



INSTITUT FÜR RADIOÖKOLOGIE UND
STRAHLENSCHUTZ

MASTERARBEIT

Extraktion, Charakterisierung und sequentielles Auslaugen
von einzelnen Kernbrennstoffpartikeln aus der Chernobyl
Exclusion Zone

Tobias Weissenborn
Matrikelnummer: 3235160
Master of Science
Physik

weissenborn@stud.uni-hannover.de
Haltenhoffstraße 95b
30419 Hannover

Prüfer

Prof. Dr. Clemens Walther

Prof. Dr. Georg Steinhauser

Institut für Radioökologie und Strahlenschutz

Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
1 Einleitung	1
1.1 Nuklearunfall von Tschernobyl	2
2 Theoretischer Hintergrund	5
2.1 Betrachtete Radionuklide	5
2.1.1 Uran	5
2.1.2 Plutonium	6
2.1.3 Cäsium	7
2.1.4 Americium	7
2.2 <i>Hot Particles</i>	8
2.2.1 Partikelklassen	8
2.3 Proben aus der CEZ	11
3 Messmethoden und Geräte	13
3.1 Rasterelektronenmikroskop	13
3.1.1 Funktionsweise	13
3.1.2 Sekundäre Effekte	14
3.1.3 Mikromanipulator und Nadeln	15
3.2 Grundlagen der Gammaspektrometrie	16
3.3 ICP-Massenspektrometrie	17
3.4 ToF-SIMS	18
4 Experimentelle Durchführung	19
4.1 Probenaufbereitung	19
4.1.1 Finden der Partikel im REM	21
4.1.2 Extraktion eines Partikels aus der Probe	21
4.2 Sequenzielle Auslaugung der Partikel	23
4.2.1 Versuchsaufbau	23
4.2.2 Durchführung	23
4.2.3 Analysemethoden	25
5 Ergebnisse	27
5.1 Extrahierte Partikel	27
5.2 Sequenzielle Auslaugung	28
5.2.1 Dumah	28
5.2.2 Jaqun	29
5.2.3 Seraphiel	30
5.2.4 Ophaniel	31
5.2.5 Lykos	32
5.2.6 James2	34

5.2.7	Horst	35
5.2.8	Cambiel	35
5.2.9	Abatur	36
5.2.10	Loki	37
5.2.11	Alice	40
5.3	Überblick	41
6	Diskussion	45
6.1	Über das Verhalten der Partikel und dem Abweichen von der Norm	45
6.2	Über die Aktivitätsverhältnisse und Burn-Up	46
6.3	Neuheiten des Verfahrens	47
7	Fazit und Ausblick	49
7.1	Ausblick	49
A	Anhang	57
A.1	Tabellen	57
A.1.1	Weitere Übersichten	61
A.2	Weitere Bilder der Partikel	62
A.2.1	Dumah	62
A.2.2	Jaqun	63
A.2.3	Ophaniel	63
A.2.4	Lykos	64
A.2.5	James2	64
A.2.6	Horst	65
A.2.7	Cambiel	65
A.2.8	Abatur	65
A.2.9	Loki	66
A.2.10	Alice	67
B	Verzeichnisse	

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Vielzahl an Kernbrennstoffpartikeln aus der Chernobyl Exclusion Zone in Umweltproben lokalisiert, extrahiert und analysiert. Zehn Partikel wurden einer weitergehenden, nahezu zerstörungsfreien Analyse unterworfen, die aus EDX, Gamma-spektrometrie und ToF-SIMS Messungen bestand. An diesen Partikeln wurde schließlich ein sequentielles Auslaugen (engl. *sequential leaching*) vorgenommen, um ihr Auflöseverhalten zu untersuchen. Dabei sollte ähnlich zu Kashparov et al. [1] vorgegangen werden. Angeknüpft wird hierbei an die Arbeit von L. Leifermann[2], die das Verfahren für einzelne Partikel angepasst hat. Die gewonnenen Lösungen wurden gammaspektrometrisch und teilweise massenspektrometrisch analysiert.

1 Einleitung

Als sich im April 1986 der Reaktorunfall von Tschernobyl ereignet hat, ist eine Gesamtktivität von 5300 PBq in die Umwelt gelangt [3][4]. Bei der Explosion und im Laufe des Graphitbrandes wurde ein Teil der Aktivität in Form sogenannter *Hot Particles* in die Umwelt eingebracht und dort deponiert [5]. *Hot Particles* bestehen aus Urandioxid, das bereits im Reaktor als Kernbrennstoff dient. Bei der Bestrahlung im Neutronenfeld des Reaktors bilden sich Brut- und Spaltprodukte wie etwa Americium, Plutonium, Cäsium und Europium im Brennstoff. Teile dieser Produkte lagern sich im und am Brennstoff an und sind so teilweise noch heute messbar.

Der Großteil dieser makroskopischen Partikel finden sich in der sog. *Chernobyl Exclusion Zone* (CEZ), eine Evakuierungszone die in einem Umkreis von 30 km um den havarierten Reaktor eingerichtet wurde. Kleinere Partikel mit ungefähr 1 μm konnten jedoch in ganz Europa nachgewiesen werden [6][7].

Für diese Arbeit wurden Partikel von einem Asphaltbohrkern aus Prypjat, aus dem Kühlteich des Kraftwerks, sowie einem Versuchsfeld in Kopachi und dem Roten Wald untersucht. Es ist von besonderem Interesse, wie sich die Partikel in der Umwelt verhalten, denn aufgrund der langen Halbwertszeit einiger der in ihnen enthaltenen Radionuklide können sie über einen langen Zeitraum kontinuierlich für Kontamination sorgen [8]. Diese Arbeit soll das Auflöseverhalten der Partikel untersuchen, um herauszufinden, was mit ihnen unter bestimmten Bedingungen in der Umwelt passieren wird. Gesucht wird nach Hinweisen zur Bioverfügbarkeit der Spalt- und Brutprodukte, aber auch zum Uran selbst.

Tritt Aktivität aus dem Partikel aus oder löst er sich selbst ganz auf, wird diese Aktivität durch das System Boden abgeleitet und kann so ins (Grund-)Wasser gelangen, von wo sie von Pflanzen und Tieren aufgenommen werden kann und damit auch in die Nahrungskette des Menschen gelangt. Um diese Gefahr abzuschätzen, muss eine Datenbank zum Verhalten der einzelnen Partikel geschaffen werden, da das Verhalten je nach Partikelklasse variieren kann.

Um die *Hot Particles* zu klassifizieren und aufzulösen, wird sich an der Arbeit von Kaspahrov und Salbu et al. [1] orientiert, die jedoch makroskopische Bodenproben mit Partikeln verschiedener Speziation in Lösung bringt. Laura Leifermann [2] hat das Verfahren für einzelne Partikel angepasst, indem sie die etablierten Vorgänge mit einzeln auf Nadeln aufgebrachten Kernbrennstoffpartikeln durchführt. Martin Weiß [9] hatte zuvor erste Tests an Referenzpartikeln durchgeführt. Die vorliegende Arbeit übernimmt das Verfahren von L. Leifermann [2] und wendet es mit neuen Parametern auf neue Partikel an .

Das sogenannte sequentielle Auslaugen sieht eine Sequenz verschiedener Säuren vor, in die der Partikel nacheinander gebracht wird. Das Verhalten der Partikel in bestimmten Säuren ist charakterisiert durch die vorherrschende Oxidationsstufe des Urans. Durch eine optische Klassifikation und die Analyse des Auslaugeprozesses kann in der Regel eine sehr passende Vorhersage der Oxidationsstufe getätigt werden. Die Partikel unterscheiden sich in der Auflösengeschwindigkeit, sowie in den Zeitpunkten, an denen sich Struktur auflöst und Spaltprodukte ausgelöst werden können.

Jeder Partikel wird zudem (nahezu) zerstörungsfrei vermessen und charakterisiert. Eine

erste Klassifizierung nach Morphologie geschieht mit einem Rasterelektronenmikroskop. In diesem können die Partikel mit einem Mikromanipulator auf feine Wolframnadeln aufgeklebt werden. Extrahiert können sie einzeln mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie auf ihre Zusammensetzung, mit Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie auf Isotopenverhältnisse und mit Gammaspektroskopie auf die beinhaltete Aktivität von ^{137}Cs , ^{154}Eu und ^{241}Am untersucht werden. Die in den Leaching-Sequenzen erhaltenen Lösungen werden gammaspektrometrisch und teilweise mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) analysiert.

1.1 Nuklearunfall von Tschernobyl

Am 26. April 1986 um 01:23 ereignete sich im Kernkraftwerk Tschernobyl bei der (heutigen) ukrainischen Stadt Prypiat der größte nukleartechnische Unfall der Geschichte. Während eines fehlgeschlagenen Experiments explodierte in Block 4 der RBMK-1000 Reaktor und löste damit einen Unfall der Kategorie 7 auf der INES-Skala aus. Ziel des Experiments war es eigentlich, die Sicherheitseigenschaften zu prüfen. Es sollte untersucht werden, ob auch bei vollständigen Stromausfällen eine ausreichende Kühlung gewährleistet bleibt. Der Reaktor sollte wegen anstehender Wartungen abgeschaltet werden. Dabei sollte demonstriert werden, dass die in den Turbinen verbliebene Rotationsenergie ausreicht, um die Zeit bis zum Einschalten der Notstromaggregate zu überbrücken. Dazu wurden die Kühlmitelpumpen ausgeschaltet, Abschaltsignale überbrückt und die Zufuhr von Dampf an die Turbinen reduziert.

Der Versuch sollte bei einer reduzierten Leistung von 700-1000 MW stattfinden. Beim Herunterfahren der Reaktorleistung kam jedoch vom Lastverteiler in Kiew die Anweisung, aufgrund eines erhöhten Strombedarfs, die Leistung wieder zu erhöhen [10]. Nach dem Erreichen der Zielleistung wurden die Notfallsysteme nicht reaktiviert und eine andere Schicht übernahm den Führerstand.

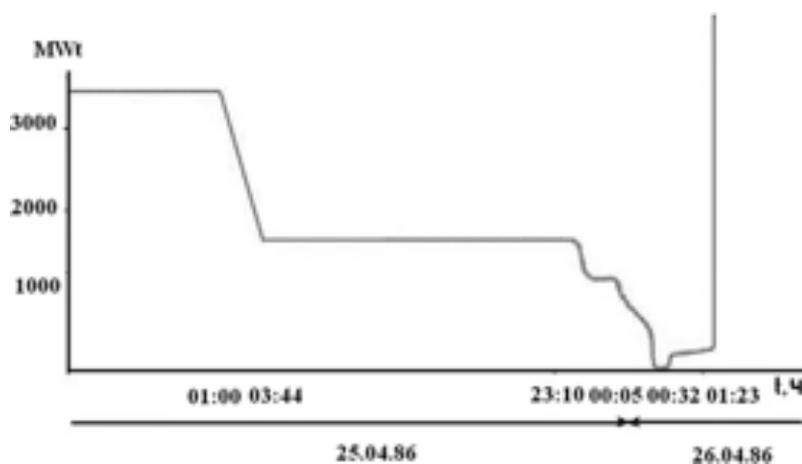


Abb. 1: Verlauf der thermischen Leistung während der entscheidenden Tage des Reaktors [11].

Beim eingeleiteten Leistungsabfall sank die Leistung entweder durch einen technischen Defekt, oder falsche Bedienung auf unter 1% der Normalleistung, was unter anderem zu ei-

ner Xenon-Vergiftung führte. Bei einer solchen bildet sich eine Menge ^{135}Xe , welches durch einen hohen Einfangquerschnitt Neutronen der nuklearen Kettenreaktion wegfängt. Um die Leistung zu erhöhen, wurden die Absorberstäbe fast komplett aus dem Kern herausgezogen, was zu einer örtlich sehr inhomogen ansteigenden Leistung im Kern führte. Die thermische Leistung des Reaktors während der entscheidenden Stunden sind in Abbildung 1 abgebildet.

Das Experiment wurde fortgeführt. Als erstes wurden die Turbinenschnellschlussventile geschlossen, was zu einer Erhitzung des Kühlwassers führte. Da der Reaktor graphitmoderiert war, führte dies zum Ansteigen der Leistung, da die Dampfblasen weniger Neutronen wegfangen, als es das Wasser an ihrer Stelle getan hätte. Der erhöhte Neutronenfluss baute nun auch das Reaktorgift Xenon verstärkt ab, was ebenfalls zu einer Leistungssteigerung beitrug [10]. Aufgrund des schnellen Anstiegs entschied sich der Schichtleiter Alexander Akimow schließlich, manuell den Havarieschutz auszulösen, wodurch alle Steuerstäbe in den Reaktor eingelassen wurden. Dies war der für die Explosion entscheidende Schritt, denn die Stäbe waren am unteren und oberen Ende mit einer Graphitabdeckung versehen. Der Reaktor sah beim Einfahren der Stäbe also zunächst mehr Moderator und dadurch eine Erhöhung der Anzahl an thermischen Neutronen, welche zur Kettenreaktion beitragen. Es kam zur prompten Überkritikalität. Innerhalb weniger Sekundenbruchteile erhöhte sich die Leistung auf mehr als das 100-fache. Infolgedessen kam es zu mehreren Explosionen, die unter anderem so stark waren, den 1000 Tonnen schweren Reaktordeckel anzuheben. Die großen Mengen Graphit fingen sofort Feuer und brannten zehn Tage lang weiter.

Insgesamt wurde während der Explosion und des Brandes eine Aktivität von ungefähr 5300 PBq freigesetzt [12]. Besonders leicht flüchtige Nuklide wie ^{131}I oder ^{137}Cs verbreiteten sich sehr schnell in der Umwelt, indem sie Aerosole bildeten. Später wurden sie als Fallout vom Regen aus der Atmosphäre gewaschen.

Nicht nur Spaltprodukte wurden so freigesetzt, Teile der Aktivität wurden als tatsächliche Bruchstücke des Kernbrennstoffs herausgetragen. Diese sog. Hot-Particles können in der CEZ, der Sperrzone, die in 30 km Umkreis des Reaktors eingerichtet wurden ist, heute gefunden werden [13][6][7][14].

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Betrachtete Radionuklide

2.1.1 Uran

Im Reaktorkern soll Uran-235 zur Energiegewinnung gespalten werden. Daher besteht der Kernbrennstoff, und somit auch die *Hot Particles*, zum überwiegenden Anteil aus Uran. Die Brennstäbe bestehen dabei in der Regel aus Urandioxid (UO_2), wobei das Uran in der Oxidationsstufe +IV vorliegt. Im Allgemeinen kann Uran Oxidationsstufen von +III bis +VI annehmen, von denen jedoch nur +IV und +VI in wässrigen Medien stabil sind. Daraus folgt, dass nur diese Stufen für die Umweltchemie im wässrigem System relevant sind und hier untersucht werden sollen.

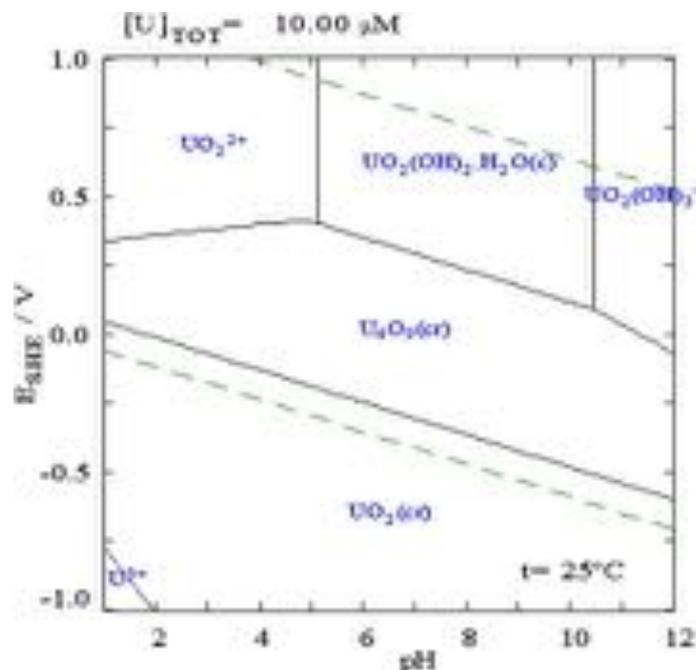


Abb. 2: Pourbaix-Diagramm von Uran. Die Bereiche zeigen, unter welchen Bedingungen eine bestimmte Spezies überwiegt [15].

Abbildung 2 zeigt das Pourbaix-Diagramm von Uran. Gezeigt wird das Verhalten von Uran bei Raumtemperatur und einer Konzentration von 10 μM . Es sind zwei gestrichelte, grüne Linien eingezeichnet. Die untere zeigt das untere stabile Limit von Wasser unter reduzierenden Bedingungen, währenddessen die obere das obere Limit unter oxidierenden Bedingungen zeigt. Zudem sind die Bereiche gekennzeichnet, in denen die jeweiligen Uranverbindungen stabil sind und auch die pH Werte dazu sind ablesbar. Ersichtlich ist, dass Uran im Medium unter oxidierenden Bedingungen als UO_2^{2+} vorkommt [16][17][18]. Wird der vertikale Transport von Uran ins Grundwasser betrachtet, haben insbesondere Umwelteinflüsse wie die Beschaffenheit des Bodens und damit der pH-Wert, das Redox-Potential und die Verfügbarkeit von Wasser, aber auch die Konzentration von komplexierenden Anionen und die Partikelgröße einen starken Einfluss.

Das Uran in Brennelementen liegt als UO_2 vor. In dieser Konfiguration ist es sehr schwer in 8 M HNO_3 löslich. Es ist unter Umweltbedingungen eher unlöslich und daher auch nicht be-

sonders mobil. Vierwertiges Urandioxid formt im Kernbrennstoff mit der Zeit überwiegend nicht lösliche Urannitrite, oder oxidiert, zum Beispiel zu gemischt valenten Oxidphasen, wie $\text{UO}_{2,25}$ oder $\text{UO}_{2,33}$ [19]. Im Falle der gemischt valenten Oxidphasen sorgt der Anteil an Uran(V) für eine Erhöhung der Mobilität. Um das stabilere, vierwertige UO_2 aufzulösen, werden beim sequentiellen Auslaugen Säuren von höherer Konzentration verwendet.

Deutlich mobiler ist Uran, wenn es weiter oxidiert wird. Hierfür können zum Beispiel oxidierende Säuren verwendet werden [17][20][1]. Im Falle von Tschernobyl wurde das Uran während des Graphitbrandes hohen Temperaturen ausgesetzt, unter denen das Urandioxid weiter oxidiert wurde. Uranylalze (UO_2^{2+}) sind Verbindungen, die deutlich löslicher als Urandioxid sind. Da dieses auch in Salpetersäure gut löslich ist, ist von einer erhöhten Mobilität in der Umwelt auszugehen. Zusätzlich zur Löslichkeit des Urans selbst, wird auch die Freisetzung der Spalt- und Aktivierungsprodukte analysiert, die je nach Oxidationsstufe variiert.

