



Leibniz Universität Hannover

Fakultät für Mathematik und Physik

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Masterarbeit

Extraktion und Speziationsanalytik von Brennstoffpartikeln aus der Chernobyl Exclusion Zone

Vorgelegt von: Laura Leifermann Matrikelnummer: 3240900 15. Dezember 2020

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther **Zweitprüfer:** Prof. Dr. Georg Steinhauser

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe. Ich versichere, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet habe und dass die eingereichte Arbeit weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen ist.

Hannover, den 15. Dezember 2020.

Laura Leifermann

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung v					
1	Einl	eitung	1		
2	The	oretischer Hintergrund	3		
	2.1	Der Reaktorunfall von Tschernobyl	3		
	2.2	Probennahmeorte	3		
	2.3	Hot particles	4		
	2.4	Uran	7		
	2.5	Plutonium	9		
	2.6	Cäsium	.0		
3	Тес	hnische Geräte 1	1		
	3.1	Rasterelektronenmikroskop	.1		
		3.1.1 Funktionsweise \ldots 1	.1		
		3.1.2 Sekundäreffekte	.2		
		3.1.3 Mikromanipulator \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 1	.4		
	3.2	Gammaspektrometrie	.5		
	3.3	ICP-Massenspektrometrie	.6		
4	Exp	erimentelle Durchführung 1	9		
	4.1	Probenvorbereitung	9		
	4.2	Lokalisieren des Partikels	21		
	4.3	Extraktion des Partikels	21		
	4.4	Besonderheiten bei der Extraktion 2	23		
	4.5	Auflösen des Partikels	24		
		4.5.1 Aufbau	25		
		4.5.2 Durchführung	25		
		4.5.3 Analysen	26		
5	Erg	ebnisse 2	29		
	5.1	Extraction	29		
	5.2	Gaia	30		

In halts verzeichnis

	5.3	Leachi	ng	 	 	 							31
		5.3.1	Jörmungandr $$.	 	 	 							31
		5.3.2	Fred	 	 	 							33
		5.3.3	Mopsimilian	 	 	 					•		35
		5.3.4	Elli	 	 	 					•		36
		5.3.5	Katy	 	 	 							38
6	Disk	ussion											41
7	Fazi	t											45
8	Anh	ang											47
	8.1	Tabell	n	 	 	 	 •	 •			•		47
	8.2	Partik	1	 	 	 							56
	8.3	Gamm	aspektren	 	 	 							69

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mittels Flotation sechs Kernbrennstoffpartikel aus Umweltproben der Tschernobyl Exclusion Zone separiert und mit einem Mikromanipulator in einem Rasterelektronenmikroskop aus der Probenmatrix auf eine Wolframnadel extrahiert. Diese konnten den verschiedenen Partikelkategorien nach Salbu et al. [1] zugeordnet werden. Des Weiteren wurde an fünf Partikeln ein sequentielles Leaching durchgeführt, das einem Schema nach Kashparov et al. [2] folgt. Im Gegensatz zu Kashparovs Vorgehensweise wurde das sequentielle Leaching an einzelnen Partikeln und nicht an heterogenen Bodenproben durchgeführt. Die gewonnenen Fraktionen wurden anschließend mittels Massenspektrometrie und Gammaspektrometrie analysiert.

1 Einleitung

Während des Reaktorunfalls von Tschernobyl gelangten radioaktive Stoffe mit einer Aktivität von insgesamt 5300 PBq in die Umwelt [3][4]. Unter anderem wurde die Radioaktivität in Form von Partikeln in der Umwelt deponiert [5]. Diese Partikel bestehen aus dem verwendeten Urandioxid-Kernbrennstoff und beinhalten somit ebenfalls eine Vielzahl von radioaktiven Elementen, von denen einige langlebige heute noch messbar sind. Dazu zählen Actinide wie Plutonium und Americium aber auch Spaltsprodukte wie ¹⁵⁴Eu und ¹³⁷Cs [6][7]. Die Deposition der Kernbrennstoffpartikel ereignete sich hauptsächlich in der in 30 km um den Reaktor eingerichteten Chernobyl Exclusion Zone (CEZ), aber bei kleineren Partikeln mit ~1 µm Durchmesser konnte ein Transport über ganz Europa beobachtet werden [8][9][10]. Die in dieser Arbeit untersuchten Partikel stammen aus dem Kühlteich und von einem Bohrkern aus Prypjat innerhalb der CEZ (Abb. 2.1).

Die Kernbrennstoffpartikel mit ihren langlebigen Radionukliden können eine Quelle für fortlaufende Kontaminationen in der Bio- und Hydrosphäre sein [11]. Dafür muss unter anderem geklärt werden, unter welchen Bedingungen sich die Partikel auflösen und wann welche Nuklide mobil werden. Mit den Erkenntnissen können Rückschlüsse für die Bioverfügbarkeit gemacht werden, also die Aufnahme der radioaktiven Nuklide in Pflanzen, Grundwasser und Wildtiere. Werden die Radionuklide in dieser Region bei einer zukünftigen Nutzung ober durch Migration ins Grundwasser oder in Flüsse Teil der Nahrungskette, können sie in den menschlichen Körper gelangen und eine Dosis verursachen. Da es sich bei den hot particles um Kernbrennstoff aus einem Reaktor handelt, können die Untersuchungen in Tschernobyl zusätzlich für ein Modell zur Endlagerung von Kernbrennstoff dienen. So kann mit der chemischen Speziation der Partikel und dem Verhalten bei Auflösungsversuchen auch darauf geschlossen werden, ob Nuklide aus den Kernbrennstäben bei Beschädigung der Ummantelung in die Umwelt gelangen. Unter chemischer Speziation versteht man im Allgemeinen die Verteilung verschiedener Elemente auf die unterschiedlichen Verbindungen, die sie eingehen können. In diesem Fall wird zwischen den Oxidationsstufen der Uranverbindungen unterschieden.

Dazu wird das sequentielle Leaching verwendet, das sich am Verfahren von Kashparov et al. [2] orientiert. Im Gegensatz zu Kashparov et al. [2], wo makroskopische Bodenbproben mit vielen Partikeln in Kontakt mit verschiedenen Säuren gebracht wurden, soll das Verfahren in dieser Arbeit auf einzelne Partikel angewendet werden. So kann genau beobachtet werden, welche Säure welchen Einfluss auf den Partikel selbst hat, und es wird nicht

1 Einleitung

über eine makroskopische Menge Boden gemittelt, der mehrere unterschiedliche Partikel enthalten kann.

Mit den von Kasparov et al. [2] verwendeten Säuren sollen Rückschlüsse auf die vorliegende Spezies der Nuklide geschlossen werden, sodass dieses Verfahren nicht die natürliche Verwitterung der Partikel in der Umwelt nachstellt. Dennoch soll das Verfahren zeigen, wie sich die Partikel strukturell und in Hinblick auf die Auflösegeschwindigkeit unterscheiden. Die Abhängigkeit des Auflöseverhaltens von der Oxidationsstufe des Urans wird mit Referenzpartikeln, die in der Arbeit von Martin Weiß [12] vermessen wurden, bestimmt. Für die optische Analyse der Struktur der Partikel wird ein Rasterelektronenmikroskop (REM) verwendet und die Struktur anhand von Beispielpartikeln von Salbu et al. [1] verglichen. Davon wird ein zu erwartendes Verhalten der Partikel in den Säuren abgeschätzt.

Des Weiteren wird zur Überprüfung der Zusammensetzung der Partikel energiedispersive Röntgenspektroskopie (eng. energy dispersive X-ray analysis (EDX)) angewandt. An einzelnen Partikeln werden zusätzlich Messungen mit Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) durchgeführt, um Zirkonium mit höherer Nachweisempfindlichkeit und ggf. Isotopenverteilungen nachzuweisen. Anschließend werden die Lösungen mittels Gammaspektrometrie auf ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am und ¹⁵⁴Eu untersucht. Zusätzlich findet eine quantitative Analyse der Lösungen mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma mass spectroscopy* (ICP-MS)) auf Uran und Plutonium statt. Die Partikel haben in dieser Arbeit die internen Probenbezeichungen beibehalten, die am Ende der Arbeit in einer Tabelle mit den zugehören Partikelnamen und der Probenbezeichnung zusammengefasst wurden.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Der Reaktorunfall von Tschernobyl

Am 26.04.1986 ereignete sich in dem Kernkraftwerk Tschernobyl in der heutigen Ukraine ein Unfall der INES-Kategorie 7. Dabei explodierte der RBMK-1000-Reaktor in Block 4 wegen eines fehlgeschlagenen Experiments. Bei diesem Experiment sollten die Sicherheitseigenschaften überprüft werden. Dazu wurden die Kühlmittelpumpen außer Betrieb gestellt und das Abschaltsignal bei Nichtverfügbarkeit der Turbinen überbrückt. Die Leistung des Reaktors wurde auf die Hälfte heruntergefahren, musste jedoch eine Stunde später wieder hochgefahren werden, da eine hohe Stromnachfrage bestand. Anschließend begann das Experiment mit dem erneuten Herabfahren der Leistung, die allerdings aufgrund einer Xenon-Vergiftung auf 1% sank. Daraufhin wurden fast alle Steuerstäbe herausgezogen, um eine Stabilisierung der Leistung zu erreichen, die allerdings sehr inhomogen im Kern verteilt war [13].

Das Experiment starte mit dem Schließen der Turbinenschnellschlussventile, woraufhin die Temperatur anstieg, sodass sich Dampfblasen im Kühlwasser bildeten. Das hatte einen starken Anstieg der Leistung zur Folge, sodass sämtliche Regel- und Steuerstäbe in den Reaktorkern gefahren wurden. Dies führte zu einem schlagartigen Anstieg der Leistung, da zunächst die Graphitabdeckungen der Stäbe in den Kern gefahren wurden. So wurden die Neutronen effizienter moderiert und der Reaktor erreichte eine Leistung von 3000 % der Auslegung. Nachdem der Reaktor explodierte, lag der Reaktorkern offen und ein zehntägiger Graphitbrand entstand, sodass eine Aktivität von 5300 PBq freigesetzt wurde [3] [4].

Die Aktivität wurde unter anderem auch in Form von radioaktiven Partikeln freigesetzt, die hauptsächlich im Umkreis von 30 km um den Reaktor deponiert wurden [1][14]. Die CEZ, eine Sperrzone um den havarierten Reaktor, wurde 1986 mit einer Größe von 4300 km² eingerichtet [13][4].

2.2 Probennahmeorte

Die Proben wurden von unterschiedlichen Orten innerhalb der CEZ genommen, siehe Abbildung 2.1. Es wurde Moos aus dem Roten Wald, ein Bohrkern vom Marktplatz von Prypjat, Sediment aus dem Kühlteich und Boden von einem Versuchsfeld in Kopachi

2 Theoretischer Hintergrund





- a) Das Versuchsfeld Kopachi liegt einige Kilometer südlich vom Reaktor.
- b) Die restlichen Probenahmeorte liegen in der direkten Umgebung des havarierten Reaktors [15].

beprobt. Die Probennahme geschah zum Einen im Rahmen der Dissertation von Linda Hamann [15] und zum anderen im Rahmen des BioVeStRa Projektes zu dem das Versuchsfeld in Kopachi gehört. Zur Auswahl der genauen Orte wurde die Ortsdosisleistung (ODL) gemessen, die einen erhöhten Wert an Orten mit Kernbrennstoffpartikeln aufweist. Die Sedimentproben aus dem Kühlteich, der sich direkt neben dem Reaktor befindet, wurden unterhalb der Wassergrenze genommen. Trotz dessen, dass der Wasserspiegel in den letzten Jahren immer weiter gesunken ist, da der Kühlteich nicht mehr gefüllt wird und daher durch die Verdunstung an Wasser verliert [6], befanden sich die Proben bis zur Probennahme unter Wasser. Somit waren die Bedingungen für die Proben bis zur Probennahme 30 Jahre lang konstant und im Gegensatz zu anderen Probenahmeorten gab es keine wechselnden Umwelteinflüsse, sondern nur das Wasser des Kühlteichs.

2.3 Hot particles

Während des Reaktorunglücks sind Kernbrennstoffpartikel mit hoher spezifischer Aktivität ausgetreten. Diese Partikel werden *hot particles* genannt und können anhand ihres Isotopenverhälntisses von natürlichem Uran unterschieden werden. Der relative Anteil von 235 U liegt bei Natururan bei nur 0,72%, wobei frischer Kernbrennstoff in Tschernobyl einen Anteil von ca. 2% hatte [16][17]. Dieser Anteil wird mit der Zeit geringer, da das 235 U gespalten oder durch Neutroneneinfang zum 236 U umgewandelt wird. Um sicher zu sein, dass ein uranhaltiger Partikel auch aus dem Reaktor stammt, kann beispielsweise mit SIMS 236 U nachgewiesen werden, da dieses Isotop in natürlichem Uran nicht vorkommt.

Die hot particles können in unterschiedliche Kategorien eingeteilt werden, bei denen sich

die Partikel optisch und chemisch ähnlich sind. Von Kashparov et al. [18] wurden die *hot* particles in drei Klassen eingeteilt, zu denen die oxidierten und chemisch weniger stabilen, die teilweise oxidierten, sowie die äußerst beständigen, Zirkonium enthaltenden Partikel gehören. Diese können sehr unterschiedliche morphologische Strukturen, Größe und chemische Zusammensetzung besitzen, welches die Löslichkeitseigenschaften beeinflussen kann [11].

Salbu et al. [1] unterteilen die Klassen auf der Basis von den Daten von Kashparov et al. [18] zusätzlich in optische Klassen. Dabei beinhaltet Klasse A die oxidierten Partikel, Klasse B die teilweise oxidierten und Klasse C die stabilen, Zirkonium enthaltenden Partikel. Auf die Kategorien von Kashparov et al. [2] wird im Folgenden genauer eingegangen.

In die erste Kategorie fallen die oxidierten Partikel UO_{2+Z} , die aufgrund der höheren Löslichkeit von U(VI) chemisch eher instabil sind und und sich innerhalb von 1 bis 7 Jahren auflösen [1]. Sie weisen eine löchrige und poröse Oberflächenstruktur auf, siehe Abbildung 2.2. Diese Partikel sind während des zehntägigen Reaktorbrandes vom 26.04.1986 bis zum 05.05.1986 entstanden [18][19][20][14].



Abbildung 2.2: Partikel der Klasse A nach Salbu et al.

Bild a) zeigt einen Partikel von Salbu et al. [1], Bild b) einen Partikel aus einer vorangegangenen Arbeit [21]. Sie weisen eine poröse und unregelmäßige Struktur auf. Bild c) zeigt ebenfalls einen Partikel, der porös aussieht, aber auf einer Wolframnadel für weitere Untersuchungen fixiert ist. Er wird innerhalb dieser Arbeit mittels sequentiellem Leaching untersucht.

Die zweite Kategorie bilden die relativ zum ursprünglichen Kernbrennstoff nicht oxidierten und chemisch stabileren Urandioxid-Partikel UO₂. Diese sind am Tag der Explosion aus Fragmenten des Kernbrennstoffs entstanden und lösen sich innerhalb von 7 bis 70 Jahren auf [1][14]. Sie haben eine löchrige Oberflächenstruktur, die stark der Struktur von unverändertem Kernbrennstoff gleicht, da dieser im Originalzustand etwa 7% bis 8% Poren im sub-Mikrometerbereich besitzt [20][18][22]. Da die Partikel Witterungseinflüssen, UV-Strahlung, Hitze und anderen Einflüssen ausgesetzt worden sind oder lange unter Wasser gelegen haben, sind diese Poren nun vergrößert und die Partikel poröser [23][21], siehe Abbildung 2.3. Die vergrößerten Poren können dadurch zustande kommen, dass bei

2 Theoretischer Hintergrund

der Kernspaltung gasförmige Spaltprodukte entstehen und diese sich aufgrund des Drucks der kontinuierliche Produktion der Gase durch Tunnel und Löcher einen Weg aus dem Partikel oder den Brennstäben bahnen [24].



Abbildung 2.3: Partikel der Klasse B nach Salbu et al.

Auf Bild a) ist ein Partikel von Salbu et al. zu sehen[1] und Bild b) zeigt einen Partikel aus der vorangegangenen Bachelorarbeit [21], die beide zu der Gruppe der löchrigen Partikel gehören, bei denen die Poren deutlich zu erkennen sind. Auch bei Bild c) sind die Poren des Partikels deutlich zu erkennen, dieser befindet sich auf einer Wolframnadel für weitere Untersuchungen.

Zu der dritten Kategorie gehören die besonders stabilen, nicht-oxidierten Partikel, die Zirkonium enthalten $(U_X - Zr_Y - O_Z)$. Diese sind während der Explosion in Anwesenheit einer zirkoniumhaltigen Schutzhülle entstanden. Dabei sind Brennstoffbruchstücke mit der die Brennstäbe umhüllenden Schutzhülle verschmolzen. Diese Partikel sehen so aus, als wären sie mit einer glatten Oberfläche ohne Poren geschmolzen [20][18][1], siehe Abbildung 2.4.



Abbildung 2.4: Geschmolzene Partikel der Klasse C nach Salbu et al.

Bild a) zeigt den Partikel von Salbu et al[1], b) zeigt einen Partikel aus einer vorangegangenen Arbeit [21] und c) einen Partikel, der ebenfalls zu den geschmolzenen Partikeln gehört, aber schon auf einer Nadel fixiert ist, um in dieser Arbeit untersucht zu werden.

Nicht alle Partikel können nach den ersten Untersuchungen oder anhand der Form ein-

deutig einer Kategorie zugeordnet werden. So kann erst nach z.B. Messungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) eine endgültige Aussage über die Oxidationsstufe des Urans getroffen werden. Alle Partikel enthalten als überwiegenden Anteil Uran, sodass die Zusammensetzung und Unterteilung auch im Wesentlichen von der Uranverbindung abhängt. Es sind aber auch Plutonium und Spaltprodukte in den Partikeln zu finden [17].

