aufzubringen, braucht man eine stabile Aufstellung der Zelle, eine Wärmeabfuhr von der Kathode und den elektrischen Kontakt zur Kathode.

Abbildung 3.10 stellt schematisch einen Aufbau der Elektrodepositionszelle dar (ohne elektrische Anschlüsse).

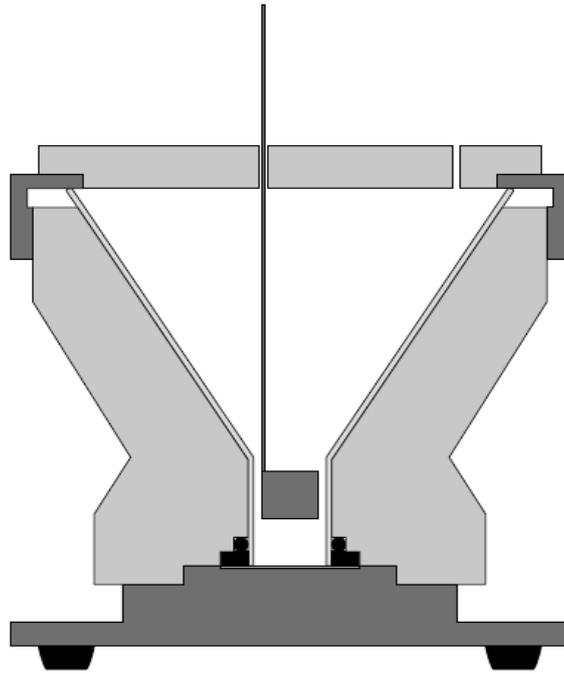
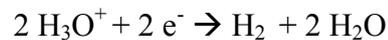
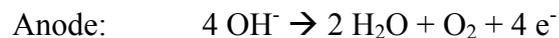


Abb. 3.10: Querschnitt durch eine Elektrodepositionszelle [9]

Nach dem Anlegen elektrischer Spannung zwischen den Elektroden, laufen folgende Reaktionen in der Depositionszelle ab:



Die Metallscheibe ist von einer Seite mit einer Polyethylenfolie beschichtet um die Kontamination der Scheibe aus der Umgebungsluft zu verhindern. Vor der Elektrodeposition wird die Folie entfernt und die Metallscheibe mit Wasser, Ethanol und Aceton gespült. Für die Elektrodeposition wurde eine Elektrodepositionszelle (*Tracerlab Alpha-Elektrolyse-Zelle-N*) verwendet. Nach dem Aufbauen der Depositionszelle wurde diese mit dest. Wasser auf die Dichtigkeit geprüft.

Ausgangslösung für die Elektrodeposition waren die zwei Uran-Fraktionen der UTEVA-Trennung. Diese wurden auf einer Heizplatte bei $\sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zu 2 bis 5 mL eingengt, vereinigt und das geleerte Vial mit 0,01 M HCl gut ausgespült und weiter auf unter 1 mL eingengt. Die Probe wurde in 9,5 mL Elektrodepositionslösung aufgenommen und in den Probenbehälter überführt. Das Probengefäß wurde dreimal mit je 1 mL dest. Wasser ausgespült und diese Lösung in den Probenbehälter gegeben. Dazu wurde 1 mL Ammoniumoxalatlösung gegeben, die Elektrodepositionszelle mit einem Deckel verschlossen

und die Elektrolyse gestartet. Der Deckel hat eine kleine Bohrung um Flüssigkeiten in die Elektrodepositionszelle einbringen zu können und um die bei der Elektrolyse entstehenden Gase ableiten zu können.

Eine Bohrung ist für den Anschlussdraht der Anode vorgesehen. Als Anode wird ein Platindraht mit einem Platinblech an unterem Ende benutzt. Der Abstand zwischen den Elektroden soll zwischen 2 mm und 8 mm liegen. **Abbildung 3.11** zeigt das verwendete Elektrodepositionssystem.

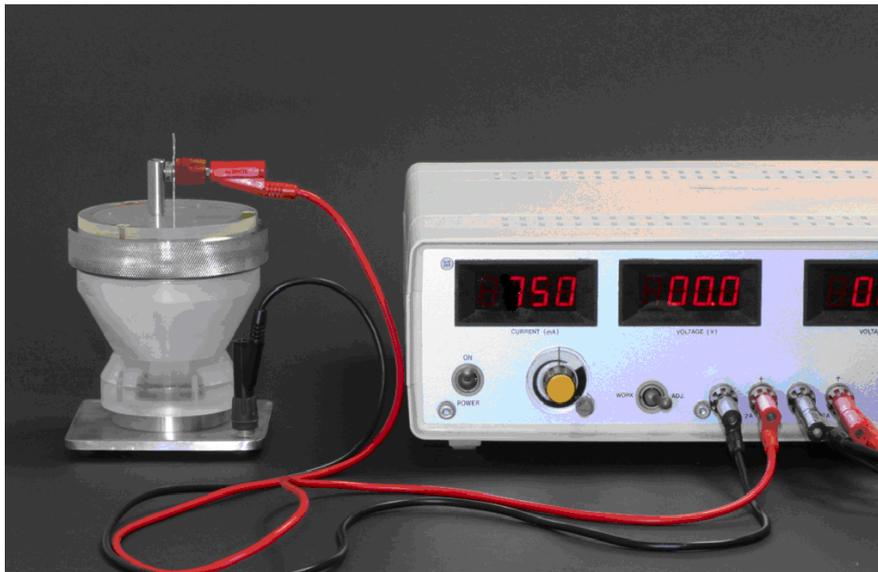


Abb. 3.11: Ein System für die Elektrodeposition

Die Elektrodeposition wurde in einem Abzug durchgeführt. Am Anfang wurde der Elektrolysestrom für 5 min. auf $I = 500 \text{ mA}$ eingestellt und dann auf $I = 750 \text{ mA}$ erhöht. Die Elektrolyse wurde zwei Stunden lang bei $I = 750 \text{ mA}$ durchgeführt. Ganz am Ende wurde in die Elektrodepositionslösung 1 mL einer 25 %-igen Kaliumhydroxid-Lösung zugegeben und erst nach einer Minute die Elektrolyse beendet. Die KOH-Lösung verhindert die Auflösung der abgeschiedenen Hydroxiden in der sauren Elektrodepositionslösung.

Danach wurde die Metallscheibe herausgenommen und mit einer verdünnten Ammoniak-Lösung (Gehalt = 5 %), dest. Wasser sowie Ethanol abgespült.

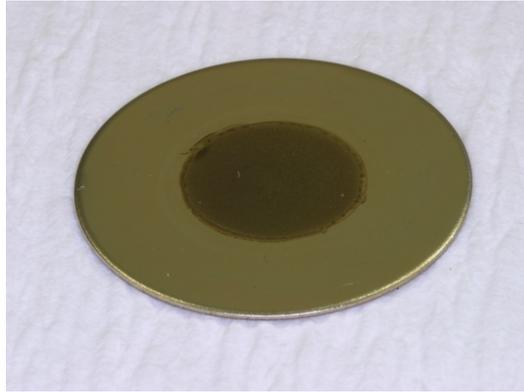


Abb. 3.12: Alphapräparat (auf einer Edelstahlscheibe)

Nach der Verdampfung des restlichen Ethanol wurde die Metallscheibe 30 Minuten auf einer Heizplatte bei etwa 300 °C erhitzt. So wurden die Hydroxide in die Oxide umgewandelt, die mechanisch und chemisch deutlich stabiler sind und somit die Probe unempfindlicher ist. Der Durchmesser der deponierten Fläche beträgt 15 mm. Das Präparat (**Abb. 3.12**) wird in einer geschlossenen Petrischale bis zur Messung gelagert.

3.3 Messtechnik

Für die Messungen wurde ein α -Spektrometer „*Canberra Model 7200 Dual Alpha Spectrometer*“ benutzt. Das Gerät hat acht Messkammern, sechs von denen wurden für diese Messungen benutzt. Die Messkammern sind aus Edelstahl und haben niedrige Untergrundzählrate. Der Druck wird in den Messkammern mit fest installierten Leitungen und automatisch steuerbaren Ventile im Bereich von $p = 0,13 - 2,67$ kPa (1 - 20 Torr) gehalten. Das Feinvakuum ($p < 0,1$ kPa) wird durch eine externe Drehschiebervakuumpumpe erzeugt. Eine Alphakammer ist in **Abb. 3.13** zu sehen.



Abb. 3.13: Alphakammer

Alle Proben wurden im 15 mm Abstand von dem Detektor gemessen. Der Detektor hat eine aktive Fläche von 300 mm² (Uran-Messungen) oder von 450 mm² (Polonium-Messungen). Das α -Spektrum (**Abb. 3.14**) einer natürlichen Uranprobe und ²³²U-Tracer zeigt vier Peaks von verschiedenen U-Isotopen.

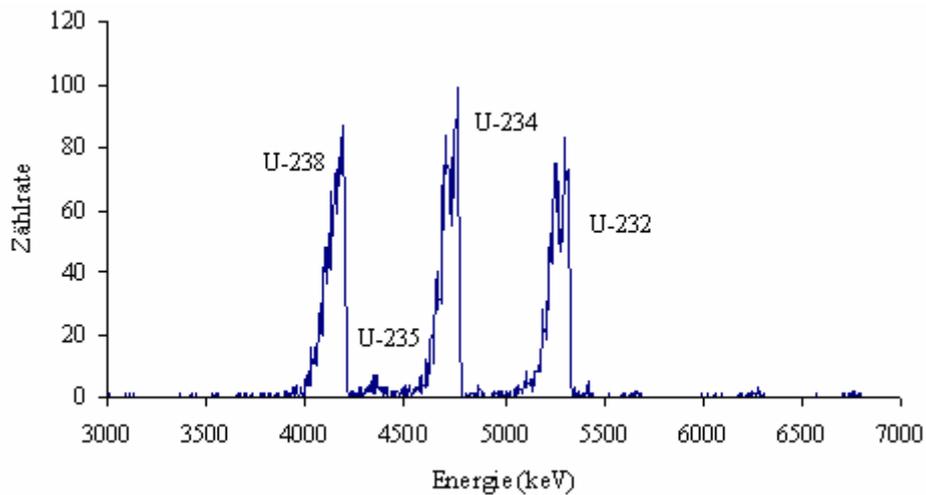


Abb. 3.14: α -Spektrum der Mulde-Probe (Sermuth ZM) mit natürlicher Isotopenzusammensetzung und ²³²U-Standard

In dem Spektrum von Polonium (**Abb. 3.15**) sind drei Peaks zu sehen – von ²⁰⁸Po, ²⁰⁹Po und ²¹⁰Po. ²¹⁰Po-Peak ist der Probepeak; der ²⁰⁸Po-Standard enthält immer Spuren von ²⁰⁹Po, deswegen ist im Spektrum noch zusätzlich dessen Peak zu sehen.

Die α -Spektren wurden mit dem kommerziell erhältlichen Programm *Genie 2000* von *Canberra* in der *Version V2.0* ausgewertet. Für die Auswertung der Peaks wurden ROI's⁶ gesetzt, in denen die Kanalinhalt aufsummiert wurden. So wurden die für Auswertung relevanten Brutto-Zählereignisse bestimmt, die weiter für die Rechnungen benötigt wurden.

⁶ Regions of interest

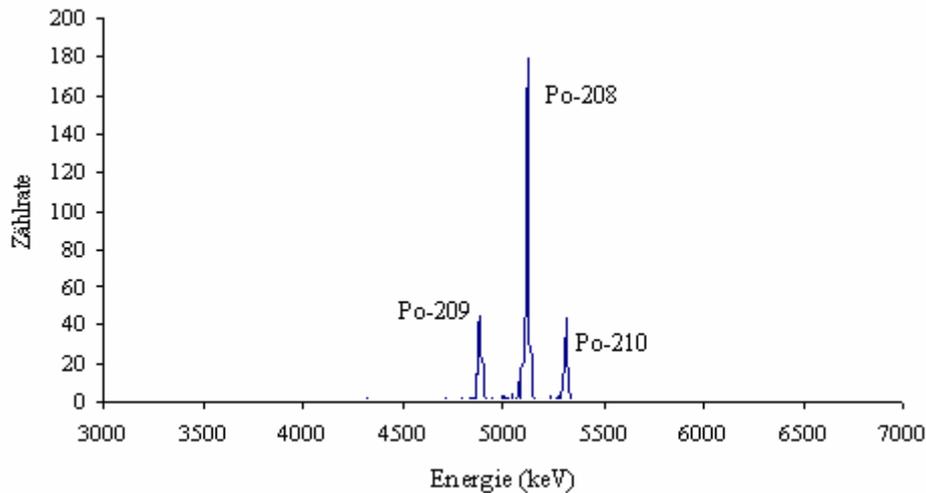


Abb. 3.15: α -Spektrum von ^{210}Po mit dem Standard ^{208}Po und ^{209}Po als Unreinigung des Standards (Testfläche 38)

3.4 Auswertung

3.4.1 Aktivitätsberechnung

Der radioaktive Zerfall eines Nuklids wird durch die Aktivität A beschrieben, die von der Art des Zerfalls unabhängig ist. Die Aktivität A ergibt die Anzahl der Zerfälle N je Zeiteinheit t :

$$A = \frac{-dN}{dt} = \lambda N \quad (3.1)$$

mit Zerfallskonstante λ .

Die Einheit der Aktivität ist das Becquerel (1 Bq entspricht einem Zerfall je Sekunde). Das Zerfallsgesetz lautet:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (3.2)$$

Die Netto-Zählereignisse n_p der Probe werden aus den Brutto-Zählereignissen n_b , Nulleffekt-Zählereignissen n_0 , Messzeit der Probe t_p und Messzeit des Nulleffekts t_0 berechnet:

$$n_p = n_b - n_0 \cdot \frac{t_p}{t_0} \quad (3.3)$$

Die Nulleffekt-Zählereignisse sind auch ohne Probe immer gemessene Zählereignisse (Brutto-Zählereignisse = Netto-Zählereignisse + Nulleffekt-Zählereignisse).

Die gleiche Berechnung der Netto-Zählereignissen gilt auch für den internen Standard.