Um herauszufinden, welche Oxidationsstufe des Urans überwiegt, können Röntgenbeugungs- und -spektrometrie Experimente durchgeführt werden. Da diese jedoch sehr aufwändig sind und es auch nur eine geringe Kapazität der Versuchszeiten gibt, sollen die Partikel mit dem sequentiellen Leaching nach Kashparov et al. [1] und dessen Anwendung auf einzelne Partikel von L. Leifermann [2] analysiert werden. Dabei wird untersucht, wie sich die Uran-Strukturen unter dem Einfluss der verschiedenen Säuren verhalten, um über das Auflösungsverhalten und die Oberflächenbeschaffenheit Rückschlüsse auf die Oxidationsstufe ziehen zu können. Das genaue Verfahren wird später erläutert. Insgesamt kann gesagt werden, dass sich die Partikel nach den erwarteten Oxidationsstufen aufgelöst haben.

2.1.2 Plutonium

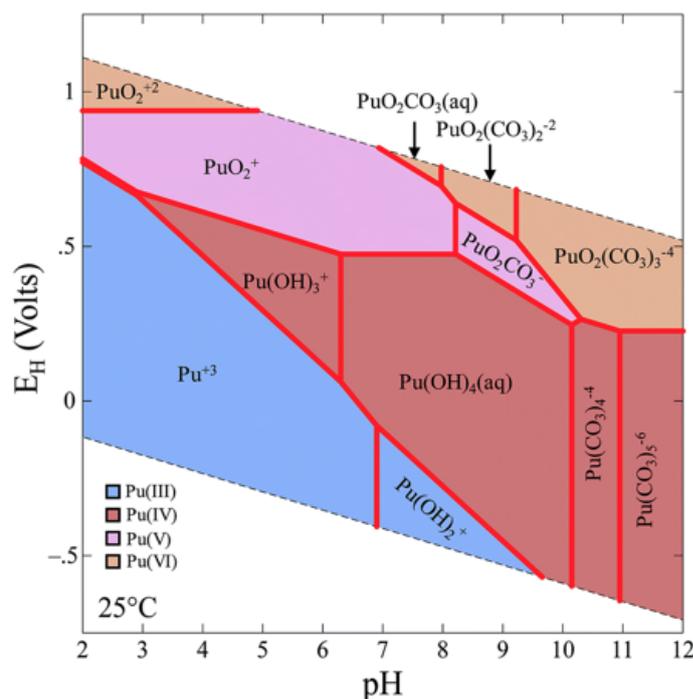


Abb. 3: Das Pourbaix-Diagramm von Plutonium [21].

Besonders interessant ist auch Plutonium. Es macht nur einen Bruchteil des (benutzten) Kernbrennstoffes aus, ist jedoch für die Umwelt von besonderem Interesse.

Die Chemie des Plutonium ist sehr komplex, denn es hat vier ggf. gleichzeitig auftretende Oxidationsstufen. Dabei sind es bevorzugt die Stufen III, IV und VI, aber auch V [22]. Unter welchen Bedingungen welche Spezies dabei überwiegt, ist in Abbildung 3 zu sehen. Das Ion Pu^{+4} hat eine hohe Affinität zu hydrolysieren, da es eine hohe Ladung bei geringem Radius aufweist [21]. Über Pu^{+6} , Pu^{+3} zu Pu^{+5} nimmt diese ab. Oberhalb eines pH-Wertes von 7 sowie unterhalb von pH 1,5 findet eine Disproportionierung von Pu^{+5} statt, wodurch Pu^{+4} und Pu^{+6} gleichzeitig existieren [23]. Beim Auflösen von Pu(IV) kann sich über wenige Stunden ein Gleichgewicht zwischen allen vier Oxidationsstufen einstellen. Gegen eine Disproportionierung ist Pu^{+4} in einer 8 M HNO_3 jedoch stabil [24]. Obwohl das Plutonium im Ausgangszustand nicht mobil ist, können Plutoniumionen oder -moleküle durch die Disproportionierungsreaktion mobil werden [24]. Außerdem kann Plutonium auch als Kolloide oder Pseudokolloide vorliegen und so mobil sein [25]. Plutonium entsteht im Reaktor aus Uran-238. Hierbei vollzieht das ^{238}U eine Neutroneneinfangsreaktion zu ^{239}U , welches einen raschen Betazerfall zu Np-239 durchführt. Nach einem weiteren Betazerfall liegt ^{239}Pu vor. Weitere (n, γ)-Reaktionen zu ^{240}Pu bis ^{243}Pu können folgen. Eine Erhöhung der Massenzahl darüber hinaus ist aufgrund des schnellen Betazerfalls von ^{243}Pu zu ^{243}Am sehr selten.

2.1.3 Cäsium

Cäsium ist ein Element der ersten Hauptgruppe, der Alkalimetalle. Alle diese Elemente weisen eine sehr hohe Löslichkeit auf und neigen zu einer hohen Flüchtigkeit [22]. Zusammen mit der hohen Spaltausbeute zeigen diese Eigenschaften, warum ein Monitoring von Cäsium so wichtig ist. Cäsium ist homolog zu Kalium, chemisch also sehr ähnlich. Pflanzen und Tiere nehmen es leicht auf und so kann es in die Nahrungskette des Menschen geraten. Von dort aus kann es über Ingestion z.B. in den Muskeln gespeichert werden, wo es zu einer erhöhten Strahlendosis führen kann. Üblicherweise wird ^{137}Cs betrachtet, da es mit einer Halbwertszeit von ca. 30 Jahren sowohl noch lange nach der Freisetzung existiert, als auch eine spezifische Aktivität von Relevanz aufweist. ^{134}Cs hat eine Halbwertszeit von zwei Jahren und die Kontamination ist damit auf wenige Jahre beschränkt, während ^{135}Cs mit ca. einer halben Millionen Jahren Halbwertszeit eine geringe spezifische Aktivität aufweist. ^{137}Cs ist über die Gamma-Linie bei 661 keV des Tochternuklids ^{137m}Ba nachweisbar [26].

2.1.4 Americium

Americium ist wie Plutonium ein Brutprodukt. Es entsteht also (u.a.) durch mehrere Neutroneneinfänge. In dieser Arbeit wird hauptsächlich das Nuklid ^{241}Am betrachtet, welches aus dem Beta-Zerfall von ^{241}Pu entsteht. Während die bisher genannten Radio bereits beim Unfall vorlagen und zerfallen, wächst ^{241}Am noch heute durch den Zerfall von ^{241}Pu mit einer Halbwertszeit von ca. 14,7 Jahren ein. Es ist ein Alphastrahler, also insbesondere bei Ingestion und Inhalation gefährlich. Nachweisen lässt sich ^{241}Am über die Gamma-Linie bei 59,4 keV.

2.2 Hot Particles

Im Allgemeinen sind *Hot Particles* mikroskopische Stücke radioaktiven Materials mit hoher spezifischer Aktivität. Im Zusammenhang von Reaktorunfällen wird jedoch in der Regel von Bruchstücken des Kernbrennstoffes gesprochen, die während der Explosion, oder im Falle von Tschernobyl, auch im Laufe des Graphitbrandes ausgetragen wurden. Von Natururan unterschieden werden sie durch ihren Anreicherungsgrad: während Natururan zu einem relativen Anteil von 0,72% aus ^{235}U besteht, ist der Kernbrennstoff im Falle des RBMK auf 2% angereichert [27][28]. Wird der Kernbrennstoff im Reaktor verwendet, sinkt der Anteil an ^{235}U ab, da diese Kerne gespalten werden. Gleichzeitig wächst ^{236}U ein, das sich durch Neutroneneinfang aus ^{235}U bildet. Dieses Isotopenverhältnis kann massenspektrometrisch, zum Beispiel mit Flugzeit Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS), gemessen werden, wie es auch im Rahmen dieser Arbeit geschehen ist. Während die Dimensionen der Partikel im Bereich von wenigen Mikrometern bis hin zu fast 100 μm variieren können, wurden in dieser Arbeit überwiegend Partikel zwischen 15 und 60 μm extrahiert und analysiert.

2.2.1 Partikelklassen

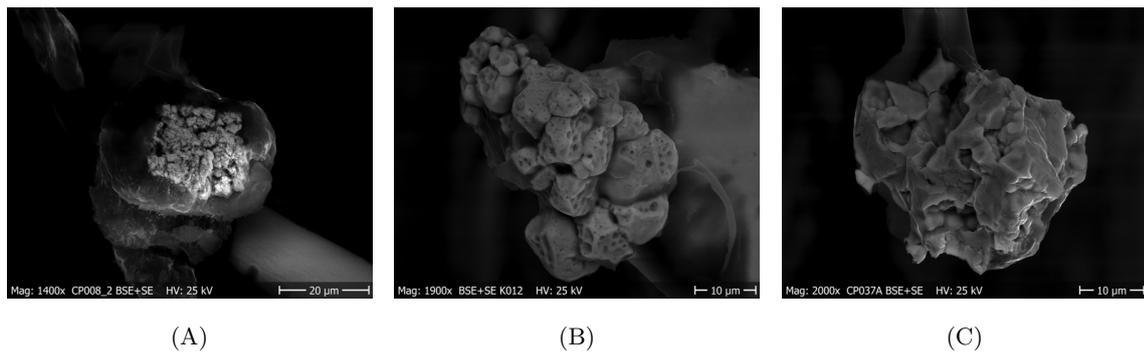


Abb. 4: Partikel der Klassen A, B und C. (A) zeigt James2, (B) ist Lykos, und (D) ist LokiB.

In der Literatur werden die Partikel besonders in der Arbeit von Kashparov und Salbu et al. beschrieben und in drei Klassen unterteilt [29][8]. Anhand ihrer Morphologie und chemischen Stabilität wird zwischen relativ instabilen, oxidierten Partikeln; stabileren, bezogen auf den Kernbrennstoff nicht weiter oxidierten Partikeln; sowie den chemisch äußerst stabilen, zirkonhaltigen Partikeln unterschieden. Im Folgenden sollen diese durch Salbu und Kasparov et al. [30] bestimmten Klassen genauer gegenüber gestellt werden.

Hot Particles der Klasse A zeichnen sich optisch durch eine poröse Struktur aus. Dabei variiert das Aussehen von brüchig-löchrig, aber strukturell klar definiert, bis hin zu komplett pulvrig. Ein Beispiel hierfür ist Cambiel in Abbildung 5, der den Eindruck macht, nur vom Kleber zusammengehalten zu werden. Diese Partikel wurden während des neuntägigen Reaktorbrandes emittiert, bei dem sie durch das Feuer oxidiert wurden. Chemisch gesehen wird dieser Klasse die Summenformel UO_{2+z} zugesprochen und es wird von Uran überwiegender Oxidationsstufe VI ausgegangen, was ihre gute Löslichkeit und eine Auflösungshalbwertszeit von 1 bis 7 Jahren erklärt [29][31][32][25].

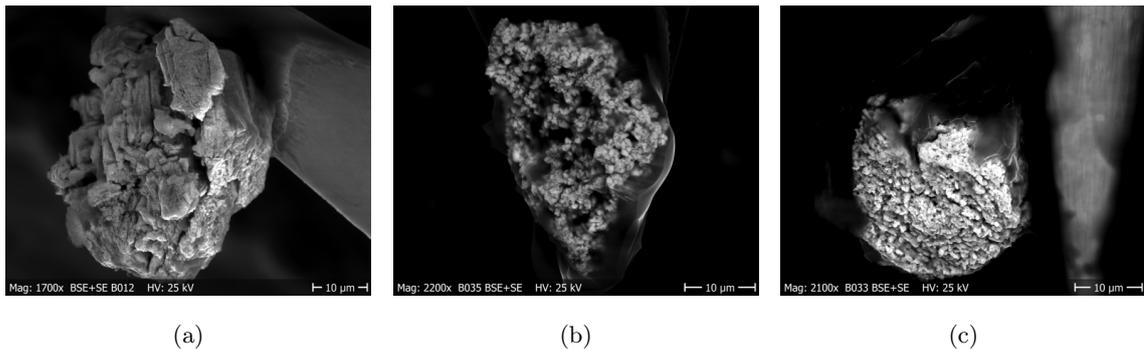


Abb. 5: Drei kombinierte BSE+SE Aufnahmen von Bohrkern-Partikeln der Klasse A. (a) zeigt Dumah, (b) ist Cambiel, und (c) ist Abatur.

Partikel der Klasse B zeichnet aus, dass sie, verglichen mit dem im Reaktor verwendeten Kernbrennstoff, nicht weiter oxidiert wurden. Das Uran liegt also weiterhin als Urandi-oxid, UO_2 vor. Diese Partikel wurden vom Brand chemisch nicht verändert, da sie bereits während der Explosion aus dem Reaktorkern austraten. Optisch weisen sie eine löchrige Struktur auf, die auch unbenutzter Brennstoff bereits besitzt. Zwischen 7% und 8% des Materials weist diese Poren im sub-Mikrometerbereich auf [29][33][32]. Mit zunehmender Benutzung werden diese Löcher größer und vielzähliger, da sich Spaltgase ihren Weg aus dem Inneren bahnen [34]. Auch äußere Einflüsse, wie etwa Hitze, Wetter und UV-Strahlung tragen zur Veränderung der Oberfläche bei [35]. Die Auflösungshalbwertszeit ist zwischen 7 und 70 Jahren deutlich länger als bei den Partikeln der vorherigen Klasse [25][30].

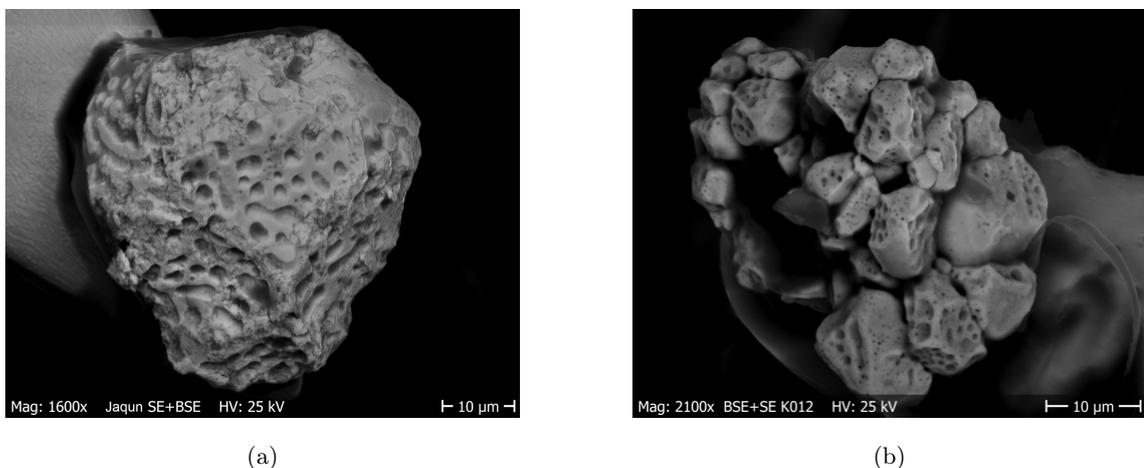


Abb. 6: Bild (a) zeigt Jaqun, ein Partikel der Klasse B mit sehr hoher Aktivität. Auf Bild (b) zu sehen ist Loki, ein chemisch sehr stabiler Partikel.

Die Klasse C der *Hot Particles* sticht durch ihren Anteil an Zirkon heraus. Wie die Partikel der Klasse B wurden Vertreter dieses Typs bereits während der Explosion gebildet und emittiert. Besonders ist, dass diese Partikel Zirkon enthalten und so der Summenformel ($U_xZr_yO_z$) entsprechen. Sie sind nicht weiter oxidiert und chemisch äußerst stabil. Bei der großen Hitze während der Explosion sind Teile der Zirkonschutzhülle, die die Brennstäbe umhüllen, mit den Kernbruchstücken verschmolzen. Morphologisch weisen sie meist eine geschmolzene, glatte, porenlose Struktur auf [29][30][36]. Nachgewiesen wird der Zirkonanteil mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und ToF-SIMS (näheres dazu in Kapitel 3).

Während Partikel so bereits bei der Untersuchung im REM der Klasse C zugeteilt werden können, ist eine Unterscheidung zwischen Klasse A und B nicht immer direkt möglich. Dies kann später bspw. über Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) geschehen, mit der eine Aussage zur tatsächlichen Oxidationsstufe des vorliegenden Urans möglich ist.

Während Uran Hauptbestandteil der Partikel ist und so auch den Großteil des chemischen Verhaltens bestimmt, enthalten alle Partikel auch Spalt- und Brutprodukte, auf die im vorherigen Abschnitt bereits eingegangen wurden. [27].

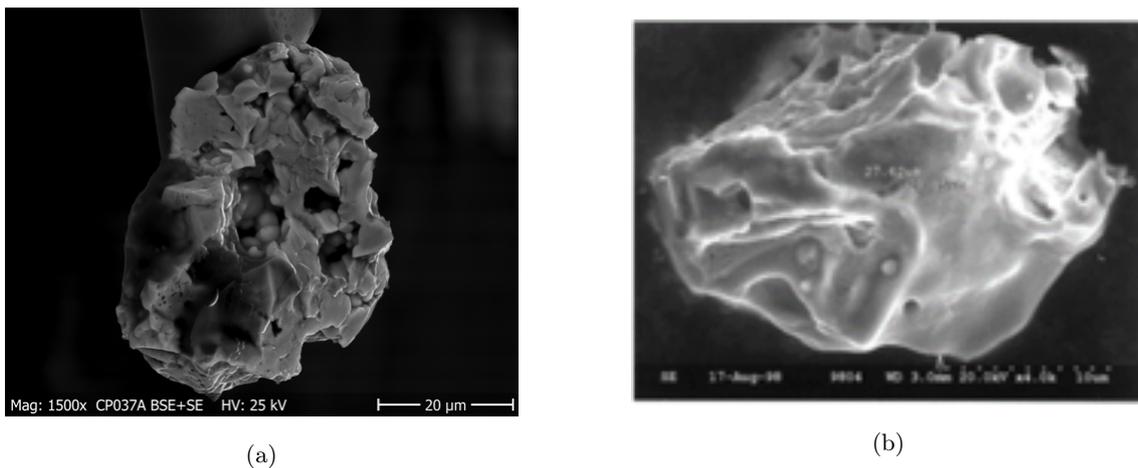


Abb. 7: Auf Bild (a) ist der Partikel LokiB zu sehen, bei dem Zirkon und Uran scheinbar gleichmäßig verteilt sind. Bild (b) zeigt einen Partikel von Salbu et al. mit charakteristisch geschmolzenem Aussehen [30]

2.3 Proben aus der CEZ

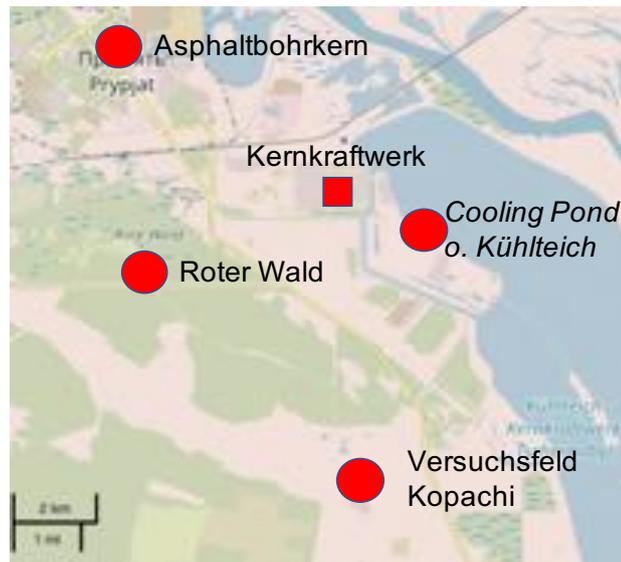


Abb. 8: Karte der Probenahmeorte. Quelle: Openstreetmaps.de.