Die Größe der Partikel variiert vom sub-Mikrometerbereich bis zu 60 µm. Im Durchschnitt haben die Partikel eine Größe von 15 µm und sind die Hauptquelle für Plutonium in der näheren Umgebung von Tschernobyl [25][21].

Zur besseren Handhabung werden in dieser Arbeit Partikel mit einer Größe von $16 \,\mu\text{m}$ mal $20 \,\mu\text{m}$ und größer verwendet.

2.4 Uran

Uran ist für die Partikelanalyse besonders interessant, da es der Hauptbestandteil von Kernbrennstoff ist. Es kann in verschiedenen Oxidationsstufen von +III bis +VI existieren, aber nur +IV und +VI sind im wässrigen Medium stabil. Somit beziehen sich die relevanten Prozesse ausschließlich auf diese beiden Oxidationsstufen und werden im Folgenden genauer betrachtet. In Abb. 2.5 ist ein Pourbaix-Diagramme zu Uran zu sehen, das das Verhalten von Uran bei Raumtemperatur und einer Konzentration von $10 \,\mu\text{M}$ beschreiben.

Die obere gestrichelte Linie markiert das obere stabile Limit von Wasser unter oxidierenden Bedingungen, wobei die untere gestrichelte Linie das untere stabile Limit von Wasser unter reduzierenden Bedingungen darstellt. Markiert sind ebenfalls die Bereiche, in denen die jeweilige Uranverbindung bei dem entsprechenden pH-Wert stabil vorliegt. So wird Uran bei niedrigen pH-Werten in einem Medium mit oxidierenden Bedingungen als UO_2^{2+} vorkommen [26][27][28].

Bei der Mobilität und dem vertikalen Transport von Uran ins Grundwasser haben Umwelteinflüsse, wie die Beschaffenheit des Bodens, der pH-Wert, das Redox-Potential, die Konzentration von komplexierenden Anionen, Partikelgröße und die Verfügbarkeit von Wasser einen starken Einfluss.

In Brennstoff liegt Uran als UO_2 vor, welches in 8 M HNO₃ schwer, jedoch in Königswasser leicht löslich ist. Somit ist es unter Umweltbedingungen unlöslich und nicht mobil. Das vierwertige Urandioxid formt meist unlösliche Uraninite oder gemischt valente Oxidphasen wie $UO_{2,25}$ und $UO_{2,33}$. Unter Umweltbedingungen ist dies sehr stabil, sodass beim sequentiellen Leaching Säuren höherer Konzentration verwendet werden müssen [26][2][29]. Damit sich die Löslichkeit und somit auch die Mobilität erhöht, muss es oxidiert werden. Dies kann z. B. während des Graphitbrandes unter hohen Temperaturen in Tschernobyl passiert sein oder auch durch oxidierende Säuren [26]. Liegt es als Uranyl (UO_2^{2+}) vor, ist

2 Theoretischer Hintergrund



Abbildung 2.5: Pourbaix-Diagramm von Uran



es auch unter Umweltbedingungen leichter löslich als das Urandioxid. Es ist leicht löslich in wässrigen Lösungen und gut löslich in konzentrierter Salpetersäure [30].

In *hot particles* befindet sich hauptsächlich das in Brennstoff verwendete Urandioxid UO_2 oder das aufoxidierte UO_2^{2+} . Es werden, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, verschiedene Oxidationsstufen des Urans und ggf. Verbindungen mit Zirkonium in den Partikeln erwartet. Um diese Unterschiede ohne z. B. Beamline-Experimente feststellen zu können, wird das Verfahren des sequentiellen Leachings nach Kashparov et al. [2] angewendet. Dabei sollen, wie in Abschnitt 4.5.2 noch genauer erklärt wird, durch die verschiedenen Säuren unterschiedliche Bestandteile der *hot particles* Schritt für Schritt herausgelöst werden, sodass am Ende anhand der Menge der in Lösung gegangenen Nuklide festgestellt werden kann, welche Oxidationsstufe das Uran in dem Partikel hatte. Dabei ist es interessant zu sehen, ob die *hot particles* aus mehrheitlich U(IV) oder dem leichter löslichen U(VI) bestehen und sich schon bei geringen Säurestärken auflösen.

2.5 Plutonium

Plutonium wird in dieser Arbeit besonders betrachtet, da es ein sehr relevantes Radionuklid in der Umwelt ist. Es befindet sich in deutlich geringeren Mengen als das Uran in den Kernbrennstoffpartikeln, spielt aber für die Betrachtung in der Umwelt auch in Hinblick auf die Endlagerung von Kernbrennstoff eine wichtige Rolle. Plutonium hat vier gleichzeitig existierende Oxidationsstufen, bevorzugt sind es +III, +IV und +VI, sowie +V [31]. Das Pourbaix-Diagramm von Plutonium ist in Abb. 2.6 zu sehen:



Abbildung 2.6: **Pourbaix-Diagramm von Plutonium** Zu sehen ist das Pourbaix-Diagramm von Plutonium [32].

Vierwertige Plutoniumionen haben aufgrund ihrer hohen Ladung und geringen Radien eine Affinität zu hydrolysieren [32]. Diese nimmt über Pu (VI) und Pu(III) zu Pu(V) hin ab [33]. Es findet unterhalb eines pH-Wertes von 1,5 und oberhalb von 7 eine Disproportionierung von Pu(V) statt, sodass Pu(IV) und Pu(VI) gleichzeitig existieren [33]. Wenn Pu(IV) aufgelöst wird, stellt sich innerhalb weniger Stunden ein Gleichgewicht zwischen allen vier Oxidationsstufen ein, wobei aber in einer 6 M HNO₃ das Pu(IV) gegenüber Disproportionierungsreaktionen stabil ist [30]. Die Disproportionierungsreaktion kann dazu führen, dass die Plutoniummoleküle und -ionen mobil werden, obwohl ihr Ausgangszustand nicht mobil war [30]. Plutonium kann außerdem als Kolloide und Pseudokolloide mobil sein [14].

2 Theoretischer Hintergrund

2.6 Cäsium

Wie alle Elemente der ersten Hauptgruppe, hat auch Cäsium eine hohe Löslichkeit und zusätzlich eine hohe Flüchtigkeit [31]. ¹³⁷Cs ist eines der Hauptspaltprodukte und kommt im Kernbrennstoff und demnach auch in den *hot particles* vor. Aufgrund seiner hohen Mobilität akkumulieren Pflanzen dieses sehr gut, sodass es durch Ingestion in den menschlichen Körper gelangen kann. Hier lagert es sich wegen seiner chemischen Ähnlichkeit zu Kalium z. B. in den Muskeln an und kann zu einer erhöhten Strahlendosis führen. ¹³⁷Cs ist ein γ -Strahler und wird mittels Gammaspektroskopie detektiert [34], sodass es für die Analyse sehr gut geeignet ist.

3 Technische Geräte

3.1 Rasterelektronenmikroskop

Mit Hilfe eines Rasterlektronenmikroskops können Oberflächen und Strukturen im sub-Mikrometerbereich aufgelöst werden. Auch die Zusammensetzung der Probenoberfläche kann mit der durch den Elektronenstrahl entstehenden charakteristischen Röntgenstrahlung bestimmt werden. Dazu rastert ein kontinuierlicher Elektronenstrahl die Oberfläche der Probe ab und die dabei entstehenden Sekundäreffekte dienen der Analyse der Probe.

3.1.1 Funktionsweise

Bei einem Rasterelektronenmikroskop werden in der Glühkathode Elektronen erzeugt, die zur Probe hin durch eine angelegte Spannung auf 20-30 kV beschleunigt werden. Dabei werden sie durch magnetische Linsen durch mehrfaches Aufweiten und erneutes Fokussieren stark gebündelt und durch elektrische Felder über die Probe gerastert. Dabei entsteht ein sehr feiner Elektronenstrahl, der auf die Probe trifft und Sekundäreffekte verursacht [35]. Das in dieser Arbeit genutzte REM ist ein XL30 ESEM der Firma REMX und kann die Sekundäreffekte mit drei verschiedenen Detektoren detektieren. Der Aufbau des REM ist in Abb. 3.1 zu erkennen.

Die Säule, in der die Beschleunigung und Fokussierung stattfinden, befindet sich im Hochvakuum bei 10^{-6} mbar. Da die Messkammer durch mehrere Aperturen von der Säule getrennt ist, können Messungen sowohl im Hochvakuum, als auch im Niedrigvakuum bei 0,1 mbar bis 1 mbar stattfinden. Organische Proben, wie z. B. die in dieser Arbeit verwendeten Bodenproben, werden zunächst im Niedrigvakuum untersucht, um elektrostatische Aufladungseffekte zu minimieren. Aus dem selben Grund werden für die Bodenproben auch Probenhalter aus Aluminium mit einem Kohlenstoffklebeband verwendet. Werden anschließend hochauflösende Bilder der Partikel auf der Nadel benötigt, werden diese im Hochvakuum gemacht, da hier die Bildqualität negativ beeinflussende Stöße mit Luftmolekülen seltener stattfinden. Bei dem REM können verschiedene Größen des Fokus (Spotsize) eingestellt werden, die für verschiedene Verwendungszwecke gut geeignet sind. Um sehr scharfe Bilder zu bekommen, wird eine niedrige Spotsize gewählt, ist ein hoher Elementkontrast gewollt, wird eine hohe Spotsize genutzt.

3 Technische Geräte



Abbildung 3.1: Aufbau REM

Die Abbildung zeigt den Aufbau und die Funktionsweise eines REM. Der Elektronenstrahl ist in Blau gekennzeichnet und die Rasterbewegung mit der gestrichelten Linie. Zudem ist die Elektronenstrahlablenkung und Fokussierung, sowie die einzelnen Detektoren zu erkennen.

3.1.2 Sekundäreffekte

Bei dem Abrastern der Probenoberfläche entstehen unterschiedliche Signale, die in unterschiedlichen Probentiefen entstehen, die in Abb. 3.2 zu erkennen sind. Dabei sind vor allem die Sekundärelektronen (engl. *secondary electrons* (SE)), die Rückstreuelektronen (engl. *backscattered electrons* (BSE)) und die charakteristische Röntgenstrahlung zu beachten, auf die im Nachfolgenden eingegangen wird.

Sekundärelektronen Die SE werden durch die Primärelektronen aus dem Elektronenstrahl aus der Hülle der Probenatome der obersten Schicht gelöst, sodass ein Oberflächenbild entsteht. Die Herkunftstiefe der SE beträgt nur wenige Nanometer, da sie geringe Energien von bis zu 50 eV besitzen. So können Sekundärelektronen aus tieferen Schichten den Detektor nicht erreichen und tragen nicht zu einem Bild bei. Die detektierten SE besitzen unterschiedliche Austrittswinkel und Abstände zum Detektor und werden auch von der Probentopographie teils abgeschirmt. Dadurch kann ein Topographiekontrast erzeugt werden [36].

3.1 Rasterelektronenmikroskop





Zu sehen sind die unterschiedlichen Signale, die in der Probe während des Abrasterns des Elektronenstrahls, entstehen.

Rückstreuelektronen Die BSE sind Primärelektronen, die mit annähernd ihrer ursprünglichen Energie aus der Probe zurückgestreut werden. Durch die verglichen mit den SE deutlich höhere Energie, können sie auch aus tieferen Probenschichten noch detektiert werden. Durch die unterschiedliche Ordnungszahl der Elemente werden diese unterschiedlich stark gestreut. Die Wahrscheinlichkeit für eine Rückstreuung erhöht sich, wenn die Elektronendichte höher ist, sodass bei Elementen mit hoher Elektronendichte (Ordnungszahl) das Signal, das beim Detektor ankommt, stärker ist. Somit erzeugen BSE einen Materialkontrast und keinen Topographiekontrast [36]. Durch das höhere Signal bei höheren Elektronendichten erscheint ein Gebiete, in dem sich ein Partikel mit Uran befinden, heller als z. B. das Kohlenstoffklebeband, was zur Folge hat, dass nach Partikeln ausschließlich im BSE-Modus gesucht wird [37]. Das Extrahieren findet im SE-Modus statt, da so ein besserer Überblick über die Tiefe der Nadel und den Kleber gegeben wird.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie Zum Analysieren der Partikel oder anderer Proben wird die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) verwendet. Dabei regen die Primärelektronen die Elektronen in der Atomhülle an. Anschließend fallen diese in ein niedrigeres Energieniveau zurück und geben ihre Energie in Form eines Photons mit charakteristischer Energie wieder ab.

Ein anderer viel häufiger auftretender Vorgang im Atom ist aber, dass ein Elektron aus

3 Technische Geräte



Abbildung 3.3: Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung

Die Abbildung zeigt die Anregung durch ein externes Elektron in der Atomhülle. Der Atomkern ist in der Mitte der Abbildung, die Schalen mit den Elektronen in blau. Es wird ein Elektron aus der Hülle herausgeschlagen und die dabei entstandene Lücke mit einem Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Bei diesem Prozess entsteht eine für jedes Element charakteristische Strahlung im Röntgenbereich.

der Atomhülle herausgeschlagen wird und ein Elektron aus einer höheren Schale wieder unter Emission eines charakteristischen Photons diese Lücke auffüllt, siehe Abb. 3.3 [35]. Die charakteristische Strahlung ist vom Elektronenübergang abhängig und kann mit einem EDX-Detektor detektiert werden. Das dabei entstehende Spektrum gibt Auskunft über die Zusammensetzung der Probe oder des Partikels. Mit Hilfe des EDX können auch Mappings durchgeführt werden. Dabei wird in jedem Pixel ein komplettes Spektrum aufgenommen, das am Ende überlagert werden kann. Dabei lassen sich einzelne Elemente genau dem Pixel zuordnen, aus dem sie stammen.

3.1.3 Mikromanipulator

Für die Extraktion der Partikel wird ein Mikromanipulator der Firma KLEINDIEK NA-NOTECHNIK verwendet, der in Abbildung 3.4 zu sehen ist. Der Mikromanipulator kann in drei Ebenen bewegt werden, sodass jeder Punkt auf dem Probenhalter erreicht werden kann. Die Wolframnadel wird in einem kleinen Röhrchen befestigt, das zusätzlich mit Kohlenstoffklebeband gesichert wird. Dieser Nadelhalter kann wiederverwendet und die Nadel nach der Benutzung ausgetauscht werden.



Abbildung 3.4: Mikromanipulator

Die Abbildung zeigt den in dieser Arbeit verwendeten Mikromanipulator. Die drei Bewegungsrichtungen, vertikal in grün, Ein- und Ausfahren in blau und die Rotation in rot, sind eingezeichnet. Vorne zu sehen ist die Wolframnadel, die in einem Nadelhalter steckt.

3.2 Gammaspektrometrie

Für die Detektion von Gammastrahlung werden in dieser Arbeit Ge-Halbleiterdetektoren verwendet, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Damit werden die Aktivitäten von ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am und ggf. ¹⁵⁴Eu in den Fraktionen bestimmt. Als Auswertesoftware wird GENIE2000 verwendet.

Halbleiterdetektor Für die Messung der ionisierenden Strahlung wird eine in Sperrrichtung geschaltete Diode verwendet. Das Prinzip einer Diode ist in Abb. 3.5 zu sehen. Das verwendete Material ist hochreines Germanium, das gezielt mit Fremdatomen dotiert ist. So können Löcher (Elektronenmangel) in der p-dotieren Schicht und zusätzliche Elektronen in der n-dotierten Schicht (Elektronenüberschuss) gebildet werden. Die Elektronen und Löcher rekombinieren, sodass sich in der Mitte zwischen den beiden Schichten eine sog. Sperrschicht bildet und kein Strom fließen kann. Das durch die Ladungsverschiebung entstandene elektrische Feld kann durch das Anlegen einer Spannung vergrößert werden [35][38]. Dies ist in Abb. 3.5 zu erkennen, wobei die technische Stromrichtung eingezeichnet ist.

Strahlungsmessung Da bei Raumtemperatur das Leitungs- und Valenzband des Halbleiters so dicht beieinander liegen, dass durch die thermische Anregung ein Strom fließen kann, muss der Germaniumkristall mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Das thermische Rauschen ist dadurch deutlich reduziert [39]. Gelangt ionisierende Strahlung in die Sperrschicht, bilden sich Elektron-Loch-Paare, die durch die angelegte Spannung kurzzeitig einen Strom erzeugen, der verstärkt und detektiert werden kann [39]. Der Aufbau und

3 Technische Geräte



Abbildung 3.5: Halbleiterdetektor

Hier ist das Prinzip einer in Sperrrichtung geschalteten Diode zu sehen. Der Germaniumdetektor ist gezielt mit Fremdatomen verunreinigt, sodass es eine n-dotierte und eine p-dotierte Schicht gibt. In der Mitte bildet sich eine Sperrschicht aus, die durch die angelegte Spannung vergrößert wird. Durch die Schaltung vergrößert sich die Sperrschicht und es kann kein Strom fließen. Trifft Gammastrahlung nun in die Sperrschicht, bildet sich ein Elektron-Loch-Paar und eine Spannung kann gemessen werden.

die Strahlungsmessung sind in Abb. 3.5 dargestellt. Die entstehende Spannung ist abhängig von der Energie des einfallenden Gammaquants und die unterschiedlichen Energien können diskriminiert werden. Wird eine Probe eine gewisse Zeit gemessen, entsteht ein Spektrum [34].

3.3 ICP-Massenspektrometrie

Die ICP-MS ist ein Standardverfahren in der Spurenanalytik. Bei der ICP-MS können simultan mehrere Elemente in einer Lösung mit sehr niedrigen Nachweisgrenzen bestimmt werden. Dazu wird ein hochfrequenter Strom in ionisiertem Argon induziert, der das Plasma auf Temperaturen von bis zu 10000 K erhitzt. Der Aufbau ist Abb. 3.6 zu entnehmen.