Aus der Aktivität zur Referenzzeit des internen Standards A_T und den mit (3.3) berechneten Netto-Zählereignissen für die Probe n_P und für den internen Standard n_T wird die Aktivität der Probe A_P berechnet:

$$A_P = A_T \cdot \frac{n_P}{n_T} \quad (3.4)$$

Bei den Aktivitätsberechnungen müssen Korrekturfaktoren sowohl für die Probe als auch den internen Standard eingesetzt werden. Der Korrekturfaktor der Probenaktivität setzt sich zusammen aus dem Korrekturfaktor der Wartezeit zwischen chemischer Trennung und Messbeginn und dem Korrekturfaktor während der Messung. Für den internen Standard wird der Korrekturfaktor der Aktivität mit Hilfe des Korrekturfaktors der Wartezeit zwischen der Referenzaktivität und dem Messbeginn und des Korrekturfaktors der Messzeit berechnet (siehe Anhang). Die Endgleichung (3.5) für die Aktivitätsberechnung A_P der Probe enthält die benötigten Korrekturen:

$$\begin{aligned} A_P &= A_T \cdot \frac{\left(e^{-\lambda_T \cdot t_{w,T}} \right) \cdot \left(1 - e^{-\lambda_T \cdot t_P} \right)}{\lambda_T \cdot t_P} \cdot \left[\frac{\lambda_P \cdot t_P}{\left(e^{-\lambda_P \cdot t_{w,P}} \right) \cdot \left(1 - e^{-\lambda_P \cdot t_P} \right)} \right]^{-1} \cdot \frac{n_{b,P} - n_{0,P} \cdot \frac{t_P}{t_0}}{n_{b,T} - n_{0,T} \cdot \frac{t_P}{t_0}} \\ &= A_T \cdot \frac{k_T}{k_P} \cdot \frac{n_{b,P} - n_{0,P} \cdot \frac{t_P}{t_0}}{n_{b,T} - n_{0,T} \cdot \frac{t_P}{t_0}} = A_T \cdot \frac{k_T}{k_P} \cdot \frac{1}{n_{b,T} - n_{0,T} \cdot \frac{t_P}{t_0}} \cdot \left(n_{b,P} - n_{0,P} \cdot \frac{t_P}{t_0} \right) \quad (3.5) \\ &= w \cdot \left(n_{b,P} - n_{0,P} \cdot \frac{t_P}{t_0} \right) \end{aligned}$$

mit: λ – Zerfallskonstante;

t_w – Zeit zwischen der chemischen Trennung des Nuklids bis zum Messbeginn.

„P“ gilt für die Probe und „T“ für den internen Standard.

k gilt für den Korrekturfaktor.

$$w = A_T \cdot \frac{k_T}{k_P} \cdot \frac{1}{n_{b,T} - n_{0,T} \cdot \frac{t_P}{t_0}} \quad \text{proben-spezifischer Kalibrierfaktor}$$

3.4.2 Unsicherheiten

Als Standardmessunsicherheit $u(y)$ wird ein dem Messergebnis y zugeordneter Parameter bezeichnet, der einen mögliche Bereich des wahren Werte bei Vorliegen des Messergebnisses y kennzeichnet [30].

Bei zählenden Messungen kann als Unsicherheit die Wurzel aus einem gemessenen Ereigniszahl n angesetzt werden (bei Annahme einer Poissonverteilung):

$$u^2(n) = n$$

damit folgt

$$u(n) = \sqrt{n}$$

Die Ergebnisgrößen (oder Messgrößen) y_j des Experimentes sind mit Ausgangsgrößen x_i über das Modell der Auswertung G verbunden, die zur Ermittlung der Messergebnisse benötigt werden:

$$y_j = G_j(x_1; x_2; \dots; x_n)$$

Die Ausgangsgrößen x_i sind von einander unabhängig und korrelieren nicht. Die dazugehörigen kombinierten Unsicherheiten werden wie folgt berechnet:

$$u^2(y_j) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial G_j}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) \quad (3.6)$$

Die Berechnung der Unsicherheiten für das Modell nach Gleichung (3.5) bei der Aktivitätsbestimmung ist in der Gleichung (3.7) dargestellt:

$$u_{\text{rel}}^2(A_P) = u_{\text{rel}}^2(w) + u_{\text{rel}}^2(n_{b,P} - n_{0,P} \cdot \frac{t_P}{t_0}) \quad (3.7)$$

mit

$$u_{\text{rel}}^2(w) = u_{\text{rel}}^2(A_T) + u_{\text{rel}}^2(k_T) + u_{\text{rel}}^2(k_P) + u_{\text{rel}}^2(n_{b,P} - n_{0,P} \cdot \frac{t_P}{t_0}) + u_{\text{rel}}^2(n_{b,T} - n_{0,T} \cdot \frac{t_P}{t_0}) \quad (3.8)$$

$$u_{\text{rel}}^2(n_{\text{b,P}} - n_{0,\text{P}} \cdot \frac{t_{\text{P}}}{t_0}) = \frac{n_{\text{b,P}} + n_{0,\text{P}} \cdot \left(\frac{t_{\text{P}}}{t_0}\right)^2}{(n_{\text{b,P}} - n_{0,\text{P}} \cdot \frac{t_{\text{P}}}{t_0})^2} \quad (3.9)$$

$u_{\text{rel}}^2(n_{\text{b,T}} - n_{0,\text{T}} \cdot \frac{t_{\text{P}}}{t_0})$ wird analog berechnet.

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} u^2(A_{\text{P}}) &= \left(u_{\text{rel}}^2(w) + u_{\text{rel}}^2(n_{\text{b,P}} - n_{0,\text{P}} \cdot \frac{t_{\text{P}}}{t_0}) \right) \cdot w^2 \cdot (n_{\text{b,P}} - n_{0,\text{P}} \cdot \frac{t_{\text{P}}}{t_0})^2 \\ &= \left(u_{\text{rel}}^2(w) + \frac{n_{\text{b,P}} + n_{0,\text{P}} \cdot \left(\frac{t_{\text{P}}}{t_0}\right)^2}{(n_{\text{b,P}} - n_{0,\text{P}} \cdot \frac{t_{\text{P}}}{t_0})^2} \right) \cdot w^2 \cdot (n_{\text{b,P}} - n_{0,\text{P}} \cdot \frac{t_{\text{P}}}{t_0})^2 \\ &= u^2(w) \cdot (n_{\text{b,P}} - n_{0,\text{P}} \cdot \frac{t_{\text{P}}}{t_0})^2 + \left(n_{\text{b,P}} + n_{0,\text{P}} \cdot \left(\frac{t_{\text{P}}}{t_0}\right)^2 \right) \cdot w^2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

3.4.3 Erkennungs- und Nachweisgrenzen

Zur Berechnung von Nachweis- und Erkennungsgrenze wird die Standardunsicherheit $\tilde{u}(\tilde{A}_{\text{P}})$ als Funktion des wahren Wertes \tilde{A}_{P} benötigt. Für \tilde{A}_{P} erwartet man

$$n_{\text{b,P}} = \frac{\tilde{A}_{\text{P}}}{w} + n_{0,\text{P}} \cdot \frac{t_{\text{P}}}{t_0} \quad (3.11)$$

und erhält durch Einsetzen in Gl. 3.10

$$\tilde{u}^2(\tilde{A}_{\text{P}}) = u_{\text{rel}}^2(w) \cdot \tilde{A}_{\text{P}}^2 + w^2 \cdot \left(\frac{\tilde{A}_{\text{P}}}{w} + n_{0,\text{P}} \cdot \frac{t_{\text{P}}}{t_0} \left(1 + \frac{t_{\text{P}}}{t_0} \right) \right)^2 \quad (3.12)$$

Der Wert der **Erkennungsgrenze** A_{P}^* wird festgelegt, um sich entscheiden zu können, ob die registrierten Messereignisse einen Beitrag der Probe darstellen. Mit der Erkennungsgrenze wird die Erkennungsmöglichkeit bei vorgegebener Fehlerwahrscheinlichkeit beurteilt:

$$A_P^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(\tilde{A}_P = 0) = k_{1-\alpha} \cdot w \cdot \sqrt{n_{0,P} \cdot \frac{t_P}{t_0} \cdot \left(1 + \frac{t_P}{t_0}\right)} \quad (3.13)$$

mit \tilde{A}_P - der wahre Wert von A_P

$\tilde{u}(\tilde{A}_P)$ - Unsicherheit als Funktion des wahren Wertes \tilde{A}_P

$k_{1-\alpha} = 1,645$; mit $k_{1-\alpha}$ wird das obere einseitige Quantil des Messwertverteilung bezeichnet.

Mit der Bestimmung der **Nachweisgrenze** $A_P^\#$ kann eine Entscheidung getroffen werden, ob bestimmte Anforderungen des ausgewählten Messverfahrens bei vorgegebener Fehlerwahrscheinlichkeit erfüllt werden und damit ob diese Methode für den Messzweck geeignet ist. Somit wird mit der Nachweisgrenze festgelegt, welcher kleinste wahre Wert der Messgröße mit dem Messverfahren noch nachgewiesen werden kann [30].

$$A_P^\# = A_P^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(A_P^\#) \quad (3.14)$$

Damit ergibt sich für die Berechnung der Nachweisgrenze:

$$A_P^\# = A_P^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(w) \cdot A_P^{\#2} + w^2 \cdot \left(\frac{A_P^\#}{w} + n_{0,P} \cdot \frac{t_P}{t_0} \left(1 + \frac{t_P}{t_0}\right)\right)} \quad (3.15)$$

$k_{1-\beta} = 1,645$; mit $k_{1-\beta}$ wird das obere einseitige Quantil des Messwertverteilung bezeichnet.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Muldeprojekt

Die Zwickauer Mulde wurde durch den Uranbergbau im Erzgebirge bis zum Anfang der 1990er Jahre kontaminiert. Nach der Einstellung der Urangewinnung wurden Untersuchungen der allgemeinen Schwermetallbelastung der Zwickauer, der Freiburger und der Vereinigten Mulde durchgeführt (1991-1993, **Beuge et al.** [2]). Diese zeigten erhöhte Konzentrationen von Uran in der Zwickauer Mulde. Im Oberlauf der Zwickauer Mulde lagen die Urankonzentrationen kleiner als 10 µg/L. Weiter entlang der Zwickauer Mulde wurden Konzentrationen von Uran von 14 µg/L bis sogar 600 µg/L ermittelt.

Im Einzugsgebiet der Freiburger Mulde sind die erwarteten Urankonzentrationen gering, da es dort keine bedeutenden Uranvererzungen gibt.

In der Vereinigten Mulde sollte der Uraneintrag der Zwickauer Mulde durch das Wasser der Freiburger Mulde verdünnt werden.

In der Diplomarbeit von F. Koenn wurden Wasserproben aus der Zwickauer Mulde analysiert, in dieser Arbeit werden die Proben aus der Freiburger Mulde, an dem Vereinigungsort von den beiden genannten zur Vereinigte Mulde, und die Proben aus der Vereinigten Mulde behandelt. Anhand der Ergebnisse von beiden Arbeiten wird im Kapitel 4.1.3 ein Gesamtbild des Muldesystems dargestellt und diskutiert, um zu sehen, in wieweit der ehemalige Uranbergbau im Erzgebirge den Urangehalt im Muldesystem beeinflusst hat, sowie ob sich die Belastung mit Uran seit dem Einstellen der Urangewinnungsarbeiten verändert hat (bezüglich früheren Untersuchungen (1991-1993) von **Beuge et al.**).

4.1.1 Uran

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Wasserproben entlang der Freiburger Mulde und der Vereinigten Mulde, sowie eine Probe aus dem Unterlauf der Zwickauer Mulde direkt vor der Vereinigung mit der Freiburger Mulde analysiert. Um den bergbaulich bedingten Uraneintrag in das Muldesystem zu bestimmen, wurden die ^{234}U -, ^{235}U - und ^{238}U -Aktivitätskonzentrationen in dem Flusswasser bestimmt. Diese Werte sind in **Tabelle 4.1** dargestellt. Zusätzlich wurden noch zwei Blindproben (3fach deionisiertes Wasser, 18,3 MΩ · cm) analog der Muldeproben behandelt, Messpräparate hergestellt und sowohl die obengenannten Uranisotope als auch ^{210}Po in diesen bestimmt.

Tab. 4.1: Aktivitätskonzentrationen für ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U in den Wasserproben aus der Freiberger, der Vereinigten und dem Unterlauf der Zwickauer Mulde; Werte unter Nachweisgrenze sind als **< NWG** eingetragen

| | ^{234}U | | ^{235}U | | ^{238}U | |
|-----------------------------|----------------------------|-------------|------------------|-------------|------------------|-------------|
| | (mBq/kg) | | (mBq/kg) | | (mBq/kg) | |
| | <i>a</i> | <i>u(a)</i> | <i>a</i> | <i>u(a)</i> | <i>a</i> | <i>u(a)</i> |
| Quellgebiet FM | 2,68 | 0,32 | 0,18 | 0,07 | 2,60 | 0,31 |
| Nossen/Mittellauf FM | 2,18 | 0,26 | < 0,07 | | 1,96 | 0,24 |
| Sermuth FM/Unterlauf FM | 16,61 | 1,60 | 0,79 | 0,18 | 12,16 | 1,22 |
| Sermuth ZM/Unterlauf ZM | 78,88 | 6,99 | 3,41 | 0,45 | 73,98 | 6,57 |
| Sermuth VM/Oberlauf VM | 81,37 | 7,55 | 3,01 | 0,51 | 74,35 | 6,93 |
| Testfläche 18 | 31,56 | 3,20 | 0,58 | 0,25 | 25,20 | 2,62 |
| Testfläche 24 | 45,97 | 3,88 | 1,80 | 0,20 | 38,63 | 3,27 |
| Testfläche 30/31 | 39,99 | 3,89 | 1,03 | 0,27 | 30,92 | 3,08 |
| Testfläche 34/35 (Grubnitz) | 38,64 | 3,82 | 1,30 | 0,28 | 30,75 | 3,09 |
| Testfläche 37 | 34,07 | 3,41 | 0,99 | 0,23 | 33,39 | 3,34 |
| Testfläche 38 | 36,90 | 3,15 | 1,67 | 0,20 | 30,82 | 2,64 |
| Testfläche 40 | 36,84 | 3,45 | 1,26 | 0,28 | 32,40 | 3,06 |
| Testfläche 51 | 36,37 | 3,36 | 1,00 | 0,23 | 30,95 | 2,90 |
| Testfläche 54 | 34,16 | 3,61 | 0,85 | 0,32 | 30,08 | 3,23 |
| Blank 1 | < EG⁷ | | < EG | | < EG | |
| Blank 2 | < 0,08 | | < EG | | 0,16 | 0,05 |

Die Aktivitätskonzentrationen von Blank1 liegen für ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U unterhalb der Erkennungsgrenze und können nicht quantifiziert werden. In der Blindprobe 2 ist die ^{234}U -Aktivitätskonzentration kleiner der Nachweisgrenze und die für ^{235}U kleiner der Erkennungsgrenze. Nur bei ^{238}U konnte eine niedrige Aktivitätskonzentration von 0,16 mBq/kg nachgewiesen werden. Dies erlaubt die Aussage, dass es kein relevanter Uraneintrag in der Probe durch die genutzten Reagenzien bei der Probebehandlung gibt.

Die oben tabellierten Werte der Uranisotope sind in **Abb. 4.1** graphisch dargestellt. Sie variieren in einem Aktivitätskonzentrationsbereich von ca. 2 mBq/kg bis 81 mBq/kg für ^{234}U und ^{238}U bzw. von 0,2 mBq/kg bis 3,5 mBq/kg für ^{235}U . Wegen der niedrigen ^{235}U -Aktivitätskonzentrationen sind deren Unsicherheiten groß. ^{235}U hat mehrere α -Energien und

⁷ Erkennungsgrenze

zeigt damit eine Vielzahl kleinen Peaks statt eines großen, was die Auswertung erschwert und somit die Unsicherheit noch weiter erhöht. Dies führt dazu, dass ^{235}U eine grundsätzlich deutlich höhere Unsicherheit aufweist als ^{234}U und ^{238}U . Besonders ausgeprägt zeigt sich dies bei den Proben Quellgebiet FM, TF⁸ 18 und TF 54, bei Aktivitätskonzentrationen von $a < 0,9$ mBq/kg; für Quellgebiet FM und TF 18 erreichen die Unsicherheiten ca. 40 % der Aktivitätskonzentration. Für Mittellauf FM liegt die ermittelte Aktivitätskonzentration unter der Nachweisgrenze. Die höchsten ^{235}U -Aktivitätskonzentrationswerte von 3,41 mBq/kg und 3,01 mBq/kg werden bei Unterlauf der Zwickauer Mulde bzw. Oberlauf der Vereinigten Mulde erreicht.