In dieser Arbeit wurde Probenmaterial benutzt, das während früherer Exkursionen (im Rahmen der Dissertation von Linda Hamann[37] und später des Projekts) des Instituts für Radioökologie und Strahlenschutz (IRS) in der CEZ gesammelt wurde. Es wurde Probenmaterial aus den Kühlteichen (engl. „cooling ponds“) des Kraftwerks, von den Versuchsfeldern in Kopachi, dem Roten Wald und von zwei Asphaltbohrkernen vom Marktplatz in Pripyat verwendet. Die meisten Partikel wurden von den Bohrkernen gewonnen.

Mit Hilfe von Messgeräten wurden Orte erhöhter Ortsdosisleistung (ODL) gesucht, da dort eine hohe Konzentration an Brennstoffpartikeln erwartet werden kann. Die Proben aus den Kühlteichen wurden unterhalb der Wassergrenze genommen und es ist anzunehmen, dass die dort genommenen Proben auch dauerhaft unter der Wasseroberfläche waren. Hier gefundene Partikel dürften also von weiteren Umwelteinflüssen abgeschirmt worden sein, waren dafür dauerhaft Wasser ausgesetzt.



Abb. 9: Untersuchte Proben aus der CEZ. In der linken Abbildung sind die Asphaltbohrkerne vom Marktplatz in Pripyat und in der rechten die Boden- Sedimentproben zu sehen.

3 Messmethoden und Geräte

3.1 Rasterelektronenmikroskop

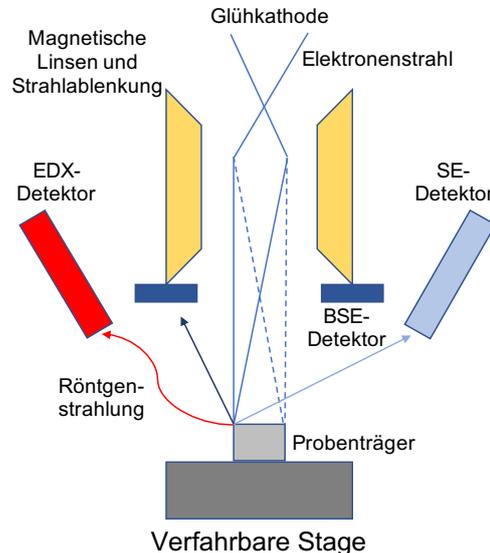


Abb. 10: Das linke Bild zeigt das REM der Firma REMX, wie es im Labor des IRS steht. Zu sehen sind außerdem Probenträger, Glücksbringer und Warnschilder. Das rechte zeigt einen schematischen Aufbau.

Die Suche nach den mikrometergroßen Partikeln wäre ohne ein Rasterelektronenmikroskop sicherlich fast unmöglich. Mit dem REM können nicht nur Oberflächenstrukturen im sub-Mikrometerbereich dargestellt werden, sondern insbesondere auch Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe getroffen werden. Dafür werden die rückgestreuten Elektronen, oder entstehende Röntgenstrahlung analysiert. Der kommende Abschnitt befasst sich mit der Funktionsweise dieses wichtigen Werkzeuges.

3.1.1 Funktionsweise

Das Herzstück des REMs ist die Glühkathode, die, ähnlich einer Glühlampe, aus einem feinen Wolframdraht besteht. Fließt ein Strom durch die Kathode, werden Elektronen pft, welche von einer Hochspannung mit bis zu 30 kV beschleunigt werden. Während der Beschleunigung werden sie von verschiedenen magnetischen Optiken mehrfach aufgeweitet und wieder fokussiert, bevor sie stark gebündelt über die Probe gerastert werden. Diese Lenkung geschieht durch starke elektrische Felder. Trifft dieser dünn fokussierte Strahl auf die Probe, werden verschiedene Sekundäreffekte ausgelöst [38], die im nächsten Abschnitt einzeln herausgestellt werden sollen. In dieser Arbeit wurde ein REM vom Modell XL30 der Firma REMX benutzt, das mit drei Detektoren für je einen anderen Sekundäreffekt ausgestattet ist. Ein Bild und eine Zeichnung des technischen Aufbaus des REMs sind in Abbildung 10 zu sehen.

Da die Messkammer von der Säule abgetrennt ist, können Messungen in einem Hochvakuum, aber auch in einem Modus mit niedrigem Vakuum durchgeführt werden. Dabei beträgt der Druck im Niedrigvakuum zwischen 0,1 bis 1 mbar, während Hochvakuum ca. 10^{-6} mbar entspricht. Besonders praktisch ist erstgenannter Modus bei Proben mit hoher Aufladung, wie zum Beispiel Proben mit organischen Bestandteilen. Da in dieser Arbeit nur selektiertes Probenmaterial untersucht wurde, musste dieser Modus nicht benutzt werden. Im Niedrigvakuum wird die Signalqualität durch Wechselwirkung mit verbleibender Luft vermindert. Die Probenträger bestehen aus Aluminium, welches entweder direkt mit Kohlenstoffklebeband, oder zusätzlich mit einer Aluminiumfoliensicht überzogen wird. Hier ist ebenfalls eine hohe Leitfähigkeit gegeben. Eine weitere wichtige Funktion des REMs ist die Auswahl des sog. Spotsizes, die über die Größe des Fokus entscheidet. Für die Elementsuche, bei der viel Signal benötigt wird, wird eine große Spotsize (i.d.R. Spotsize 5) benutzt. Ist ein besonders scharfes Bild gewünscht, wird eine kleinere Spotsize (i.d.R. Spotsize 3) gewählt.

3.1.2 Sekundäre Effekte

Beim Auftreffen der beschleunigten Elektronen auf die Probe werden verschiedene Effekte ausgelöst. Interessant für die Partikelsuche sind dabei die Sekundärelektronen (SE), die Rückstreuelektronen (engl. „*back scattered electrones*“ (BSE)), sowie die charakteristische Röntgenstrahlung. Diese Signale werden von den entsprechenden Detektoren aufgenommen und von der Messelektronik verarbeitet.

Als Sekundärelektronen (oder engl. „*secondary electrons*“ (SE)) werden die Elektronen bezeichnet, die von den Primärelektronen der Kathode aus den Atomhüllen der oberen Schichten des Probenmaterials gelöst werden. Da die Herkunftstiefe nur wenigen Nanometern entspricht, kann hier ein Oberflächenbild erzeugt werden. Diese Elektronen besitzen ein Energie von bis zu 50 eV und können damit nicht aus tieferen Schichten bis zum Detektor vordringen. Die Sekundärelektronen, die detektiert werden, weisen verschiedene Austrittswinkel und -abstände auf und werden im Höhenprofil der Probe teilweise abgeschirmt. Dadurch entsteht ein Signal, aus dem im Bild ein Topographiekontrast erzeugt werden kann [39].

Rückstreuelektronen (engl. „*back-scattering-electrons*“ (BSE)) sind Elektronen des Primären Elektronenstrahls, die in der Probe mit annähernd Ausgangsenergie zurück gestreut werden. Diese Energien sind im Vergleich zu den SE deutlich höher, weshalb sie auch aus tieferen Probenschichten detektiert werden können. Die Wahrscheinlichkeit der Rückstreuung ist bei hohen Elektronendichten, welche insbesondere bei Elementen mit hoher Ordnungszahl zu finden sind, besonders hoch. Im Signalbild erscheint Material mit hoher Elektronendichte hell, während Material mit niedrigerer Ordnungszahl dunkel bleibt. Ein Topographiekontrast ist in diesem Messmodus nicht zu erkennen, ermöglicht wird dafür die Suche nach Partikeln, da der Kontrast zwischen Uran mit 82 Elektronen und dem Kohlenstoff des Tapes mit zwölf besonders hoch ist [40].

Charakteristische Röntgenstrahlung entsteht, wenn ein Primärelektron ein Atom ionisiert, also ein Elektron aus der Hülle löst. Rückt ein Elektron aus einem höher liegendem Energieniveau nach, wird die Differenz der Bindungsenergien in Form eines charakteristischen Röntgenphotons frei, welches vom Detektor gemessen wird. Hierbei wird **Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)** angewendet, um die Energie der Photonen zu bestimmen und den emittierenden Elementen zuzuweisen. Wenn Partikel mit hohem BSE Signal gefunden werden, werden diese zunächst mit EDX vermessen, um auszuschließen, dass es sich um anderes Material mit hoher Elektronendichte, wie zum Beispiel Wolfram, handelt. Auch für spätere Analysen der Partikel, wie zum Beispiel Mappings, bei dem EDX orts aufgelöst benutzt wird, ist diese Methodik sehr wichtig.

3.1.3 Mikromanipulator und Nadeln

Um die mit dem REM gefundenen Partikel zu extrahieren, wird ein Mikromanipulator der Firma KLEINDIEK NANOTECHNIK verwendet, der mit einer selbst hergestellten Wolframnadel bestückt wird. Der Winkel zur Probe ist einstellbar, die Nadel ein- und ausfahrbar. Durch Verschieben des Probenstisches und Rotieren des Mikromanipulators, kann die Nadel bezogen zum Partikel sehr kleinteilig manövriert werden und sehr filigrane Bewegungen ausführen, die für den Erfolg der Extraktion entscheidend sind.

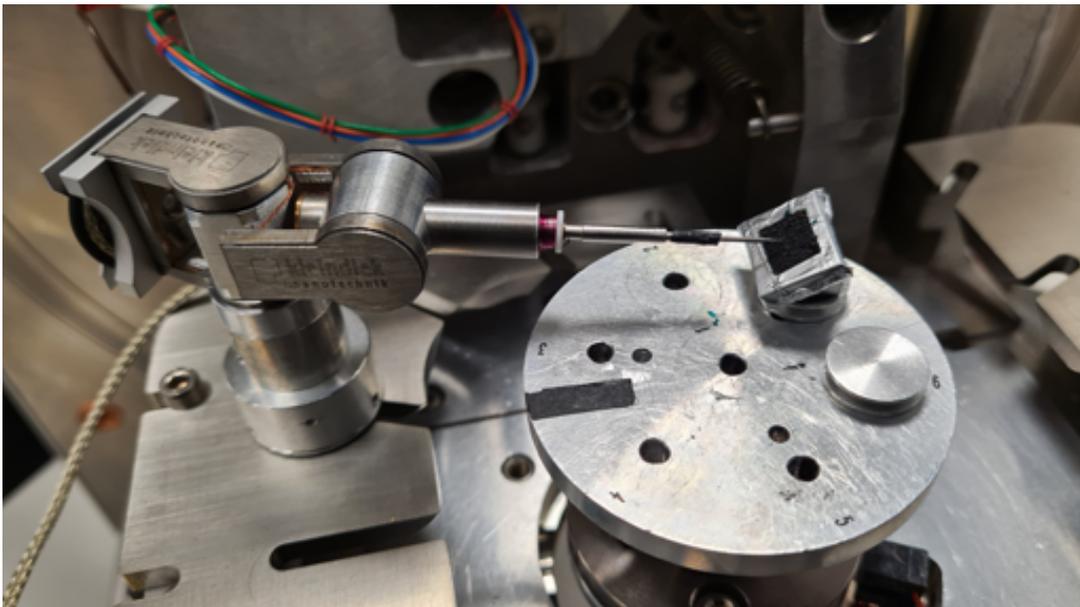


Abb. 11: Mikromanipulator mit Wolframnadel. Im Bild wurde die Probe angeschrägt, um einen besseren Winkel zur Nadel herzustellen. Neben der Probe ist sog. „SEM-Glue“ zu sehen.

3.2 Grundlagen der Gammaspektrometrie

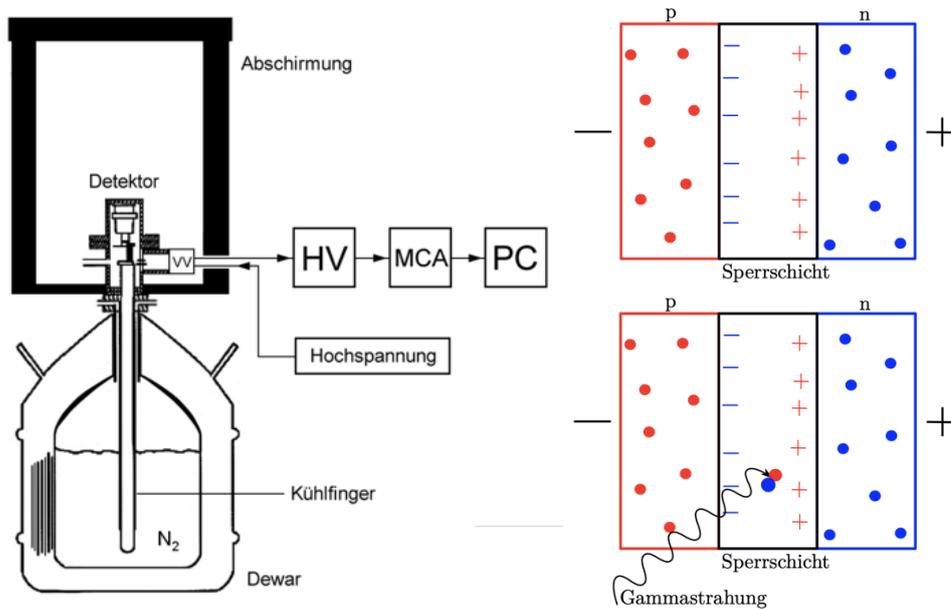


Abb. 12: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Gamma-Halbleiterdetektors [41][2].
 HV ist Hochspannung, MCA ist der Mehrkanalanalysator und PC ein Computer.

Für die Gammaspektrometrie wird ein Halbleiterdetektor aus hochreinem Germanium verwendet. Die Partikel und die beim Leaching verwendeten Lösungen werden auf die Aktivitäten von ^{137}Cs , ^{241}Am und, falls genug vorhanden, auch ^{154}Eu untersucht.

Detektor Zur Detektion der Strahlung wird eine in Sperrrichtung geschaltete Diode verwendet. Das Material des Detektors ist gezielt mit Fremdatomen dotiert, sodass es zur Bildung zweier Schichten kommt: Die p-dotierte Schicht, in der ein Elektronenmangel herrschen soll und sich Löcher bilden, und die n-dotierte Schicht, in der es zu einem Überschuss an Elektronen kommen soll. Durch die Rekombination von Elektronen und Löchern entsteht eine Sperrschicht, in der keine freien Ladungsträger mehr vorhanden sind. Diese Schicht wird durch das Anlegen einer Hochspannung vergrößert [42][43]. Zu sehen ist diese Sperrschicht rechts in Abbildung 12.

Messung Bei Raumtemperatur liegen Leitungs- und Valenzband sehr nah beieinander. Thermische Anregung der Elektronen kann so schon zu einem Stromfluss führen. Um tatsächlich nur einfallende Strahlung zu messen, wird der Detektor mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Fällt ionisierende Strahlung in den Kristall, bilden sich Elektron-Loch-Paare aus, die durch die angelegte Spannung abfließen und dabei einen Strom erzeugen, der verstärkt und gemessen wird. Im Mehrkanalanalysator wird der Vorfall einem Kanal zugeordnet, der proportional zur Energie des Gamma-Quants ist. Der Aufbau des verwendeten Detektors kann links in Abbildung 12 betrachtet werden.

3.3 ICP-Massenspektrometrie

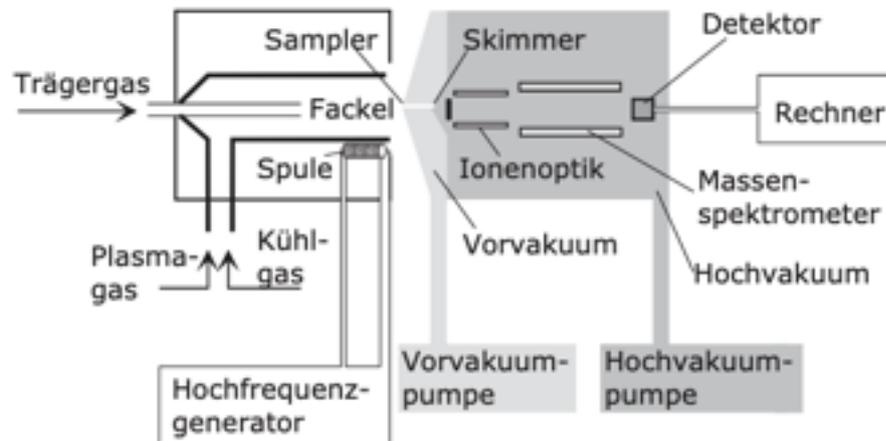


Abb. 13: Schematischer Aufbau der ICP-MS [44]

In der Spurenanalytik ist die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry* (ICP-MS)) ein nicht wegzudenkendes Werkzeug. Mit ihr können Lösungen auf mehrere Elemente gleichzeitig untersucht werden. Die Nachweisgrenzen sind dabei sehr niedrig. Ein wichtiger Teil des Aufbaus ist dabei das Plasma, das durch einen hochfrequenten Strom, der in ionisiertem Argon induziert wird, auf bis zu 10 000 K erhitzt wird. Fein zerstäubt wird die flüssige Probe in das Plasma geleitet, wo Moleküle atomisiert und Atome ionisiert werden. Der mittig auf das Plasma justierte *Sampler* saugt daraufhin möglichst viel von der Probe in das Vorvakuum. Die Probe wird weiter ins Hochvakuum geleitet, wo sie in den *Skimmer* und anschließend in den Quadropol gesaugt wird. Dies ist der eigentliche MS-Teil des Aufbaus, in dem das Masse-zu-Ladung-Verhältnis bestimmt wird. Die geladenen Teilchen folgen im Quadropol bestimmte spiralförmige Bahnen und werden abschließend vom Detektor analysiert, wenn sie das richtige $\frac{m}{z}$ Verhältnis haben. Andernfalls können sie den Quadropol nicht passieren, da sie gegen die Metallstäbe des Quadropols stoßen [44]. Das Signal wird an den Computer weitergegeben und ausgewertet. Typische Nachweisgrenzen liegen im unteren ppq-Bereich, während die Bestimmungsgrenze im mittleren ppq-Bereich liegt. Die Brechnung der Nachweisgrenze wird in Kapitel 4.2.3 erläutert.