Die Probe wird fein zerstäubt in das Plasma geleitet, wo die Moleküle atomisiert und Atome ionisiert werden. Der Sampler wird mittig auf das Plasma justiert, um möglichst viel von der ionisierten Probe in das Vorvakuum einzusaugen. Anschließend folgt der Skimmer, der sich im Hochvakuum befindet. Durch den erneuten Druckabfall werden die Ionen in den Skimmer und anschließend in den Quadrupol eingesaugt. Der Quadrupol ist das eigentliche Analysegerät, das die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis analysiert. Die durch den Quadrupol auf spiralförmigen Bahnen fliegenden Teilchen werden am Detektor schließlich detektiert und als Signal weitergeleitet. Nur die Ionen mit dem richtigen Masse-zu-Ladung-Verhältnis können den Quadrupol passieren. Die restlichen Teilchen werden auf Bahnen gelenkt, die schließlich an die Metallstäbe des Quadrupols stoßen und

3.3 ICP-Massenspektrometrie



Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau der ICP-MS

Zu sehen ist der prinzipielle Aufbau einer ICP-MS, wobei das Trägergas von links in die Apparatur und weiter zum Sampler und in die Ionenoptik geht. Anschließend wird das Signal detektiert und an den Rechner weitergeleitet [40].

nicht gemessen werden können [40]. Für genauere Erklärung kann in dem Buch von Gey [40], dem Buch von Gross [41] oder in anderer Fachliteratur nachgelesen werden.

4 Experimentelle Durchführung

4.1 Probenvorbereitung

Da die ursprüngliche Probe größtenteils aus inaktiven Bodenmaterial besteht, kann eine gezielte Aufarbeitung des Materials die Partikelsuche deutlich beschleunigen. Die gesuchten *hot particles* zeichnen sich zum einen durch eine niedrige Größenklasse aus. Zum anderen besitzen sie eine im Vergleich zu dem typischen Bodenmaterial hohe Dichte von 9 g cm^{-3} bis 11 g cm⁻³. Daher sind Methoden der Größen- und Dichtetrennung wie Sieben und Flotieren naheliegend, um die gesuchten Partikel von der Matrix zu trennen. Die einzelnen Schritte werden im Folgenden näher erläutert und sind auch der Abb. 4.1 zu entnehmen. In der vorliegenden Arbeit wurden drei Schritte zur Probenaufarbeitung durchgeführt:

- 1) Aufschlämmen der Probe in Wasser und Sieben der Probe
- 2) Aufschlämmen in einer Lösung sehr hoher Dichte und Flotation der Probe
- 3) Filtrieren der schweren Fraktion

Aufschlämmen und Sieben Etwa 5 g Bodenprobe werden als erstes mit Hilfe eines Ultraschallbades aufgeschlämmt, sodass sich auch agglomerierte Partikel fein im Wasser verteilen. Die Suspension wird durch zwei Siebe mit einer Maschenweite von 200 µm und 63 µm gegeben. Für die Partikel wird eine Größe von unter 63 µm erwartet, sodass diese durch das kleinere Sieb hindurch gelangen und aufgefangen werden können. Die Menge der Bodenprobe wird deutlich reduziert und durch die Trocknung der kleinsten Fraktion der nächste Schritt vorbereitet.

Flotation Da die typischen Bodenbestandteile eine Dichte unter $2,7 \,\mathrm{g}\,\mathrm{mL}^{-1}$ besitzen und die Kernbrennstoffpartikel eine deutlich höhere Dichte von 8 bis $11 \,\mathrm{g}\,\mathrm{mL}^{-1}$ haben, werden nach dem Prinzip der Flotation die Proben vorbereitet. Für die Flotation wird eine Polywolframatlösung mit einer Dichte von $3 \,\mathrm{g}\,\mathrm{mL}^{-1}$ verwendet. Dabei wurde von der Firma TC-TUNGSTEN COMPOUNDS aus einem Natriumwolframat Dihydrat die Wolramatlösung hergestellt. Die getrocknete, kleine Fraktion wird in die Lösung gegeben und erneut mit einem Ultraschallbad aufgeschlämmt. Aufgrund der hohen Dichte der Brennstoffpartikel und der niedrigeren Dichte der typischen Bestandteile in Bodenproben trennen sich die

4 Experimentelle Durchführung



Abbildung 4.1: Flotation

Zu sehen ist die Reihenfolge, in der die Flotation durchgeführt wird.
a) Gesiebte Bodenprobe wird in die Polywolframatlösung gegeben.
b) Die Probe wird in ein Ultraschallbad gehalten, sodass die Brennstoffpartikel (in rot), die andere schwereren Partikel (in grün) und die leichte Fraktion (in blau) sich alle fein in der Lösung verteilen.
c) Die Probe wird zentrifugiert, sodass die schwere Fraktion herabsinkt und die leichte Fraktion oben auf der Lösung schwimmt.
d) Der obere Teil der Lösung wird abgegossen [12].

schweren von den leichten Bestandteilen nach dem Zentrifugieren auf, siehe Abb.4.2. Die *hot particles* sinken auf den Boden des Probenröhrchens ab und die leichteren Bestandteile können abgegossen werden. Die Menge der Probe hat sich erneut stark reduziert.

Filtrieren Im letzten Schritt wird die schwere Fraktion durch einen sehr feinen Filter mit einer Porengröße von unter 1 µm gegeben. Dabei lagern sich unter anderem die Partikel auf der Oberfläche des Filters ab, siehe Abb. 4.2 b). Die Probenmenge hat sich nun von ursprünglichen 5 g auf etwa 0,5 g auf dem Filter ohne einen Partikelverlust reduziert. Nach der erneuten Trocknung können mit einer Pinzette und einem Geiger-Müller-Zählrohr mit kleinem Eintrittsfenster Fasern des Filters mit hoher Impulszahl von Fasern niedrigerer Impulszahl getrennt werden und anschließend auf Aluminium-Probenhalter mit Kohlenstoffklebeband geklebt werden.



Abbildung 4.2: a) Zentrifugierte Probe und b) Filter mit restlicher Bodenprobe[12]

4.2 Lokalisieren des Partikels

Im nächsten Schritt folgt die Suche nach den Partikeln im REM. Dazu wird das REM im Niedrigvakuum verwendet und der BSE-Detektor genutzt. So erscheinen die Partikel aufgrund ihrer hohen Ordnungszahl deutlich heller als die restliche Probe auf dem Probenhalter. Ebenfalls kann mit Hilfe der im nächsten Abschnitt beschriebenen Wolframnadel der Kontrast eingestellt werden. Diese erscheint aufgrund ihrer ebenfalls höheren Dichte heller als die restliche Probe. Ist der Partikel auf dem Kohlenstoffklebeband lokalisiert, kann mit der Extraktion begonnen werden.

4.3 Extraktion des Partikels

Die Extraktion der Partikel wird mit einer Wolframnadel in einem Mikromanipulator durchgeführt. Diese Nadeln wurden aus einem Wolframdraht speziell für diese Anwendung geätzt [42].

Mikromanipulator und Kleber Wie im Kapitel 3.1.3 schon beschrieben, wird für die Extraktion der Partikel ein nachträglich ins REM eingebauter Mikromanipulator von KLEIN-DIEK NANOTECHNIK verwendet. Eine eingebaute Wolframnadel kann in alle Raumrichtungen bewegt werden, sodass alle Punkte auf dem Probenhalter in der Messkammer erreicht werden können. Ebenfalls von der Firma KLEINDIEK NANOTECHNIK ist der REMkompatiblen Kleber SEMGLU. Dieser kann im Hochvakuum eingesetzt werden und härtet durch Bestrahlung mit einem Elektronenstrahl aus, weshalb er für den Einsatz im REM

4 Experimentelle Durchführung

ideal geeignet ist.

Positionierung und Kontaktherstellung Die für die Extraktion verwendete Wolframnadel wird in den SEMGLU getaucht, damit etwas Kleber an der Nadel haften bleibt. Anschließend wird die mit Kleber benetzte Nadel zurück zu der Stelle auf dem Kohlenstoffklebeband manövriert, bei der vorher der Partikel lokalisiert und ggf. von umliegenden nichturanhaltigen Partikeln befreit wurde. Die Spitze der Nadel wird anschließend vorsichtig mit dem Mikromanipulator zum Brennstoffpartikel geführt, der durch die Probenvorbereitung separiert auf dem Kohlenstoffklebeband liegt. Die Wolframnadel soll den Partikel mit einer Kante so berühren, dass sich eine Verbindung des Klebers mit Nadel und Partikel bildet. Diese Verbindung soll möglichst nur an einer Seite bestehen und der Kleber nicht den gesamten Partikel benetzt, da dies weitere oberflächensensitive Messungen verfälschen könnte.

Aushärten des Klebers Besteht die Klebeverbindung, wird mit dem Elektronenstrahl mit einer erhöhten Spotsize fokussiert. Die folgende Tabelle zeigt die verwendeten Einstellungen für den jeweiligen Verwendungszweck:

Einstellungen des REM	Werte
Spotsize Partikelsuche	4
Spotsize Kleberaushärtung	5
Spotsize Bilder	3
Spannung Normalbetrieb	$25\mathrm{kV}$
Spannung Hochaufgelöstes Mapping	$15\mathrm{kV}$
Druck Hochvakuum	mind. $2,7 \cdot 10^{-4}$ mbar
Druck Niedrigvakuum	$1\mathrm{mbar}$

Tabelle 4.1: Einstellungen am REM

So wird die Anzahl der Elektronen, die auf den Kleber treffen, erhöht und das Aushärten des Klebers beschleunigt. Um den Kleber vollständig auszuhärten und die Gefahr eines Ablösens zu minimieren, muss der Elektronenstrahl über die gesamte Klebefläche gefahren werden und ausreichend lange gehärtet werden. Außerdem kann nach wenigen Minuten ggf. vom Niedrigvakuum in das Hochvakuum gewechselt werden, um eine weitere Erhöhung der Elektronenzahl zu bewirken. Um zu überprüfen, ob der Kleber ausgehärtet ist, kann auf eine kleine Klebefläche fokussiert werden und die Veränderung im Kleber beobachtet werden. Gibt es keine weiteren Veränderungen, wie z. B. Zusammenziehen oder Wabern des Klebers, ist dieser mit großer Wahrscheinlichkeit komplett durchgehärtet.

Extraktion Nach einigen Minuten ist die Aushärtung des Klebers abgeschlossen und der Partikel kann mit der Nadel aus dem Kohlenstoffkleber herausgezogen und somit extrahiert

werden. Anschließend wird der Partikel auf einem in Abb. 4.4 zu erkennenden Nadelhalter für den Transport befestigt oder in dem Nadelhalter, der für die Auflösungsversuche verwendet wird, befestigt.



Abbildung 4.3: Partikel auf einer Nadel

Hier ist der Partikel nach der Extraktion zu sehen. An der Spitze der Nadel befindet sich der Kleber, an dem der Partikel klebt.



Abbildung 4.4: Nadelhalter

Zu sehen ist der Nadelhalter mit Abdeckung, damit die Nadel und der Partikel beim Transport und der Aufbewahrung geschützt sind

4.4 Besonderheiten bei der Extraktion

Die Prozedur bei kleineren Partikeln, wie z. B. Ida verläuft so, wie in Abbildung 4.3 dargestellt. Allerdings sind besonders große Partikel eine Herausforderung, da die Klebefläche deutlich größer sein muss. Eine solche Herausforderung stellt die Probe Gaia da, die in der Diss. von Wolfgang Schulz [43] gefunden wurde. Dieser Partikel ist mit ca. 200 µm mal 300 µm Kantenlänge sehr groß und hat die Form einer Scheibe. Bei dem ersten Versuch

4 Experimentelle Durchführung

(a) (b)

Gaia zu extrahieren wurden die Bilder 4.5 aufgenommen.

Abbildung 4.5: Gaia

Auf den Bildern ist der besonders große Partikel Gaia und eine Wolframnadel zu sehen. Der Partikel wird auf die Seite gestellt, Bild a), um eine gute Angriffsfläche für die Wolframnadel und den Elektronenstrahl zu bieten. Bild b) zeigt den Partikel in seiner endgültigen Position auf einem Nadelhalter.

Um Gaia auf eine Nadel zu separieren, wird der Partikel zunächst mit einer schon mit REM-Kleber großflächig benetzten Wolframnadel auf die Seite gestellt, siehe Abb. 4.5. Da die Rückseite für die nachfolgenden Untersuchungen weniger von Interesse ist, konnte hier die Nadel mit dem Kleber in einem guten Winkel zum Elektronenstrahl positioniert werden. Der Elektronenstrahl kann die Klebefläche zwischen der Rückseite von Gaia und der Nadel ohne Hindernisse treffen und den Kleber aushärten. Das Aushärten dauert aufgrund der großen Oberfläche länger als bei anderen Partikeln. Im Anschluss kann Gaia aus der Probenmatrix herausgezogen und in einem Nadelhalter fixiert werden.

4.5 Auflösen des Partikels

In dieser Arbeit soll das Verhalten der Kernbrennstoffpartikel in Säuren untersucht werden. Als Vorlage dient das Verfahren von Kashparov et al. [2] bei dem für das sequentielle Leaching makroskopische, wenig vorbereitete Bodenproben verwendet werden. In dieser Arbeit hingegen wird das Verfahren an einzelnen Partikeln durchgeführt, die zuvor aus den Bodenproben extrahiert und auf Nadeln geklebt werden. So wird jeweils ein einzelner Partikel nacheinander in verschiedene Säuren gehalten und anschließend werden die strukturellen Veränderungen des Partikels im REM untersucht. Dazu muss der Partikel auf der Wolframnadel bleiben, bis er sich aufgelöst hat. Für das Leaching gibt es einen speziellen Aufbau, bei dem ein einzelner Partikel auf einer Nadel mit einem Nadelhalter aus Teffon



Abbildung 4.6: Aufbau des Leachings

Zu sehen ist der Nadelhalter mit eingespannter Nadel in der jeweiligen Lösung. Als ersten Schritt wird destilliertes Wasser verwendet.

in die Lösung gehalten wird.

4.5.1 Aufbau

Der Aufbau des sequentiellen Leachings ist der Abbildung 4.6 zu entnehmen. Der Nadelhalter aus Teflon ist mit einer Stativklemme eingespannt und in ihm befindet sich eine Nadel mit einem Partikel am unteren Ende. Sie wird so eingespannt, dass die Spitze der Nadel deutlich in die Lösung ragt, damit sich der Partikel auch nach leichtem Verdunsten der Säure in der Lösung befindet.

4.5.2 Durchführung

Das Verhalten des Klebers und der Nadel werden zunächst ohne Partikel getestet. Diese werden sowohl von der 8 M Salpetersäure als auch von dem Königswasser nicht bzw. erst nach mehreren Durchgängen beschädigt. Nach jedem Schritt wird ein REM-Bild und ein Lichtmikroskopbild gemacht.

Der Tabelle 4.2 sind die einzelnen Schritte des Leachingprozesses mit den dazugehörigen Lösungen zu entnehmen.

Der Partikel wird zunächst in destilliertes Wasser für 24 Stunden bei Raumtemperatur gehalten. Hierbei sollen die wasserlöslichen Bestandteile herausgelöst werden.

Im zweiten Schritt sollen sich mobile und austauschbare Bestandteile des Partikels und im dritten Schritt die pH-sensitiven und mobilen Nuklide aus dem Partikel lösen. Beim vierten

4 Experimentelle Durchführung

Schritt wird der Partikel in eine sog. *Tamm Solution* gehalten. Diese hat einen pH-Wert von 3,2 und soll die amorphen Phasen und Carbonate, sowie Oxide und Hydroxide von Eisen und Aluminium lösen, da die Lösung leicht reduzierende Eigenschaften besitzt. Die im fünften Schritt verwendete Salpetersäure hat oxidierende Eigenschaften, sodass sich die oxidierten Partikel vollständig auflösen sollten.

Der Partikel wird im sechsten Schritt in Königswasser gehalten, um die mineralischen Phasen und die nicht-oxidierten Partikel aufzulösen. Da dies bei 95°C durchgeführt werden soll, wird ein Sandbad verwendet, damit die Temperatur innerhalb der Säure möglichst konstant gehalten wird, siehe Abb. 4.7.

Es wird erwartet, dass ein Großteil der Partikel bei diesem Schritt in Lösung gehen wird. Sollte dies noch nicht der Fall sein, wird der Partikel in die Flusssäure gehalten, um auch die besonders stabilen, Zirkonium enthaltenden Partikel aufzulösen.

4.5.3 Analysen

Die Lösung und der jeweilige Partikel selbst sollen analysiert werden, damit Aussagen über das Verhalten des Partikels getroffen werden können. Dazu werden nach jedem Schritt Veränderungen der Oberfläche der Partikel mittels REM und Lichtmikroskop analysiert. Die Lösung soll zunächst mit Gammaspektrometrie auf ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am und ¹⁵⁴Eu und anschließend mittels ICP-MS auf Uran und Plutonium hin untersucht werden.

Oberflächenanalyse mittels REM und Lichtmikroskop

Nach jedem Schritt des sequentiellen Leachings wird jeweils ein Lichtmikroskopbild und ein REM-Bild gemacht und die Bilder mit dem Ausgangsbild verglichen. Dabei lässt sich beobachten, ob sich die Oberflächenstruktur nach dem Leaching verändert. Dazu sind folgende Parameter besonders zu beachten:

- Veränderungen der Poren
- Veränderungen der Struktur

	3	8	
Schritt	Lösung	Temperatur	Dauer [h]
1	dest. Wasser	Raumtemp.	24
2	$1\mathrm{M}~\mathrm{NH_4Ac}$	Raumtemp.	24
3	$1 \mathrm{M} \mathrm{HCl}$	Raumtemp.	24
4	$0,2 \mathrm{M} (\mathrm{NH}_4)_2 \mathrm{C}_2 \mathrm{O}_4 \mathrm{~und~} 0,1 \mathrm{M} \mathrm{H}_2 \mathrm{C}_2 \mathrm{O}_4$	Raumtemp.	2
5	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	Raumtemp.	24
6	HCl /HNO_3	$95 ^{\circ}\mathrm{C}$	2
7	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3 + 4 \mathrm{M} \mathrm{HF}$	Raumtemp.	2

Tabelle 4.2: Vorgehensschema beim Leaching

4.5 Auflösen des Partikels



Abbildung 4.7: **Aufbau des Sandbads für den Lösungsschritt mit Königswasser** Zu sehen ist der schematische Aufbau des Sandbads und der tatsächliche Aufbau im Labor

- Entstehung von Bruchkanten
- Veränderungen an der Nadel
- Verringerung der Partikelmasse

Als weiterer Analysepunkt wird das Lichtmikroskop verwendet, womit beobachtet werden kann, ob sich die Farbe des Partikels oder der Nadel verändert. So können Veränderungen in der Oxidationsstufe oder ggf. andere Veränderungen an der Nadel und dem Kleber erkannt werden.