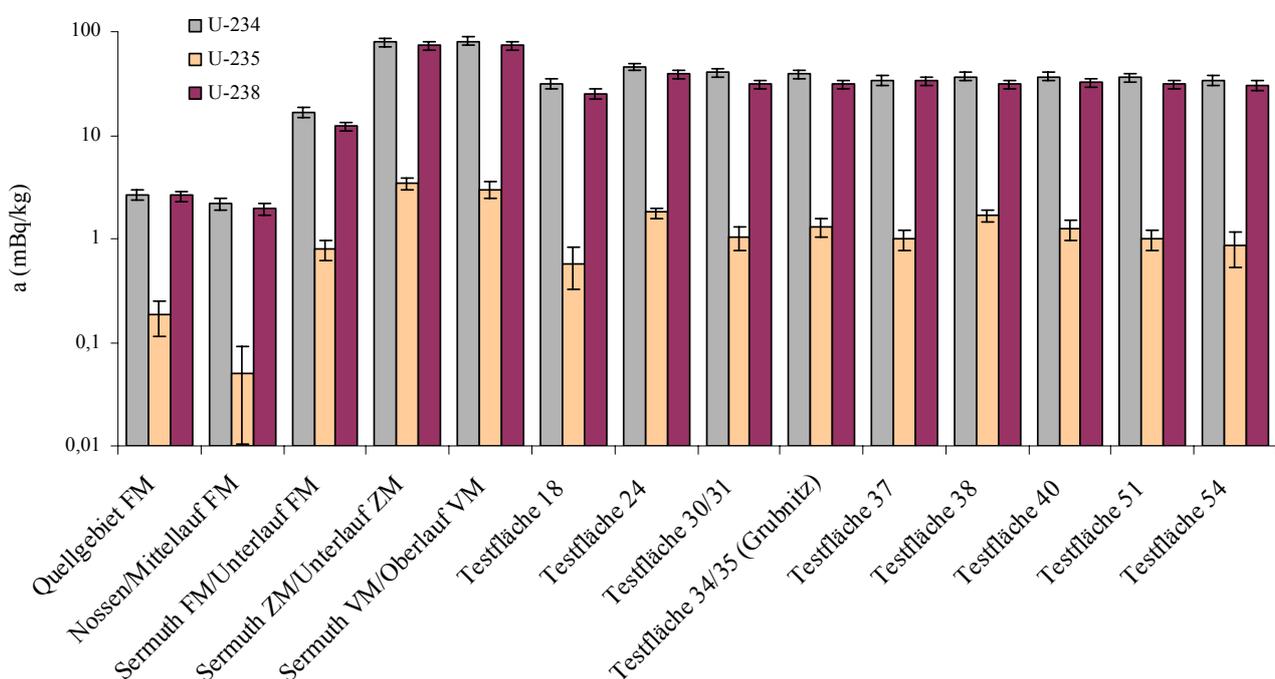


Abb. 4.1: Aktivitätskonzentrationen für Uran im Wasser aus der Freiburger, der Vereinigten und dem Unterlauf der Zwickauer Mulde (logarithmische Darstellung)

Die natürliche Isotopenzusammensetzung Urans ist bekannt – Uran setzt sich aus 99,27 % ^{238}U , 0,72 % ^{235}U und ~0,006 % ^{234}U zusammen. Abweichungen von ihr können als Indikator für den nicht naturbedingten Uraneintrag dienen. Wenn der Isotopengehalt sich von dem natürlichen unterscheidet, handelt es sich um angereichertes oder abgereichertes Uran. In dem ersten Fall wird der Anteil an ^{235}U gegenüber ^{238}U erhöht. Angereichertes Uran wird zur Energiegewinnung in Kernkraftwerken und Kernwaffen genutzt. Abgereichertes Uran wird bei der Urananreicherung als Abfallsprodukt produziert und enthält einen niedrigeren ^{235}U -Anteil als das Natürliche. Eine besondere Ausnahme ist das Oklo-Phänomen, wo die

⁸ Testfläche

Isotopenzusammensetzung des Urans mit einem geringeren Anteil an ^{235}U von dem als natürlich bekannten Isotopengehalt abweicht.

Anhand natürlicher Häufigkeiten kann ausgerechnet werden, dass das Verhältnis $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ einen Wert von 137,8 beträgt (**Abb. 4.2**).

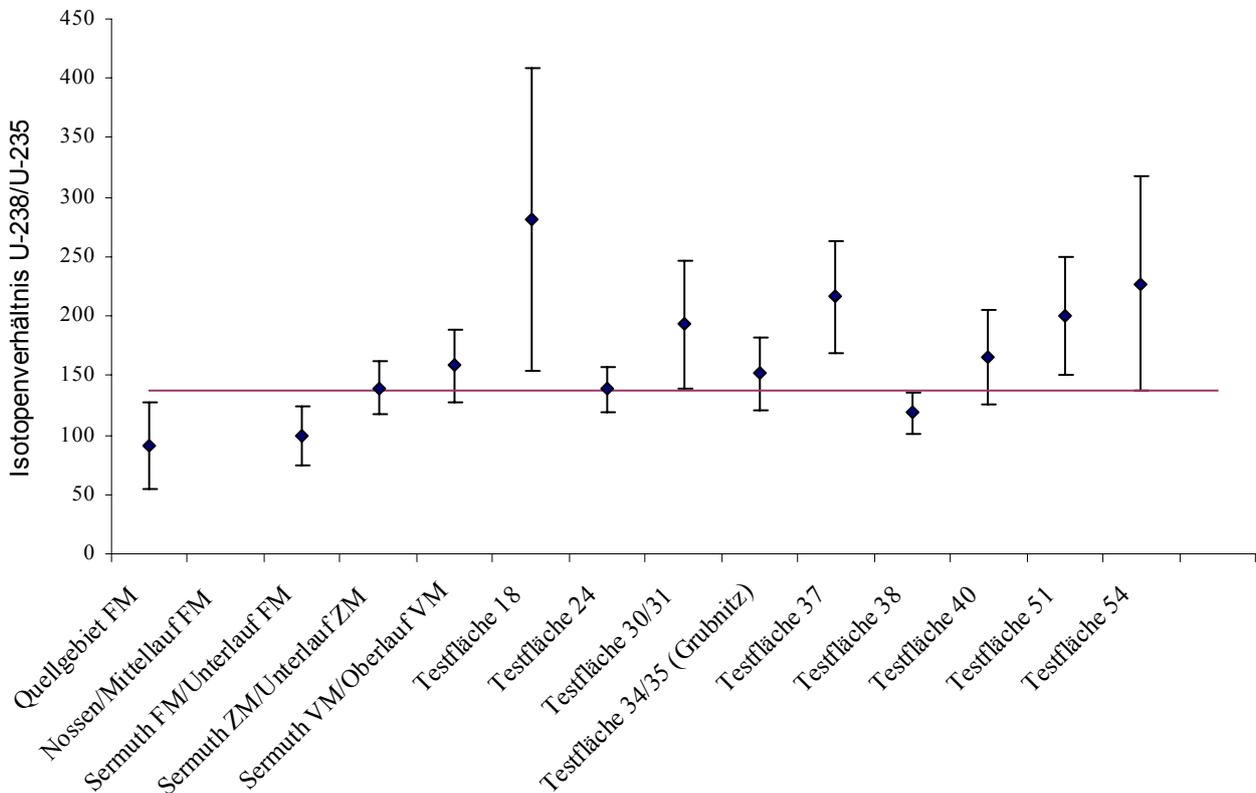


Abb. 4.2: Isotopenverhältnis von $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ im Wasser aus der Freiburger, der Vereinigten und dem Unterlauf der Zwickauer Mulde; die Linie stellt den natürlichen $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ -Verhältnis von 137,8 dar

Die Werte der $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ -Verhältnisse schwanken im Bereich von 91 bis zu 281. Für Mittellauf FM liegt die Aktivitätskonzentration von ^{235}U unter der Nachweisgrenze und damit kann nicht quantifiziert werden. Das Aktivitätsverhältnis $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ befindet sich unter 137,8 bei den beiden restlichen Proben aus der Freiburger Mulde, Quellgebiet FM und Sermuth FM, sowie bei TF 38. Damit zeigen diese einen etwas höheren ^{235}U -Gehalt gegenüber dem Natürlichen. 5 Proben entlang der Vereinigten Mulde und Unterlauf ZM stimmen im Rahmen ihrer Unsicherheiten mit dem 137,8-Wert überein. TF 18, TF 30/31, TF 37 und TF 51 überschreiten das natürlichen $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ -Verhältnis. Alle diese weisen hohe Unsicherheiten auf, besonders die schon oben erwähnte TF 18. Bezüglich dieser Anhaltspunkte handelt es hier um natürliches Uran.

^{234}U entsteht aus ^{238}U durch einen α -Zerfall und 2β -Zerfälle und in Natururan befinden sich ^{234}U und ^{238}U im Gleichgewicht. Damit ist das Aktivitätsverhältnis $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ gleich 1. Die in dieser Arbeit ermittelten Aktivitätsverhältnisse von ^{234}U zu ^{238}U sind in **Abb. 4.3** dargestellt.

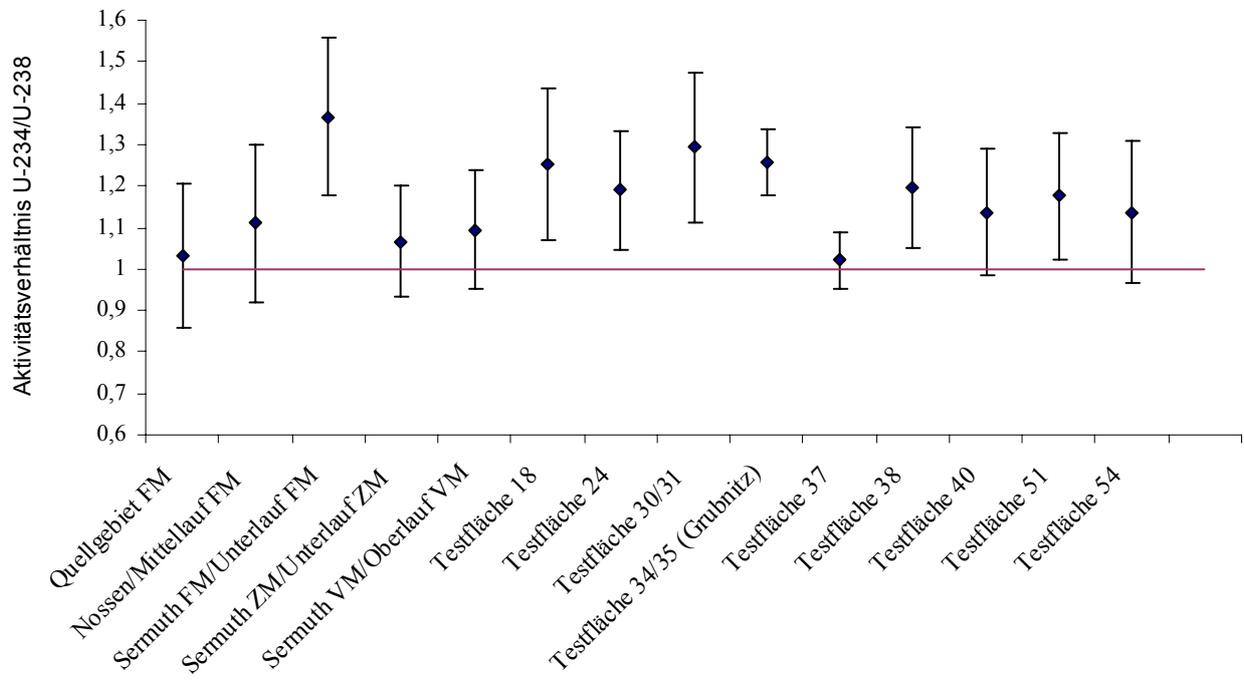


Abb. 4.3: Aktivitätsverhältnis von $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ im Wasser aus der Freiburger, der Vereinigten und dem Unterlauf der Zwickauer Mulde

Alle berechneten $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse sind größer 1 und schwanken im Bereich 1,02 bis 1,37. Allerdings überdeckt die Hälfte der ermittelten Verhältniswerte im Rahmen der Unsicherheiten den $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Gleichgewichtswert. Der Höchstwert von 1,37 wurde im Wasser vom Unterlauf der Freiburger Mulde ermittelt, bei den anderen Proben, die sich über den $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Gleichgewichtswert befinden, handelt es sich um ein Aktivitätsverhältnis von ca. 1,2 bis zu 1,3. Das Gesamtbild der $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnissen zeigt eine Tendenz zu etwas erhöhten Verhältniswerten. Insgesamt können die leichten Abweichungen von dem Gleichgewichtswert dadurch erklärt werden, dass ^{234}U leichter aus Gestein und Sediment ausgelöst werden kann, indem das ^{234}U durch die Rückstoßenergie des α -Zerfalls von ^{238}U in seiner Matrix gelockert und damit leichter zu lösen ist. Durch die α -Strahlung wird auch die umgebende Matrix geschwächt und die Auslösung von ^{234}U zusätzlich erleichtert.

4.1.2 Polonium-210

Polonium-210 kommt als Folgenuklid der ^{238}U -Zerfallsreihe vor und ist wegen seiner hohen spezifischen Aktivität von $1,66 \cdot 10^{14}$ Bq/g schon in kleinen Mengen gefährlich.

Die ^{210}Po -Aktivitätskonzentrationen mit den Nachweis- und Erkennungsgrenzen der beprüften Muldeproben sind in **Tabelle 4.2** zusammengefasst.

Tab. 4.2: Aktivitätskonzentrationen mit Erkennungs- A^* und Nachweisgrenzen $A^\#$ für ^{210}Po in Wasserproben aus der Freiberger, der Vereinigten und dem Unterlauf der Zwickauer Mulde

| Probe | a (mBq/kg) | $u(a)$ (mBq/kg) | A^* (mBq/kg) | $A^\#$ (mBq/kg) |
|-----------------------------|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Quellgebiet FM | 2,99 | 0,34 | 0,06 | 0,21 |
| Nossen/Mittellauf FM | 2,77 | 0,56 | 0,18 | 0,64 |
| Sermuth FM/Unterlauf FM | 1,12 | 0,28 | 0,10 | 0,38 |
| Sermuth ZM/Unterlauf ZM | 2,56 | 0,35 | 0,07 | 0,27 |
| Sermuth VM/Oberlauf VM | 3,52 | 0,48 | 0,08 | 0,33 |
| Testfläche 18 | 2,59 | 0,53 | 0,20 | 0,67 |
| Testfläche 24 | 2,06 | 0,38 | 0,05 | 0,28 |
| Testfläche 30/31 | 3,49 | 0,39 | 0,06 | 0,24 |
| Testfläche 34/35 (Grubnitz) | 7,31 | 0,64 | 0,06 | 0,25 |
| Testfläche 37 | 3,77 | 0,47 | 0,09 | 0,32 |
| Testfläche 38 | 10,96 | 0,85 | 0,09 | 0,32 |
| Testfläche 40 | 4,75 | 1,11 | 0,35 | 1,32 |
| Testfläche 51 | 2,33 | 0,41 | 0,09 | 0,36 |
| Testfläche 54 | 3,08 | 0,38 | 0,06 | 0,23 |

Außer zwei Proben betragen die Aktivitätskonzentrationen von ^{210}Po bis 5 mBq/kg. Nur die TF34/35 und die TF38 weisen höhere Werte auf: 7,3 mBq/kg für TF 34/35 und 10,96 mBq/kg für TF 38. Alle Polonium-Ergebnisse sind als ein Balkendiagramm in **Abbildung 4.4** dargestellt.