3.4 ToF-SIMS

Die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. *Time-of-Flight Mass-Spectrometry* ToF-SIMS) ist eine Methode zur Analyse von Festkörperoberflächen. Insbesondere lässt sich die laterale Zusammensetzung der ersten drei atomaren Schichten auf Skalen unter 100 Nanometern bestimmen. Das übliche Messverfahren trägt nur kleinste Anteile der Probenoberfläche ab und gilt damit als quasi zerstörungsfrei.

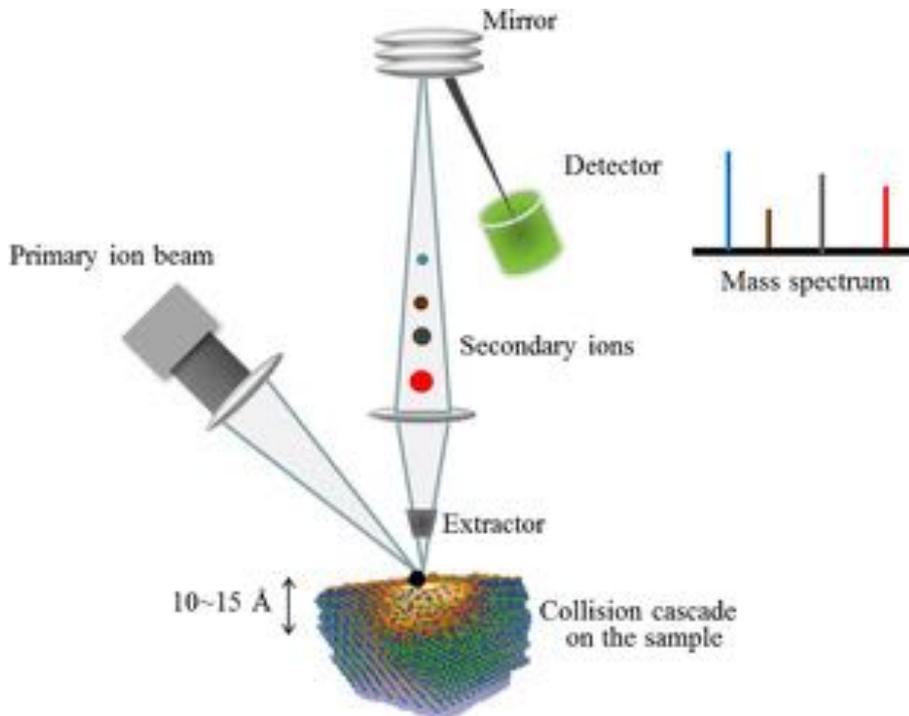


Abb. 14: Schematische Darstellung der ToF-SIMS [45].

Wie in Abbildung 14 zu sehen, werden mit dem Primärstrahl aus einer Bismut Ionen die obersten Schichten der Probe abgetragen. Teilweise werden die Teilchen ionisiert und können so vom Extraktor ‚abgesaugt‘ und in den ToF-Analysator beschleunigt werden. Über die Flugzeit des jeweiligen Teilchens zum Detektor kann das Verhältnis von Masse und Ladung ($\frac{m}{z}$) bestimmt werden. Für diese Arbeit ist das resultierende Massenspektrum das wichtigste Ergebnis, auch wenn die Methode noch deutlich mehr, wie zum Beispiel orts aufgelöste Signalauswertung und auch Tiefenprofile bieten kann.

Über das Verhältnis von Uran-236 zu Uran-238 wird auf den Abbrand der Partikel geschlossen, also bestimmt, wie lange sie bereits im Reaktor dem Neutronenfluss ausgesetzt waren.

Zusätzlich gibt es die Möglichkeit den Aufbau zu erweitern, um resonanten Laser - Sekundär-Neutralteilchen- Massenspektrometrie (rL-SNMS) durchzuführen, bei der ausgewählte Neutralteilchen mit einem Lasersystem angeregt werden, um bestimmte Elemente zu analysieren und andere zu unterdrücken. So kann zum Beispiel Plutonium gemessen werden, obwohl es von Uran isobar überdeckt wird [46].

4 Experimentelle Durchführung

4.1 Probenaufbereitung

Wie in Abschnitt 2.3 angesprochen, wurden verschiedene Bodenproben und ein Asphaltbohrkern untersucht. Um aus den heterogenen Bodenproben möglichst schnell zahlreiche Partikel zu gewinnen, müssen diese zunächst aufbereitet werden. Die Proben bestehen nur zu einem kleinen Teil aus *Hot Particles*, sodass das Probenmaterial verringert werden muss. Um größere Steine und Organik aus dem zu untersuchenden Material zu entfernen, wird die Probe zuerst mit Wasser in einem Ultraschallbad aufgeschlämmt. Hier sollen sich auch agglomerierte Partikel fein im Wasser verteilen. Anschließend wird durch zwei Siebe gefiltert, die eine Maschenweite von 200 μm bzw. 63 μm besitzen. Da keine Partikel größer als diese 63 μm zu erwarten sind, sollten die Partikel durch die Siebe durchfallen und sich in der letzten Fraktion sammeln. Durch dieses Verfahren kann das Probenvolumen um einen großen Faktor reduziert werden. Die erhaltene Probe wird getrocknet und so für den folgenden Vorgang vorbereitet.

Da das Verhältnis von Material zu Partikeln nach dem ersten Schritt noch immer zu klein ist, müssen die Partikel weiter separiert werden. Hierzu wird ausgenutzt, dass der Kernbrennstoff eine sehr hohe Dichte von ca. 8 bis 11 g cm^{-3} hat, währenddessen die Dichte der restlichen Bodenbestände unter 2,7 g cm^{-3} liegt. Mit Hilfe einer Polywolframatlösung, die eine Dichte von ca. 3 g cm^{-3} hat, können die weniger dichten Bestandteile von den schweren örtlich getrennt werden. Für die Lösung wurde Natriumwolframat Dihydrat der Firma TC-TUNGSTEN COMPOUNDS verwendet.

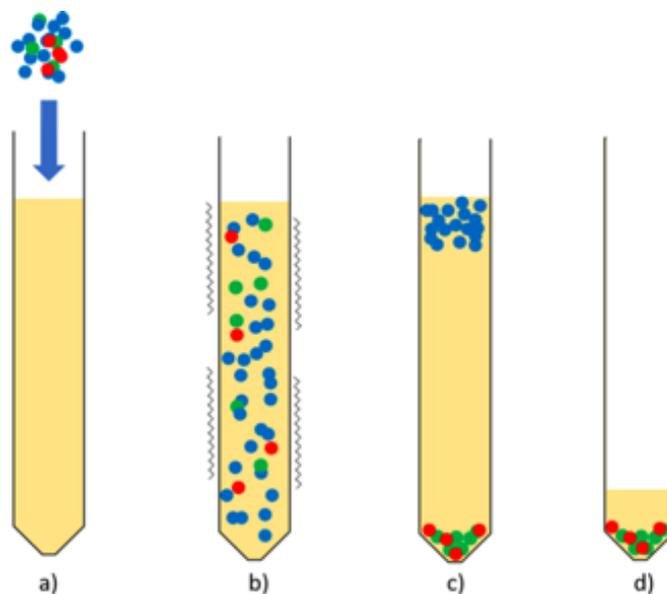


Abb. 15: Schematische Darstellung der Flotation [9].

- a) zeigt den ersten Schritt der Flotation, die Zugabe der Probe zur Polywolframatlösung.
- b) Die Lösung wird im Ultraschallbad aufgeschlämmt.
- c) Nach der Zentrifuge ist die schwere Fraktion samt Partikeln zu Boden gesunken, die leichte schwimmt oben.
- d) Die leichte Fraktion kann abgossen werden, während die schwere verbleibt.

Wie in Abbildung 15 zu erkennen, muss die Probe zuerst in Lösung gegeben werden, welche sich in einem Zentrifugenröhrchen befindet. Wird diese im Ultraschallbad aufgeschlämmt, vermischen sich alle Bestandteile der Probe und verteilen sich in der Lösung. Anschließend wird die Probe zentrifugiert. Ist die schwere Fraktion abgesunken, kann sie mit einem Bad aus flüssigem Stickstoff eingefroren werden, sodass sie im Röhrchen verbleibt, wenn die leichte, schwimmende Fraktion abgossen wird.

Die erhaltene Probe muss gefiltert werden. Dazu wird ein Filter mit einer Porengröße von unter $1\ \mu\text{m}$ benutzt. Das übrige Material lagert sich auf der Filteroberfläche an und kann nach einer kurzen Trocknungszeit weiter untersucht werden. Das Probenvolumen hat sich um ca. einen Faktor 10 verringert.

Die Probenahme am Bohrkern ist weniger kleinschrittig, hier wird Material mit einer Pinzette abgekratzt (siehe Abbildung 16), welches dann, wie auch das Filterpapier, weiter untersucht wird.



Abb. 16: Mit der Pinzette wird Material vom Bohrkern abgetragen.

Die Suche nach Hotspots gestaltet sich bei beiden Probearten ähnlich. Zur lokal aufgelösten Aktivitätssuche wird ein Geiger-Müller-Zählrohr (GMZ) mit kleinem Eintrittsfenster verwendet. Filterpapier und abgetragenes Material werden abgerastert und so nach Aktivität abgesucht. Wird ein Ort von erhöhter Zählrate gefunden, muss so wenig Material wie möglich auf die REM Probenträger aus Aluminium aufgebracht werden. Hierzu wird Probenmaterial von Interesse wiederholt in zwei Häufchen geteilt und nach der verbleibenden Aktivität gesucht. Lässt sich der Ursprung der Zählrate nicht weiter eingrenzen, wird die Probe mit Kohlenstoffklebeband auf die Probenträger gebracht. In Abbildung 18 wird ersichtlich, wie es aussehen sollte, und wie andererseits die spätere Suche im REM nahezu unmöglich gemacht wird. Die Partikel dürfen nicht von anderem Material bedeckt sein, da sie sonst nicht gefunden werden können. Sind zu viele größere Objekte um den Partikel herum, kann es beim Manövrieren der Nadel zu Problemen kommen. Auch zu erkennen sind die verschiedenen Probenträger: Aluminiumblöcke mit zurechtgeschnittenem Tape und vorgefertigte REM-Stiftprobenteller mit ebenfalls vorgefertigten Tape-Ausschnitten.



Abb. 17: Mit dem GMZ wird das Filterpapier nach Aktivität abgesucht.

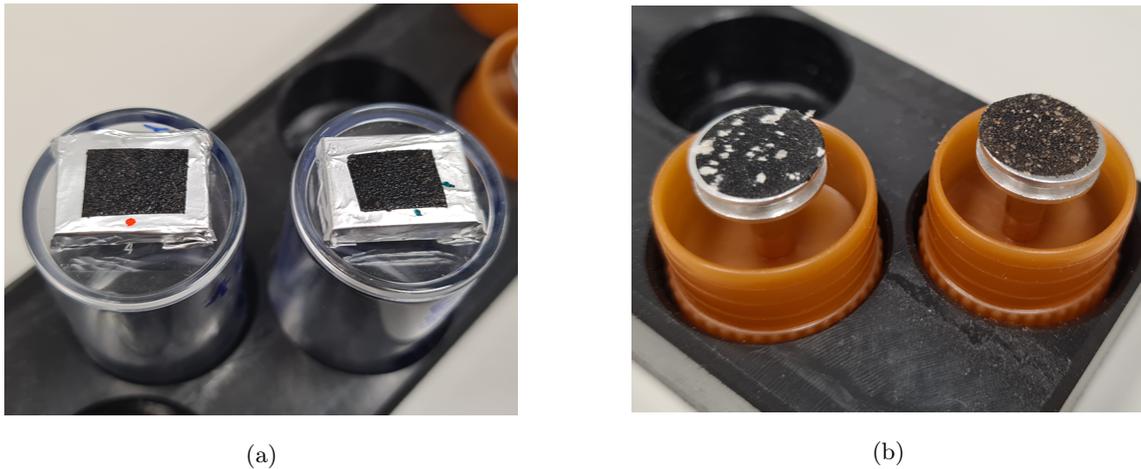


Abb. 18: Probeträger samt Probenmaterial.

a) zeigt, wie es aussehen sollte,

b) wie es zu Problemen bei der Suche und der Extraktion kommen kann.

4.1.1 Finden der Partikel im REM

Die oben vorgestellten Probenträger werden in die Vakuumkammer des REMs eingeführt. Im BSE-Modus kann nun nach Material mit hoher Elektronendichte gesucht werden. Dieses wird im BSE Bild hell erscheinen und auf schwere Kerne wie zum Beispiel Uran, Eisen oder Wolfram hinweisen. Wird ein Spot dieser Art gefunden, wird mit dem EDX-Detektor untersucht, ob es sich tatsächlich um einen Kernbrennstoffpartikel aus Uran, oder doch einen Partikel anderer Zusammensetzung handelt.

4.1.2 Extraktion eines Partikels aus der Probe

Ist der Partikel lokalisiert und soll extrahiert werden, werden Nadel und SEM-Glue in das Mikroskop geladen. Zuerst muss sichergestellt werden, dass die Nadel den Partikel erreichen kann und auch eine passende Spitze besitzt. Eine zu breite Spitze kann den Partikel sehr leicht am Boden festkleben, währenddessen das Gegenteil eventuell nicht genug Klebeverbindung ermöglicht. Dazu wird die Nadel im Mikromanipulator zum Partikel geführt und untersucht, ob der Weg für die Nadel frei ist, der Partikel nicht zu tief im Klebeband steckt und die Überdeckung der Nadel passend ist. In Abbildung 19 ist die Oberfläche des Klebebands zu erkennen, die aufgrund ihrer Struktur ein Problem sein kann. Für schwierige Geometrien kann der Aluminiumblock schief gestellt werden. Dies erhöht den Angriffswinkel und kann kleinere Hindernisse auf der Probe ausgleichen.

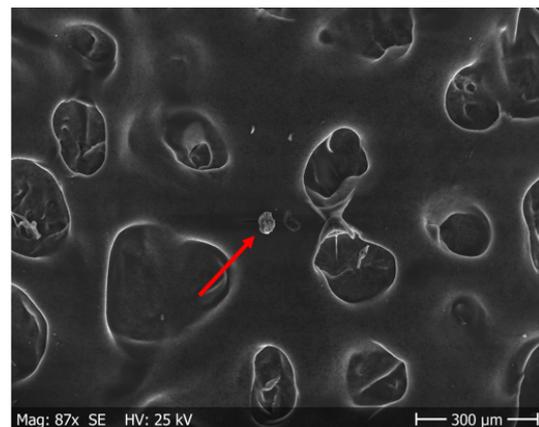


Abb. 19: LokiB bereit für die Reextraktion. Neben ihm der Krater, in dem er fest saß.

Sind alle Vorkehrungen getroffen, wird die Spotsize verkleinert. Die Partikelsuche findet mit aufgeweitetem Strahl statt, um mehr Signal zu erhalten. Bei der Extraktion soll wiederum verhindert werden, dass der Kleber durch zu starke Beleuchtung frühzeitig aushärtet. Die Spitze der Nadel wird ausreichend mit Kleber benetzt und wird möglichst schnell, aber vorsichtig, zum Partikel hinabgefahren. Berührt die Nadel den Partikel, wird der Kleber leicht verstrichen und die Spotsize wieder erhöht, um den Kleber auszuhärten. Nach einer ausreichenden Wartezeit von ca. 15 Minuten wird der Partikel extrahiert, indem die Nadel angehoben wird. Bei erfolgter Extraktion wird die Nadel in einen Nadelhalter überführt, mit dem der Partikel auf den Gamma-Detektor gelegt werden kann.

Die Extraktion ist ein schwieriges Unterfangen, zu dem manchmal auch schlicht Glück gehört. Mögliche Probleme dabei sind zum Beispiel, dass der Partikel zu tief oder nicht tief genug im Tape liegt und er so nicht herausgezogen werden kann, oder im REM durch Aufladungseffekte abgestoßen wird. Zu viel Kleber kann den Partikel leicht am Tape festkleben, wodurch er nicht mehr verwendet werden kann. Wird zu wenig benutzt, kann der Partikel auch bei gelungener Extraktion während der Experimente abfallen. Bei bestimmten Partikeln birgt auch die Morphologie Schwierigkeiten, besonders pulverige Partikel zerbrechen an der Nadel leicht, während Partikel mit glatter Oberflächen dazu neigen, sich besser mit dem Klebeband zu verbinden und diese Verbindung auch nicht aufzugeben.

In Abbildung 20 kann ein besonderes Manöver betrachtet werden, bei dem ein bereits extrahierter Partikel mit einer neuen Nadel (von oben kommend) aufgenommen wird, da der Partikel im ersten Versuch mit zu wenig Kleber extrahiert wurde.