Gammaspektrometrie

Die Partikel werden vor dem Leaching auf den Gammadetektor gelegt, um den genauen Anteil der Gesamtaktivität in den jeweiligen Lösungen am Ende des Leachings zu bestimmen. So kann berechnet werden, in welchem Lösungsschritt wie viel relativ gelöst wird. Dies wird in dieser Arbeit nur für Elli durchgeführt, da die anderen Partikel bereits in vorherigen Arbeiten von Manuel Raiwa [44] und Wolfgang Schulz [43] vermessen wurden.

Nach dem Leaching werden die einzelnen Proben auch mittels Gammaspektrometrie untersucht. Dazu werden die auch für das Leaching verwendeten Schnappdeckelgläser

4 Experimentelle Durchführung

verwendet, um Probenverluste durch Umschütten zu vermeiden. Die Lösungen benötigen keine weitere Probenvorbereitung und werden auf die selbe Höhe mit der jeweiligen Lösung aufgefüllt, sodass Abschirmungseffekte aufgrund unterschiedlicher Füllhöhe vermieden werden. Zuvor wird der Untergrund des Detektors aufgenommen und mit einem Standard kalibriert. Für die Kalibration werden flüssige und Punkt-Standards gemessen. Bei den Lösungen wird ein flüssiger Standard xQCY-13 mit 5 mL abgemessen und eingewogen. Der Flüssigkeitspegel muss dabei dem der zu messenden Proben entsprechen und für alle Proben übereinstimmen. Bei den Partikeln wird zunächst der Probenteller und eine leere Nadel gemessen, damit der Untergrund anschließend von der Messung mit Partikel abgezogen werden kann. Es werden eine Effizienz-Kalibrierung für beide Probengeometrien durchgeführt und die Aktivität der Probe sowie die Unsicherheiten berechnet. Für eine ausführliche Erklärung kann in den Abschlussarbeiten von Tobias Kampmeier [38] und Felix Hentel [39] nachgeschlagen werden.

ICP-MS

Die Lösungen werden nach dem Leaching mittels einer ICP-MS auf Uran und Plutonium untersucht. Für die Auswertung wird die DIN Norm 32645 verwendet und nach der Leerwertmethode ausgewertet. Dabei liegen die Nachweisgrenzen (LOD, eng. *Limit* of detection) im unteren ppq-Bereich und die Bestimmungsgrenze (LOQ, engl. *Limit of Quantification*) im mittleren ppq-Bereich. Die Nachweisgrenze wird mit folgender Formel bestimmt:

$$\Delta \bar{y}_L = s_L \cdot t_{f;\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}} \tag{4.1}$$

$\Delta \bar{y}_L$	Breite des einseitigen Vorhersagebereichs
	für zukünftige Leerwerte bei der Leerwertmethode
s_L	Standardabweichung der Messwerte der Leerprobe
$t_{f;\alpha}$	Quantil der t-Verteilung bei einseitiger Fragestellung für den Fehler 1. Art
n	Anzahl Einzelmessungen
m	Anzahl der Messungen an der Analysemethode

f =n-1 Freiheitsgrade

Die Bestimmungsgrenze wird mit der dreifachen Nachweisgrenze abgeschätzt. Da die Kalibrationsstandards für ²³⁹Pu bei 250 ppq und für ²³⁸U bei 1 ppt endeten, konnten Messpunkte darunter trotz der geringen Nachweisgrenze nicht bestimmt werden, da die Fehler zu groß werden.
In dieser Arbeit wurden sechs Partikel extrahiert, die für weitere Analysen zur Verfügung stehen. Insgesamt wurden fünf nicht-invasiv-analysierte Partikel mittels sequentiellem Leaching aufgelöst und mit dem REM, der ICP-MS und der Gammaspektrometrie untersucht. Alle Partikel zeigten in den ersten drei Auflösungsschritten keinerlei optische Veränderungen, erst ab dem Schritt mit Salpetersäure ist diese deutlich zu erkennen. Die Ergebnisse der REM- und EDX-Messungen, sowie der Analyse der Lösungen werden im Folgenden ausführlich beschrieben.

5.1 Extraktion

Je nach Lage und Beschaffenheit der Partikel konnte die Extraktion verschiedene Herausforderungen mit sich bringen. So waren freiliegende, noch fest gesinterte Partikel deutlich einfacher zu extrahieren als poröse, die stark in der Probenmatrix festkleben. Stecken Partikel zu stark in der Probenmatrix fest und haben eine eher poröse Struktur, konnte es passieren, dass diese bei der Extraktion in zwei Teile zerbrechen. Ein Beispiel hierfür war der Partikel James in Abb. 5.1. Dies verringert zwar die absolute Masse des zu messenden Partikels, lieferte dafür aber eine Bruchkante, welche frei von störender Umweltkontamination war. Dies ist ein Vorteil für eventuell folgende oberflächensensitive Analysen wie SIMS. Die extrahierten Partikel können dem Anhang ab Abb.8.1 entnommen werden.

Weitere gefundene Partikel sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

0	0	0 0
Partikelname	Probenbezeichnung	Herkunft
Freya	Cp-028	Cooling Pond
Ida	CP-007	Cooling Pond
James	CP-008	Cooling Pond
Thor	CP-033	Kopachi
Gefion	CP-034	Cooling Pond
Hermod	CP-031	Cooling Pond
Gaia	KOP-007	Kopachi

Die Partikel haben intern zur Übersicht Namen bekommen, die hier mit der jeweiligen Probenbezeichnung und Fundort aufgetragen sind.





Bild a) in Abb. 5.1 zeigt James in der Probenmatrix auf dem REM-Stub mit einer Schicht bedeckt und relativ schwer zu erkennen. Bild b) zeigt das größere Bruchstück von James nach der Extraktion auf der Nadel. Hier ist eine deutlich markantere Oberflächenstruktur zu erkennen, die anschließend mit geringerem Untergrund analysiert werden kann.

5.2 Gaia

Wie in der Durchführung beschrieben, hat die Probe KOP-007 mit dem Namen Gaia besondere Eigenschaften. Zum einen war sie deutlich größer als die erwarteten Partikel und wurde nicht mit dem oben beschrieben Verfahren der Flotation gefunden, siehe Diss. von Wolfgang Schulz [43], zum anderen war das EDX-Spektrum auffällig. Auf den REM-Bildern waren einige Spots zu erkennen, die mit dem EDX vermessen werden. Dabei war zu sehen, dass die Elementverteilung nicht homogen war, wie bei den meisten anderen Partikeln, sondern einzelne Spots aufwies. Das EDX zeigte, dass der gesamte Partikel Uran enthält, aber die Anzahl der Impulse der EDX-Messung in den Spots deutlich höher waren, als im Rest der Probe, siehe Abbildung 5.2 a). Im EDX-Mapping war das an dem rötlichen Hintergrund des Partikels und den drei roten Flecken auf dem Partikel zu erkennen. Außerdem befand sich in einzelnen Spots zusätzlich Zirkonium, in rosa dargestellt, welches ebenfalls inhomogen im Partikel verteilt war und teilweise mit den Uranspots korreliert vorkam. Ebenfalls auffällig war ein Eisenspot in hellgrün in der Abb. 5.2 a) direkt bei dem größten Uran-Spot. In Lichtmikroskopaufnahmen, siehe Abb. 5.2 b), wirkte der Partikel leicht durchsichtig mit einer bräunlichen Farbe und erinnert an eine Glasscherbe.



(a) EDX-Mapping von Gaia

(b) Lichtmikroskopbild von Gaia

Abbildung 5.2: Gaia nach der Extraktion

In Bild a) ist das Mapping von Gaia zu sehen, bei dem Zr in rosa, U in rot, W in gelb und Fe in grün dargestellt ist. Dabei sind einzelne Spots von Uran und Zirkonium in einer Uran-Matrix zu erkennen. In Bild b) ist ein Lichtmikroskopbild von Gaia zu sehen [12].

5.3 Leaching

Bei dem Leaching wurden fünf Partikel über die verschiedenen Schritte aufgelöst. Davon sind drei bereits in der HNO₃ nicht mehr vorhanden und zwei haben sich innerhalb mehrerer Schritte HNO₃ bzw. im Königswasser aufgelöst. Bei einem dieser beiden Partikel war auch nach dem Königswasser noch ein Rest Uran im Kleber vorhanden. Bei allen Partikeln war bei den ersten drei Säuren kein Effekt in der Lösung oder im REM zu erkennen, allerdings war bei der HNO₃ eine deutliche Bläschenbildung an der Spitze der Nadel zu erkennen. Die individuellen Abläufe und Eigenschaften der Partikel werden im Folgenden erläutert. Die Leachingzeiten und Messergebnisse von der Gammaspektrometrie und der ICP-MS mit Probenbezeichnungen sind im Anhang zu finden. In Abb. 5.3 ist vorab eine Übersicht über die Gammaergebnisse von 137 Cs aller Partikel in den einzelnen Lösungen zu sehen.

Bei den ICP-MS Ergebnissen war auffällig, dass sich meistens Uran und Plutonium in der Salpetersäure und bei Mopsimilian und Katy auch in dem Königswasser lösten. Die prozentualen Anteile der Isotope, die gemessen wurden, befinden sich im Anhang (8.10). Eine Übersicht von 238 U und 239 Pu ist in Abb. 5.4 zu sehen.

5.3.1 Jörmungandr

Jörmungandr war 8x15x8 µm³ groß und diente als Testpartikel, um das Verfahren erst einmal an einem Partikel zu testen und zu überprüfen, ob die erstellte Klebeverbindung zwischen Partikel und Nadel auch unter den Bedingungen der einzelnen Schritte standhält.

Abbildung 5.3: Vergleich der Anteile an gelöstem ¹³⁷Cs Zu sehen ist eine Übersicht über alle Partikel in den jeweiligen Lösungsschritten. Dabei ist der prozentuale Anteil an gelöstem ¹³⁷Cs normiert auf die gesamte Menge an gelöstem ¹³⁷Cs aufgetragen.

Jörmungandr hatte eine relativ geringe Aktivität an ¹³⁷Cs mit 0,36(3) Bq und ²⁴¹Am mit 0,10(08) Bq und wies keine Spuren von Zirkonium auf. Er hatte eine leicht poröse Oberfläche mit leichten Bruchkanten und Verwerfungen, siehe Abb. 5.5 a). Er passte in die Kategorie A nach Salbu et al. [1] der porösen Partikel mit oxidiertem Uran. Das EDX-Spektrum in Abb. 5.5 b) wies große Uran-Peaks mit Anteilen von Aluminium, Silizium und Eisen auf. Diese konnten verschiedenen Ursprungs sein. Das Aluminium konnte von dem Probenteller sowie aus dem Kleber stammen, der auch Silizium enthielt. Außerdem sind diese Elemente weit in der Umwelt verteilt und können auch Messuntergrund sein.

In den ersten drei Schritten war äußerlich keine Veränderung des Partikels zu erkennen und auch das EDX zeigte keine Veränderungen auf. In der Salpetersäure hatte sich Jörmungandr vollständig aufgelöst und zeigte keine Rückstände von Uran auf der Nadel. Das EDX-Mapping in Abb. 5.5 c) zeigt das BSE-Bild mit dem EDX-Signal von Wolfram. Die Wolframnadel scheint hell durch den Kleber durch und ein negativ-Abdruck des Partikels war deutlich zu erkennen. Um auszuschließen, dass der Partikel abgefallen war, wurde die letzte Lösung aufgeteilt und beide Lösungen mit der ICP-MS gemessen. Wäre der Partikel abgefallen, hätte man die gesamte Aktivität in nur einer der beiden Fraktionen finden müssen, statt dessen wurde diese in beiden Lösungen mit übereinstimmenden Ergebnissen gemessen.

Die Gammaspektren der einzelnen Proben legten nahe, dass sich das ¹³⁷Cs erst in dem letzten Schritt aufgelöst hatte. Weder in der Probe A2 (1 M NH₄Ac) noch in der Probe A3 (1 M HCl) konnte mit den Gammadetektoren ¹³⁷Cs nachgemessen werden. Bei der Probe

Abbildung 5.4: Vergleich der Anteile an ²³⁸U und ²³⁹Pu in den Partikeln Zu sehen ist eine Übersicht über alle Partikel in den jeweiligen Lösungsschritten. Dabei ist der prozentuale Anteil an gelöstem ²³⁸U und ²³⁹Pu in den Lösungen und somit der Anteil im Partikel aufgetragen. Es sind nur die Lösungen aufgetragen, die innerhalb der Kalibration lagen und auswertbar waren.

A3 (1 M HCl) in der der Partikel für 24 Stunden in 1 M HCl verblieben ist, konnte auch nach zehn Tagen Messzeit kein Radiocäsium nachgewiesen werden. In der Probe A5 mit 8 M Salpetersäure konnten 0,28 Bq gemessen werden, was einer Wiederfindungsrate von 76% entsprach.

Die ICP-MS Auswertung zeigte, dass nur im letzten Schritt in der Probe A5, in dem sich der Partikel aufgelöst hatte, auch ²³⁹Pu zu finden war. Ebenfalls nur in dieser Probe war das Uran zu finden. Da die Lösungen mehrfach mit ähnlichen Ergebnissen gemessen wurden, ist es auszuschließen, dass der Partikel noch partikulär vorliegt und sich somit aufgelöst haben muss. Die Masse des Partikels, ausgehend von den mit der ICP-MS bestimmten Konzentrationen zurückgerechnet auf die Lösungen betrug 1,1(1) ng. Die Anteile der einzelnen betrachteten Isotope sind Tabelle 8.10 zu entnehmen.

5.3.2 Fred

Fred war ein sehr poröser Partikel mit vielen Bruchkanten innerhalb der Struktur und gehört zur Klasse A nach Salbu et al. [1]. Er war etwa 30 µm mal 30 µm groß mit einer abgschätzten Tiefe von 30 µm, und relativ stark in SEMGLU eingebettet, wies jedoch ausreichend Oberfläche zum Analysieren und als Angriffsfläche für die Säure auf. Er hatte eine ursprüngliche Gammaaktivität von ¹³⁷Cs von 12,1(1) Bq, ²⁴¹Am von 0,46(2) Bq und geringe Mengen an ¹⁵⁴Eu mit 0,04(4) Bq. Während der Diss. von Martin Weiß [12] wurde

(a) Vor dem Leaching

(b) BSE-Bild und Mapping nach Salpetersäure

Abbildung 5.5: Leaching von Jörmungandr

Bild a) zeigt Jörmungandr vor dem Prozess des Auflösens mit einer löchrigen und kantigen Struktur. Bild b) zeigt ihn nach der Salpetersäure. Der Partikel hat sich vollständig aufgelöst und der Negativabdruck des Partikels ist im Kleber zurückgeblieben. Die Wolframnadel scheint hell durch den Kleber durch und die roten Punkte des EDX-Mappings zeigen, dass es sich dabei um das Wolfram der Nadel handelt.

Fred auch mit einer Beamline auf die Oxidationsstufe hin untersucht. Dabei kam heraus, dass Fred ein oxidierter Partikel war und sich außen tendenziell UO_2 befand und innen eher U_3O_8 . Die Gründe hierfür sind nicht abschließend geklärt. Fred zeigte keine Veränderungen in der ersten drei Schritten des Leachings, hatte sich aber vollständig in der $8 \text{ mol } \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ aufgelöst.

Das EDX-Spektrum (Abb. 8.8) zeigte deutlich, dass Fred hauptsächlich aus Uran bestand. Des Weiteren waren noch Aluminium, Silizium und Eisen zu sehen. Nach dem Auflösen in Salpetersäure war im EDX-Mapping, Abb. 5.6, deutlich zu erkennen, dass kein bzw. wenig Uransignal aus dem Partikelabdruck im Kleber stammte. Die Wolframnadel war in türkis dargestellt. Das Bild war mit einem SE-Bild des Partikels überlagert, sodass der Kleber und die Nadel zu sehen und die Signale des EDX besser zuzuordnen waren.

Die Gammaspektrometrieergebnisse zeigten, dass sich in dem Schritt mit der Salzsäure schon 12% des ursprünglich vorhandenen ¹³⁷Cs gelöst hatte, obwohl sich an der Struktur des Partikels nichts geändert hatte. Dabei wurden 1,27(6) Bq und im letzten Schritt mit 8 M Salpetersäure weitere 9,27(4) Bq herausgelöst. Das entsprachen etwa 87% des ¹³⁷Cs des Partikels und die Wiederfindungsrate liegt bei 88% des Cäsiums. Das ²⁴¹Am hatte eine Wiederfindungsrate von 92% mit 0,43(2) Bq in der Probe C4 (HNO₃).

Mit der ICP-MS wurde ebenfalls nur in der letzten Fraktion (C4) ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu und ²³⁵U gemessen. Auch hier wurde mehrfach die selbe Lösung gemessen mit ähnlichen Ergebnis-

(a) Vor dem Leaching

(b) Salpetersäure

Abbildung 5.6: Auflösungsverhalten von Fred

In Bild a) ist Fred vor dem Leaching zu sehen. In Bild b) ist ein EDX-Mapping von Fred nach dem Leaching in 8 M HNO₃ zu erkennen, wobei sich dieser Partikel vollständig aufgelöst hat. Wolfram ist in türkis und Uran in rot dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sehr wenig Uransignal an dem Partikelnegativ zu messen ist.

sen, sodass bestätigt werden konnte, dass sich der Partikel aufgelöst hat. Der Partikel hatte ausgehend von den ICP-MS-Messungen eine Gesamtmasse von 177,6(1) ng, bei dem der größte Anteil das ²³⁸U mit 98% ausmacht. Die Isotopenverhältnisse sind Tabelle 8.10 und der Abbildung 5.4 zu entnehmen.