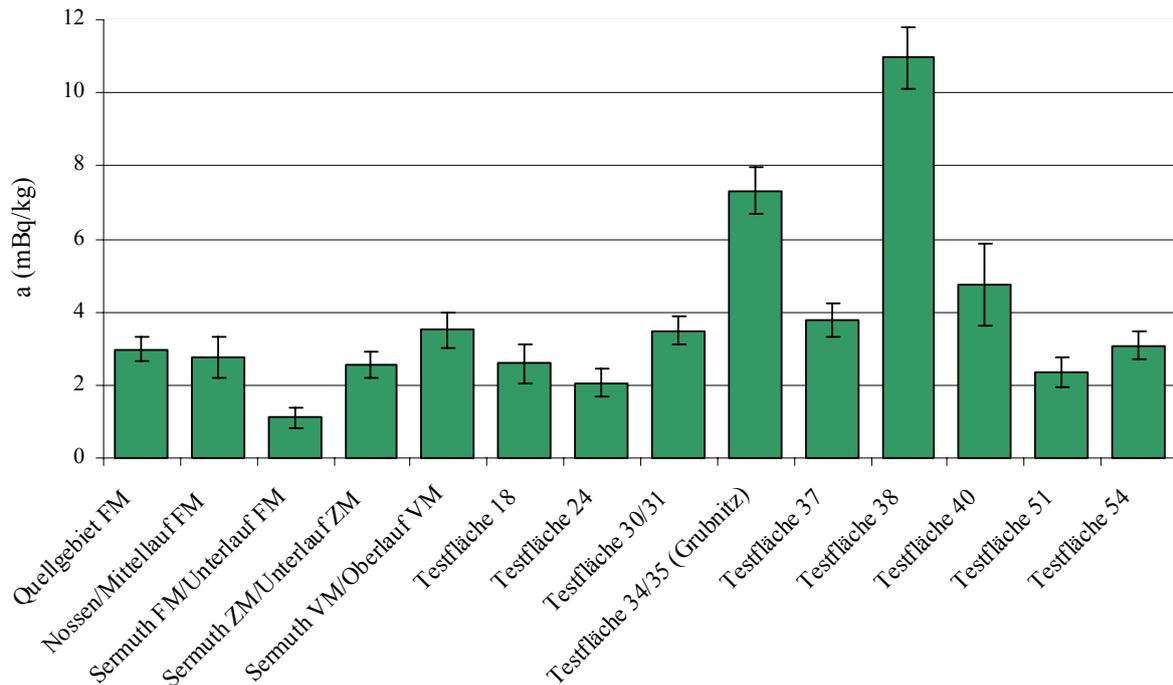


Abb. 4.4: Aktivitätskonzentrationen für ^{210}Po im Wasser aus der Freiburger, der Vereinigten und dem Unterlauf der Zwickauer Mulde

In diesem Diagramm sind die beiden oben genannten hohen Konzentrationswerte von ^{210}Po gut zu erkennen. In der Freiburger Mulde im Quellgebiet und bei Nossen liegen die ^{210}Po -Werte bei ca. 3 mBq/kg, wobei bei Sermuth, wo die beiden Quellflüsse –Zwickauer und Freiburger Mulde zur Vereinigten Mulde vereinigt, ist die Aktivitätskonzentration auf 1,12 mBq/kg abgesunken. Im Oberlauf der Vereinigten Mulde erreicht ^{210}Po einen Konzentrationswert von 3,5 mBq/kg. In dem weiteren Verlauf entlang der Vereinigten Mulde ist wieder eine Verdünnung zu erkennen. Nach der TF 24 steigen die ^{210}Po -Aktivitätskonzentrationen an, mit der Ausnahme von TF 37 mit 3,77 mBq/kg, ab TF 40 gehen sie wieder runter.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Blindproben bearbeitet. Die Ergebnisse dieser Blindproben sind aus **Tabelle 4.3** zu entnehmen und sind mit den Namen Blank 1 und Blank 2 bezeichnet. Es wurden drei Blindwerte für ^{210}Po von F. Koenn während seiner Diplomarbeit [1] ermittelt. Seine Ergebnisse sind in der gleichen Tabelle mit der Kennzeichnung FK zu finden.

Tab. 4.3: Aktivitätskonzentrationen für Blindwerte von ^{210}Po , einschließlich drei Blindwerten von F. Koenn (mit Kennzeichnung FK)

| Probe | <i>a</i> (mBq/kg) | <i>u(a)</i> (mBq/kg) |
|------------|----------------------|-------------------------|
| Blank 1 | 1,09 | 0,10 |
| Blank 2 | 0,26 | 0,04 |
| Blank 1 FK | 1,10 | 0,09 |
| Blank 2 FK | 4,12 | 0,17 |
| Blank 4 FK | 2,19 | 0,12 |

Da in dieser Arbeit und in der Diplomarbeit von F. Koenn das gleiche Verfahren (im Rahmen des selben Projektes) angewendet wurde, ist es sinnvoll alle fünf Blindproben für eine statistische Auswertung zu verwenden. Bei den Blindproben ist eine große Streuung der Aktivitätskonzentrationen zu beobachten. Blank 1 hat einen um Faktor 4 größeren Wert als Blank 2. Eine ähnliche Situation liegt auch bei den Blindproben von F. Koenn vor. Solche Abweichungen sind unbefriedend und weisen auf ein Problem bei den Blindprobenmessungen hin. Durch die Aktivitätskonzentrationsschwankungen ergibt sich eine entsprechend große Unsicherheit des Mittelwertes. Darüber hinaus sind die Aussagen bei der Probenauswertung eingeschränkt. Um eine Lösung für dieses Problem zu finden, sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Die Blindproben ergeben einen arithmetischen Mittelwert von 1,75 mBq/kg mit dem 1σ -Intervall von 0,26 mBq/kg bis zu 3,24 mBq/kg. Die in dieser Arbeit beschriebenen und in der Diplomarbeit von F. Koenn gegebenen Ergebnisse von ^{210}Po sind zusammen mit dem Mittelwert der Blindproben und dem gerade erwähnten Intervall in **Abbildung 4.5** dargestellt. Die Linie bezeichnet den arithmetischen Mittelwert der Blindproben, die gestrichelten Linien sind die Grenzen des 1σ -Intervalls.

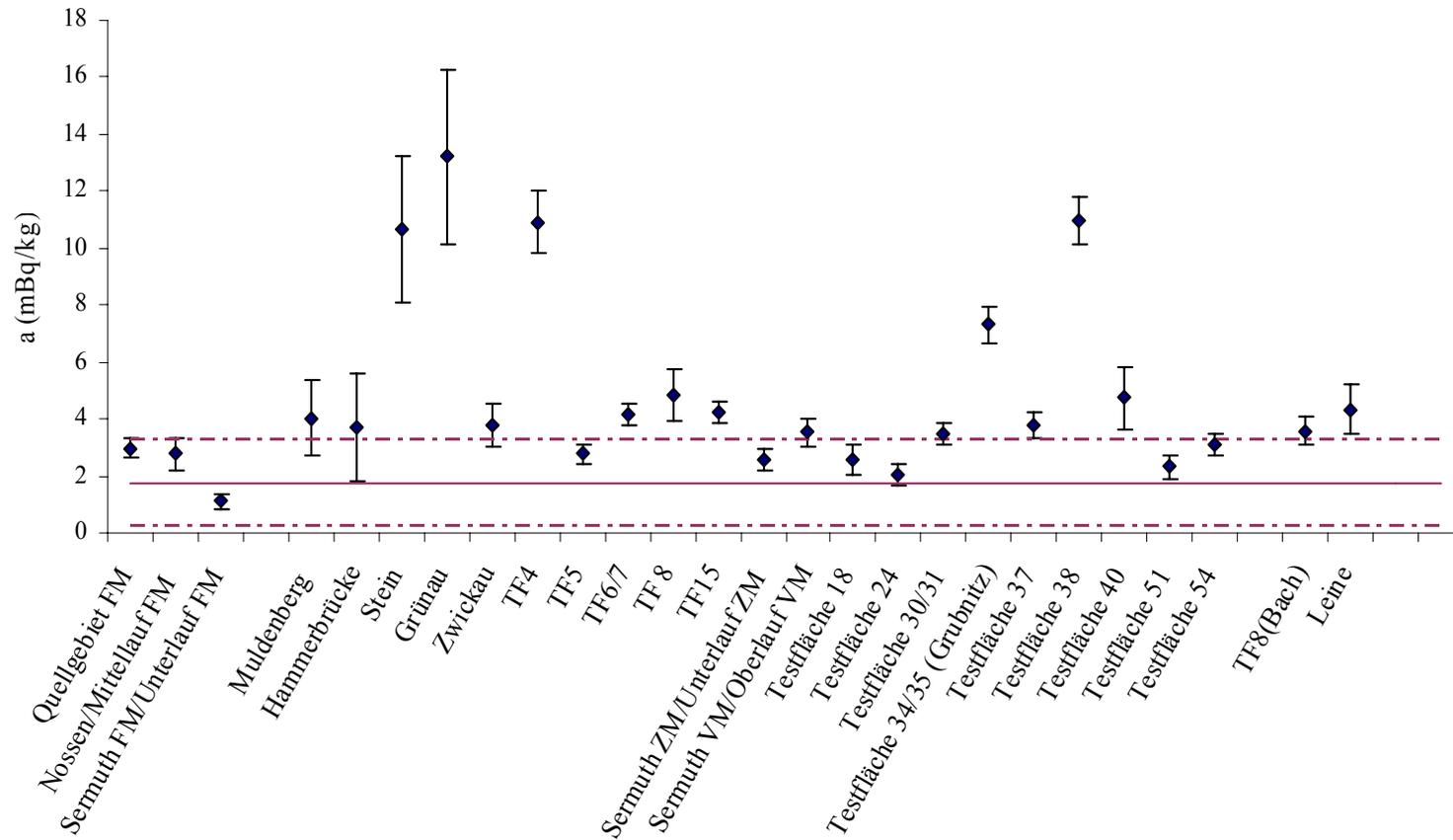


Abb. 4.5: Vergleich der Aktivitätskonzentrationen von ^{210}Po im Wasser aus dem Muldesystem (zusammen mit den ^{210}Po -Aktivitätskonzentrationen für die Zwickauer Mulde aus der Arbeit von F. Koenn [1])

Wegen der geringen Anzahl der Blindproben und dem oben beschriebenen Blindproben-Problem ist das 1σ -Intervall ziemlich ausgebreitet und damit befinden sich alle Proben der Freiburger Mulde, 6 Proben der Zwickauer Mulde und 6 Proben der Vereinigten Mulde in diesem Intervall. Damit zeigen die oben genannten Proben mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 31,7 % keinen Probenbeitrag.

Aus dieser Abbildung ist es zu erkennen, dass 6 Proben der Zwickauer Mulde (Stein, Grünau, TF 4, TF 6/7, TF 8 und TF 15) und 4 Proben der Vereinigten Mulde (TF 34/35, TF 37, TF 38 und TF 40) über der Grenze des 1σ -Intervalls liegen. Auch die Vergleichsprobe aus der Leine mit einer Aktivitätskonzentration von 4,34 mBq/kg gehört dazu. Stein, Grünau und TF4 aus der Zwickauer Mulde und TF 38 aus der Vereinigten Mulde weisen Aktivitätskonzentrationen größer als 10 mBq/kg auf. Die erhöhten ^{210}Po -Konzentrationen der Zwickauer-Proben Stein, Grünau und TF 4 hat einen guten Zusammenhang mit den erhöhten Urankonzentrationen für diese Testflächen; Kapitel 4.1.3. Entlang dem weiteren Verlauf der Zwickauer Mulde fallen die ^{210}Po -Konzentrationen ab. Auch TF 34/35 aus der Vereinigten Mulde liegt mit einer ^{210}Po -Wert von 7,31 mBq/kg etwas über den Konzentrationswerten des Großteils der untersuchten Wasserproben.

Eine mittlere Aktivitätskonzentration von 1,6 mBq/L für ^{210}Po in Trinkwasser wird für die Bundesrepublik Deutschland von dem Institut für Wasser-, Boden und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes angegeben. Die Aktivitätskonzentrationen aller Proben der Freiburger Mulde und der Großteil der Proben aus der Vereinigten Mulde (außer TF34/35, TF38 und TF40) zeigen Werte bis zu 3 mBq/kg. Wegen den Problemen bei den Blindproben kann hier nicht entschieden werden, wie groß der zusätzliche Poloniumbeitrag in das Endergebnis ist und damit auch ob diese Ergebnisse mit dem gegebenen Aktivitätskonzentrationswert überstimmen. Stein, Grünau und TF 4 aus der Zwickauer Mulde liegen deutlich höher als die genannte Aktivitätskonzentration.

EURATOM⁹ empfiehlt einen Maximalwert für die ^{210}Po -Aktivitätskonzentration im Trinkwasser von 0,1 Bq/kg. Der Wert wird in keinem Fall überschritten. UNSCEAR¹⁰ gibt einen Referenzwert von 10 mBq/L für die nördliche Hemisphäre [31]. Aus der Zwickauer Mulde nur Stein, Grünau und TF 4, aus der Vereinigten Mulde TF 38 weisen einen Aktivitätskonzentrationswert größer als die von UNSCEAR empfohlenen 10 mBq/L auf.

⁹ Europäische Atomgemeinschaft

¹⁰ United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation

4.1.3 Uran und Polonium im Muldesystem

Beuge et al. [2] gibt für unbelastete Flüsse für gelöstes Uran einen Konzentrationswert von 0,24 µg/L (entspricht 2,98 mBq/L). Hier und im Weiteren erfolgt die Umrechnung zwischen Massen- und Aktivitätskonzentration anhand der spezifischen Aktivität von ^{238}U .

Die Freiburger Mulde vereinigt sich bei Sermuth mit der Zwickauer Mulde zur Vereinigten Mulde. Um einen Gesamteindruck über die Uran- und Poloniumkonzentrationen des Muldesystems zu bekommen, wurden die Ergebnisse der Zwickauer Mulde von F. Koenn zusammen mit den in dieser Arbeit erworbenen Werte in **Abb. 4.6** dargestellt und weiter diskutiert.