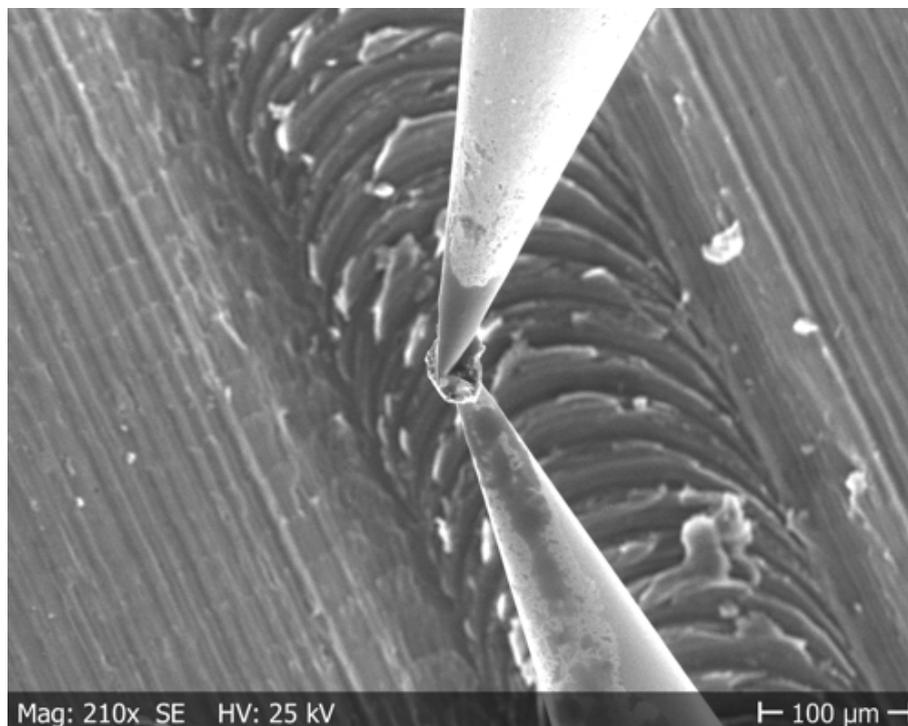


Abb. 20: Reextraktion von der ersten Nadel, da die Klebeverbindung nicht sehr stark aussah.

4.2 Sequenzielle Auslaugung der Partikel

4.2.1 Versuchsaufbau



Abb. 21: Versuchsaufbau der sequentiellen Auslaugung.

Der eigentliche Versuchsaufbau ist relativ simpel: Wie in Abbildung 21 zu sehen, besteht der Aufbau aus ein bzw. zwei Stativen, in deren Klemmen die Nadelhalter eingespannt und die Leaching-Behältnisse auf der verstellbaren Bühne fixiert sind. Anfangs wurden Rollrandflaschen mit Schnappdeckel verwendet, die später durch LSC-Vials ausgetauscht wurden, da diese einen Schraubdeckel besitzen, der auf Dauer deutlich robuster und einfacher in der Handhabung ist. Ergänzt wurde der von L. Leifermann [2] erprobte Aufbau um eine Schale, in der herabgefallene Partikel wiedergefunden werden können. Damit die Partikel später auf der REM-Probe sichtbar werden können, muss die Schale regelmäßig von Staub befreit werden. Zusätzlich wurde eingeführt, dass nach jedem Handling der Nadel die Position des Partikels mit einem GMZ bestätigt wird. Um beim Handling eine weitere Fehlerquelle zu eliminieren, wurden selbstsichernde Pinzetten angeschafft.

4.2.2 Durchführung

Die Nadeln werden in die Nadelhalter aus Teflon eingespannt, welche an die Stative geklemmt werden. Mit der Hebebühne werden die Fläschchen, gefüllt mit der jeweiligen Flüssigkeit, an die Nadeln herangeführt und die Nadel vorsichtig eingeführt. Hierbei ist zu beachten, dass die Verbindung zwischen Nadel und Partikel mitunter sehr fein ist und bereits kleinste Berührungen der Nadelspitze zum Verlust des Partikels führen können. Das Verfahren von Kashparov et al. [8] für makroskopische Bodenproben sieht vor, dass

die Proben zuerst für 24 Stunden in dest. Wasser gehalten werden müssen. Frühere Untersuchungen von L. Leifermann [2] an einzelnen Partikeln zeigten jedoch, dass dieser Schritt keinen Effekt auf die Partikel zu haben scheint. Dies ist verständlich vor dem Hintergrund, dass die Proben vor ihrer Entnahme der Umwelt ausgesetzt waren und so bereits mit Wasser in Kontakt gekommen sind.

Die Partikel dieser Arbeit wurden zunächst mit einer 1 M NH_4Ac Lösung behandelt, die vor allem mobile und austauschbare Bestandteile der Partikel herauslösen sollte. Nachfolgend wurden, abweichend zur ursprünglichen Durchführung, drei Durchgänge mit 1 M HCl mit zweimal 24 Stunden und einmal 72 Stunden durchgeführt. Hier sollen pH-sensitive und mobile Elemente aus dem Partikel gelöst werden. Es sollte untersucht werden, was für Auswirkungen ein mehrfacher und längerer Kontakt zu dieser Säure hat. Anschließend wurden die Partikel zwei Stunden lang einer sogenannten „*Tamm Solution*“ (0,2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ausgesetzt, welche einen pH-Wert von 3,2 und leicht reduzierende Eigenschaften aufweist. Daher kann sie amorphe Phasen und Carbonate, sowie Oxide und Hydroxide von Aluminium und Eisen lösen.

Nachdem die ersten Phasen den Partikel nicht strukturell beschädigen, wird im sechsten Schritt 8 M HNO_3 benutzt. Die Salpetersäure hat oxidierende Eigenschaften und kann die oxidierten Partikel auflösen. Es wurden jedoch auch Auswirkungen auf die Partikel der Klasse B, der nicht weiter oxidierten Partikel, beobachtet. Da die meisten Partikel nach den regulären 24 Stunden bereits komplett verschwunden waren, wurde in dieser Arbeit mit verschiedenen Zeiten experimentiert. Sollten sich die Partikel im sechsten Schritt nicht auflösen, werden sie mit Königswasser behandelt. Dazu wird in einem Sandbad die Lösung auf 95 °C erwärmt und die Partikel für bis zu zwei Stunden ihrer ausgesetzt.

Die besonders stabilen zirkonhaltigen Partikel überstehen auch diesen Schritt und müssen mit einer Mischung aus 4 M Flusssäure und 8 M HNO_3 behandelt werden. Dies wird ebenfalls für zwei Stunden bei 95 °C durchgeführt. An diesem Punkt wird auch die Nadel sichtlich angegriffen. Aufbau und Auswirkung dieses Schritts kann in Abbildung 22 betrachtet werden. Nach jedem dieser Schritte werden die Partikel aus verschiedenen Perspektiven im REM betrachtet und die erhaltenen Lösungen gammaspektrometrisch untersucht. Das ursprünglich von Kashparov et al. [8] eingeführte Verfahren findet sich Anhang.

Tab. 1: Einzelne Stufen des sequentiellen Auslaugens. Mit * markierte Zeiten wurden teilweise experimentell angepasst.

Schritt	Lösung	Temperatur	Dauer [h]
1	1 M NH_4Ac	Raumtemp.	24
2	1 M HCl	Raumtemp.	24
3	1 M HCl	Raumtemp.	24
4	1 M HCl	Raumtemp.	72
5	0,2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Raumtemp.	2
6	8 M HNO_3	Raumtemp.	*24
7	HCl + HNO_3 3:1 konz.	95 °C	*2
8	4 M HF + 8 M HNO_3	95 °C	2

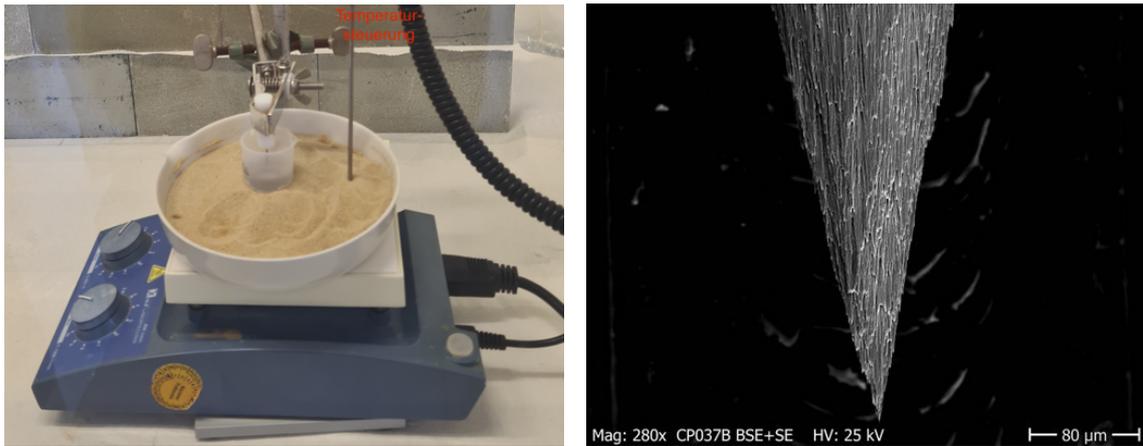


Abb. 22: Versuchsaufbau und Auswirkung des letzten Schritts mit Flusssäure und 8 M HNO₃.

4.2.3 Analysemethoden

Gammaspetkrometrie Vor dem Leaching wurde jeder Partikel gammaspektrometrisch vermessen. Für die Mehrzahl der Partikel ist dies im Rahmen der Bachelorarbeit von Polina Fraatz geschehen, die auch die ToF-SIMS Messungen dieser Partikel durchgeführt hat [47]. Dazu wird eine Aufhängung benutzt, in die die Nadelhalter sicher eingeschraubt werden können. Die Lösungen werden in den ursprünglichen Fläschchen bzw. Vials vermessen, auch wenn eine andere Geometrie eine höhere Effizienz mitbringen könnte. Beim Umschütten könnte Probenmaterial an den Wandungen haften bleiben, was das Ergebnis verfälschen würde.



Abb. 23: Spezialadapter für die Aufnahme der Nadelhalter zum Messen der Partikel und Lösung auf dem Gammadetektor.

Die Effizienzkalibrierung für die Lösungen wurde mit einem QCY-Multinuklidstandard durchgeführt, der an die möglichen Füllhöhen der Vials angepasst wurde. Für die Partikelmessungen wurden Punktquellen verwendet. Zur Berechnung wurden jeweils Linienkalibrationen durchgeführt, da die untersuchten Gamma-Energien der Nuklide im Stan-

dard direkt vorkommen. Ein Abziehen des Backgrounds war nicht notwendig, da auf den untersuchten Linien kein Background messbar war. Für eine weitergehende Erklärung der Gammaskpektrometrie, sowie zu der Berechnung der Unsicherheiten, kann die vorangegangene Arbeit des Autors herangezogen werden [48].

Die gemessenen Spektren werden mit der Software GENIE2000K von CANBERRA ausgewertet. Sie berechnet die Nettopeakfläche und gibt auch die Unsicherheit dieser an. Für die Wiederfindungsraten werden die Unsicherheiten der gemessenen Lösungen mit der ermittelten Wiederfindungsrate multipliziert. Die Unsicherheiten der Aktivitäten in den Lösungen ist deutlich höher als die Unsicherheit der Partikel- oder Standardmessungen, sodass davon ausgegangen wird, dass sie die Unsicherheiten maßgeblich bestimmt. Werden Wiederfindungsraten akkumuliert, wird mit Fehlerfortpflanzung abgeschätzt.

ICP-MS Die jeweils letzten Lösungen, in denen sich die Partikel tatsächlich aufgelöst haben, wurden schließlich mittels ICP-MS auf ihre Uran und Plutonium Konzentration untersucht. Hierbei wurden bei den Partikeln, bei denen genug Signal erwartet wurde, die Lösung geteilt. So konnte untersucht werden, ob sich die Partikel tatsächlich auflösen, oder nur von der Nadel fallen. Die Konzentrationen in beiden Lösungen müsste im Rahmen der Messungenauigkeiten übereinstimmen.

Die Auswertung wurde nach DIN Norm 32645 durchgeführt und die Leerwertmethode verwendet. Die Nachweisgrenzen (LOD, engl. „*Limit of detection*“) liegt im unteren ppq-Bereich, die Bestimmungsgrenze (LOQ engl. „*Limit of quantification*“) im mittleren ppq-Bereich. Die Nachweisgrenze kann mit folgender Formel berechnet werden:

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

$\Delta\bar{y}_L$	Breite des einseitigen Vorhersagebereichs für zukünftige 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 Einzelmessung
m	Anzahl der Messungen an der Analysemethode
f	= n-1 Freiheitsgrade

Die Bestimmungsgrenze wurde mit der dreifachen Nachweisgrenze abgeschätzt.

ToF-SIMS Bei den Massenspektren der Partikel ist vor allem das Verhältnis von Uran-236 zu Uran-238 von Interesse. Darüber wird mit folgender Formel der Abbrand in $\frac{\text{MWd}}{\text{kg U}}$ abgeschätzt [49]:

$$B = \frac{\rho_{238}}{\rho_{236}} \frac{1}{4180}^{-\frac{1}{0,817}} \quad (2)$$

5 Ergebnisse

5.1 Extrahierte Partikel

Besonders während der ersten Phase dieser Arbeit wurden einige Partikel extrahiert. Am Ende waren es 22 Partikel vom Bohrkern, sowie jeweils einer aus dem Kühlteich, dem Versuchsfeld in Kopachi und dem Roten Wald. Abbildung 24 zeigt Bohrkern-Partikel, die extrahiert wurden, aber aufgrund von Form, Größe oder anderen Gründen in dieser Arbeit nicht weiter untersucht wurden. Teilweise sind nur Bruchteile eines Partikels an der Nadel haften geblieben und wurden so zwar in die Liste aufgenommen worden, aber nicht weiter analysiert.

Die Benennung der Bohrkern-Partikel folgt Engeln aus der Theologie.

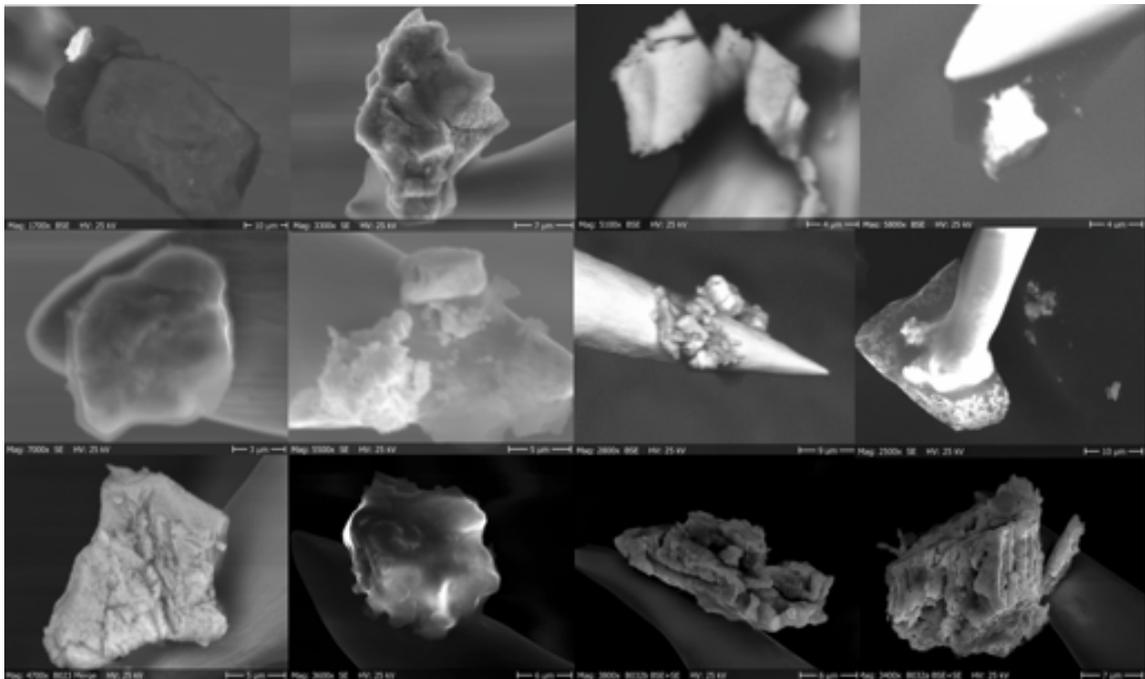


Abb. 24: Bohrkern-Partikel, die extrahiert, aber nicht geleacht wurden. Es ist zu erkennen, dass die Qualität der REM-Aufnahmen im Laufe der Arbeit besser wurde.

Tab. 2: Liste der extrahierten Partikel.

B0XX sind Bohrkern-Partikel, K012 ist aus Kopachi, RW013 aus dem Roten Wald und CP0XX aus dem *Cooling Pond*. Mit Stern sind Partikel gekennzeichnet, die nicht selbst extrahiert worden sind. K012 wurde von Wolfgang Schulz im Rahmen des BioVeStRa Projekts [50] gefunden und vom Autor extrahiert.

B009 Ariel	B010 Barachiel	B011 Camael	B012 Dumah	B013 Eleleth
B014 Fanuel	B015 Gabriel	B016 Hanibal	B017 Ionis	B018 Jaqun
B019 Kerubiel	B020 Lailah	B021 Metatron	B022 Nathaniel	B023 Ophaniel
B026 Seraphiel*	B029 Wormwood	B030 Xatar	B031 Yomiel	B032A ZephanielA
B032B ZephanielB	B033 Abatur	B034 Beburos	B035 Cambiel	K012 Lykos
RW013 Alice	CP037A LokiA	CP037B LokiB	CP006 Horst*	CP008_2 James2*

5.2 Sequenzielle Auslaugung

5.2.1 Dumah

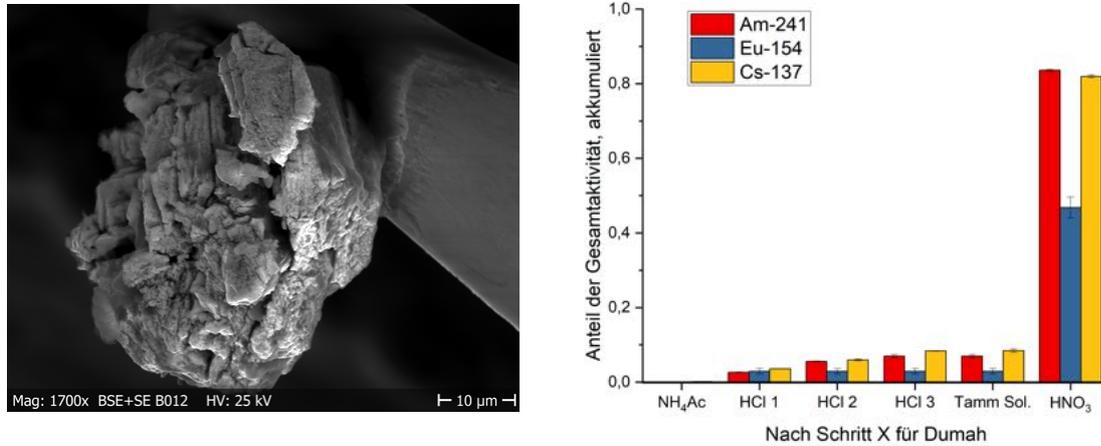


Abb. 25: BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von Dumah.