5.3.3 Mopsimilian

Mopsimilian war ein Partikel von dem Bohrkern aus Prypjat, der der Gruppe C nach Salbu et al. [1] zugeordnet wurde. Er hatte eine Größe von ca. $18x7x19 \,\mu\text{m}^3$, war wenig porös und hatte eine glatte Oberfläche ohne Löcher. Der Partikel hatte eine Anfangsaktivität von ¹³⁷Cs mit 3,17(3) Bq und von ²⁴¹Am mit 0,069(2) Bq. Im EDX-Spektrum war zu erkennen, dass der Partikel hauptsächlich aus Uran bestand und der SEMGLUE und die Wolframnadel auch im Spektrum zu sehen waren. Die anderen Elemente wie Silizium und Eisen waren von sehr geringem Anteil und eher vernachlässigbar. Dieser Partikel wurde ebenfalls an der Beamline mittels XAS in der Arbeit von Martin Weiß [12] untersucht und hatte eine Oxidationsstufe von U(IV) mit leichtem Einfluss von U(VI). Nach den ersten drei Schritten war keine äußerliche Veränderung zu erkennen, aber nach den ersten 24 h in Salpetersäure war ein Großteil des Partikels aufgelöst. Um zu testen, ob sich der Partikel weiter in Salpetersäure auflöste, wurde dieser entgegen dem Schema von Kashparov et al. [2] für weitere 24 Stunden in Salpetersäure getaucht. Weitere Auflösung war beobachtbar, schritt jedoch erheblich langsamer voran als vorher. So war auch nach den zweiten 24

(a) Nach dem Leaching

Abbildung 5.7: Auflösungsverhalten von Mopsimilian

Zu sehen ist in a) ein BSE-Bild von Mopsimilian nach dem Leaching mit Königswasser und in b) eine Übersicht über die Aktivitäten an 137 Cs und 241 Am in den einzelnen Säuren.

Stunden noch ein Rest von Mopsimilian übrig. Nach weiteren 24 h in Salpetersäure hatte sich die Oberfläche des Partikels nur noch geringfügig verändert, sodass als letzten Schritt Königswasser angewendet wurde.

In der ersten Lösung mit Ammoniumacetat hatte sich schon 0,09(4) Bq ¹³⁷Cs aus dem Partikel oder von der Oberfläche des Partikels gelöst. Probe B4 mit Salpetersäure, mit der Mopsimilian drei Mal behandelt wurde, wies eine Aktivität von 2,31(1) Bq auf, was einem prozentualem Anteil der gemessenen Gammaaktivität von 73% entsprach. Insgesamt gab es eine Wiederfindungsrate von 82% des gemessenen Cäsiums und 78% des Americiums.

Mit der ICP-MS wurde lediglich in der Lösung B4 mit Salpetersäure eine messbare Menge an Plutonium und Uran gefunden. Mopsimilian hatte eine Gesamtmasse von 11,5(1) ng und einen Anteil an ²³⁸U von 97,7% und an ²³⁹Pu von 2%. Die restlichen Verhältnisse und Massenangaben sind den Tabellen 8.10 und 8.7 zu entnehmen.

5.3.4 Elli

Der vierte, für das Leaching verwendete Partikel war Elli mit einer Gesamtmasse von 106,1 ng. Sie hatte eine sehr poröse, löchrige Struktur mit vielen Kanten. Auf den ersten Blick wurde sie der Kategorie A oder B nach Salbu et al. [1] zugeordnet, kann aber nach weiteren Experimenten nicht mehr als Referenzpartikle dienen und nicht mehr den Kategorien zugeordnet werden. Elli wurde ebenfalls in der Diss. von Martin Weiß [12] an der Beamline vermessen und war zu dem Zeitpunkt reduziert. Sie hatte eine Aktivität von 137 Cs von 28,35(24) Bq und 241 Am von 3,43(2) Bq.

In den ersten drei Schritten war äußerlich keine Veränderung zu erkennen. Das EDX-

5.3 Leaching

Abbildung 5.8: Auflösungsverhalten von Elli

In Bild a) ist Elli vor dem Leaching mit den Gammaergebnissen in b). Die Fehlerbalken bei dem Partikel werden weggelassen, da diese Aktivität an Cäsium und Americium als 100% angenommen wird.

Spektrum zeigte, dass der Partikel hauptsächlich aus Uran bestand. Weitere Bestandteile waren Aluminium, Silizium und Eisen. Elli löste sich vollständig in 8 M HNO₃ auf, da die Lösung in zwei Hälften aufgeteilt und jeweils erneut gemessen wurde. Dabei ist zu erkennen, dass in beiden Lösungen die gleiche Aktivität von etwa 0,114(3) cps und 0,110(3) cps vorhanden war. Ebenfalls innerhalb der Unsicherheiten war die Konzentration von Uran und Plutonium in den beiden Lösungen gleich. Die Wahrscheinlichkeit, dass Elli in zwei gleich große Bruchstücke, die in jeweils einem Schnappdeckelgläschen durch Pipettieren gelangt sind, war sehr gering. So konnte davon ausgegangen werden, dass sich Elli vollständig in HNO₃ aufgelöst hat.

Die Auswertung der Gammaspektren ergab, dass sich in der Ammoniumacetatlösung 6,61(3) Bq an ¹³⁷Cs Aktivität befinden (26% der Summe der Aktivität der Lösungen). In der Probe D2 mit der 1 M Salzsäure befanden sich weitere 9,02(5) Bq an ¹³⁷Cs (36%) und in der Probe D4 (8 M HNO₃) 7,74(09) Bq mit 31%. Insgesamt war die Wiederfindungsrate von Cäsium bei 89%. Auffällig war, dass sich hier ein deutlich größerer Teil des Cäsiums in den ersten drei Schritten des Leachings herauslöste. Es löste sich ebenfalls schon ein geringer Teil des ²⁴¹Am in den Proben D2 (3%) und D3 (4%), der größte Teil jedoch in D4 mit 2,90(1) Bq an ²⁴¹Am mit 93%. Hier lag die Wiederfindungsrate bei 91%.

Die ICP-MS Messungen ergaben, dass sich Uran schon ab dem Leachingschritt mit Salzsäure (D2) löste, bzw. in den Lösungen messbar war. Das ²³⁹Pu und ²⁴⁰Pu war ebenfalls schon vor dem Schritt mit Salpetersäure messbar. Auffällig bei Elli war, dass sich bereits in der Salzsäure kleine Anteile an ²³⁸U und ²³⁹Pu lösten. Die restlichen Werte sind dem Anhang zu entnehmen.

Abbildung 5.9: **EDX-Spektrum der Zr-Spots von Katy** Die beiden Spektren zeigen deutlich, dass Zirkonium in den beiden Punkten messbar ist.

5.3.5 Katy

Als weiterer Partikel war Katy mit einer Größe von 20 µm mal 30 µm und einer Gesamtmasse von 65,6(8) ng aufgelöst worden. Dieser hatte keine poröse Struktur mit leichten Bruchkanten und wenig Löchern und einer dem Aussehen nach verschmolzenen Oberfläche. Es schien, dass Katy der Klasse der geschmolzenen Partikel nach Salbu et al. [1] zuzuordnen war. Im EDX-Spektrum und dem SIMS-Spektrum war aber vor dem Leaching kein Anzeichen von Zirkonium zu erkennen. Der Partikel hatte eine Aktivität an ¹³⁷Cs von 1,42(2) Bq, an ²⁴¹Am von 1,66(3) Bq und an ¹⁵⁴Eu von 0,15(05) Bq, die in der Diss. von Manuel Raiwa [44] gemessen wurden.

Die ersten drei Schritte des Leachings hatten keinerlei optische Auflösungsspuren ergeben, wie in Abbildung 8.16 b) zu erkennen, und auch bei der Gammaspektrometrie war kein ¹³⁷Cs oder ²⁴¹Am messbar. Bei dem Leaching in Salpetersäure waren allerdings deutliche Auflösungsspuren zu sehen. Die Struktur in der oberen rechten Ecke war verschwunden und das Loch mittig war neu hinzugekommen, siehe Abb. 8.16 c) und d). Außerdem waren neue Kanten hinzugekommen und die Masse des Partikels hatte sich leicht reduziert. Im dritten Schritt mit HNO₃ hatte sich die Masse des Partikels erneut leicht reduziert und die vorhandenen Löcher hatten sich leicht vergrößert, Abb. 8.16 e). Der Partikel hatte weiterhin eine sehr glatte Struktur, die auch im Inneren nicht porös wurde. Bei Messungen mit dem EDX war aber nach dem dritten Mal Salpetersäure an zwei Punkten Zr nachweisbar. Diese Punkte wurden mit der SIMS auch vermessen und das Zr-Signal ist in Abb. 5.10 zu sehen.

Das zugehörige Spektrum befindet sich im Anhang. Auffällig bei den SIMS-Spektren war auch, dass aus dem Rest des Partikels, an dem kein Zirkonium gemessen wurde, deut-

Abbildung 5.10: **SIMS mit REM-Bild von Katy** Zu sehen ist Katy, diesmal gedreht, sodass die Nadel von oben kommt und nicht von unten, nach dem Auflösen in Königswasser. Das SIMS-Bild, links, ist vor der Behandlung mit Königswasser aufgenommen. Die hellen Flecke zeigen das Zirkonium-Signal ortsaufgelöst und lassen sich mit dem REM-Bild überlagern.

lich mehr U⁺ zu sehen war, als in den Zr-Spots mit vermehrt UO₂⁺. Die Gammaspektren zeigten, dass in den drei Schritten mit Salpetersäure erst 34% des ¹³⁷Cs und im nachfolgenden Schritt 5% und schließlich kein Cäsium mehr gelöst wurde. Insgesamt hatten sich bei der Behandlung mit HNO₃ 0,46(02) Bq ¹³⁷Cs gelöst. Auch ²⁴¹Am hatte sich schon in den ersten Schritten der HNO₃ gelöst mit einer Aktivität von 0,82(3) Bq, was einem Anteil von 53% entsprach. Nach dem Königswasser waren ausschließlich Teile des Partikels mit Zirkonium vorhanden, die sich im Gegensatz zum Rest des Partikels nicht aufgelöst hatten. Weitere Messungen mit dem EDX hatten den Zr-Gehalt erneut bestätigt, siehe Abb. 5.9. Nach dem Königswasser konnte in der Lösung noch ein Anteil von 61% ¹³⁷Cs gemessen werden mit einer Aktivität von 0,715(04) Bq. Das ²⁴¹Am hatte sich auch im Königswasser weiter gelöst und hatte eine Aktivität in der Lösung von 0,73(2) Bq und einem Anteil von 47%. Damit entsprach die Wiederfindungsrate von ¹³⁷Cs 83% und von ²⁴¹Am 94%.

Die ICP-MS Ergebnisse ergaben, dass sich bereits in der *Tamm-Lösung* Plutonium nachweisen ließ. Der größere Teil löste sich in der Salpetersäure auf, wobei sich im ersten Durchgang mit HNO₃ das meiste ²³⁹Pu löste und in den beiden nachfolgenden Schritten sich deutlich weniger herauslöste. Im ersten Schritt mit Salpetersäure war außerdem ²⁴⁰Pu und ²³⁹Pu im Verhältnis 1:2 nachweisbar. Im dritten Schritt mit der Salpetersäure lag der Wert für Plutonium unterhalb der Nachweisgrenze. Erst bei der Probe mit Königswasser war wieder ein deutlicher Anstieg der Plutoniumkonzentration zu sehen. Uran löste sich beim ersten Schritt mit Salpetersäure heraus, also etwas später als das Plutonium, war dann aber auch analog zum ²³⁹Pu mit dem zweiten Schritt Salpetersäure und im Königs-

wasser nachweisbar. Geringe Mengen des $^{235}\mathrm{U}$ waren in dem dritten Schritt mit $8\,\mathrm{M}\;\mathrm{HNO}_3$ nachweisbar.

6 Diskussion

Die in dieser Arbeit verwendete Probenvorbereitung, die in der Diss. von Martin Weiß [12] eingeführt und hier fortgesetzt wird, erweist sich als sehr effektiv. Das Probenmaterial wird deutlich reduziert und die Partikelsuche und Extraktion deutlich verkürzt. Auch die Analyse der Partikeloberfläche mittels REM und der Lösungen mittels Gammaspektrometrie und ICP-MS erweist sich als sehr effektiv, um Aussagen über das Auflösungsverhalten der Partikel treffen zu können. Es wird aber im Weiteren auf Lichtmikroskopbilder verzichtet, da kein Erkenntnisgewinn vorhanden war. Die Partikel können nicht in ausreichender Vergrößerung dargestellt werden, um diese kleinen Unterschiede und Veränderungen festzustellen. Außerdem können durch die Oberflächenbeschaffenheit und den Lichteinfall von oben nur sehr überstrahlte Bilder erzeugt werden, die keine Aussagekraft besitzen. Mit einem anderen Lichtmikroskop könnte dieser Punkt verbessert werden und für die Analyse der Partikel dennoch verwendet werden. Die restlichen Untersuchungen mit REM-Bildern, der Gammaspektrometrie und den ICP-MS-Messungen sollten weiterhin für jeden Partikel und jede Lösung durchgeführt werden.

Bei den in dieser Arbeit extrahierten Partikeln handelt es sich mit Thor und Gefion um Partikel der Klasse B nach Salbu et al. [1]. Sie weisen die typische löchrige Struktur auf, die UO₂-Partikel nach Salbu et al. [1] besitzen. Bei diesen Löchern kann es sich um die bei Rest et al. [24] beschriebenen Korngrenzentunnel handeln. Diese entstehen während des Abbrands, wenn die Kernspaltung gasförmige Spaltprodukte erzeugt und diese Tunnel zu anderen Gasbläschen bilden. James passt am besten in die Kategorie A nach Salbu et al. [1], da er eine sehr poröse Struktur besitzt, die während der Extraktion auseinandergebrochen ist. Ida hingegen ist nicht so porös wie James, besitzt aber auch keine ausgeprägten Löcher wie z. B. Thor. Dieser Partikel hat Ähnlichkeit mit dem sehr stark abgebrannten Kernbrennstoff in den Untersuchungen von Rest et al. [24] und lässt sich schwer einer Kategorie von Salbu et al. [1] zuordnen. Ida kann am ehesten der Kategorie B zugeordnet werden, aber für eine genauere Aussage, müssen noch weitere Untersuchungen mit SIMS und Leaching stattfinden.

Die in dieser Arbeit gefundenen und auch die aufgelösten Partikel lassen sich zumeist, jedoch nicht immer eindeutig, den bei Salbu et al. [1] angegeben Kategorien anhand ihrer äußeren Struktur zuordnen. Mischphasen bei Partikeln, wie Katy, die nur an einzelnen Stellen mit Zirkonium verschmolzen sind, zeigen, dass die Zuordnung nach Salbu et al. [1] unzureichend ist und eine Vereinfachung der Realität darstellen [45]. Daher ist eine Aussage über die Oxidationsstufe des Urans anhand der Struktur nicht zwangsläufig eindeutig [43].

Die Brennstoffpartikel lagen etwa 30 Jahre in der Umwelt und waren dort Umwelteinflüssen ausgesetzt. Dabei konnten sich schwach gebundene Nuklide schon vor der Probennahme in der CEZ lösen, sodass die verwendeten schwachen Säuren in den Leachingversuchen keinen Einfluss mehr hatten. Dies ist auch der Grund, warum der erste Leachingschritt mit dest. Wasser ausgelassen wurde, da nach einem Vorversuch und einer Messung über zehn Tage mittels Gammaspektrometrie kein ¹³⁷Cs in der Lösung festgestellt werden konnte. So kann die Versuchslaufzeit etwas verkürzt werden. Außerdem bestätigt dies, dass die ersten Schritte von Kashparov et al. [2] dazu geeignet sind, Radionuklide aus dem Boden zu lösen, die Partikel jedoch nicht angreifen.

In den Partikeln aus dem Kühlteich, die bis zur Probennahme unter Wasser lagen, hat sich das meiste ¹³⁷Cs schon herausgelöst, sodass wie erwartet, in den ersten drei Schritten des Leachings verhältnismäßig wenig Aktivität messbar ist. Vorerst ist nicht zu erwarten, dass sich die Mobilität der Radionuklide in den unter der Wasseroberfläche liegenden Partikeln stark erhöht [2]. Dennoch muss betrachtet werden, dass der Kühlteich langsam austrocknet und die sonst von größeren Mengen an Sauerstoff abgeschnittenen Partikel an den Luftsauerstoff gelangen. Außerdem kann sich mit der veränderten Situation in der Umwelt der pH-Wert des Bodens ändern, was ebenfalls einen Einfluss auf die Mobilität haben kann [6]. Dennoch ist die Bioverfügbarkeit der in den Partikeln gebundenen Radionuklide vorerst eher als gering anzusehen. Hier könnten weitere Experimente mit schwächeren Säuren für deutlich längere Zeiträume Aufschluss darüber geben, ob es zu einem Anstieg der Mobilität der Radionuklide im Boden kommt.