Laut **Beuge et al.** [2] sind die Urankonzentrationen im Einzugsgebiet der Freiburger Mulde niedrig und entsprechen dem geogenen Hintergrund. Entlang des Flusses lagen die durchschnittlichen Konzentrationen bei < 5 µg/L (62,18 mBq/L). Nur vereinzelte Proben zeigten Urankonzentrationen größer 5 µg/L bis zum Maximalwert von 16 µg/L (198,98 mBq/L). Mit Eintritt in das Freiburger Bergbau- und Hüttengebiet dominierte deren Einfluss; im Bereich Nossen wurde eine Urankonzentration von 13 µg/L (161,67 mBq/L) festgestellt. Im Tanndorf erreichte der U-Gehalt den Höchstwert von 16 µg/L. In dieser Arbeit wurden 3 Proben aus der Freiburger Mulde untersucht. Quellgebiet FM und Nossen FM mit 2,68 mBq/kg bzw. 2,18 mBq/kg für ^{234}U und 2,60 mBq/kg bzw. 1,96 mBq/kg für ^{238}U spiegelten den geogenen Hintergrund von 2,98 mBq/kg (Urankonzentration in unbelasteten Flüssen) wieder. Auch das Aktivitätsverhältnis $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ im Rahmen der Unsicherheiten entsprach dem natürlichen Gleichgewichtswert von 1. Bei der Probe Unterlauf FM wurde ein höherer Urangehalt von 16,61 mBq/kg für ^{234}U bzw. 12,16 mBq/kg für ^{238}U gefunden.

Im Oberlauf der Zwickauer Mulde wurden von Beuge et al. U-Konzentrationen kleiner 10 µg/L (< 124,36 mBq/L) gefunden. Mit dem Zufluss des Schwarzwassers in die Zwickauer Mulde bei Aue wurden erhöhte U-Konzentrationen von 77 µg/L und 64 µg/L bzw. 957,57 mBq/L und 795,90 mBq/L gefunden. Im Kohlunzbach, der oberhalb von Hartenstein in die Zwickauer Mulde einfließt, wurden sogar 600 µg/L Uran gemessen. Stark erhöhte Urankonzentrationen wurden im Gebiet Crossen gefunden, wo das Uran aus der dort liegenden Aufbereitungs- und Industriellen Absetzanlagen durch Sickerwässern in den Fluss eingetragen wird. Hier lagen die U-Konzentrationen bei 354 µg/L (der Helmsdorfer Bach) und 579 µg/L (der Zinnbach). Entlang dem weiteren Flusslauf sanken die Konzentrationen von Uran und bei der Vereinigung mit der Freiburger Mulde zur Vereinigten Mulde wurde ein Urangehalt von 14 µg/L bestimmt.

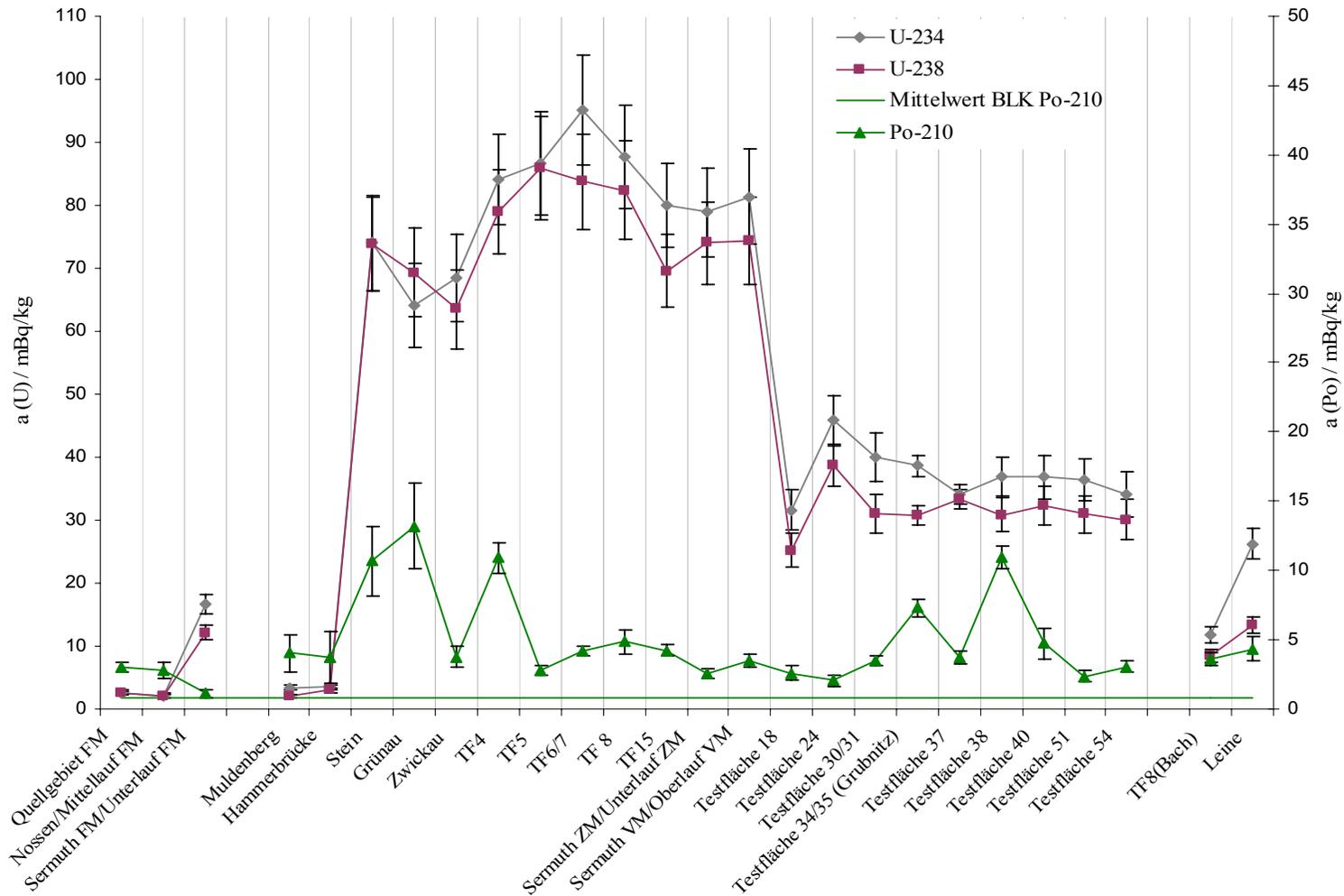


Abb. 4.6: Verlauf der Aktivitätskonzentrationen von ^{234}U , ^{238}U und ^{210}Po im Wasser aus dem Muldesystem (die Abbildung enthält auch die Ergebnisse für die Zwickauer Mulde aus der Arbeit von F. Koenn [1])

In der Diplomarbeit von F. Koenn [1] wurde ein ähnlicher Urankonzentrationsverlauf mit dem von Beuge et al. gefunden. Im Quellgebiet der Zwickauer Mulde sollte die Urankonzentration bei dem Wert für unbelastete Flüsse liegen. Muldenberg ZM und Hammerbrücke ZM zeigt den dort erwarteten geochemischen Charakter mit den Aktivitätskonzentrationen von 3,43 mBq/kg bzw. 3,51 mBq/kg für ^{234}U und 2,01 mBq/kg bzw. 3,04 mBq/kg für ^{238}U .

Danach sollten die Konzentrationen bis Zwickau steigen, ab dort etwas runtergehen. Eine deutliche Konzentrationssteigerung ist im weiterem Flussverlauf zu sehen: die Aktivitätskonzentrationen von ^{234}U liegt bei 73,98 mBq/kg bzw. 73,86 mBq/kg für ^{238}U . Hier fließt das oben beschriebene Schwarzwasser in die Zwickauer Mulde ein und bringt eine Urankontamination mit. Im weiteren Verlauf nehmen die Urankonzentrationen ab. Im Bereich Crossen, wie schon oben erwähnt, sind erhöhte Gehalte an Uran zu erwarten. Dort befinden sich TF4, TF 5, TF6/7 und TF 8. Ab TF 4 gibt es die erwartete Steigerung: ^{234}U zeigt eine Aktivitätskonzentration von 84,15 mBq/kg für TF 4 und steigt bis 95,16 mBq/kg für TF 6/7, die ^{238}U -Werte liegen dort bei 78,97 mBq/kg bzw. 83,74 mBq/kg. Diese Testflächen befinden sich im oben beschriebenen Crossen-Gebiet. Bei TF 15 sollte eine Abnahme der Urankonzentration zu sehen sein. Eine Aktivitätskonzentrationsabnahme von Uran zeigt TF 8 und TF 15. Bei TF 15 fallen die Urankonzentrationen bis 79,99 mBq/kg für ^{234}U und 69,53 mBq/kg für ^{238}U ab, im Unterlauf der Zwickauer Mulde erreicht ^{234}U 78,88 mBq/kg bzw. ^{238}U 73,98 mBq/kg.

In der Vereinigten Mulde wurden durch die Untersuchungen von **Beuge et al.** im Durchschnitt Urankonzentrationen im Bereich der Nachweisgrenzen der TRFA von 5 $\mu\text{g/L}$ (62,18 mBq/L) gefunden, vereinzelte Proben zeigten erhöhte Uragehalte. Bei Sermuth lag der Uranwert bei 17 $\mu\text{g/L}$ (211,41 mBq/L). Durch das Wasser der Freiburger Mulde wird der Uraneintrag der Zwickauer Mulde (10 $\mu\text{g/L}$ bis 16 $\mu\text{g/L}$ bzw. 124,36 mBq/L bzw. 198,98 mBq/L) verdünnt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde bestimmt, dass Sermuth VM (81,37 mBq/kg für ^{234}U bzw. 74,35 mBq/kg für ^{238}U) eine etwas größere Aktivitätskonzentration aufweist als Unterlauf ZM (78,88 mBq/kg für ^{234}U bzw. 73,98 mBq/kg für ^{238}U). Dieses wirkt etwas seltsam, da in der Vereinigten Mulde eine Urankonzentrationsverdünnung durch das Freiburger Muldewasser zu erwarten war. Der Grund konnte an dem Probenahmeort liegen. Die Vereinigte Mulde bei Sermuth wurde wenige 100 m entfernt von dem Vereinigungspunkt beprobt. Die Probenahme wurde dort an der linken Seite der Vereinigten Mulde durchgeführt, auf der auch die Zwickauer Mulde einmündet. Sehr wahrscheinlich war das Wasser der Zwickauer Mulde

noch nicht mit dem Wasser der Freiburger Mulde durchgemischt und wies teilweise noch die Urankonzentration der Zwickauer Mulde auf. Weitere Proben der Vereinigten Mulde zeigen eine deutliche Urankonzentrationssenkung: TF 18 hat einen Uranaktivitätskonzentration von 31,56 mBq/kg für ^{234}U bzw. 25,20 mBq/kg für ^{238}U . Bei TF 24 mit 45,97 mBq/kg für ^{234}U bzw. 38,63 mBq/kg für ^{238}U ist eine Steigung der Konzentrationen zu erkennen. Ab dort gehen die Aktivitätskonzentrationen runter und bei Testfläche 54 erreichen sie 34,16 mBq/kg für ^{234}U bzw. 30,08 mBq/kg für ^{238}U .

Die Probe TF 8 (Bach) stammt aus einem Nebenfluss der Zwickauer Mulde, der durch das Gebiet beprobten Testfläche TF 8 fließt. Diese zeigt im Vergleich mit den anderen Proben der Zwickauer Mulde niedrigere Aktivitätskonzentrationen (11,78 mBq/kg für ^{234}U bzw. 8,40 mBq/kg für ^{238}U).

Wenn man die Aktivitätskonzentration von Uran in der Freiburger, der Zwickauer und der Vereinigten Mulde vergleicht, ist deutlich zu sehen, dass die Zwickauer Mulde einen Uraneintrag aufweist. Da diese mit ihren Zuflüssen die ehemaligen Uranbergbaugebiete entwässert, wird die Belastung mit Uran aus diesen stammen. Der Verlauf der Aktivitätskonzentrationen entspricht dem von **Beuge et al.** bestimmten, es ist aber eine deutliche Abnahme der Uranbelastung zu erkennen.

Das Umweltbundesamt gibt einen Leitwert für Uran im Trinkwasser von 10 $\mu\text{g/L}$ (124,36 mBq/L) an; die Weltgesundheits-Organisation empfiehlt einen Grenzwert von 15 $\mu\text{g/L}$ (186,54 mBq/L) [21]. Der bestimmte Maximalwert von Uran im Muldesystem liegt bei 95,15 mBq/kg für ^{238}U , Testfläche 6/7 aus der Zwickauer Mulde. Damit werden die oben genannten Uranwerte in keinem Fall überschritten werden.

Parallel zur Uranbestimmung wurden Polonium-Untersuchungen durchgeführt. **Abbildung 4.6** zeigt den Verlauf der ermittelten Werte für das ganze Muldesystem im Zusammenhang mit Uran. Insgesamt liegen die Po-Aktivitätskonzentrationen bei niedrigen Werten von bis zu 5 mBq/kg. Nur die Proben Stein, Grünau, TF 4 aus der Zwickauer Mulde und TF 34/35, TF 38 aus der Vereinigten Mulde weisen höhere Poloniumaktivitätskonzentrationen von 7,31 mBq/kg für TF 34/35 bis zu 13,2 mBq/kg für Grünau. Hier ist anzumerken, dass die Poloniumaktivitätskonzentrationen keinen erkennbaren Zusammenhang mit der Uranaktivitätskonzentrationen zeigen. Es ist zu erkennen, dass in den unbelasteten Bereichen (Quellgebiet FM, Mittellauf FM, Muldenberg und Hammerbrücke), mit Urankonzentrationen bei ca. 3 mBq/kg, die Poloniumkonzentrationen größere Werte als die Urankonzentrationen aufweisen (z.B. Mittellauf FM sind die Aktivitätskonzentrationen 2,18 mBq/kg für ^{234}U , 1,96

mBq/kg für ^{238}U und 2,77 mBq/kg für ^{210}Po). Dies darf jedoch aufgrund erwähnter Blindproben-Problematik nicht überwertet werden. Eine weitergehende Interpretation ist daher hier nicht sinnvoll. Um die Unterschiede zwischen den beiden – Uran und Polonium – Verläufen erklären zu können, sollten noch andere Nuklide dieser Zerfallsreihe analysiert werden. Dafür sind Proben für ^{226}Ra - und ^{210}Pb -Messungen für die selben Muldewasserproben vorbereitet und die Messungen zum Teil durchgeführt worden.

4.2 Validierung

Es wurde an einem Ringversuch der IAEA¹¹ zur Validierung des Verfahrens zur Uranbestimmung in Wasser teilgenommen (die offizielle Bezeichnung: *The IAEA-2008-03 world wide open proficiency test on the determination of natural radionuclides in phosphogypsum and spiked water*). Insgesamt lagen für diesen Ringversuch fünf Wasserproben und eine Phosphorgips-Probe vor. Zwei von den Wasserproben (IAEA01 und IAEA02, je ca. 0,5 L) wurden im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit S. Bister und F. Koenn analysiert. Die Proben waren gravimetrisch mit einem Standard natürlicher Radionuklide (^{234}U , ^{238}U und ^{226}Ra) gespikete Trinkwasserproben aus Seibersdorf in Österreich und mit HNO_3 (5 Gew-%) angesäuert [32].