Dumah wurde den Partikeln der Klasse A (oxidiert) zugeteilt. Dafür spricht sein brüchiges, poröses Aussehen und dass er nach 24 h in HNO₃ bereits vollständig aufgelöst wurde. Gammaskopimetrisch wurden 4,607(33) Bq ²⁴¹Am, 0,397(22) Bq ¹⁵⁴Eu und 62,14(41) Bq ¹³⁷Cs bestimmt. Der Abbrand betrug 13,81(45) $\frac{\text{MWd}}{\text{kg U}}$ und lag damit ungefähr in der Mitte der Erfahrungswerte vorangegangener Arbeiten und über dem mittleren Abbrand des Reaktors von 10 $\frac{\text{MWd}}{\text{kg U}}$ [51]. Der Partikel war ursprünglich größer und ist bei der Extraktion gebrochen. Die Bruchkante wies ein ähnliches Aussehen auf, war jedoch zu tief im Kleber und konnte nicht extrahiert werden.

Während des Leachings konnte beobachtet werden, dass bereits bei den leichteren Säuren wie 1 M HCl kleine Anteile der Brut- und Spaltprodukte freigesetzt wurden. Dies ist ein Verhalten, welches insbesondere bei den oxidierten Partikeln zu sehen ist. Da diese Anteile jedoch sehr gering sein können, sind sie bei kleineren Partikeln mitunter nicht messbar. Die letzte Lösung, 8 M HNO₃, wurde geteilt vermessen, um ein bloßes Herabfallen des Partikels in die Lösung auszuschließen. ICP-Massenspektrometrisch konnten für die grob aufgeteilte letzte Fraktion 42,7(6) bzw. 40,3(6) ng Uran und 0,26(6) bzw. 0,24(6) ng Plutonium gemessen werden. Dumah dürfte dementsprechend aus ungefähr 83 ng Uran und 0,5 ng Plutonium bestanden haben.

5.2.2 Jaqun

Jaqun wurde der Klasse B (nicht weiter oxidiert) zugeordnet, da er die charakteristischen Poren und eine klar definierte Struktur aufweist. Zudem war Jaqun, unter den bisher am Institut vermessenen Partikeln, der mit dem höchsten Abbrand und der meisten Aktivität. Die Aktivität betrug $11,8(07) \text{ Bq } ^{241}\text{Am}$, $1,0(03) \text{ Bq } ^{154}\text{Eu}$ und $233(1,5) \text{ Bq } ^{137}\text{Cs}$. Der Abbrand betrug $16,5(4) \frac{\text{MWd}}{\text{kg U}}$.

An Jaqun konnte erprobt werden, wie eine Reextraktion nach Verlust funktionieren kann. Bei einem Leaching-Vorgang ist er von der Nadel gefallen, konnte jedoch lokalisiert und mit einer neuen Nadel aufgenommen werden. Optisch blieb Jaqun während des Transfers unverändert, was auf eine härtere Struktur schließen lässt.

Beim Leaching stellte sich heraus, dass vor dem Schritt mit der Salpetersäure nur wenig ausgelaugt wurde. Wahrscheinlich wurden eher die weniger stark gebundenen Stoffe von der Oberfläche abgewaschen. Untypisch für einen Partikel seiner Klasse B ist, dass er sich bereits in 8 M Salpetersäure gelöst hat. Ein Grund dafür könnte der sehr hohe Abbrand und die damit einhergehenden Effekte auf die Struktur des Kernbrennstoffs sein. Auch die Tiefe der Poren und Löcher und die Vergrößerung der Oberfläche kann eine Rolle gespielt haben. Die letzte Stufe wurde auch für Jaqun nach Augenmaß aufgeteilt und mit der ICP-MS wurden $112(1,1)$ und $138(1,3) \text{ ng}$ Uran sowie $0,50(7)$ und $0,62(7) \text{ ng}$ Plutonium gemessen. Mit ca. 250 ng Uran und $1,12 \text{ ng}$ Plutonium ist er auch hier der gehaltvollste Partikel dieser Arbeit.

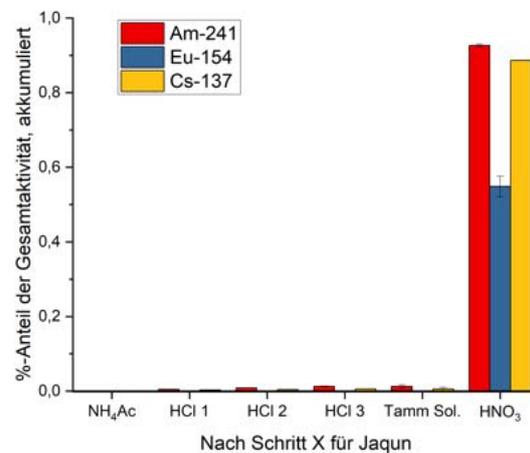
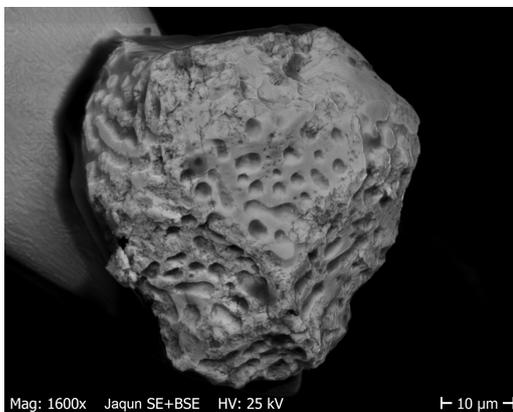


Abb. 26: BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von Jaqun.

5.2.3 Seraphiel

Ein Partikel von gängigerer Größe war Seraphiel. Ein Bohrkern-Partikel der Klasse A (oxidiert), der deutlich weniger Aktivität mit sich führte. Er hatte einen mittleren Abbrand von $13,3(3) \frac{\text{MWd}}{\text{kg U}}$, $0,28(03) \text{ Bq } ^{241}\text{Am}$, $0,016(4) ^{154}\text{Eu}$ und $1,06(1) \text{ Bq } ^{137}\text{Cs}$.

Spannend ist bei Seraphiel, dass bereits beachtliche Teile des vorhandenen Cäsiums in den frühen Schritten ausgelaugt wurden. In der ersten Stufe der 1 M Salzsäure konnten bereits ca. 30 % des gesamten ^{137}Cs wiedergefunden werden. Die zweiten 24 Stunden in neuer Säure lösten weitere 14 %. Americium zeigt dieses Verhalten nicht. Hier konnte nur wenig gelöst werden, bevor sich auch die Struktur des Partikels in HNO_3 aufgelöst hat. Dieses Verhalten zeigen die meisten Partikel. Der Anteil ^{154}Eu in den Lösungen lag unterhalb der Nachweisgrenze.

Bei diesem Partikel wurde versucht, den Auflösenvorgang mit dem REM zu beobachten und so wurde er in 12 h statt 24 h Schritten der Säure ausgesetzt. In den REM Bildern ist ersichtlich, dass im ersten Schritt ein großer Teil des Partikels gelöst werden konnte, jedoch ein Teil im Kleber versteckt zu sein scheint und so vor der Wirkung der Salzsäure geschützt ist. In den unteren farbcodierten BSE+SE (*Merge*) Bildern in Abbildung 27 wird ersichtlich, dass der eigentliche Partikel (in rot zu sehen), mit jedem Schritt abnimmt. Im dritten Bild ist fast nur noch Kleber (in blau dargestellt) zu erkennen. Die letzte Fraktion von Seraphiel wurde nicht weiter aufgeteilt und beinhaltete $4,2(13) \text{ ng Uran}$ und $0,03(16) \text{ ng Plutonium}$.

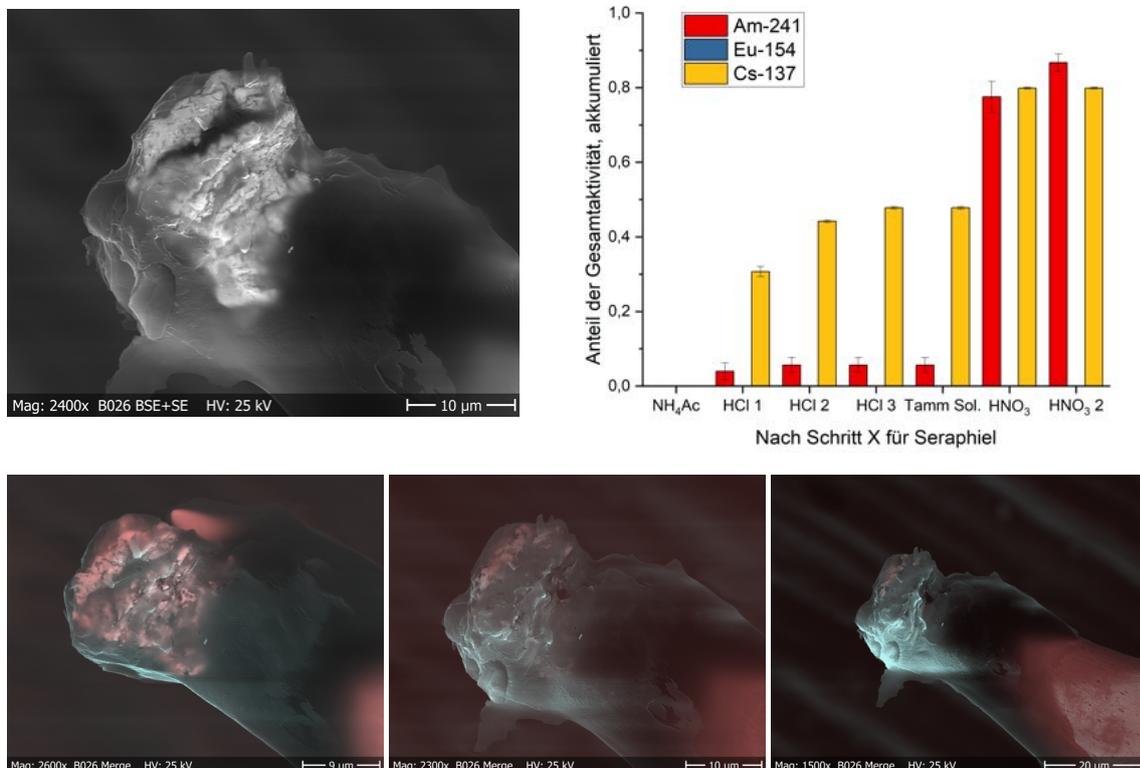


Abb. 27: BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von Seraphiel. Vor und zwischen den unteren *Merge* Bildern wurde der Partikel jeweils 12 h in HNO_3 gehalten.

5.2.4 Ophaniel

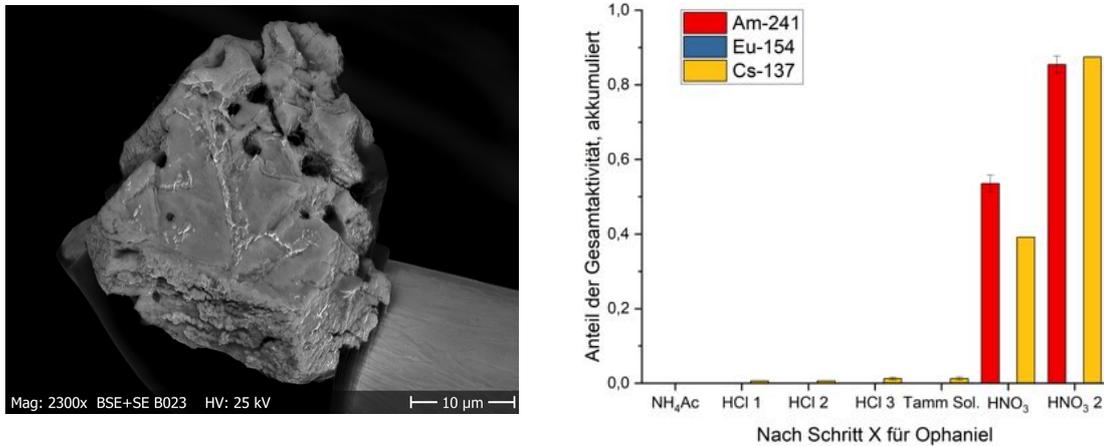


Abb. 28: BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von Ophaniel.

Ophaniel ist optisch weniger leicht einzuordnen. Für die Klasse B fehlen die typischen Poren, allerdings ist die Oberfläche, bis auf die Bruchkanten, eher glatt und deutlich weniger porös oder pulvrig. Besonders ist, dass Ophaniel bei der Extraktion aus einem etwas größeren Stück herausgebrochen ist, das nicht extrahierbar im Klebeband verblieben ist. Das Fehlen der Poren und die Oberflächenstruktur lassen auf Klasse A schließen.

Ophaniel besaß ein Inventar von 0,311(3) Bq ²⁴¹Am und 7,527(53) Bq ¹³⁷Cs. Europium lag unterhalb der Nachweisgrenze. Mit einem Abbrand von 8,9(33) $\frac{\text{MWd}}{\text{kg U}}$ ist der Abbrand deutlich unter dem Durchschnitt.

Bei diesem und dem folgenden Partikel wurde versucht, den Auflöseprozess möglichst kleinschrittig zu beobachten. Nachdem in den ersten Fraktionen fast keine Aktivität freigegeben wurde, sollte er in 30 Minuten Schritten aufgelöst werden. Um zu überprüfen, ob und wie die 8 M HNO₃ den Partikel angreift, wurden nach jedem Schritt REM-Bilder von drei Seiten aufgenommen. Da in vier Schritten keine Veränderung festgestellt werden konnte, wurde auf eine Stunde Kontaktzeit erhöht. Auch vier 60-minütige Durchgänge haben den Partikel optisch nicht verändert, daher wurde die Leachingzeit auf 90, 120 und später 180 Minuten verlängert, wobei jeweils mehrere Iterationen durchgeführt wurden. Auf den REM-Aufnahmen ist nur eine leichte Vertiefung der vorhandenen Strukturen zu erkennen. Da die kürzeren Zeiten nicht zu einem maßgeblichen Auflösen geführt haben, wurde die Kontaktzeit auf 12 Stunden am Stück erhöht. Nach diesem Schritt war eine klare Veränderung im REM zu erkennen: Alle Kanten waren abgerundet und der Partikel erschien matschig. In der HNO₃ konnte an diesem Punkt knapp über die Hälfte der ²⁴¹Am und ca. 40 % der ¹³⁷Cs Gesamtaktivität festgestellt werden. Nach weiteren 24 Stunden in frischer HNO₃ war nur noch ein kleiner Teil des Partikels übrig, der möglicherweise vom Kleber vor der Säure geschützt wird. Zusammengenommen wurden ca. 85% ²⁴¹Am bzw. 87% ¹³⁷Cs wiedergefunden.

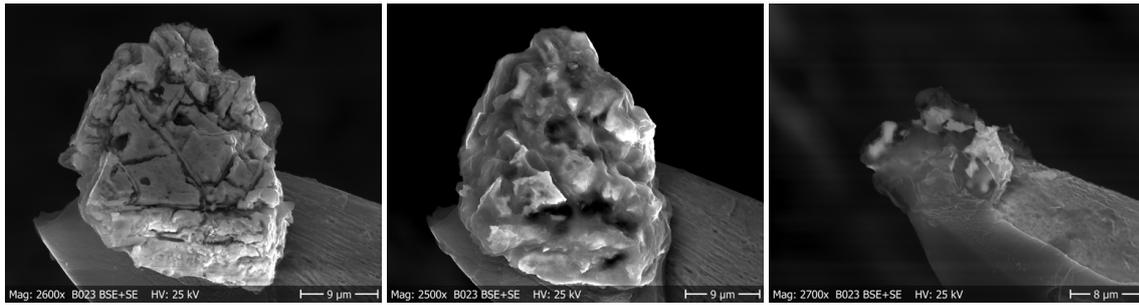


Abb. 29: BSE+SE Aufnahmen von Ophaniel nach 1050 Minuten unterbrochenem Leaching, weiteren 12 Stunden, sowie weiteren 24 Stunden in HNO_3 .

Es wäre interessant herauszufinden, ob das Herausnehmen und wiederholte Einsetzen in die Lösung einen anderen Effekt hat, als der dauerhafte Kontakt. Da hierfür jedoch eine Referenzhälfte nötig wäre, kann nur gemutmaßt werden. Es erscheint, dass es einen dauerhafteren Kontakt zur Säure geben muss, damit sich der Partikel auflöst. Während der 720 durchgehenden Minuten in der Lösung ist deutlich mehr als in den 1050 Minuten unterbrochener Kontaktzeit passiert. Die während der ersten Schritte vertieften Rinnen auf der Oberfläche könnten jedoch auch neue Angriffsfläche für die Säure geschaffen haben, da die Auflösungsrates auch mit der erreichbaren Oberfläche zunehmen sollte. Die letzte Fraktion konnte leider nicht gesamt gemessen werden, da das Fläschchen einen Teil des Inhalts durch ungeplante Kippung verloren hat (es wurde auf saugfähigem Papier gearbeitet, welches eine weniger stabile Unterlage für kleine Gewichte darstellt). In ca. einem Fünftel der Lösung konnten noch 4,81(8) ng Uran und 0,03(15) ng Plutonium gefunden werden. Dies weist darauf hin, dass der Partikel aufgelöst wurde und nicht als Ganzes -in der Lösung verblieben ist.

5.2.5 Lykos

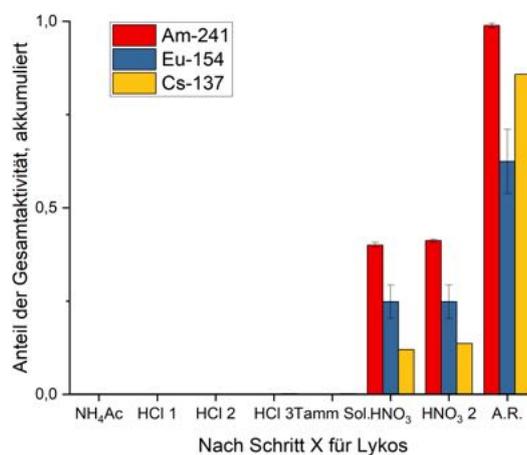
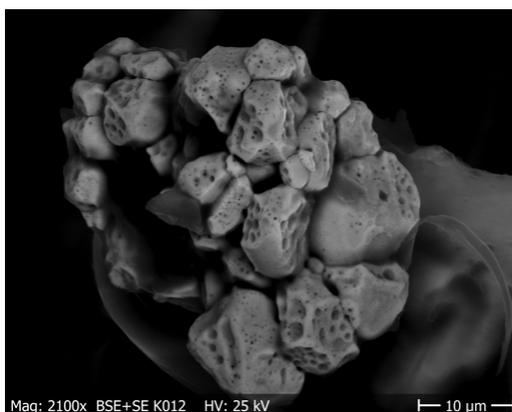


Abb. 30: BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von Lykos.