Bei Elli gibt die äußerliche Struktur wenig Auskunft über den Oxidationszustand, da sie nach der optischen Analyse und den Ergebnissen aus dem Leaching eher in die Kategorie A nach Salbu et al. [1] passt. Die Analyse mittels XAS in der Dissertation von Martin Weiß [12] hat aber gezeigt, dass dieser bis zu dem Zeitpunkt der Experimente reduziert war (Bild von Elli vor den Versuchen in Abb. 8.12). Einen Einfluss auf das Verhalten von Elli hatte aber eventuell die Beamline selbst und ein in der Zwischenzeit nach den Beamlineexperimenten und den Leachingversuchen durchgeführter Versuch. Dabei hat sich der Partikel in einem gepulsten Infrarot-Laser im Ultra-Hoch-Vakuum mit 2 W für 2 Stunden befunden und wurde anschließend mit der SIMS auf Unterschiede untersucht. Dabei zeigen diese Messungen, dass das ¹³⁷Cs aus dem Partikel heraus getrieben wurde und gewandert ist. Die Versuche in der Zeit zwischen den Beamlinemessungen und dem Leaching können Einflüsse auf die Oberflächenbeschaffenheit gehabt haben. Das Lösungsverhalten wird nicht ausschließlich über die Oxidationsstufe bestimmt, sondern auch z.B. dadurch wie viel Angriffsfläche die Säuren bei dem Partikel haben. Die größere Oberflächenbeschaffenheit kann ein Grund sein, warum sich Elli deutlich früher auflöst und das ¹³⁷Cs, das ²³⁹Pu und das ²³⁸U in früheren Fraktionen des Leachings zu messen sind (Abb. 5.3). Allerdings eignet sich dieser Partikel durch die Experimente in der Zwischenzeit nicht mehr als Referenzpartikel.

Alle Partikel wurden vor dem Auflösen mit SIMS vermessen und deren Abbrand sowie die Anteile an 235 U und 238 U bestimmt. Elli hat den höchsten Abbrand und somit die höchste Aktivität an 137 Cs und 241 Am [44]. Dieser liegt mit 14,5 MWd/kgU deutlich über dem mittleren Abbrand von 10 MWd/kgU des Reaktors in Tschernobyl [16].

Mopsimilian und Katy sind die beiden einzigen Partikel in dieser Stichprobe, die das Auflösen mit Salpetersäure überstanden haben. Dabei wurde dieser Schritt dreimal wiederholt, um zu sehen, ob sie sich komplett in HNO_3 auflösen würden. Beide lösen sich nicht vollständig, aber zu gewissen Teilen in der Salpetersäure und müssen mit Königswasser weiter aufgelöst werden. Beide Partikel müssten nach den Aussagen des Leachingschemas nach Kashparov et al. [2] eine Oxidationsstufe von U(IV) haben. Bei Mopsimilian wurde in den Beamlineexperimenten festgestellt, dass dieser hauptsächlich eine Oxidationsstufe von U(IV) mit leichtem Einfluss von U(VI) besitzt [12]. Dies bekräftigt die durch das Leaching aufgestellte Vermutung der Oxidationsstufe. Basierend auf dem Auflösungsverhalten von Mopsimilian kann angenommen werden, dass Katy auch aus U(IV) mit ggf. Einflüssen von aufoxidiertem Uran besteht.

Der Abbrand von Mopsimilian liegt leicht unterhalb, der von Katy leicht oberhalb des gemitteltem Abbrandes des Reaktors in Tschernobyl [44][16]. Dies erklärt noch nicht die unterschiedlichen Aktivitäten, denn es muss betrachtet werden, dass sich die Fundorte und Größen der beiden Partikel stark unterscheiden. Katy stammt aus dem Kühlteich und das Cäsium wurde über die Jahre wahrscheinlich aus dem Partikel herausgelöst. Mopsimilian stammt aus dem Bohrkern und war dementsprechend keine 30 Jahre lang unter Wasser, sodass weniger ¹³⁷Cs herausgelöst werden konnte. Mopsimilian wurde zwischen den Salpetersäureschritten erneut mit der SIMS vermessen, was den Untergrund an störenden Ionen verringert hat, aber keine weiteren Erkenntnisse liefert.

Der größte Teil von Katy löst sich bereits im ersten Durchgang mit Salpetersäure. Die Gammamessungen zeigen, dass sich ¹³⁷Cs ebenfalls hauptsächlich im ersten Durchgang mit Salpetersäure löst. Auch das Plutonium und Uran lösen sich nach den Ergebnissen der ICP-MS-Messungen hauptsächlich im ersten der drei Durchgänge bei Katy aus dem Partikel. Katy löst sich auch im letzten Schritt mit Königswasser nicht vollständig auf, da sie an zwei Stellen mit Zirkonium verschmolzen ist. Dies stützt die These, dass die Partikel aus Mischphasen bestehen und der Oxidationszustand nicht eindeutig über die Oberflächenstruktur geklärt werden kann [45]. Nach dem Extraktionsschema (Siehe 8.9) der Elemente nach Kashparov et al. [2] besteht Katy aus UO₂ mit Anteilen von (U_X-Zr_Y-O_Z). Somit kann Katy demnach mit den optischen Analysen übereinstimmend zu Kategorie B und C von Salbu et al. [1] zugeordnet werden, wobei der größere Teil des Partikels zu Kategorie B und die zwei Zirkoniumspots zu Kategorie C gehören.

Jörmungandr und Fred lösen sich, wie aufgrund ihrer Struktur und der damit einhergehenden Oxidationsstufe vermutet, vollständig in Salpetersäure auf. Die ICP-MS-

6 Diskussion

Ergebnisse zeigen, dass sich der Partikel jeweils im letzten Schritt vollständig auflöst, da vorher die Konzentrationen des Urans und Plutoniums unterhalb der Nachweisgrenze sind. Bei Jörmungandr zeigt sich auch, dass sowohl das ¹³⁷Cs als auch das ²⁴¹Am erst im letzten Schritt aus dem Partikel in Lösung gehen. Bei Fred hingegen kann schon in der Salzsäure eine geringe Aktivität an ¹³⁷Cs nachgewiesen werden, aber auch hier löst sich das ²⁴¹Am erst aus dem Partikel, wenn er sich komplett auflöst. Diese beiden Partikel können eindeutiger der Kategorie A nach Salbu et al. [1] zugeordnet werden, da die Ergebnisse des Leachings nahelegen, dass sie aus (UO_{2+Z}) bestehen [2]. Die Partikel haben einen berechneten Abbrand von 6,3 MWd/kgU für Fred und 8,9 MWd/kgU für Jörmungandr und relativ geringe Aktivitäten an ¹³⁷Cs und ²⁴¹Am.

Die berechneten Werte der ICP-MS-Ergebnisse der Partikel stimmen gut mit den zuvor aufgenommenen SIMS-Ergebnissen aus der Diss. von Manuel Raiwa [44] überein. Im Rahmen der Unsicherheiten überschneiden sich die prozentualen Anteile des ²³⁵U und des ²³⁸U in den Partikeln. Dabei liegen die Werte sowohl der SIMS-Messungen als auch bei den ICP-MS Messungen jeweils bei ca. 98%. Der größte Unterschied ist bei Mopsimilian mit 97,7% (ICP-MS) zu 98,2% (SIMS) zu sehen, der auch eine relativ große Unsicherheit von 1,4% bei dem aufgelösten Partikel aufweist. Für die Analyse der Isotopenverhältnisse ist daher die SIMS-Messung zu empfehlen, da diese zusätzlich zu den genaueren Messergebnissen den Partikel für weitere Analysen intakt hält. Dennoch zeigt sich, dass die Methode des Leachings vorhandene Ergebnisse bestätigt und somit für weitere Analysen der Oxidationsstufen geeignet ist.

Bei dem Partikel Gaia, der in dieser Arbeit extrahiert wurde, handelt es sich vermutlich um ein Bruchstück der am 02.05.1986 entstandenen Reaktor-"Lava". Teile dieser Lava lösen sich kontinuierlich ab und können durch Aerosole durch die Luft getragen werden, sodass diese im Reaktorgebäude nachgewiesen werden können [46]. In der Diss. von Wolfgang Schulz [43] wurde dieser Partikel weiter untersucht. Dieser hat eine Aktivität an ¹³⁷Cs von 155 Bq, an ²⁴¹Am 7,89 Bq und an ¹⁵⁴Eu von 0,73 Bq und deren Verhältnisse liegen im Durchschnitt der klassifizierten Partikel. Die Matrix scheint aus Silikaten zu bestehen mit Einschlüssen von Uran, Zirkonium und Eisen. Es wird vermutet, dass dieser ein Bruchstück der Lava ist und im Nachhinein aus dem Gebäude herausgetragen wurde [43]. Eine Veröffentlichung zu diesem Spezialfall befindet sich in Arbeit.

7 Fazit

Das Verfahren von Kashparov et al. [2] wurde in dieser Arbeit erfolgreich an einzelnen Partikeln durchgeführt. Die dazu notwendige Extraktion der Partikel aus den Bodenproben verlief ohne größere Schwierigkeiten und die dafür angewendete Flotation des ursprünglichen Probenmaterials erleichterte die Partikelsuche, da sich die Probenmenge stark reduziert und organische Bestandteile im Vorfeld schon abgetrennt werden. Des Weiteren kann die vermutete Oxidationsstufe der Partikel in dieser Stichprobe bekräftigt werden. Es wurde bestätigt, dass die ersten drei Schritte von Kashparov et al. [2] den Partikel nicht angreifen, sondern dieser erst ab der Salpetersäure aufgelöst wird. Für aussagekräftigere Daten müssen mehr Partikel nach diesem Verfahren untersucht werden, aber diese Versuche zeigen, dass es ein geeignetes Verfahren für die Bestimmung der Oxidationsstufe ist. Für eine bessere Statistik und Aussagen über das Verhalten der einzelnen Partikel treffen zu können, sollte die Stichprobengröße erhöht werden und mehr Partikel aufgelöst werden. Des Weiteren sollten zusätzlich andere Säuren oder weitere ähnliche Lösungen verwendet werden, die in der Umwelt vorkommen und die Leachingzeit erhöht werden.

8 Anhang

8.1 Tabellen

		Tabelle 8.1. Leachin	igzenten	
rtikel	Name	Probenbezeichnung	Lösung	Leachingzeit [h]
P- 026	Jörmungandr	A1	H_2O	24
- 026	Jörmungandr	A2	$1\mathrm{M}~\mathrm{NH_4Ac}$	24
- 026	Jörmungandr	A3	$1 \mathrm{M} \mathrm{HCl}$	24
- 026	Jörmungandr	A4	Tamm Solution	2
- 026	Jörmungandr	A5	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	24
006	Mopsimilian	B1	$1\mathrm{M}~\mathrm{NH_4Ac}$	24
006	Mopsimilian	B2	$1\mathrm{M}\mathrm{HCl}$	24
006	Mopsimilian	B3	Tamm Solution	2
006	Mopsimilian	B4	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	3 mal 24
006	Mopsimilian	B5	Königswasser	2
- 004	Fred	C1	$1 \mathrm{M} \mathrm{NH}_4 \mathrm{Ac}$	24
- 004	Fred	C2	$1 \mathrm{M} \mathrm{HCl}$	24
- 004	Fred	C3	Tamm Solution	2
- 004	Fred	C4	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	24
- 003	Elli	D1	$1 \mathrm{M} \mathrm{NH}_4 \mathrm{Ac}$	24
- 003	Elli	D2	$1 \mathrm{M}$ HCl	24
- 003	Elli	D3	Tamm Solution	2
P- 003	Elli	D4	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	24
- 009	Katy	C5	$1 \mathrm{M} \mathrm{NH}_4 \mathrm{Ac}$	24
- 009	Katy	C6	$1 \mathrm{M} \mathrm{HCl}$	24
P- 009	Katy	C7	Tamm Solution	2
- 009	Katy	C8, A6, A7	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	3 mal 24
P- 009	Katy	A8	Königswasser	2
	rtikel -026 -004 -004 -004 -003 -003 -003 -009 -00	rtikel Name 2-026 Jörmungandr 2-026 Jörmungandr 2-026 Jörmungandr 2-026 Jörmungandr 2-026 Jörmungandr 2-026 Jörmungandr 2-026 Jörmungandr 2-026 Jörmungandr 2-026 Mopsimilian 006 Mopsimilian 006 Mopsimilian 006 Mopsimilian 006 Mopsimilian 006 Mopsimilian 006 Fred 2-004 Fred 2-004 Fred 2-004 Fred 2-004 Fred 2-004 Elli 2-003 Elli 2-003 Elli 2-003 Elli 2-009 Katy 2-009 Katy 2-0	rtikelNameProbenbezeichnung2-026JörmungandrA12-026JörmungandrA22-026JörmungandrA32-026JörmungandrA42-026JörmungandrA42-026JörmungandrA5006MopsimilianB1006MopsimilianB2006MopsimilianB3006MopsimilianB4006MopsimilianB52-004FredC12-004FredC22-004FredC32-004FredC42-003ElliD12-003ElliD32-003ElliD42-009KatyC62-009KatyC72-009KatyC8, A6, A72-009KatyA8	rtikelNameProbenbezeichnungLösung2-026JörmungandrA1H2O2-026JörmungandrA21 M NH4Ac2-026JörmungandrA31 M HCl2-026JörmungandrA4Tamm Solution2-026JörmungandrA58 M HNO32-026JörmungandrA58 M HNO32-004FredC21 M HCl2-004FredC48 M HNO32-004FredC48 M HNO32-003ElliD11 M NH4Ac2-003ElliD48 M HNO32-009KatyC51 M NH4Ac2-009KatyC61 M HCl2-009KatyC7Tamm Solution2-009KatyC8, A6, A78 M HNO32-009

Tabelle 8.1: Leachingzeiten

Tabelle 8.2: Gammaergebnisse ¹³⁷Cs

In den Schnappdeckelgläschen gemessene Aktivität mit Bezug auf die Gesamtmenge an ursprünglich gemessenen ¹³⁷Cs in den Partikeln. Auch wird der prozentuale Anteil von gefundenem ¹³⁷Cs angegeben. Dies ist die erste Hälfte der Tabelle mit Elli und Katy.

Name+Probe	Lösung	$^{137}Cs[Bq]$	Partikel [Bq] ¹³⁷ Cs	Wiederfindungs- rate ^{137}Cs	Anteil 137 Cs [%]	relativer Fehler ^{137}Cs [%]
Elli-D1	$1\mathrm{M}~\mathrm{NH_4Ac}$	$6,\!61{\pm}0,\!03$			26	0,13
Elli-D2	$1\mathrm{M}\mathrm{HCL}$	$9,02{\pm}0,05$			36	$0,\!18$
Elli-D3	Tamm Solution	$1,723{\pm}0,009$			7	0,03
Elli-D4	$8\mathrm{M}\;\mathrm{HNO}_3$	$7,74{\pm}0,04$			31	$0,\!15$
Summe Elli		$25,1{\pm}0,1$	$28,4{\pm}0,2$	89%		
Katy-C5	$1\mathrm{M}~\mathrm{NH_4Ac}$	<lod< td=""><td></td><td></td><td>-</td><td>-</td></lod<>			-	-
Katy-C6	$1\mathrm{M}\mathrm{HCL}$	<lod< td=""><td></td><td></td><td>-</td><td>-</td></lod<>			-	-
Katy-C7	Tamm Solution	<lod< td=""><td></td><td></td><td>-</td><td>-</td></lod<>			-	-
Katy-C8	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	$0,\!404{\pm}0,\!002$			34	$0,\!17$
Katy-A6	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	$0,0611 {\pm} 0,0003$			5	$0,\!03$
Katy-A7	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	<lod< td=""><td></td><td></td><td>-</td><td>-</td></lod<>			-	-
	Summe $8 \mathrm{MHNO}_3$	$0,465{\pm}0,002$			39	$0,\!17$
Katy-A8	Königswasser	$0,715{\pm}0,004$			61	$0,\!30$
Summe Katy		$1,\!179{\pm}0,\!006$	$1,\!42{\pm}0,\!02$	83%		

Tabelle 8.3: Gammaergebnisse ¹³⁷Cs

In den Schnappdeckelgläschen gemessene Aktivität mit Bezug auf die Gesamtmenge an ursprünglich gemessenen ¹³⁷Cs in den Partikeln. Auch wird der prozentuale Anteil von gefundenem ¹³⁷Cs angegeben. Dies ist die zweite Hälfte der Tabelle mit Jörmungandr, Fred und Mopsimilian.

Name+Probe	Lösung	^{137}Cs [Bq]	Partikel [Bq] ¹³⁷ Cs	Wiederfindungs- rate 137 Cs	Anteil ¹³⁷ Cs [%]	relativer Fehler ¹³⁷ Cs [%]
Jörmungandr-A1	$1 \mathrm{M} \mathrm{NH}_4\mathrm{Ac}$	<lod< td=""><td></td><td></td><td>_</td><td>_</td></lod<>			_	_
Jörmungandr-A2	1 M HCL	<lod< td=""><td></td><td></td><td>-</td><td>-</td></lod<>			-	-
Jörmungandr-A3	Tamm Solution	<lod< td=""><td></td><td></td><td>-</td><td>-</td></lod<>			-	-
Jörmungandr-A5	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	$0,276{\pm}0,001$			100	0,50
Summe Jörmungandr	-	$0,276{\pm}0,001$	$0,363{\pm}0,001$	76%		
Fred-C1	$1 \mathrm{M} \mathrm{NH}_4 \mathrm{Ac}$	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td>-</td><td>-</td></lod<>	-		-	-
Fred-C2	$1\mathrm{M}\mathrm{HCL}$	$1,275 \pm 0,006$			12	0,06
Fred-C3	Tamm Solution	$0,08{\pm}0,04$			1	0,38
Fred-C4	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	$9,27{\pm}0,0464$			87	0,44
Summe Fred		$10,\!6307$	$12,1{\pm}0,1$	88%		
Mopsimilian-B1	$1\mathrm{M}~\mathrm{NH_4Ac}$	$0,0875 {\pm} 0,0004$			3	0,02
Mopsimilian-B2	$1\mathrm{M}\mathrm{HCL}$	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td>-</td><td>-</td></lod<>	-		-	-
Mopsimilian-B3	Tamm Solution	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td>-</td><td>-</td></lod<>	-		-	-
Mopsimilian-B4	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	$2,\!31{\pm}0,\!01$			73	0,44
Mopsimilian-B5	Königswasser	$0,\!208{\pm}0,\!0010$			7	0,04
Summe Mopsi		$2,\!60{\pm}0,\!01$	$3,\!17{\pm}0,\!023$	82%		

Tabelle 8.4: Gammaergebnisse ²⁴¹Am

In den Schnappdeckelgläschen gemessene Aktivität mit Bezug auf die Gesamtmenge an ursprünglich gemessenen ²⁴¹Am in den Partikeln. Auch wird der prozentuale Anteil von gefundenem ²⁴¹Am angegeben.Dies ist die erste Hälfte der Tabelle mit Elli und Katy.