Für eine Doppelbestimmung wurden die beiden IAEA-Proben in zwei Aliquoten (A und B) je ca. 250 mL geteilt. Mittels 0,45 μm Cellulosenitratfilter wurden diese fein filtriert und auf der Heizplatte bis fast zur Trockene eingengt. Für ein schnelleres Einengen wurde zusätzlich noch eine Heizlampe verwendet. Die restliche Lösung wurde in 5 mL 3 M HNO_3 (*suprapur*) aufgenommen. Das zu bestimmende Uran wurde mittels UTEVA-Austauscher von der Probematrix abgetrennt und für die α -spektrometrische Bestimmung auf einer Edelstahlscheibe elektrodeponiert (gemäß Kapitel 3.2.6 bzw. 3.2.7).

In der **Tabelle 4.4** sind die Ergebnisse der α -spektrometrischen Messungen dargestellt. Für den Ringversuch sind die ^{234}U - und ^{238}U -Werte relevant. Da bei der Uranbestimmung im Wasser mittels dieses Messverfahrens neben ^{234}U und ^{238}U auch ^{235}U ermittelt wird, sind auch hier die Werte für alle drei Uranisotopen gegeben.

¹¹ International Atomic Energy Agency

Tab. 4.4: Aktivitätskonzentrationen für ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U in den Wasserproben des IAEA-Ringversuchs

| Probe | ^{234}U | | ^{235}U | | ^{238}U | |
|----------|------------------|-------------|------------------|-------------|------------------|-------------|
| | (mBq/kg) | | (mBq/kg) | | (mBq/kg) | |
| | <i>a</i> | <i>u(a)</i> | <i>a</i> | <i>u(a)</i> | <i>a</i> | <i>u(a)</i> |
| IAEA01-A | 580 | 67 | 16,5 | 7,3 | 372 | 11 |
| IAEA01-B | 557 | 108 | 52,0 | 28 | 295 | 17 |
| IAEA02-A | 1205 | 106 | 53,0 | 6,1 | 1286 | 30 |
| IAEA02-B | 1181 | 113 | 47,8 | 7,7 | 1234 | 31 |

Diese Ergebnisse sind in **Abb. 4.7** graphisch dargestellt. Es zeigt sich, dass die Probe IAEA01 eine niedrigere Urankonzentration als die Probe IAEA02 aufweist.

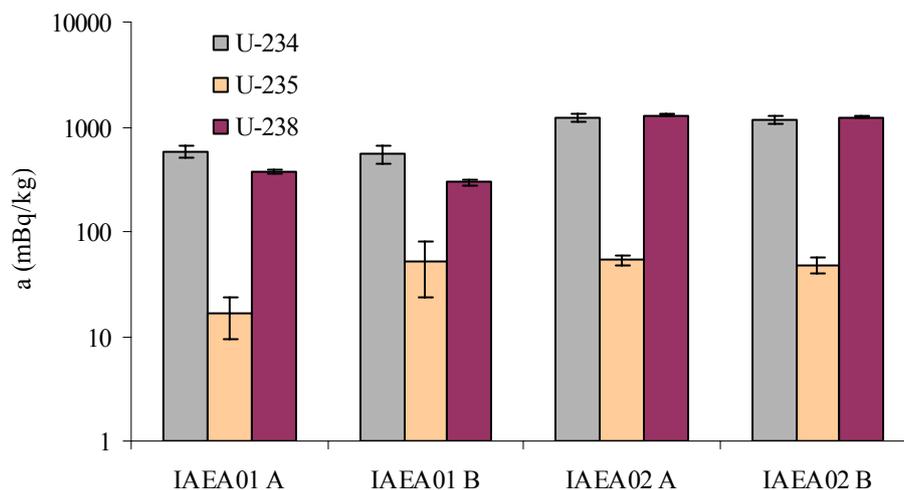


Abb. 4.7: Vergleich der ^{234}U -, ^{235}U - und ^{238}U -Aktivitätskonzentrationen in den IAEA-Wasserproben (logarithmische Darstellung)

Die ^{234}U -Werte für beide Proben bilden im Rahmen ihrer Unsicherheiten die gleiche Aktivitätskonzentration ab. Bei ^{238}U gab es bei der Probe IAEA01 Abweichungen für die ermittelten Werte. Für die Entscheidung, ob die beiden ^{238}U -Werte den selben Messwert abbilden, wurde ein Kompatibilitätstest [33] durchgeführt:

$$|y_1 - y_2| \leq \beta u(y_1 - y_2)$$

Bei kompatible Werten liegt β zwischen 1 und 3, bei größeren Werten für β ist anzunehmen, dass beide Werte nicht kompatibel sind. Für ^{238}U der Aliquote A und B ergibt sich ein β -Wert von 4. Ursache dafür könnten Probleme in der Durchführung bei Aliquot B von IAEA01 sein. Daher wird das Ergebnis von IAEA01 A als der ermittelte Wert betrachtet.

Zur Auswertung wurden die Werte der A-Aliquote bei der IAEA eingereicht. Die eingereichten Werte weichen leicht von den in **Tab.4.4** angegebenen Werten ab, da diese mit einer nachträglich optimierten Aktivitätsberechnung ermittelt wurden.

Die Ergebnisse der Bewertung der beiden Ringversuchproben IAEA01 und IAEA02 sind in **Tab. 4.5** zusammengefasst.

Tab. 4.5: Bewertung der Ringversuchproben IAEA01 und IAEA02

| Probe | Isotop | IAEA | | Labor | | | Richtigkeit | Präzision | Gesamtergebnis |
|--------|------------------|---------------------|------------------------|---------------------|------------------------|--------------------|-------------|-----------|----------------|
| | | <i>a</i> (Bq/kg) | <i>u(a)</i> (Bq/kg) | <i>a</i> (Bq/kg) | <i>u(a)</i> (Bq/kg) | <i>u(a)</i> (%) | | | |
| IAEA01 | ^{234}U | 0,56 | 0,02 | 0,52 | 0,060 | 11,54 | A | A | A |
| | ^{238}U | 0,36 | 0,01 | 0,34 | 0,011 | 3,24 | A | A | A |
| IAEA02 | ^{234}U | 1,20 | 0,04 | 1,20 | 0,11 | 9,17 | A | A | A |
| | ^{238}U | 1,25 | 0,04 | 1,29 | 0,029 | 2,25 | A | A | A |

Für die Bewertung der Ergebnisse werden folgende Kriterien genutzt:

1. Richtigkeit,
2. Präzision.

Für ein als „Richtig“ erachtetes Ergebnis gilt folgende Bedingung:

$$A1 \leq A2$$

$$A1 = |a_{IAEA} - a_{Labor}|$$

$$A2 = 2,58 \cdot \sqrt{u_{IAEA}^2 + u_{Labor}^2}$$

Die Bewertung A steht für *Acceptable*, W für *Warning* und N für *Not Acceptable*.

Die Präzision wird mit der Größe *P* (*precision estimator*) charakterisiert:

$$P = \sqrt{\left(\frac{u_{IAEA}}{a_{IAEA}}\right)^2 + \left(\frac{u_{Labor}}{a_{Labor}}\right)^2} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Für beiden Ringversuchproben wird $P \leq 15$ als *Accetable* bewertet.

Die beiden eingereichten Wasserprobenwerte wurden sowohl als „Richtig“ als auch „Präzis“ bewertet, damit ergibt sich als Gesamtergebnis eine positive Bewertung. Dieses gilt als Bestätigung, dass das für Uranbestimmung in Wasser verwendete Verfahren dafür geeignet ist.

4.3 Kirgistan-Projekt

In Kirgistan wurde im Zeitraum 1946 bis 1968 im Bereich der Stadt Mailuu-Suu Uranerz abgebaut. Zurückgebliebener radioaktiver Bergwerksmüll wurde in vielen Abraum- und Absetzhalden deponiert. Die Strahlenbelastung ist dort besonders hoch. Die Stabilität der Absetzhalden wird durch Erdbeben und jährliche Starkniederschläge beeinflusst. Die radioaktive Belastung des Mailuu-Suu-Flusses ist sowohl von lokaler als auch regionaler Bedeutung. 3 km flussabwärts von Absetzhalden liegt die Stadt Mailuu-Suu mit 25 000 Einwohner, 20 km flussabwärts befinden sich landwirtschaftliche Bereiche, wo die Bauern das Flusswasser für die Bewässerung benutzen [34, 35].

Im Rahmen des Kooperationsprojektes „Bestimmung von Radionukliden, der Speziation von Uranverbindungen und ihrer Bindungsformen in festen Proben aus Absetzhalden in Mailuu-Suu (Kirgistan)“ wurden vier Auslaugungsproben einschließlich einer Blindprobe analysiert. Die Proben für die Auslaugung wurden von Dipl. Chem. S. Bister im Oktober 2008 vorbereitet. Drei Horizontproben aus einer Bohrung aus einer Tiefe von 6 m, von 12 m und von 17,8 m lagen für die Untersuchungen vor. Die Auslaugung wurde mit einer Modelllösung *Porenwasser* durchgeführt:

2,43 g NaHCO₃,

0,95 g CaSO₄ · 2 H₂O,

0,75 g MgSO₄ · 7 H₂O,

0,44 g Na₂SO₄ · 10 H₂O,

0,05 g KCl,

1,98 mL HNO₃,

2,06 mL HCl,

0,38 mL 2 M H₂SO₄ in 5 L dest. Wasser.

Für die Auslaugung wurden die drei oben genannten Horizontproben vorbereitet. Je 50 g Probe wurde eingewogen und 1000 g Porenwasser zugegeben: Kirgistan 1 aus 6 m-Tiefe, Kirgistan 2 aus 12 m-Tiefe und Kirgistan 3 aus 17,8 m-Tiefe. Für die Blindprobe (Kirgistan 4) wurden 1000 g des Porenwassers eingewogen. Mittels eines Rüttlers (82,5 U/min) wurden die vier Ansätze für 9 Monate geschüttelt. Um den gebildeten Bodensatz aufzuschütteln, wurden die Proben einmal pro Monat für 2 min manuell geschüttelt. Genau nach 9 Monaten (vom 23.10.08 bis zum 23.07.09) wurden die Auslaugungsproben filtriert und analog den Muldesystem-Proben weiter für die Messungen vorbereitet. Da hier höhere Aktivitäten zu erwarten waren, wurde je 1 mL von dem ^{232}U - und ^{208}Po -Standard statt 0,5 mL bei den Muldeproben zugegeben.

Die bestimmten **Uran-Aktivitätskonzentrationen** in den Kirgistan-Proben sind hoch (**Tab. 4.6**). Es handelt sich hier um Aktivitätskonzentrationen im Bq-Bereich statt mBq wie bei den Proben des Muldesystems.

Tab. 4.6: Aktivitätskonzentrationen für ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U in den Auslaugungsproben; Werte unter Nachweisgrenze sind als **<NWG** eingetragen

| | ^{234}U (Bq/kg) | | ^{235}U (Bq/kg) | | ^{238}U (Bq/kg) | |
|---------------------|----------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------|-------------|----------------------------------------|----------------------|
| | <i>a</i> | <i>u(a)</i> | <i>a</i> | <i>u(a)</i> | <i>a</i> | <i>u(a)</i> |
| Kirgistan 1 | 59,72 | 6,89 | - | - | 80,02 | 9,23 |
| Kirgistan 2 | 73,11 | 8,97 | - | - | 95,25 | 11,68 |
| Kirgistan 3 | 22,60 | 2,13 | - | - | 23,92 | 2,25 |
| Kirgistan 3/3 | 20,91 | 2,04 | 1,02 | 0,092 | 22,02 | 2,15 |
| Kirgistan 4 (Blind) | $5,35 \cdot 10^{-3}$ | $0,71 \cdot 10^{-3}$ | $< 0,50 \cdot 10^{-3}$ | - | $5,40 \cdot 10^{-3}$ | $0,70 \cdot 10^{-3}$ |

Die Probe Kirgistan 2 erreicht eine Aktivitätskonzentration von 95,25 Bq/kg für ^{238}U bzw. 73,11 Bq/kg für ^{234}U und 80,02 Bq/kg für ^{238}U bzw. 59,72 Bq/kg für ^{234}U in der Probe Kirgistan 1. Kirgistan 3 weist eine Aktivitätskonzentration von 23,92 Bq/kg für ^{238}U bzw. 22,60 Bq/kg für ^{234}U . Für die Probe Kirgistan 3 wurde eine zweite Bestimmung (Kirgistan 3/3) mit kleinerer Probenmenge und längere Messzeit durchgeführt. Die gemessenen Aktivitätskonzentrationen von ^{234}U und ^{238}U betragen ca. 20 Bq/kg. Kirgistan 4 ist eine Blindprobe und weist U-Aktivitätskonzentrationen in einigen mBq-Bereich auf. Der U-

Eintrag durch die Probenvorbereitung ist sehr niedrig und kann in der weiteren Auswertung vernachlässigt werden.

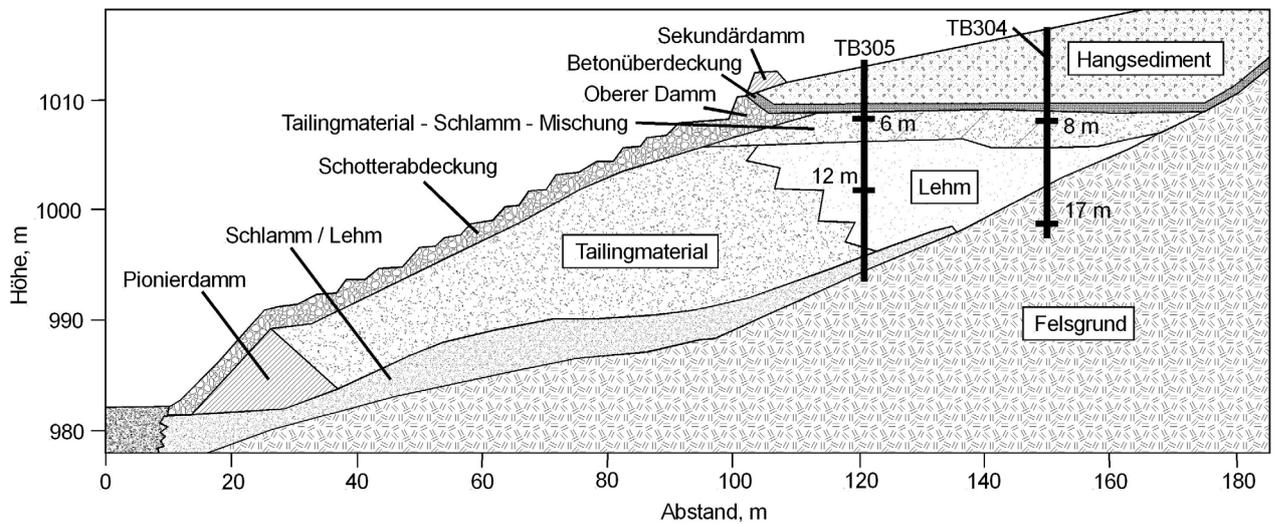


Abb. 4.8: Schematische Darstellung der Absetzhalde; die zu analysierenden Horizontproben wurden aus Bohrloch TB305 genommen

In der **Abbildung 4.8** ist ein schematischer Aufbau der Absetzhalde dargestellt. Aus dem Bohrloch TB 305 wurden die drei Horizontproben genommen. Kirgistan 1 aus der Tailingmaterial-Schlamm-Mischung (6 m tief), Kirgistan 2 aus Lehm (12 m tief), Kirgistan 3 aus Schlamm/Lehm (ca. 18 m tief). Anhand der ermittelten U-Aktivitätskonzentrationen ist zu erkennen, dass aus der Tailingmaterial-Schlamm-Mischung Uran in Lehm transportiert und da angereichert wird. Dort wird es auf den Lehm-Partikeln absorbiert und ist deswegen im Schlamm/Lehm in niedrigeren Konzentrationen zu finden.