Lykos war einer der wenigen Partikel, die aus dem Versuchsfeld in Kopachi geborgen werden konnten. W. Schulz hat diesen Partikel im Rahmen des BioVeStRa Projekts bereits

vorsepariert [50]. Optisch war er ein klarer Vertreter der Klasse B (nicht weiter oxidiert). Klar zu sehen ist die löchrige Struktur des Kernbrennstoffs. Auch die einzelnen Fragmente sind ein typisches Merkmal. Die kleineren Stücke werden während der Produktion der Brennelemente zu Größeren gepresst und gesintert.

Lykos beinhaltete $1,83(2) \text{ Bq } ^{241}\text{Am}$, $0,121(7) \text{ Bq } ^{154}\text{Eu}$ und $17,2(13) \text{ Bq } ^{137}\text{Cs}$, wobei diese erst geleacht werden konnten, als sich der Partikel strukturell verändert hatte. Der Partikel hatte einen Abbrand von $11,9(43) \frac{\text{MWd}}{\text{kg U}}$.

Lykos wurde parallel zu und ebenso kleinschrittig wie Ophaniel geleacht. Bei Lykos war schon in den ersten 30 Minuten eine Veränderung zu erkennen. Die äußerste Struktur, die Ränder der Ausbuchtungen, konnten im ersten Schritt komplett gelöst werden (siehe Abbildung 31). Interessanterweise war dies auch die einzige Veränderung, die Lykos in HNO_3 erfahren hat. In der ersten Lösung HNO_3 , bevor der Partikel für 24 Stunden in die Säure gehalten wurde, konnten bereits ca. 40 % des ^{241}Am , 25 % des ^{154}Eu und 12 % des ^{137}Cs wiedergefunden werden. Dies ist eine gewisse Trendumkehr, denn üblicherweise löst sich zuerst eine Menge Cäsium aus den Partikeln, bevor das Americium in dieser Höhe nachgewiesen werden kann. In der +24 h Lösung wurde fast keine weitere Aktivität nachgewiesen. Lykos war der erste Partikel dieser Arbeit, der zusätzlich in Königswasser geleacht werden musste. Dazu wurde er erst 15 Minuten, dann 30 Minuten bei 95°C in Lösung gebracht. Bereits nach den ersten 15 Minuten ist eine klare Veränderung ersichtlich, ähnlich wie Ophaniel wurde die Oberfläche runder und einzelne Fragmente des Partikel haben sich aufgelöst. Nach weiteren 30 Minuten war von Lykos an der Nadel nichts mehr übrig. Im aufgeteilten Königswasser konnten $42,8(6)$ und $40,3(6) \text{ ng}$ Uran sowie $0,12(4)$ und $0,10(37) \text{ ng}$ Plutonium gemessen werden. Lykos wies also mindestens 83 ng Uran und $0,24 \text{ ng}$ Plutonium auf.

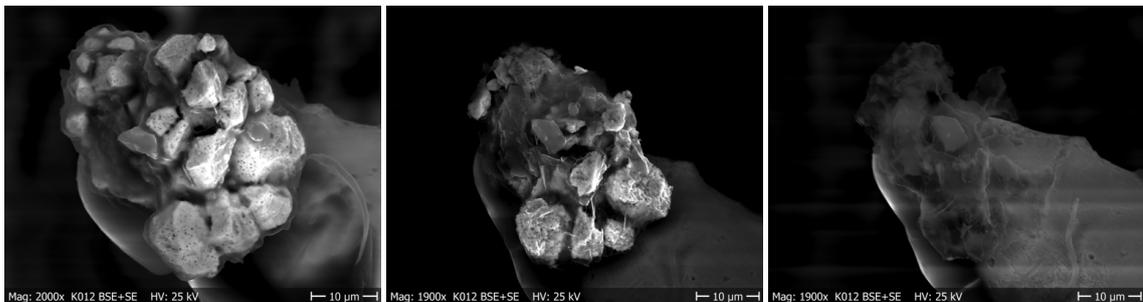


Abb. 31: BSE+SE Aufnahmen von Lykos nach 30 Minuten in HNO_3 , sowie 15 und 30 Minuten in Königswasser.

5.2.6 James2

James2 war ein eindeutiger Vertreter der Klasse A aus dem Kühlteich. Seine pulvrige Struktur lässt klar auf weiter oxidiertes Uran schließen. Umhüllt war James2 von unbekanntem Material und Kleber, jedoch war der Großteil des Partikels für die Säure sicht- und angreifbar. Der Partikel wurde in einer früheren Arbeit von L. Leifermann [2] extrahiert und ist während der Extraktion entzwei gebrochen.

James2 hatte ein Inventar von $0,994(7) \text{ Bq } ^{241}\text{Am}$, $0,52(13) \text{ Bq } ^{137}\text{Cs}$ und $0,070(4) \text{ Bq } ^{154}\text{Eu}$. Das Verhältnis zwischen Americium und Cäsium gilt als typisch für Kühlteich-Partikel, da angenommen wird, dass das Wasser bereits einiges an Cäsium herauswäscht. Allerdings wurden später auch Bohrkern-Partikel gefunden, die Verhältnisse dieser Art aufwiesen. James2 hatte einen Abbrand von $14,6(39) \frac{\text{MWd}}{\text{kg U}}$

James2 sollte ebenfalls beim Auflösen beobachtet werden, löste sich jedoch schon in den ersten zwölf Stunden in HNO_3 komplett auf. Spannend ist, dass bereits in 1 M HCl ca. 63 % des gesamten ^{137}Cs wiedergefunden werden konnten. Im Diagramm in Abbildung 32 ist zu erkennen, dass es relativ gleichmäßig in der ersten, zweiten und dritten Stufe der Salzsäure geleacht wurde. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die besonders löslichen Partikel der Klasse A bereits unter chemisch weniger angreifenden Bedingungen große Teile ihres Inventars abgeben können. Wie üblich wurde Americium erst maßgeblich gelöst, als die Struktur des Partikels erkenntlich angegriffen wurde. In der Salpetersäure konnten schließlich $15,6(3)$ und $16,8(2) \text{ ng}$ Uran sowie $0,07(23)$ und $0,07(33)$ Plutonium nachgewiesen werden. Insgesamt bestand James2 folglich aus ca. $32,4 \text{ ng}$ Uran und $0,14 \text{ ng}$ Plutonium.

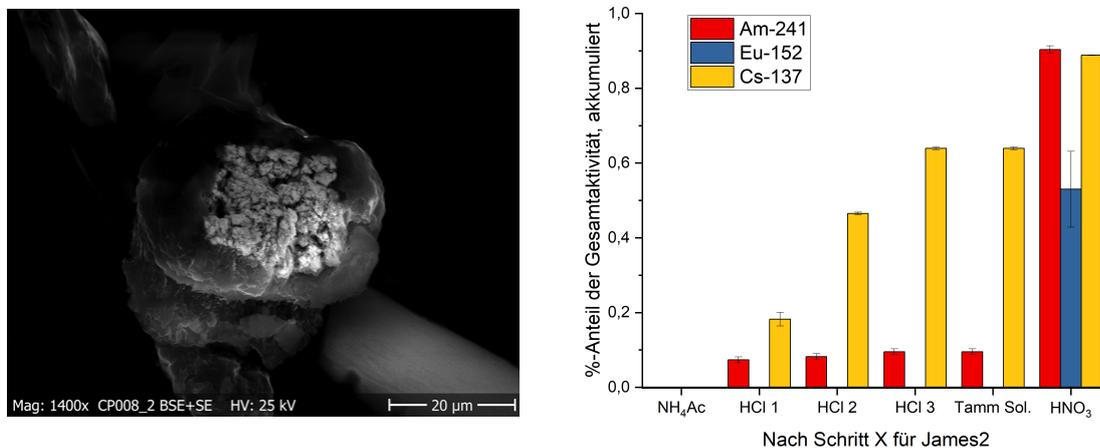


Abb. 32: BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von James2.

5.2.7 Horst

Horst war wahrscheinlich ebenfalls ein Vertreter der Klasse A. Horst wurde wie James in einer früheren Arbeit extrahiert und musste einmal vom Nadelhalter reextrahiert werden, als ihn P. Hanemann [52] untersuchen wollte. Eingebettet war Horst in einer nicht näher bekannten Matrix.

Die beinhalteten, sehr geringen Aktivitäten beliefen sich auf $0,01(05) \text{ Bq } ^{241}\text{Am}$ und $0,39(4) \text{ Bq } ^{137}\text{Cs}$. Europium konnte wegen der geringen Menge nicht analysiert werden. Sein Abbrand betrug $6,2(4) \frac{\text{MWd}}{\text{kg U}}$, was sehr gering ist. Die geringen Aktivitäten machen sich auch beim Leaching erkennbar, wie im Diagramm in Abbildung 33 zu sehen, konnte nur im letzten Schritt Aktivität nachgewiesen werden, im Falle von ^{241}Am auch nur mit großem Fehler. Horst ließ sich in 12 Stunden HNO_3 leicht lösen, was die Zuordnung zu den oxidierten Partikeln bestätigt. Horst war der Partikel mit dem geringsten Uran- und Plutoniumanteil was auch zu seiner kleinen Größe und im Falle von Plutonium geringem Abbrand passt. In den beiden Lösungen wurden $2,9(13)$ und $2,76(9) \text{ ng}$ Uran gemessen. Der Plutonium Anteil konnte nicht ausgewertet werden, da er unter der Nachweisgrenze lag.

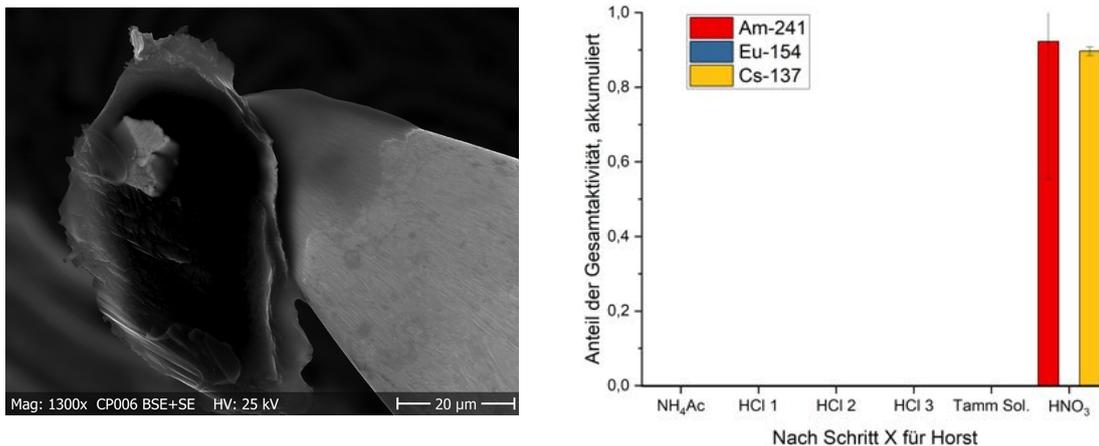


Abb. 33: BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von Horst.

5.2.8 Cambiel

Auch Cambiel war ein Partikel von kleiner Aktivität und Klasse A. Während der Extraktion hat sich der pulvrige Partikel zu allen Seiten deformiert und nur ein Teil konnte im Kleber aufgenommen werden. Dies spiegelt sich auch in seinem Erscheinen auf dem REM-Bild wieder, es sieht aus, als ob sich das Pulver in den Kleber des Partikels gedrückt hat.

Die Aktivitäten belaufen sich auf $0,21(05) \text{ Bq } ^{241}\text{Am}$ und $0,04(02) \text{ Bq } ^{137}\text{Cs}$ bei einem geringen Abbrand von $7,7(53) \frac{\text{MWd}}{\text{kg U}}$. Gelöst hat sich Cambiel bereits nach drei Stunden in HNO_3 , wahrscheinlich konnte die Säure sehr gut in die pulvrige Oberfläche eindringen, auch wenn sie größtenteils von Kleber bedeckt war. Nur in der ersten und in der letzten Fraktion konnte Aktivität wiedergefunden werden. Das ^{241}Am konnte mit einem Anteil von ca. $8,3(6) \%$ in der ersten Salzsäure und $55(7) \%$ in der HNO_3 gefunden werden. Es ist möglich, dass ^{137}Cs in allen Lösungen vorhanden ist, aber jeweils unter der Nachweisgrenze liegt.

Mittels ICP-MS konnten in der Salpetersäure dennoch 15,6(33) ng Uran und 0,051(27) ng Plutonium nachgewiesen werden. Der eher geringe Anteil an Plutonium passt zum geringen Abbrand, da wenig Zeit im Reaktor auch weniger Zeit zum Brüten von Plutonium bedeutet.

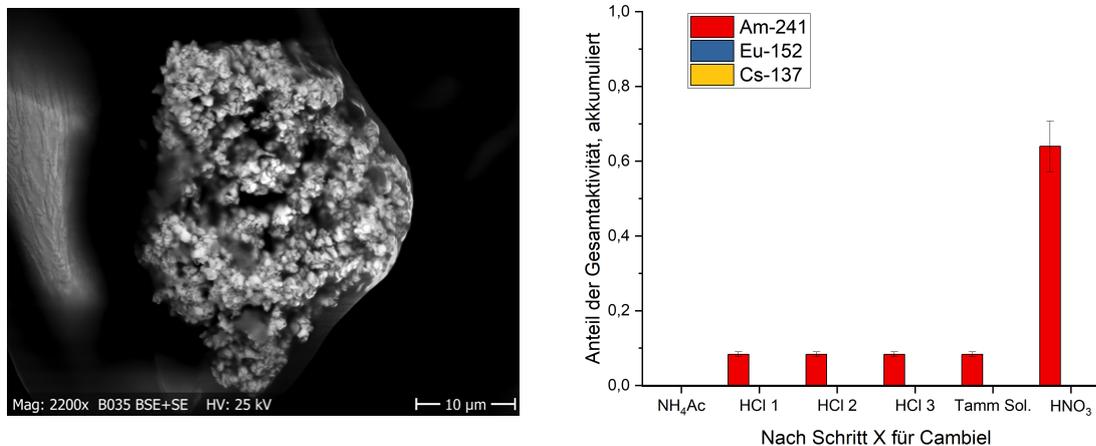


Abb. 34: BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von Cambiel.

5.2.9 Abatur

Abatur war ein weiterer, etwas größerer Partikel der oxidierten Klasse A. Er wies eine pulvrige Aussehen auf, hatte an sich aber eine definiertere Struktur als Cambiel.

Abatur hatte ein Inventar von 1,41(01) Bq ²⁴¹Am, 0,038(02) Bq ¹⁵⁴Eu und 0,318(06) Bq ¹³⁷Cs. Er war ein weiterer Bohrkern-Partikel, der das sonst typische Kühlteich Verhältnis von Cäsium und Americium aufwies. Der Abbrand von $10,7(43) \frac{\text{MWd}}{\text{kg U}}$ lässt sich im unteren Mittelfeld für die am Institut untersuchten Partikel einordnen, liegt jedoch sehr nah am durchschnittlichen Abbrand des Reaktors von $10 \frac{\text{MWd}}{\text{kg U}}$ [51].

Um den Einfluss der HNO₃ auf Abatur sichtbar zu machen, wurde er für 3, +5 und +24 Stunden in frische Säure getaucht. Der Großteil des Partikels löste sich dabei bereits im ersten Schritt (siehe die kleinen Aufnahmen in Abbildung 35). Ein Grund hierfür könnte sein, dass der Partikel mit seiner pulvrigen, brüchigeren Struktur von Beginn an eine große Angriffsfläche bietet, die nach und nach aufgelöst werden konnte. Nach +24 Stunden ist nur noch der Kleber sichtbar.

Die drei erhaltenen Salpetersäure-Lösungen wurden einzeln in der ICP-MS vermessen. Die erste Lösung enthielt 43,5(5) ng Uran und 0,39(7) ng Plutonium, die zweite 3,1(24) ng Uran und 0,011(1) ng Plutonium. Im letzten Schritt konnten noch 0,94(1) ng Uran und 0,0051(7) ng Plutonium nachgewiesen werden. Abatur bestand dementsprechend aus ca. 47 ng Uran und 0,4 ng Plutonium.

Die ICP-MS Ergebnisse stützen die Ergebnisse des Leachings. Der Partikel löst sich hauptsächlich in der ersten Lösung auf, während sich in der zweiten und dritten Stufe nur noch kleinere Teile in Lösung begeben. Es könnte sein, dass die Anteile, die sich erst später gelöst haben, besser vom Kleber geschützt worden sind. Die Leachingraten von Abatur sind nicht gut. Ein Grund dafür könnte die erhöhte Nachweisgrenze in der LSC-Vial-Geometrie

liegen. Diese Gläser sind sehr praktisch zu hantieren, jedoch erhöhen sie das minimale Probenvolumen, da sie recht hoch sind.

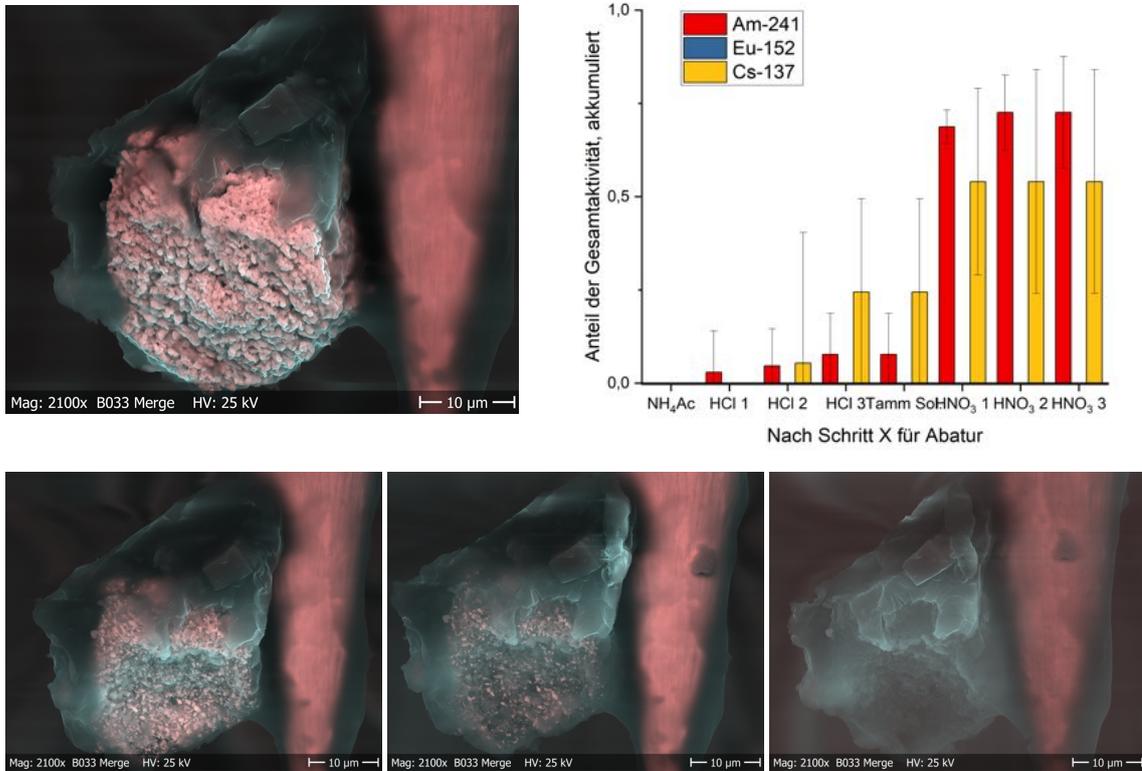


Abb. 35: Merge-Aufnahmen und Leaching Ergebnisse von Abatur. Vor und zwischen den unteren Merge-Bildern wurde der Partikel für 3, +5, + 24 h in HNO₃ gehalten. Es ist ersichtlich, dass zwischen den einzelnen Aufnahmen ein großer Teil des in rot dargestellten Urans aufgelöst wurde.