Name+Probe	Lösung	$^{241}\mathrm{Am} [\mathrm{Bq}]$	Anteil $^{241}\mathrm{Am}\ [\%]$	²⁴¹ Am Partikel [Bq]	Wiederfindungsrate $^{241}\mathrm{Am}$
Elli-D1	$1\mathrm{M}~\mathrm{NH}_4\mathrm{Ac}$	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td></td></lod<>	-		
Elli-D2	$1\mathrm{M}\mathrm{HCL}$	$0{,}0802\ {\pm}0{,}0004$	3		
Elli-D3	Tamm Solution	$0,1243{\pm}0,0006$	4		
Elli-D4	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	$2,90{\pm}0,01$	93		
Summe Elli		$3,\!11{\pm}0,\!01$		$3,\!43{\pm}0,\!06$	90,7%
Katy-C5	$1\mathrm{M}~\mathrm{NH_4Ac}$	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td></td></lod<>	-		
Katy-C6	$1\mathrm{M}\mathrm{HCL}$	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td></td></lod<>	-		
Katy-C7	Tamm Solution	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td></td></lod<>	-		
Katy-C8	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	$0,\!611{\pm}0,\!003$	39		
Katy-A6	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	$0,\!1955{\pm}0,\!0001$	13		
Katy-A7	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	<lod< td=""><td>1</td><td></td><td></td></lod<>	1		
	Summe 8 M HNO_3	$0,823{\pm}0,003$	53		
Katy-A8	Königswasser	$0,73{\pm}0,022$	47		
Summe Katy		$1,55{\pm}0,02$		$1,\!66{\pm}0,\!02$	$93,\!6\%$

Tabelle 8.5: Gammaergebnisse ²⁴¹Am

In den Schnappdeckelgläschen gemessene Aktivität mit Bezug auf die Gesamtmenge an ursprünglich gemessenen ²⁴¹Am in den Partikeln. Auch wird der prozentuale Anteil von gefundenem ²⁴¹Am angegeben.Dies ist die zweite Hälfte der Tabelle mit Jörmungandr, Fred und Mopsimilian.

Name+Probe	Lösung	241 Am [Bq]	Anteil $^{241}\mathrm{Am}[\%]$	²⁴¹ Am Partikel [Bq]	Wiederfindungsrate $^{241}\mathrm{Am}$
Jörmungandr-A1	$1\mathrm{M}~\mathrm{NH_4Ac}$	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td></td></lod<>	-		
Jörmungandr-A2	$1\mathrm{M}\mathrm{HCL}$	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td></td></lod<>	-		
Jörmungandr-A3	Tamm Solution	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td></td></lod<>	-		
Jörmungandr-A5	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	$0,0992{\pm}0,0005$	100		
Summe Jörmungandr		$0,0992{\pm}0,0005$		$0,007{\pm}0,002$	
Fred-C1	$1\mathrm{M}~\mathrm{NH_4Ac}$	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td></td></lod<>	-		
Fred-C2	$1\mathrm{M}\mathrm{HCL}$	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td></td></lod<>	-		
Fred-C3	Tamm Solution	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td></td></lod<>	-		
Fred-C4	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	$0,\!425{\pm}0,\!002$	100		
Summe Fred		$0,\!425{\pm}0,\!002$		$0,\!462{\pm}0,\!009$	91,8%
Mopsimilian-B1	$1\mathrm{M}~\mathrm{NH_4Ac}$	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td></td></lod<>	-		
Mopsimilian-B2	$1\mathrm{M}\mathrm{HCL}$	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td></td></lod<>	-		
Mopsimilian-B3	Tamm Solution	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td></td></lod<>	-		
Mopsimilian-B4	$8 \mathrm{M} \mathrm{HNO}_3$	$0,0538{\pm}0,0003$	100		
Mopsimilian-B5	Königswasser	<lod< td=""><td>-</td><td></td><td></td></lod<>	-		
Summe Mopsi		$0,0538{\pm}0,0003$		$0,069{\pm}0,002$	77,6%

8 Anhang

Tabelle 8.6: Probenbezeichnung

Die Partikel haben intern zur Übersicht Namen bekommen, die hier mit der jeweiligen Probenbezeichnung und Fundort aufgetragen sind

Partikelname	Probenbezeichnung	Herkunft
Gaia	KOP-007	Versuchsfeld Kopachi
Fred	CP-004	Cooling Pond
Ida	CP-007	Cooling Pond
Elli	CP-003	Cooling Pond
Mopsimilian	BK-006	Bohrkern Pripjat
James	CP-008	Cooling Pond
Jörmungandr	CP-026	Cooling Pond
Katy	CP-009	Cooling Pond
Thor	CP-032	Kopachi
Freya	Cp-028	Cooling Pond
Gefion	CP-034	Cooling Pond
Hermod	CP-031	Cooling Pond

Tabelle 8.7: ICP-MS Ergebnisse für Jörmungandr, Mopsimilian und Fred

Masse der Partikel in pg; Werten unterhalb von 10 pg liegen unterhalb der Kalibrationsreihe und werden nicht genauer ausgewertet und betrachtet. Da die Kalibration aber sehr gradlinig war, können diese Werte einen Richtwert gesehen werden.

Probe	$^{235}\mathrm{U}$	±	$^{238}\mathrm{U}$	±	²³⁹ Pu	±	240 Pu	±	241 Pu	±
A1	8,78	2,24	$76,\!60$	$2,\!12$	0,86	$0,\!54$	$0,\!98$	$3,\!88$	0,82	0,26
A2	$5,\!92$	$1,\!04$	$125,\!17$	2,81	0,90	$0,\!40$	$0,\!84$	7,43	$0,\!82$	$0,\!34$
A3	$5,\!58$	$1,\!08$	$56,\!46$	1,31	$0,\!83$	$0,\!82$	$0,\!82$	8,72	0,78	$0,\!03$
A5	$171,\!38$	$2,\!55$	$10589,\!83$	$115,\!36$	$20,\!84$	0,75	$5,\!17$	$0,\!39$	$1,\!39$	$0,\!29$
B1	7,09	$0,\!99$	$186,\!82$	$3,\!53$	$0,\!87$	$0,\!65$	$0,\!83$	$_{3,22}$	$0,\!82$	$0,\!63$
B2	$6,\!34$	$1,\!02$	$142,\!46$	2,85	0,93	$0,\!43$	$0,\!86$	8,41	$0,\!82$	$0,\!59$
B3	8,74	$0,\!87$	450,92	$17,\!20$	$1,\!27$	$0,\!33$	$0,\!90$	$4,\!82$	$0,\!82$	$0,\!07$
B4	$169,\!94$	$3,\!40$	9407,81	$162,\!15$	$18,\!19$	0,79	$3,\!46$	$0,\!42$	$1,\!02$	$0,\!21$
B5	$39,\!81$	$2,\!45$	1058,01	16,70	$1,\!55$	$0,\!26$	$0,\!59$	$0,\!19$	$0,\!41$	$0,\!23$
C1	$7,\!19$	$1,\!09$	$240,\!14$	$3,\!04$	$0,\!85$	$0,\!46$	$0,\!82$	$4,\!84$	$0,\!80$	$0,\!28$
C2	65, 16	$2,\!07$	$2516,\!12$	$34,\!14$	4,56	$0,\!48$	$0,\!99$	$0,\!23$	$0,\!45$	$0,\!17$
C3	$6,\!26$	$1,\!36$	$94,\!99$	$2,\!87$	$1,\!33$	$0,\!30$	$0,\!91$	$5,\!12$	$0,\!83$	$0,\!06$
C4	$2717,\!66$	24,75	$171703,\!15$	1681,21	$222,\!17$	$3,\!65$	$31,\!16$	$0,\!98$	$5,\!25$	0,41

Tabelle 8.8: ICP-MS Ergebnisse für Elli und Katy

Masse der Partikel in pg: Werten unterhalb von 10 pg liegen unterhalb der Kalibrationsreihe und werden nicht genauer ausgewertet und betrachtet. Da die Kalibration aber sehr gradlinig war, können diese Werte einen Richtwert gesehen werden.

Probe	$^{235}\mathrm{U}$	±	^{238}U	±	²³⁹ Pu	±	²⁴⁰ Pu	±	241 Pu	±
D1	$6,\!97$	1,70	70,72	1,98	0,94	0,41	$0,\!93$	$4,\!56$	0,82	$0,\!50$
D2	$66,\!89$	$2,\!09$	$4885,\!31$	$61,\!87$	$10,\!07$	$0,\!58$	$5,\!23$	$0,\!41$	$1,\!87$	$0,\!31$
D3	$38,\!26$	$2,\!59$	$1278,\!09$	$54,\!01$	$7,\!31$	$0,\!55$	$2,\!53$	$0,\!24$	$0,\!63$	$0,\!24$
D4	$675,\!67$	182,36	47789,28	4664, 18	$117,\!64$	$64,\!47$	66,30	$48,\!37$	$21,\!52$	$25,\!16$
D5	$424,\!56$	$5,\!44$	50513,72	$518,\!94$	$122,\!19$	2,32	64, 14	$12,\!61$	$18,\!22$	$1,\!39$
D4+D5	1100,23	$187,\!80$	$98303,\!00$	$5183,\!12$	$239,\!83$	66,79	$130,\!44$	$60,\!98$	39,74	$26,\!55$
C5	$26,\!46$	$5,\!24$	$49,\!17$	$1,\!95$	$0,\!37$	$0,\!27$	$0,\!36$	$0,\!19$	$0,\!36$	$0,\!19$
C6	$5,\!92$	$1,\!09$	$93,\!66$	2,03	$1,\!07$	$0,\!26$	$0,\!95$	3,21	0,79	$0,\!47$
C7	$26,\!83$	4,76	$45,\!26$	$2,\!42$	$5,\!88$	$0,\!49$	$3,\!27$	$0,\!20$	$0,\!50$	$0,\!17$
C8	$240,\!31$	$3,\!93$	$24702,\!24$	$270,\!62$	$51,\!89$	$2,\!84$	$22,\!49$	$1,\!67$	$7,\!80$	$0,\!50$
A6	$103,\!82$	$1,\!94$	$9020,\!32$	$118,\!16$	$18,\!85$	$0,\!90$	8,55	$0,\!53$	$2,\!80$	$0,\!21$
A7	$9,\!53$	$1,\!01$	$520,\!55$	$11,\!17$	$1,\!93$	$0,\!31$	$1,\!30$	$3,\!36$	$0,\!97$	$0,\!54$
A8	$286,\!15$	5,27	$30305,\!19$	$424,\!68$	$72,\!86$	$1,\!97$	$32,\!37$	$1,\!29$	$9,\!60$	0,75

	Tabelle 8.9. Extractionsschema	nach Kashparov et al.
Stage	Reagent and condition of leaching	Radionuclide forms
No		
Ι	Destilled water; 24 h at room temperature and beriodic sha-	water soluble
	king	
II	$1 \text{ M CH}_3 \text{COONH}_4 (\text{NH}_4 \text{Ac}); \text{ pH 7}; 24 \text{ h at room temperature}$	exchangeble, reversible, mobile
III	$1 \mathrm{M} \mathrm{HCl}$; $24 \mathrm{h}$ at room temperature	pH sensitive, reversible, mobile
IV	$0.2 \mathrm{M}(\mathrm{NH}_4)_2 \mathrm{C}_2 \mathrm{O}_4 \mathrm{und} 0.1 \mathrm{MH}_2 \mathrm{C}_2 \mathrm{O}_4 \mathrm{Tamm \ solution; pH \ } 3.2$	Weak reducing agent. Fraction associated with amorphous
	at room temperature	phase and carbonates; oxides and hydroxides of Fe and Al,
		metal - organic compunds
V	8 M HNO_3 ; at room temperature	Strong redox agent: Low soluble phases, associations to oxi-
		dized fuel particles UO_{2+X}
VI	Residue after stage 5 was washed at 550°C during 6 h, trea-	Very strong redox agent: Associated with mineral phases and
	ted by the acid mix of $8 \mod HNO_3 + 10 M HCl$ for $2 h$ at	fuel particles. (UO_2)
	95°C	,
VII	Residue after stage 6 was leached by the acid mix: 8 M HNO_3	Very strong dissolution power: mineral components, and spe-
	+ 4 M HF for 2 h at 95°C	cies associated with inert low soluble fuel particles $U_x Z_y O_z$
VIII		Insolubke residue

Tabelle 8.9: Extraktionsschema nach Kashparov et al.

8 Anhang

 Tabelle 8.10: Anteile an Uran und Plutonium im Partikel

In der Tabelle sind die prozentualen Anteile der jeweiligen Isotope, die in den Lösungen mit der ICP-MS gemessen wurden aufgeführt.

Partikel	$^{238}\mathrm{U}$	±	$^{235}\mathrm{U}$	±	²³⁹ Pu	±	240 Pu	±
Jörmungandr	97,99	1,04	1,73	$1,\!33$	$0,\!21$	$3,\!20$	$0,\!07$	4,94
Mopsimilian	97,73	$1,\!41$	$2,\!02$	$2,\!52$	$0,\!20$	$9,\!65$	$0,\!05$	$6,\!86$
Fred	$98,\!28$	$0,\!95$	$1,\!57$	$1,\!01$	$0,\!13$	$2,\!14$	$0,\!02$	$2,\!90$
Elli	$98,\!49$	$0,\!93$	$1,\!14$	$16,\!02$	$0,\!24$	2,73	$0,\!13$	$44,\!30$
Katy	98,60	$1,\!26$	1,06	$3,\!32$	$0,\!23$	4,26	$0,\!11$	10,18

8.2 Partikel

Abbildung 8.1: Extrahierter Partikel Freya aus dem Kühlteich von Tschernobyl Der Partikel lässt sich der Kategorie C nach Salbu et al. zuordnen, allerdings ist im EDX-Spektrum kein Zirkonium nachzuweisen.

Abbildung 8.2: Extrahierter Partikel Hermod aus dem Kühlteich von Tschernobyl

Der Partikel lässt sich der Kategorie C nach Salbu et al. zuordnen, allerdings ist im EDX-Spektrum kein Zirkonium nachzuweisen.

Abbildung 8.3: Extraktion eines Partikels

Das Bild zeigt den Partikel in der Probenmatrix, anschließend mit einer Wolframnadel und SEMGLU extrahiert wird. Daneben ist das EDX-Spektrum des Partikels zu sehen, der einen hohen Anteil Uran besitzt.

Abbildung 8.4: Extrahierter Partikel Ida aus dem Kühlteich von Tschernobyl Der Partikel lässt sich der Kategorie A nach Salbu et al. zuordnen, allerdings ist im EDX-Spektrum kein Zirkonium nachzuweisen.

Abbildung 8.5: Extrahierter Partikel James aus dem Kühlteich von Tschernobyl Der Partikel lässt sich der Kategorie A nach Salbu et al. zuordnen, allerdings ist im EDX-Spektrum kein Zirkonium nachzuweisen.

Abbildung 8.6: Extrahierter Partikel Gefion aus dem Kühlteich von Tschernobyl Der Partikel lässt sich der Kategorie B nach Salbu et al. zuordnen, allerdings ist im EDX-Spektrum kein Zirkonium nachzuweisen.

Abbildung 8.8: EDX-Spektrum vor dem Leaching von Fred

Abbildung 8.9: EDX-Spektrum vor dem Leaching von Jörmungandr

Abbildung 8.10: EDX-Spektrum vor dem Leaching von Mopsimilian

8 Anhang

(e) Nach Königswasser

Abbildung 8.11: Leaching von Mopsimilian

In Bild a) ist der Partikel vor dem Leaching in einer leicht anderen Position zu erkennen. Bild b) zeigt das EDX-Spektruvor dem Leaching. Der Partikel weist keine Strukturveränderungen auf. Bild c) zeigt den Partikel nach den ersten 24 Stunden in HNO₃. Das Volumen hat sich deutlich verringert. Bild d) zeigt den Partikel nach den zweiten 24 Stunden in HNO₃. Wieder sind deutliche Veränderungen zu erkennen. In Bild e) ist Mopsimilian nach dem dritten mal Salpetersäure zu erkenn und Bild f) zeigt ihn nach der Behandlung mit Königswasser.

Abbildung 8.12: Bild von Elli vor den Experimenten

Elli hat vor den Beamline experimenten und dem Laserbeschuss eine weniger poröse Struktur mit deutlich erkennbaren Korngrenztunneln und weniger Ecken und Kanten.

Abbildung 8.13: EDX-Spektrum vor dem Leaching von Elli

(a) Vor dem Leaching

(c) Nach HCl

(d) Nach Tamm-Lösung

(e) Nach HNO_3

Abbildung 8.14: Leaching von Elli

In Bild a) ist der Partikel vor dem Leaching zu erkennen. Es folgen die einzelnen Auflösungsschritte.
8.2 Partikel



Abbildung 8.15: **EDX-Spektrum von Katy**

8 Anhang



(e) Nach dem dritten Mal Salpetersäure

(f) Nach Königswasser

Abbildung 8.16: Auflösungsverhalten von Katy

In Bild a) ist Katy vor dem Leaching zu sehen und in Bild b) nach dem Leaching in 1 M HCl. Bild c) zeigt Katy nach 24 h in HNO₃. Es sind deutliche Auflösungsspuren zu erkennen. Bild d) zeigt Katy nach dem 2. MalHNO₃, wobei hier zwar auch Auflösungsspuren zu erkennen sind, aber weniger stark als nach dem ersten Mal HNO₃. In Bild e) ist der Partikel nach dem 3. Mal HNO₃ abgebildet mit weiteren Spuren des Leachings und auch die Nadel weist jetzt deutliche Auflösungsspuren auf. Bild f) ist um 180° gedreht und zeigt den Zr-Rest des Partikels nach dem Königswasser.