Die hohen Urankonzentrationen in der Probe führen bei der α -Messung zu Selbstabsorption. Im Spektrum ist daher ein starkes Tailing zu beobachten und die Uranisotopen-Peaks überlappen sich. Somit hat der ^{238}U -Peak, der bei 4,2 MeV liegt, einen zusätzlichen Beitrag von den niederenergetischen ^{234}U - α -Teilchen (4,8 MeV). ^{235}U -Peak (4,4 MeV) liegt im Spektrum zwischen den ^{234}U - und ^{238}U -Peak. Demzufolge kann er wegen des Tailings nicht bestimmt werden. Die berechneten Aktivitätsverhältnisse $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (**Tab. 4.7**) zeigen einen größeren ^{238}U -Gehalt gegenüber dem ^{234}U -Gehalt in Kirgistan 1 und Kirgistan 2.

Tab. 4.7: Aktivitätsverhältnis $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und Isotopenverhältnis $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ der Auslaugungsproben

| | Aktivitätsverhältnis | | Isotopenverhältnis | |
|---------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| | $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ | $u(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ | $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ | $u(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})$ |
| Kirgistan 1 | 0,74 | 0,12 | - | - |
| Kirgistan 2 | 0,77 | 0,13 | - | - |
| Kirgistan 3 | 0,94 | 0,13 | - | - |
| Kirgistan 3/3 | 0,95 | 0,13 | 138,8 | 18,4 |
| Kirgistan 4 (Blind) | 0,99 | 0,18 | - | - |

Dementsprechend sind die Verhältnisse kleiner 1 (0,74 für Kirgistan 1 und 0,77 für Kirgistan 2). Dies kann durch das beschriebene Tailing erklärt werden. Durch kleinere Probenmengen wird die Selbstabsorption vermindert. Dieses führt bei Kirgistan 3 zu einer besseren Auflösung im Spektrum: Kirgistan 3 weist ein $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Wert von 0,94 auf, der im Rahmen der Unsicherheit dem $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Gleichgewichtswert von 1 entspricht. Für Kirgistan 3/3 wurde eine noch kleinere Probenmenge benutzt als bei Kirgistan 3 und es konnte sogar die Aktivitätskonzentration von ^{235}U bestimmt werden. Das $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ -Isotopenverhältnis von 138,8 für Kirgistan 3/3 entspricht dem natürlichen Isotopenverhältnis von 137,8 (**Tab. 4.7**) und das $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis beträgt 0,95.

Die im Zusammenhang mit Uran durchgeführten **Poloniummessungen** zeigen auch deutlich höhere Polonium-Aktivitätskonzentrationen im Vergleich mit den Muldesystem-Proben. Die ermittelten Po-Aktivitätskonzentrationen zusammen mit den Nachweis- und Erkennungsgrenzen sind in **Tabelle 4.8** dargestellt.

Tab. 4.8: Aktivitätskonzentrationen mit Erkennungs- A^* und Nachweisgrenzen $A^\#$ für ^{210}Po in den Auslaugungsproben

| Probe | a (mBq/kg) | $u(a)$ (mBq/kg) | A^* (mBq/kg) | $A^\#$ (mBq/kg) |
|---------------------|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Kirgistan 1 | 632,68 | 19,12 | 0,18 | 0,53 |
| Kirgistan 2 | 301,93 | 10,67 | 0,30 | 0,79 |
| Kirgistan 3 | 35,36 | 1,75 | 0,14 | 0,43 |
| Kirgistan 4 (Blind) | 2,46 | 0,25 | 0,06 | 0,18 |

Kirgistan 1 weist die höchste Aktivitätskonzentration von 632,68 mBq/kg für Polonium auf. Für die Probe Kirgistan 2 liegt die Po-Aktivitätskonzentration bei 301,93 mBq/kg und bei Kirgistan 3 ist eine Aktivitätskonzentrations-Abnahme auf 35,36 mBq/kg zu beobachten. Die Blindprobe Kirgistan 4 hat einen Po-Wert von 2,46 mBq/kg und liegt damit im Bereich der Blindwerte.

Anhand der Beprobungspunkte wird klar, dass Polonium als Zerfallsprodukt in der ^{238}U -Reihe eine andere Mobilität im Boden besitzt als Uran. Aus der Tailingmaterial-Schlamm-Mischung geht ein Teil von Polonium in dem Lehm und von dort wiederum ein Teil in Schlamm/Lehm. Damit ist bei der Poloniumverteilung eine konsequente Abnahme der Aktivitätskonzentrationen zu beobachten.

Durch die Auslaugungsversuche der Horizontproben mit Wasser naturnaher Zusammensetzung und α -spektrometrischen Messungen wird klar, dass der durch das Wasser aus dem Absetzmaterial ausgelöste Anteil sowohl an Uran als auch an Polonium sehr hoch ist.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben aus dem Muldesystem analysiert um die aktuelle Belastung des Wassers durch Uran und Polonium-210 durch den ehemaligen Uranbergbau im Erzgebirge zu bestimmen. Die ermittelten Werte werden für das Projekt „Strahlung und Umwelt: Radionuklide in der Umwelt, ihr Transport in Nahrungsketten zu und im Menschen“ gefördert vom BMBF genutzt.

^{234}U -, ^{235}U - und ^{238}U -, sowie ^{210}Po -Aktivitätskonzentrationen wurden in 10 Proben der Vereinigten Mulde, in 3 der Freiburger Mulde, sowie in einer der Zwickauer Mulde direkt vor der Vereinigung mit der Freiburger Mulde α -spektrometrisch bestimmt. Durch die $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Mitfällung und die chemischen Trennung mittels Festphasenextraktion wurden die Elemente für die anschließende α -Messpräparate-Herstellung mittels Elektrodeposition für Uran und Autodeposition für Polonium vorbereiten.

Die ermittelten **Aktivitätskonzentrationen für Uran** in den Proben der Freiburger Mulde spiegeln den geogenen Hintergrund an diesem Element im Flusswasser wider, was frühere Untersuchungen belegen wurde. Durch analoge Messungen der Wasserproben aus der Zwickauer Mulde von F. Koenn [1] wurde der bergbauliche Uraneintrag in dem Bereich der Zwickauer Mulde bestätigt. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben der Vereinigten Mulde zeigen deutlich höhere Aktivitätskonzentrationen im Vergleich mit denen aus der Freiburger Mulde, und eine Abnahme der Aktivitätskonzentrationen im Vergleich mit den Zwickauer Mulde-Proben. Damit wird klar, dass der Uraneintrag in der Vereinigten Mulde aus der Zwickauer Mulde stammt und durch das Wasser der Freiburger Mulde verdünnt wird. Dieses stimmt mit früheren Untersuchungen überein. Zeigt zwar deutlich geringeren Uranwerte als vor ca. 20 Jahren bestimmten, aber noch immer erhöhte Urangehalte in der Zwickauer Mulde und in der Vereinigten Mulde. Die durch uranbergbaulichen Aktivitäten begründet werden können.

Die ermittelten Uran-Aktivitätskonzentrationen überschritten in keinem Fall den Leitwert des Umweltbundesamtes für Uran im Trinkwasser von $10\ \mu\text{g/L}$ ($124,36\ \text{mBq/L}$), sowie den von der Weltgesundheits-Organisation empfohlenen Grenzwert für Uran von $15\ \mu\text{g/L}$ ($186,54\ \text{mBq/L}$).

Die gemessenen **Aktivitätskonzentrationen für Polonium** sind niedrig, sowohl bei den Proben der Freiburger Mulde als auch bei denen der Vereinigten Mulde. Nur einige Proben der Vereinigten Mulde zeigen etwas höhere Polonium-Aktivitätskonzentrationen. Niedrige Po-Aktivitätskonzentrationen wurden auch bei den Po-Bestimmungen der Wasserproben der Zwickauer Mulde von F. Koenn beobachtet. Bei den Blindprobenmessungen für Polonium wurde Streuung in den Messwerten festgestellt, was nur eine eingeschränkte Aussage über den Po-Aktivitätskonzentrationenverlauf entlang des ganzen Muldesystems zulässt. Es gibt deutliche Unterschiede zwischen den Uran- und Polonium-Aktivitätskonzentrationsverläufen entlang des Muldesystems. Für eine weitere Interpretation werden Untersuchungen anderer Nuklide dieser Zerfallsreihe benötigt.

Die bestimmten Po-Aktivitätskonzentrationen überschritten in keinem Fall den von EURATOM empfohlenen Maximalwert für ^{210}Po im Trinkwasser von 100 mBq/kg. Bei der Vereinigten Mulde wird nur in einem Fall ein Po-Wert größer als der Referenzwert von 10 mBq/L für die nördliche Hemisphäre von UNSCEAR gefunden.

Die bisherigen Ergebnisse des Projektes wurden während der Tagung „GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2009“ in Frankfurt in der Form von Postern präsentiert.

Durch die Teilnahme an einem **Ringversuch der IAEA** wurde bestätigt, dass das angewandte Verfahren für die Bestimmung von Uran im Wasser geeignet ist.

Zusätzlich wurden **Uran und ^{210}Po in Auslaugungswasser** der Horizontproben des Kooperationsprojektes „Bestimmung von Radionukliden, der Speziation von Uranverbindungen und ihrer Bindungsformen in festen Proben aus Absetzhalden in Mailuu-Suu (Kirgistan)“ analoger Weise der Proben des Muldesystems bestimmt, um den Radionuklideintrag ins Grundwasser durch Regenwasser zu abschätzen.

Es wurden drei Horizontproben einer Tiefenbohrung mit Wasser ausgelaugt und α -spektrometrisch die Aktivitätskonzentrationen von ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U , sowie ^{210}Po bestimmt. Die U-Aktivitätskonzentrationen in den Kirgistan-Proben zeigen um drei Größenordnungen höhere U-Aktivitätskonzentrationen als die der Muldesystem-Proben.

Es wurden erhöhte Aktivitätskonzentrationen für Polonium bestimmt, mit einer Tendenz zu Konzentrationsabnahme in den tieferen Horizonten der Absetzhalde.

Die Radionuklide werden aus dem Boden durch das Wasser ausgelöst. Damit besteht die Gefahr, dass die Radionuklide durch das Regenwasser ausgelöst werden und in Grundwasser gelangen. Durch Grundwasserbrunnen können die Radionuklide direkt in die Nahrung gelangen.

6 Literaturverzeichnis

1. F. Koenn *α -spektrometrische Untersuchungen von Wasserproben aus der Zwickauer Mulde*, Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover, Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie, 2009
2. P. Beuge, A. Greif, T. Hoppe, W. Klemm, A. Kluge, M. Martin, U. Mosler, R. Starke, J. Alfaro, B. Anders, K. Behrens, N. Grunwald, M. Haurand, A. Knöchel, A. Meyer, H. Potgeter, S. Staub, M. Stocker *Die Schwermetallsituation in Muldesystem*, Eigenverlag der Universität Hamburg, 1999
3. H.P. Latscha, H.A. Klein *Anorganische Chemie, Atomkern*, Springer, Heidelberg, 2007, Neunte Auflage, S. 12-18
4. G.R. Choppin, J.O. Liljenzin, J. Rydberg *Radiochemistry and Nuclear Chemistry, Unstable Nuclei and Radioactive Decay*, Butterworth-Heinemann, 2001, Third Edition, S. 61-65
5. M. Volkmer *Radioaktivität und Strahlenschutz, Wechselwirkungen von Strahlung mit Materie, Natürliche Strahlenquellen – natürliche Strahlenexposition*, Informationskreis KernEnergie, UbiaDruckKöln, 2007, Überarbeitete Auflage, S. 19-24
6. G. Pfennig, H. Klewe-Nebenius, W. Seelmann-Eggebert *Chart of the nuclides*, Research Center Karlsruhe, 1995, 6th Edition
7. K.H. Lieser *Einführung in die Kernchemie*, Weinheim, 1991, 3. Auflage, S. 107-184
8. *α -Spektrometrie mittels eines Oberflächensperrschichtzählers, Radiochemisches Praktikum*, Die Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, <http://www.analytik.ethz.ch/praktika/analytisch/radiochemie/unterlagen/P10.pdf>, 09.09.09
9. S. Hippler *Strahlenexposition durch anthropogene Actinoide in der nördlichen Ukraine*, Doktorarbeit, Leibniz Universität Hannover, Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie, 2006, S. 137-155
10. *Elektrodeposition und Alphaspektrometrische Auswertung von ^{241}Am* , Berufsakademie Karlsruhe, Fachrichtung Umwelt und Strahlenschutz, http://beger-net.de/downloads/Elektrodeposition%20von%20Am-241_Laboranleitung_980121.pdf, 09.09.09
11. S. Happel *Kernchemisches Grundpraktikum α -Spektrometrie*, Philipps-Universität Marburg, 2002
12. H. Krieger *Grundlagen der Strahlungsphysik und des Strahlenschutzes*, Natürliche Radionuklide, Verlag „Teubner“, 2007, S. 143-154

13. C. Grupen *Grundkurs Strahlenschutz, Praxiswissen für den Umgang mit radioaktiven Stoffen*, Umweltradioaktivität, Springer-Verlag, Heidelberg, 2008, 4. Auflage, S. 159-175
14. A. Siehl *Umweltradioaktivität*, Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH, Berlin, 1996, S. 157-176, 115-134
15. K.H. Lieser *Radionuclides in the Geosphere: Sources, Mobility, Reactions in Natural Waters and Interactions with Solids*, Radiochimica Acta, Oldenbourg Verlag, München, 1995, **70/71**, S.355-375
16. L. Johansson *Determination of Pb-210 and Po-210 in aqueous environmental samples*, Doktorarbeit, Leibniz Universität Hannover, Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie, 2008
17. P.E. Figgins *The radiochemistry of Polonium*, NAS-NS Publication 3037, U.S. Atomic Energy Commission, Washington, 1961, S. 1-14
18. J. Kahlert *Wismut und die Folgen des Uranbergbaus*, Tagung der Friedrich-Ebert Stiftung am 19.Juni 1992 in Gera, [Electronic ed.], FES Library, Bonn, 2001, <http://library.fes.de/fulltext/fo-wirtschaft/00311001>, 11.09.09
19. <http://www.wismut.de>; 20.08.09
20. R. Gellermann, W. Stolz *Uran in Wässern, Untersuchungen in ostdeutschen Flüssen und Grundwässern*, Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung; Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, ecomed verlagsgesellschaft AG & Co.KG Landsberg, 1997, **9 (2)**, S. 87-92
21. L. Friedmann, S. Herb, W. Höbel, C. Höller, M. Kaschube, U. Lessig, G. Leutner, W. Lindenthalö, C. Reifenhäuser, A. Schreff *Untersuchungen zum Vorkommen von Uran im Grund- und Trinkwasser in Bayern*, Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2007
22. J.A.C. Broekaert, V. Siemens, T. Krugmann, A. Schlenker (Universität Hamburg) *Schwermetall- und Arsenverlagerung in der Vereinigten Mulde, Schadstoffbelastung nach dem Elbe-Hochwasser 2002*, W. Geller, K. Ockenfeld, M. Böhme, A. Knöchel Endbericht BMBF-FKZ PTJ 0330492, 2004
23. R. Michel, J. Feuerborn, A. Knöchel, F. Miller, S. Ritzel, H.K. Treutler, W. von Tümpling, C. Wanke *Radionuclides in the Mulde River System after the August-2002 Flood*, Acta hydrochim. hydrobiol., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005, **33/5**, S. 492-506
24. M.H. Gey *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen, Präanalytische Methoden*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2008, S. 66-75

25. http://www.eichrom.com/products/info/pb_resin.cfm, 09.09.09
26. E.P. Horwitz, M.L. Dietz, S. Rhoads, C. Felinto, N.H. Gale, J. Houghton *A lead-selective extraction chromatographic resin and its application to the isolation of lead from geological samples*, Analytica Chimica Acta, Elsevier Science Publishers B V, Amsterdam, 1994, **292**, S. 263-273
27. *Water quality – Measurement of polonium 210 concentration activity in water by alpha spectrometry*, ISO 2008
28. http://www.eichrom.com/products/info/uteva_resin.cfm, 09.09.09
29. E.P. Horwitz, M.L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond *Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography*, Analytica Chimica Acta, Elsevier Science Publishers B V, Amsterdam, 1992, **266**, S. 25-37
30. R. Michel, K. Kirchhoff *Nachweis-, Erkennungs- und Vertrauensgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen*, TÜV-Verlag GmbH, Köln, 1999
31. *Sources and Effects of Ionizing Radiation: UNSCEAR 2000*, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Report to the General Assembly, 2000
32. *The IAEA-2008-03 world wide open proficiency test on the determination of natural radionuclides in phosphogypsum and spiked water*, International Atomic Energy Agency, Wien, 2008
33. K. Weise, W. Wöger *Comparison of two measurement results using the Bayesian theory of measurement uncertainty*, Measurement Science and Technology, 5, 1994, S. 879-882
34. H. Vandenhove, L. Sweeck, D. Mallants, H. Vanmarcke, A. Aitkulov, O. Sadyrov, M. Savosin, B. Tolongutov, M. Mirzachev, J.J. Clerk, H. Quarch, A. Aitaliev *Assessment of radiation exposure in the uranium mining and milling area of Mailuu Suu, Kyrgyzstan*, Journal of Environmental Radioactivity, Elsevier Ltd, 2006, **88**, S. 118-139
35. *Kirgistan: Verminderung von Umweltrisiken der von Erdrutschen bedrohten Uranbergbau-Altlasten in Mailuu-Suu*, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, http://www.bgr.bund.de/cln_092/nn_327782/DE/Themen/Wasser/Projekte/TZ/TZ_Kirgistan/kirgistan_fb.html, 25.09.09

Anhang

Tab. A 1: Aktivitätskonzentrationen mit Erkennungs- A^* und Nachweisgrenzen $A^\#$ für ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U in den Mulde-Proben

| | ^{234}U (mBq/kg) | | | | ^{235}U (mBq/kg) | | | | ^{238}U (mBq/kg) | | | |
|-----------------------------|---------------------------|--------|-------|--------|---------------------------|--------|-------|--------|---------------------------|--------|--------|--------|
| | a | $u(a)$ | A^* | $A^\#$ | a | $u(a)$ | A^* | $A^\#$ | a | $u(a)$ | A^* | $A^\#$ |
| Quellgebiet FM | 2,68 | 0,32 | 0,04 | 0,09 | 0,18 | 0,07 | 0,04 | 0,09 | 2,60 | 0,31 | 0,03 | 0,08 |
| Nossen/Mittellauf FM | 2,18 | 0,26 | 0,03 | 0,08 | 0,05 | 0,04 | 0,03 | 0,07 | 1,96 | 0,24 | 0,02 | 0,06 |
| Sermuth FM/Unterlauf FM | 16,61 | 1,60 | 0,10 | 0,20 | 0,79 | 0,18 | 0,06 | 0,15 | 12,16 | 1,22 | 0,06 | 0,15 |
| Sermuth ZM/Unterlauf ZM | 78,88 | 6,99 | 0,12 | 0,24 | 3,41 | 0,45 | 0,08 | 0,18 | 73,98 | 6,57 | 0,08 | 0,20 |
| Sermuth VM/Oberlauf VM | 81,37 | 7,55 | 0,21 | 0,44 | 3,01 | 0,51 | 0,16 | 0,37 | 74,35 | 6,93 | 0,15 | 0,35 |
| Testfläche 18 | 31,56 | 3,20 | 0,30 | 0,58 | 0,58 | 0,25 | 0,16 | 0,38 | 25,20 | 2,62 | 0,16 | 0,39 |
| Testfläche 24 | 45,97 | 3,88 | 0,06 | 0,10 | 1,80 | 0,20 | 0,03 | 0,06 | 38,63 | 3,27 | 0,03 | 0,07 |
| Testfläche 30/31 | 39,99 | 3,89 | 0,16 | 0,37 | 1,03 | 0,27 | 0,03 | 0,18 | 30,92 | 3,08 | 0,06 | 0,22 |
| Testfläche 34/35 (Grubnitz) | 38,64 | 3,82 | 0,13 | 0,26 | 1,30 | 0,28 | 0,08 | 0,20 | 30,75 | 3,09 | 0,08 | 0,20 |
| Testfläche 37 | 34,07 | 3,41 | 0,08 | 0,20 | 0,99 | 0,23 | 0,03 | 0,12 | 33,39 | 3,34 | 0,03 | 0,13 |
| Testfläche 38 | 36,90 | 3,15 | 0,04 | 0,09 | 1,67 | 0,20 | 0,03 | 0,07 | 30,82 | 2,64 | 0,03 | 0,07 |
| Testfläche 40 | 36,84 | 3,45 | 0,14 | 0,28 | 1,26 | 0,28 | 0,10 | 0,23 | 32,40 | 3,06 | 0,09 | 0,22 |
| Testfläche 51 | 36,37 | 3,36 | 0,12 | 0,26 | 1,00 | 0,23 | 0,08 | 0,19 | 30,95 | 2,90 | 0,08 | 0,20 |
| Testfläche 54 | 34,16 | 3,61 | 0,25 | 0,53 | 0,85 | 0,32 | 0,14 | 0,38 | 30,08 | 3,23 | 0,18 | 0,43 |
| Blank 1 | 0,03 | 0,07 | 0,07 | 0,11 | -0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,07 | 0,0355 | 0,05 | 0,0365 | 0,07 |
| Blank 2 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 0,08 | 0,00 | 0,03 | 0,02 | 0,04 | 0,16 | 0,05 | 0,02 | 0,04 |

Tab. A 2: Aktivitätskonzentrationen mit Erkennungs- A^* und Nachweisgrenzen $A^\#$ für ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U in den Auslaugungsproben

| | ^{234}U (mBq/kg) | | | | ^{235}U (mBq/kg) | | | | ^{238}U (mBq/kg) | | | |
|---------------|---------------------------|--------|-------|--------|---------------------------|--------|-------|--------|---------------------------|--------|-------|--------|
| | a | $u(a)$ | A^* | $A^\#$ | a | $u(a)$ | A^* | $A^\#$ | a | $u(a)$ | A^* | $A^\#$ |
| Kirgistan 1 | 59.716 | 6.889 | 4,4 | 8,2 | - | - | - | 1,5 | 80.021 | 9.231 | 3,3 | 6,7 |
| Kirgistan 2 | 73.110 | 8.969 | 5,1 | 10,0 | - | - | - | 2,2 | 95.247 | 11.683 | 4,3 | 9,0 |
| Kirgistan 3 | 22.602 | 2.126 | 1,3 | 2,4 | - | - | - | 0,4 | 23.924 | 2.250 | 1,0 | 2,0 |
| Kirgistan 3/3 | 20.907 | 2.042 | 3,1 | 5,3 | 1.020 | 92 | 2,0 | 3,6 | 22.018 | 2.151 | 1,6 | 3,4 |
| Kirgistan 4 | 5,35 | 0,71 | 0,40 | 0,69 | 0,31 | 0,19 | 0,25 | 0,50 | 5,40 | 0,70 | 0,35 | 0,62 |

Uran und langlebige Zerfallsprodukte im Wasser der Mulde

S. Bister, F. Koenn^a, M. Bunka, J. Birkhan, T. Lüllau, B. Riebe, R. Michel

^a Fachhochschule Aachen, Campus Jülich, Fachbereich Chemie und Biotechnologie, D-52428 Jülich



Abb. 1: Muldesystem mit Probenahmestellen

Methodik

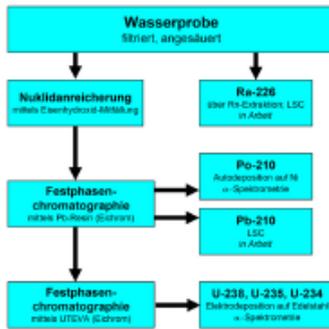


Abb. 2: Analyseschema

Leit- und Richtwerte

Uran

- Höchstwert in Trinkwasser: 10 µg/L (123,48 mBq/L)
- Umweltbundesamt (UBA)
- 15 µg/L (185,23 mBq/L)
- Weltgesundheitsorganisation

Polonium

- Höchstwert in Trinkwasser: 0,1 Bq/kg Empfehlung der EURATOM (2001)
- UNSCEAR 2000, Ref.-Wert (nördliche Hemisphäre): 10 mBq/L

Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der α -spektrometrischen Untersuchung vom Flusswasser der Mulde. Sie ist Teil des Projektes „Transport und Verfügbarkeit von Uran und langlebigen Zerfallsprodukten in Auenböden der Mulde“, welches ein Arbeitspaket des vom BMBF geförderten Verbundprojektes „Strahlung und Umwelt: Radionuklide in der Umwelt, ihr Transport in Nahrungsketten zum und im Menschen“ des Kompetenzverbundes Strahlenforschung ist. Die Mulde ist ein im Wesentlichen in Sachsen gelegener, linker Nebenfluss der Elbe. Sie besteht aus drei Teilen: der Freiberger Mulde und Zwickauer Mulde, die bei der Ortschaft Sermuth zusammenfließen und die Vereinigte Mulde bilden, welche bei Dessau in die Elbe mündet. Die Zwickauer Mulde entwässert die früheren sächsischen Uranabbaugebiete der SDAG Wismut. Entlang der Zwickauer und Vereinigten Mulde wurden 22 Proben genommen, sowie 3 Proben entlang der Freiberger Mulde und eine Probe an der Leine bei Hannover. Die Proben wurden mittels α -Spektrometrie auf Uran und Polonium untersucht.

Ergebnisse

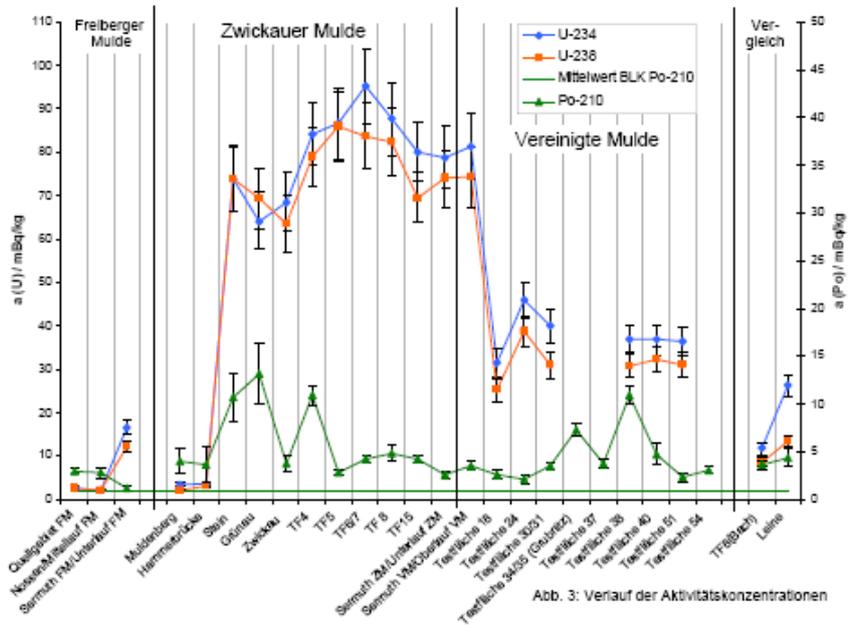


Abb. 3: Verlauf der Aktivitätskonzentrationen

- Freiberger Mulde, Quellgebiet der Zwickauer Mulde und Vergleichsproben zeigen nur geringe Konzentrationen und dürfen als uranbergbaulich unbelastet angesehen werden.
- Zwickauer und Vereinigte Mulde zeigen deutlich höhere Urankonzentrationen, ein uranbergbaulicher Einfluss wird deutlich.
- Die Vereinigte Mulde zeigt im Vergleich zur Zwickauer Mulde deutlich geringere Urankonzentrationen, wie aufgrund des Verdünnungseffektes durch die Freiberger Mulde zu erwarten ist.
- Die Urankonzentrationen liegen stets unter den Richtwerten für Trinkwasser.
- Die Uranisotope befinden sich im Rahmen der Unsicherheit im Gleichgewicht (eine Ausnahme).
- Die Poloniumkonzentrationen liegen deutlich unter der EURATOM-Empfehlung für Trinkwasser.
- Uran und Polonium zeigen keinen synchronen Verlauf
→ zur weiteren Interpretation werden Ra-226 und Pb-210 analysiert

Literatur

- F. Koenn: *Alphaspektrometrische Untersuchungen von Wasserproben aus der Zwickauer Mulde*, Diplomarbeit, Hannover 2009, <http://www.zsr.uni-hannover.de/arbeit.htm>
- P. Beuge et al. *Die Schwermetallsituation im Muldesystem* - Abschlussbericht an das BMBF. Bände I-III, ISBN 3-924330-28-X, Im Eigenverlag der Universität Hamburg, Hamburg 1999.

Abb. A 1: Poster *Uran und langlebige Zerfallsprodukte im Wasser der Mulde* für die Tagung „GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2009“ in Frankfurt

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. R. Michel für die Möglichkeit meine Masterarbeit am ZSR der Leibniz Universität Hannover durchzuführen und für die Betreuung danken.

Mein Dank geht zu Frau Prof. Dr. C. Vogt als Zweitprüferin meiner Arbeit. Hierbei möchte ich mich auch für die Unterstützung und die Beratung während des Studiums bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Dipl. Chem. S. Bister für die ausgezeichnete Einführung ins Thema, ausführliche Erklärungen während der Arbeit und für sorgfältiges Korrekturlesen.

Bei den Kollegen im Büro bin ich für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre dankbar.

Ich möchte auch den anderen Mitarbeitern des ZSR für Hilfe während der Arbeit einen Dank sagen. Allen Institutsangehörigen gilt ein großer Dank für die sehr freundliche und angenehme Alltagsatmosphäre und praktische Hilfe. Besonders hervorheben möchte ich hier Herrn K.H. Iwanek für die Erstellung der Bilder.

Ein ganz besonderer und herzlicher Dank gilt meiner Familie für die Unterstützung, für die Besuche und die zahlreichen telephonischen Gespräche während des Masterstudiums. Meinen Freunden in Lettland bin ich nicht nur für die Besuche, sondern auch für das Verständnis für verspätete Antworten auf die Emails dankbar.