Abbildung 8.17: SIMS-Spektrum von Katy

Zu sehen sind die Peaks vom Zr bei den m/z Verhältnis von 90 und als Oxid bei 106 und die Uransignale bei dem m/z-Verhältnis 238 und mit Sauerstoff bei 254 und als Dioxid bei 270.



Abbildung 8.18: SIMS-Beiden Bilder zeigen die Unterschiedlichen Uran-Signale aus dem Partikel mit einem deutlichen Unterschied vom Urasprung des U⁺ zu dem UO_2^+ Signal

8 Anhang



(a)

(b)

Abbildung 8.19: Gaia erster Versuch

Auf den Bildern ist der besonders große Partikel Gaia und eine Wolframnadel zu sehen. Der Partikel wird auf die Seite gestellt, Bild b), um die Rückseite und den Halt am Kohlenstoffkleber zu erkennen [12].

8.3~Gammaspektren

8.3 Gammaspektren



Abbildung 8.20: Gammaspektrum Standard



Abbildung 8.21: Gammaspektrum Jörmungandr Vorprobe mit Wasser



Abbildung 8.22: Gammaspektrum Jörmungandr Probe A1



Abbildung 8.23: Gammaspektrum Jörmungandr Probe A2



Abbildung 8.24: Gammaspektrum Jörmungandr Probe A3



Abbildung 8.25: Gammaspektrum Jörmungandr Probe A5



Abbildung 8.26: Gammaspektrum Elli als Partikel



Abbildung 8.27: Gammaspektrum Mopsimilian Probe B1



Abbildung 8.28: Gammaspektrum Mopsimilian Probe B2



Abbildung 8.29: Gammaspektrum Mopsimilian Probe B3



Abbildung 8.30: Gammaspektrum Mopsimilian Probe B4



Abbildung 8.31: Gammaspektrum Fred Probe C1







Abbildung 8.33: Gammaspektrum Fred Probe C3

8.3 Gammaspektren



Abbildung 8.34: Gammaspektrum Fred Probe C4



Abbildung 8.35: Gammaspektrum Elli Probe D1



Abbildung 8.36: Gammaspektrum Elli Probe D2



Abbildung 8.37: Gammaspektrum Elli Probe D3



Abbildung 8.38: Gammaspektrum Elli Probe D4



Abbildung 8.39: Gammaspektrum Elli Probe D4.2
Für die Überpfüfung, dass sich Elli aufgelöst hat, wird die Probe D4 in 2 Teile aufgeteilt und jeweils getrennt erneut gemessen. Dies ist das erste der beiden Spektren





Für die Überpfüfung, dass sich Elli aufgelöst hat, wird die Probe D4 in 2 Teile aufgeteilt und jeweils getrennt erneut gemessen. Dies ist das zweite der beiden Spektren



Abbildung 8.41: Gammaspektrum Katy Probe C5



Abbildung 8.42: Gammaspektrum Katy Probe C6







Abbildung 8.44: Gammaspektrum Katy Probe A6



Abbildung 8.45: Gammaspektrum Katy Probe A7



Abbildung 8.46: Gammaspektrum Katy Probe A8

Abbildungsverzeichnis

2.1	Karte der Probenahmeorte	4
2.2	Poröse Partikel	5
2.3	Löchrige Partikel	6
2.4	Geschmolzene Partikel	6
2.5	Pourbaix-Diagramm Uran	8
2.6	Pourbaix-Diagramm von Plutonium	9
3.1	Aufbau REM	12
3.2	Anregungsbirne	13
3.3	Anregung	14
3.4	Mikromanipulator	15
3.5	Halbleiterdetektor	16
3.6	ICP-MS	17
4.1	Flotation	20
4.2	Flotation Schritt c) und Filter	21
4.3	Partikel auf einer Nadel	23
4.4	Nadelhalter	23
4.5	Gaia	24
4.6	Aufbau des Leachings	25
4.7	Aufbau Sandbad	27
5.1	Extraktion von James	30
5.2	Gaia	31
5.3	Vergleich der Anteile an gelöstem Cäsium	32
5.4	Vergleich der Anteile an 238 U und 239 Pu in den Partikeln $\ldots \ldots \ldots \ldots$	33
5.5	Leaching von Jörmungandr	34
5.6	Auflösungsverhalten von Fred	35
5.7	Auflösungsverhalten von Mopsimilian	36
5.8	Auflösungsverhalten von Elli	37
5.9	EDX-Spektrum der Zr-Spots	38
5.10	SIMS mit REM-Bild von Katy	39
8.1	Extrahierter Partikel Freya aus dem Kühlteich von Tschernobyl	56

8.2	Extrahierter Partikel Hermod aus dem Kühlteich von Tschernobyl $\ .\ .\ .$	57
8.3	Extraktion eines Partikels	57
8.4	Extrahierter Partikel Ida aus dem Kühlteich von Tschernobyl	58
8.5	Extrahierter Partikel James aus dem Kühlteich von Tschernobyl	58
8.6	Extrahierter Partikel Gefion aus dem Kühlteich von Tschernobyl	59
8.7	Extrahierter Partikel Thor aus Kopachi	59
8.8	EDX-Spektrum vor dem Leaching von Fred	60
8.9	EDX-Spektrum vor dem Leaching von Jörmungandr	60
8.10	EDX-Spektrum vor dem Leaching von Mopsimilian	61
8.11	Leaching von Mopsimilian	62
8.12	Bild von Elli vor den Experimenten	63
8.13	EDX-Spektrum vor dem Leaching von Elli	63
8.14	Leaching von Elli	64
8.15	EDX-Spektrum von Katy	65
8.16	Auflösungsverhalten von Katy	66
8.17	SIMS-Spektrum von Katy	67
8.18	SIMS-Uran	67
8.19	Gaia erster Versuch	68
8.20	Gammaspektrum Standard	70
8.21	Gammaspektrum H2O	70
8.22	Gammaspektrum A1	71
8.23	Gammaspektrum A2	71
8.24	Gammaspektrum A3	72
8.25	Gammaspektrum A5	72
8.26	Gammaspektrum Partikel Elli	73
8.27	Gammaspektrum B1	73
8.28	Gammaspektrum B2	74
8.29	Gammaspektrum B3	74
8.30	Gammaspektrum B4	75
8.31	Gammaspektrum C1	75
8.32	Gammaspektrum C2	76
8.33	Gammaspektrum C3	76
8.34	Gammaspektrum C4	77
8.35	Gammaspektrum D1	77
8.36	Gammaspektrum D2	78
8.37	Gammaspektrum D3	78
8.38	Gammaspektrum D4	79
8.39	Gammaspektrum D4.2	79
8.40	Gammaspektrum D5	80

Abbildungsverzeichnis

8.41	Gammaspektrum C5		•				•	•			•	•				 •					•	•	81
8.42	$Gamma spektrum \ C6$	•	•		•		•		• •		•	•	•	•	•	 •				•	•	•	81
8.43	${\rm Gammaspektrum}\ {\rm C7}$		•			•	•				•	•	•	•		 •			•	•	•	•	82
8.44	${\rm Gammaspektrum}~{\rm A6}$	•	•		•		•		• •		•	•	•	•	•	 •			•	•	•	•	82
8.45	${\rm Gammaspektrum}~{\rm A7}$	•	•		•		•		• •		•	•	•	•	•	 •			•	•	•	•	83
8.46	$Gamma spektrum \ A8$		•								•	•			•						•	•	83

Tabellenverzeichnis

4.1	Einstellungen am REM	22
4.2	Leaching	26
5.1	Extrahierte Partikel	29
8.1	Leaching	47
8.2	Gammaergebnisse ¹³⁷ Cs	48
8.3	Gammaergebnisse ¹³⁷ Cs	49
8.4	Gammaergebnisse ²⁴¹ Am	50
8.5	Gammaergebnisse ²⁴¹ Am	51
8.6	Probenbezeichnung	52
8.7	ICP-MS Ergebnisse	53
8.8	ICP-MS Ergebnisse	54
8.9	Extraktionsschema	55
8.10	Anteile an Uran und Plutonium im Partikel	56

Abkürzungsverzeichnis

BSE	backscattered electrons
CEZ	Chernobyl Exclusion Zone
EDX	energy dispersive X-ray analysis
ICP-MS	$inductively\ coupled\ plasma\ mass\ spectroscopy$
ODL	Ortsdosisleistung
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	secondary electrons
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie

Literatur

- Brit Salbu u. a. "Challenges associated with the behaviour of radioactive particles in the environment". In: *Journal of environmental radioactivity* 186 (2018), S. 101–115. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2017.09.001.
- [2] Valerii Kashparov u. a. "Environmental behaviour of radioactive particles from chernobyl". In: Journal of environmental radioactivity 208-209 (2019), S. 106025. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2019.106025.
- [3] E. I. Grishanin. "The role of chemical reactions in the Chernobyl accident". In: *Physics of Atomic Nuclei* 73.14 (2010), S. 2296–2300. ISSN: 1063-7788. DOI: 10. 1134/S1063778810140073.
- [4] Georg Steinhauser, Alexander Brandl und Thomas E. Johnson. "Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: a review of the environmental impacts". In: *The Science of the total environment* 470-471 (2014), S. 800–817. DOI: 10.1016/ j.scitotenv.2013.10.029.
- [5] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. "Sources and effects of ionizing radiation: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation UNSCEAR 2008 report to the General Assembly, with scientific annexes". In: (2010).
- [6] Georg Steinhauser. "Anthropogenic radioactive particles in the environment". In: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 318.3 (2018), S. 1629–1639. ISSN: 0236-5731. DOI: 10.1007/s10967-018-6268-4.
- B. Salbu u.a. "Hot particles in accidental releases from Chernobyl and Windscale nuclear installations". In: *The Analyst* 119.1 (1994), S. 125–130. ISSN: 0003-2654.
 DOI: 10.1039/AN9941900125.
- [8] Roy Pöllänen, Ilkka Valkama und Harri Toivonen. "Transport of Radioactive Particles from the Chernobyl Accident". In: Atmospheric Environment 21 (1997), S. 3575– 3590.
- [9] Peter Schubert und Ulrich Behrend. "Investigations of Radioactive Particles from the Chernobyl Fall-out". In: *Radiochimica Acta* (1987).
- [10] L. Devell u. a. "Initial observations of fallout from the reactor accident at Chernobyl". In: *Nature* 321 (1986), S. 192–193.

Literatur

- [11] Valerii Kashparov u. a. "Validation of a fuel particle dissolution model with samples from the Red Forest within the Chernobyl exclusion zone | Elsevier". In: *Journal of environmental radioactivity* 106387 (2020), S. 223–224.
- [12] Martin Weiß. Extraction and Analysis of Nuclear Fuel Fragments from the Chernobyl Exclusion Zone: Dissertation In Arbeit. Institut f
 ür Radioökologie und Strahlenschutz, 2020.
- [13] Clemens Walther. Radioaktivität und Strahlengefährdung des Menchen. Vorlesung, 2018.
- [14] Clemens Walther und Melissa A. Denecke. "Actinide colloids and particles of environmental concern". In: *Chemical reviews* 113.2 (2013), S. 995–1015. DOI: 10.1021/ cr300343c.
- [15] Linda Hamann. Untersuchung radioaktiver Partikel mittels Sekundärionen-Flugzeit-Massenspektrometrie: Dissertation. Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, 2017.
- [16] GRS. "Tschernobyl Zehn Jahre danach Der Unfall und die Sicherheit der RBMK-Anlagen: Forschungsbericht". In: (1996).
- [17] Hauke Bosco. Ortsaufgelöste Analyse von Aktiniden mittels resonanter ToF-Laser-SNMS: Dissertation. Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, 2020.
- [18] V. Kashparov u. a. "Radionuclide migration in the experimental polygon of the Red Forest waste site in the Chernobyl zone – Part 1: Characterization of the waste trench, fuel particle transformation processes in soils, biogenic fluxes and effects on biota". In: Applied Geochemistry 27.7 (2012), S. 1348–1358. ISSN: 08832927. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2011.11.004.
- [19] V. A. Kashparov u. a. "Kinetics of dissolution of Chernobyl fuel particles in soil in natural conditions". In: *Journal of environmental radioactivity* 72.3 (2004), S. 335– 353. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2003.08.002.
- [20] Kashparov, V.A., Protsak, V.P. u. a. "Dissolution kinetics of particles of irradiated Chernobyl nuclear fuel: in uence of pH and oxidation state on the release of radionuclides in the contaminated soil of Chernobyl". In: Journal of Nuclear Materials 279 (2000), S. 225–233.
- [21] Laura Leifermann. Lokalisierung und Vergleich uranhaltiger Partikel in Bodenproben: Bachelorarbeit. Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, 2018.
- [22] Albert Ziegler und Hans-Josef Allelein. *Reaktortechnik.* Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-33846-5.

- [23] R. S. Forsyth und L. O. Werme. "Spent fuel corrosion and disolution". In: Joural of Nuclear Materials 1992.190 (), S. 3-19. DOI: 10.1016/0022-3115(92)90071-R. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002231159290071R? via%3Dihub.
- [24] J. Rest u. a. "Fission gas release from UO2 nuclear fuel: A review". In: Journal of Nuclear Materials 513 (2019), S. 310-345. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.08.019.
- [25] Wolfgang Runde, Mary P. Neu und George S. Goff. "Civilian Nuclear Accidents". In: Encyclopedia of Inorganic Chemistry 19 (2010), S. 4. DOI: 10.1002/0470862106. ia749.
- [26] Maria Gavrilescu, Lucian Vasile Pavel und Igor Cretescu. "Characterization and remediation of soils contaminated with uranium". In: *Journal of hazardous materials* 163.2-3 (2009), S. 475–510. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.103.
- [27] Yu. N. Vodyanitskii. "Chemical aspects of uranium behavior in soils: A review".
 In: Eurasian Soil Science 44.8 (2011), S. 862–873. ISSN: 1064-2293. DOI: 10.1134/ S1064229311080163.
- [28] Scott J. Markich. "Uranium speciation and bioavailability in aquatic systems: an overview". In: *TheScientificWorldJournal* 2 (2002), S. 707–729. DOI: 10.1100/tsw. 2002.130.
- [29] Rorie Gilligan und Aleksandar N. Nikoloski. "Leaching of brannerite in the ferric chloride system". In: *Hydrometallurgy* 180 (2018), S. 104–112. ISSN: 0304386X. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.07.016.
- [30] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg. Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage. 102. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter, 2007.
- [31] Michael Binnewies u. a. Allgemeine und Anorganische Chemie. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. DOI: 10.1007/978-3-662-45067-3.
- [32] Amy E. Hixon und Brian A. Powell. "Plutonium environmental chemistry: mechanisms for the surface-mediated reduction of Pu(v/vi)". In: *Environmental science*. Processes & impacts 20.10 (2018), S. 1306–1322. DOI: 10.1039/c7em00369b.
- [33] s. Hubert, M. Hussonnois, R. Guillaumont, C. K. Jorgensen, R. A. Bulman, J. W. Buchler, W. Kokisch, P. D. Koppokar, P. V. Sivapullaiah, L. Ramakrishnan. Structure and Bonding: Chemistry of plutonium and the transuranics in the biosphere. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1978.
- [34] Hans-Gerrit Vogt und Jan-Willem Vahlbruch. Grundzüge des praktischen Strahenschutzes. 7. Auflage. München: Carl Hanser Verlag, 2019. ISBN: 978-3-446-44919-0.
- [35] Wolfgang Demtröder. Experimentalphysik 3. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. DOI: 10.1007/978-3-662-49094-5.

Literatur

- [36] Eckard Macherauch und Hans-Werner Zoch. Praktikum in Werkstoffkunde: 91 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik. 11., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Studium. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden, 2011. DOI: 10.1007/978-3-8348-9884-5.
- [37] Ole Christian Lind u. a. "Overview of sources of radioactive particles of Nordic relevance as well as a short description of available particle characterisation techniques". In: nks-180 (2008).
- [38] Tobias Kampmeier, Hrsg. Gamma-spektrometrische Untersuchungen von Sedimentproben aus ehemaligen Uranabbaugebieten (Mulderegion): Abschlussarbeit. Hannover, 2016.
- [39] Felix Hentel, Hrsg. Gamma-spektrometrische Untersuchungen von Wässern aus norddeutschen Trinkwassergewinnungsgebieten: Abschlussarbeit. Hannover, 2017.
- [40] Manfred H. Gey. Instrumentelle Analytik und Bioanalytik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. DOI: 10.1007/978-3-662-46255-3.
- [41] Jürgen H. Gross, Hrsg. Anorganische Massenspektometrie. Heidelberg: Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN: 978-3-8274-2981-0. URL: https://doi.org/ 10.1007/978-3-8274-2981-0_15.
- [42] Paul Hanemann. Extraktion und Analyse uranhaltiger Partikel aus Bodenproben: Bachelorarbeit. Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, 2019.
- [43] Wolfgang Schulz. Untersuchung des Migrationsverhaltens von Radionukliden in Umweltkompartimenten mit spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden: Dissertation. Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, 2020.
- [44] Manuel Raiwa. Ortsaufgelöste Untersuchung und Speziation anthropogener Radionuklide in der Umwelt mittels Massenspektrometrie: Dissertation in Arbeit. Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, 2021.
- [45] B. E. Burakov u. a. "[21933405 Radiochimica Acta] Study of Chernobyl Hot Particles and Fuel Containing Masses Implications for Reconstructing the Initial Phase of the Accident". In: *Radiochimica Acta* 65 (1994), S. 199–202.
- [46] Irina Vlasova u. a. "Radioactivity distribution in fuel-containing materials (Chernobyl "lava") and aerosols from the Chernobyl "Shelter"". In: *Radiation Measurements* 83 (2015), S. 20–25. ISSN: 13504487. DOI: 10.1016/j.radmeas.2015.06.005.