5.2.10 Loki

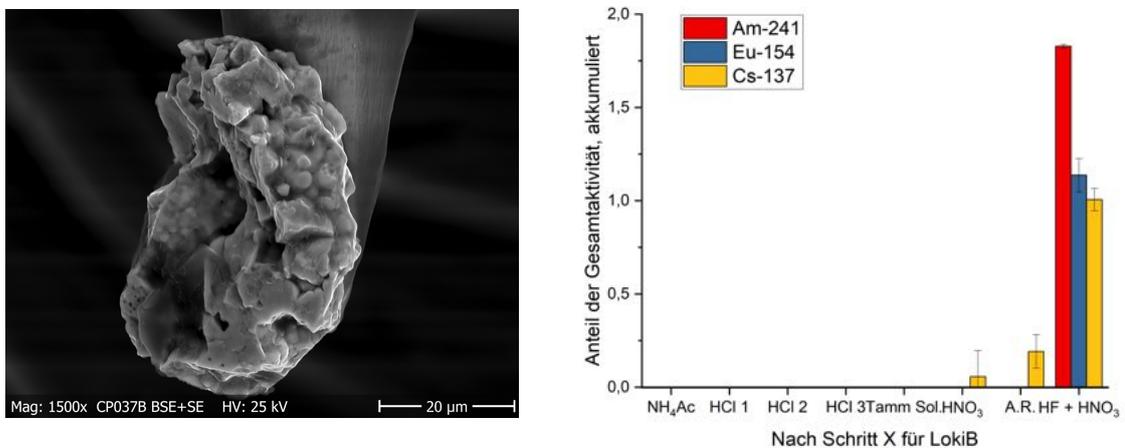


Abb. 36: BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von LokiB. Im Diagramm ist die deutlich zu hohe Wiederfindungsrate im letzten Schritt zu erkennen, die im Absinken des am Niederschlag gebundenen ²⁴¹Am begründet ist.

Loki sind eigentlich zwei Partikel. Während der Extraktion ist Loki gebrochen (Abb. 39) und die Hälften wurden LokiA und LokiB genannt. Loki war ein seltener Partikel der Klasse C, also zirkonhaltig. Tatsächlich konnte im EDX-Mapping und ToF-SIMS Bild (siehe Abbildung 55 im Anhang) gezeigt werden, dass Zirkon und Uran komplett homogen verteilt waren und das sowohl an der Oberfläche, als auch an der Schnittfläche. Leider ist die kleinere Hälfte, LokiA, im REM verloren gegangen, obwohl die Position vorher mit dem GMZ bestätigt wurde. Sie muss auf den Nadelhalter gefallen sein und wurde dort entweder abgestoßen oder abgesaugt. Vorher konnte sie jedoch mit dem Gamma-Detektor und der ToF-SIMS vermessen werden. Als Referenzpartikel konnte sie leider nicht dienen. In der letzten Lösung aus Flusssäure und HNO_3 löste sich die Nadel an, und der Partikel vollständig auf.

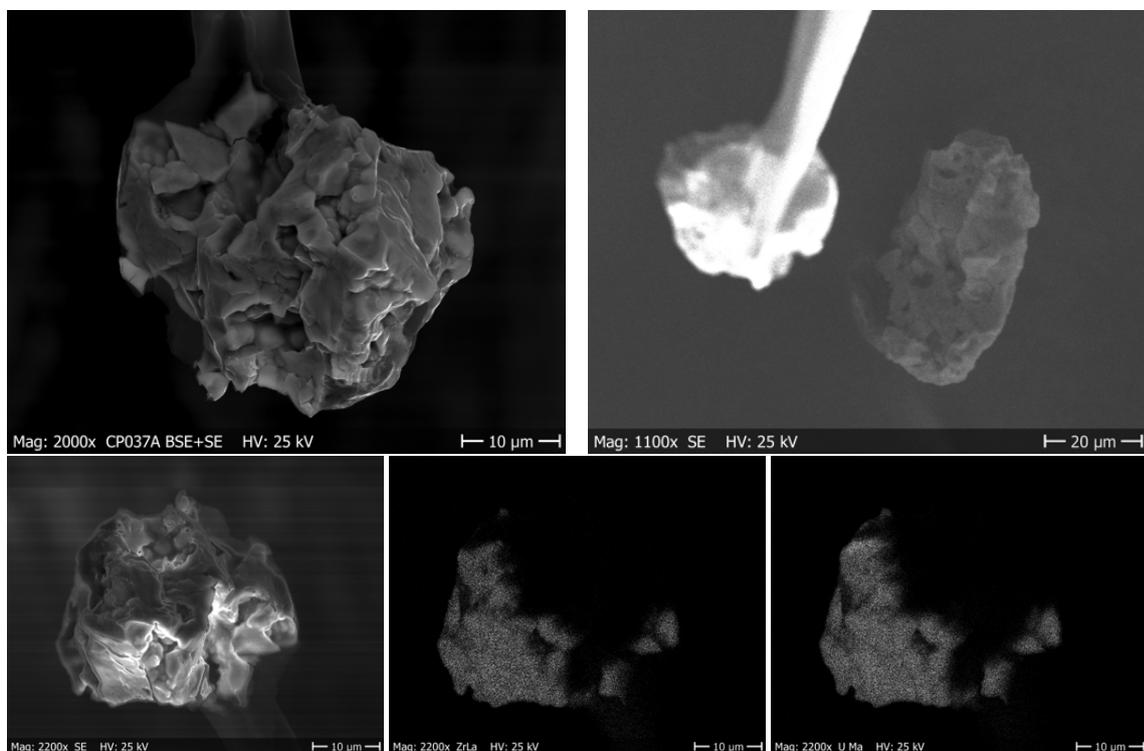


Abb. 37: Die oberen Bilder zeigen eine BSE+SE Aufnahme von LokiA und ein „fast SE“Bild von dem Moment, als die erste Hälfte extrahiert wurde. Die unteren sind EDX-Mappings von LokiA, an denen man den Schattenwurf der Topographie erkennen kann, der durch die seitliche Montierung des Detektors bedingt ist.

LokiB wurde bereits von der ersten Nadel reextrahiert, da die Klebeverbindung als nicht stark genug erachtet wurde. Später ist LokiB von der Nadel gefallen, konnte aber gerettet werden. Von jedem mal ist Kleber auf dem Partikel verblieben, sodass er an der dritten Nadel sehr mit Kleber bedeckt war (siehe Abbildung 39).

LokiA hatte eine Aktivität von $1,26(01) \text{ Bq } ^{241}\text{Am}$, $0,0885(5) \text{ Bq } ^{154}\text{Eu}$ und $0,694(03) \text{ Bq } ^{137}\text{Cs}$. LokiB wies ein Inventar von $2,38(02) \text{ Bq } ^{241}\text{Am}$, $0,167(03) \text{ Bq } ^{154}\text{Eu}$ und $1,48(07) \text{ Bq } ^{137}\text{Cs}$ auf. Der Abbrand ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich, für LokiA wurden $14,2(38) \frac{\text{MWd}}{\text{kg U}}$ und für LokiB $13,8(9) \frac{\text{MWd}}{\text{kg U}}$ bestimmt. Beide Hälften weisen wieder weniger Cäsium als Americium auf, was als typisch für Kühlteich-Partikel gesehen wird. Allerdings ist es

unwahrscheinlich, dass sie das Cäsium während der Zeit im Kühlteich verloren haben, da sie als Partikel der Klasse C äußerst stabil sind. Dies zeigt sich auch in den durchgeführten Auslaugungsversuchen. Dass mehr Cäsium vorhanden war, welches im Kühlteich mobilisiert und ausgelaugt werden konnte, ist dennoch nicht ausgeschlossen.

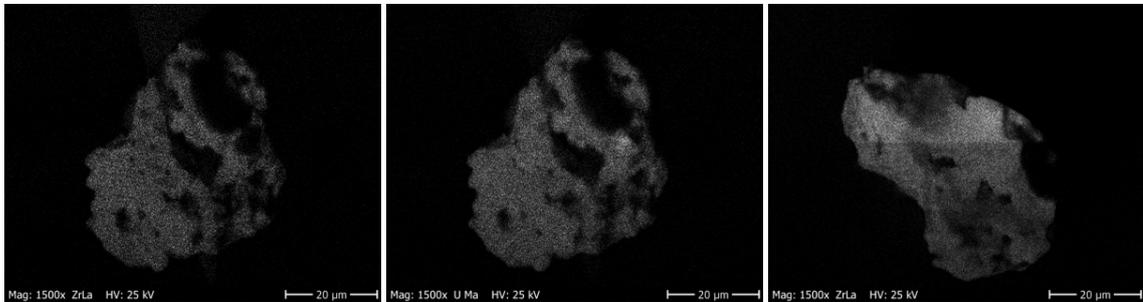


Abb. 38: Uran und Zirkon EDX Mappings von LokiB. Die ersten beiden Bilder zeigen LokiB an der ersten Nadel, das Dritte Bild wurde vor der Extraktion aufgenommen, zeigt damit die gegenüberliegende Seite. Zu erkennen ist, dass das Zirkon gleichmäßig verteilt ist, und nicht nur an einer Stelle des Partikels haftet.

LokiA ist nach dem zweiten Kontakt mit HCl verloren gegangen und hat in HCl keine Aktivität verloren. LokiB hat bis zum letzten Schritt mit Flusssäure nur sehr wenig Aktivität abgegeben und seine Struktur auch in Königswasser nicht erkennbar verändert. Die Lösung im letzten Schritt ist, wie in Abbildung 39 zu sehen, mit einem gelben Niederschlag versehen, der wahrscheinlich gelbes Wolframoxid von der Nadel ist. Scheinbar ist ein großer Teil des Americiums an diesen Niederschlag gebunden und hat sich abgesetzt, da die Wiederfindungsrate mit den üblichen Effizienzen berechnet bei über 200 % liegt. Ist die Aktivität nicht wie im Standard homogen verteilt, sondern in Bodennähe konzentriert, können deutlich mehr Gammaquanten gemessen werden und die gemessene Aktivität wird überschätzt. Wird mit einem Flächenstandard kalibriert, werden nähere, aber nicht zufriedenstellende Werte erzielt. Es muss ein speziell angepasster Standard erstellt werden. Der Niederschlag wurde später allein vermessen und es konnten knapp 95 % des ^{241}Am und 42 % des ^{154}Eu wiedergefunden werden. Wolfram ist in Wolframoxid dreiwertig, ebenso wie die stabilste Form des Americiums. Höchstwahrscheinlich ist hier eine Co-Fällung passiert und das Americium wurde mit in die Kristallstruktur eingebaut. Für Europium, das ebenfalls in erster Linie dreiwertig vorliegt, ist der Effekt ebenfalls relativ stark, wenn mit den üblichen Wiederfindungsraten für ^{154}Eu verglichen wird. Wie in Abbildung 22 zu erkennen ist, wird in diesem Schritt die Nadel sichtlich angegriffen. Während des letzten Auflöseprozesses wurde die Position des Partikels qualitativ mit einem GMZ überprüft. Die gemessene Zählrate hat während des Leachings abgenommen, was gegen ein Abfallen des Partikels spricht.

Auch die MS-Ergebnisse schließen ein Abfallen des Partikels aus. Zur ICP-MS-Analyse wurde die Lösung vorsichtig abpipettiert und vermessen. Für LokiB wurden so 65,9(9) ng Uran und 0,30(7) ng Plutonium gemessen.



Abb. 39: BSE+SE-Aufnahme von LokiB vor dem Auflösen und gelber Wolframoxid-Niederschlag in HNO_3 . LokiB war durch die mehreren (Re-)Extraktionen sichtlich verklebt.

5.2.11 Alice

Alice war ein Partikel aus dem roten Wald, aus dem bisher nur wenige Partikel im IRS extrahiert worden sind. Eine Zuordnung zu den Klassen ist sehr schwierig, da die Oberflächenstruktur auf Klasse A schließen lässt, dafür aber etwas zu glatt erscheint. Besonders ist hier, dass feine Härchen des Filters mit angeklebt wurden und im REM-Bild zu sehen sind.

Alice hatte ein Inventar von $0,835(5)$ Bq ^{241}Am , $0,064(3)$ ^{154}Eu und $4,04(28)$ Bq ^{137}Cs und wies einen Abbrand von $12,4(4) \frac{\text{MWd}}{\text{kg U}}$ auf. Leider ist Alice in die *Tamm-Solution* gefallen, da die Nadel wahrscheinlich gegen den Fläschchenrand gekommen ist. Als nach wenigen Monaten versucht wurde Alice aus der Lösung zu bergen, wurde festgestellt, dass sie sich komplett aufgelöst hat. Nach dem Filtern der Probe war das Filterpapier zwar kontaminiert, der Großteil der Aktivität ist jedoch in der Lösung verblieben. Bisher konnte kein Leaching in der *Tamm-Solution* beobachtet werden, die üblichen zwei Stunden scheinen dafür nicht auszureichen. Dies kann ein Zeichen dafür sein, dass die Auslaugungsprozesse bereits früher bzw. unter milderer Umständen stattfinden können, jedoch langsamer vonstatten gehen und so beim Sequentiellen Leaching nicht erkannt werden.

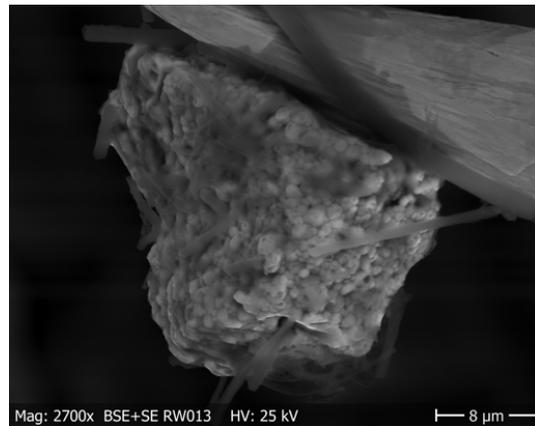


Abb. 40: BSE+SE Aufnahme von Alice aus dem Roten Wald.

5.3 Überblick

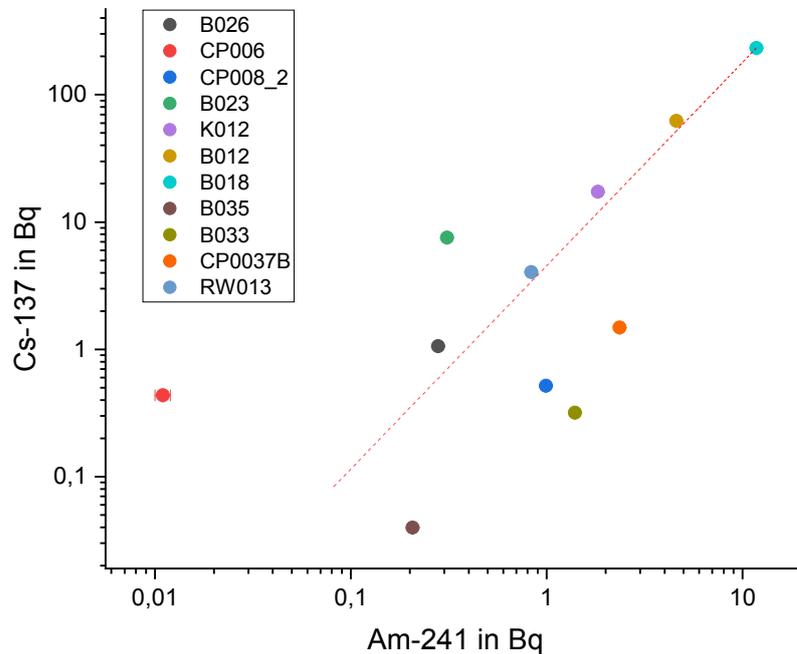


Abb. 41: Übersicht über das Verhältnis von ^{137}Cs zu ^{241}Am . Unterhalb der gedachten Linie sind mit CP008_2, B033, B035 und CP037B Partikel mit weniger ^{137}Cs als ^{241}Am zu erkennen. Einige Messwerte sind aus der Arbeit von P. Fraatz [47].

In Abbildung 41 sind die ^{241}Am und ^{137}Cs Aktivitäten der Partikel gegeneinander aufgetragen. Während die meisten Partikel mehr ^{137}Cs als ^{241}Am besitzen, gibt es ein paar Ausreißer unter der gedachten Linie. Partikel dieser Art stammen in vergangenen Arbeiten immer aus dem Kühlteich. Der Verlust des ^{137}Cs wurde durch den dauerhaften Kontakt mit Wasser erklärt. Das Wasser soll das leicht flüchtige ^{137}Cs ausgewaschen haben. Mit B033, B035 wurden nun jedoch auch zwei Partikel aus dem Bohrkern gefunden, die deutlich weniger ^{137}Cs als ^{241}Am aufweisen. Auch der stabile Zirkonpartikel Loki stellt die genannte Erklärung in Frage.

Das Verhältnis zwischen ^{154}Eu und ^{241}Am ist bei nahezu allen Partikeln gleich. Die Entstehung von beiden Radionukliden ist (indirekt) linear abhängig vom Neutronenfluss im Reaktor, da sowohl die Bildung des Spaltaktivierungsprodukt ^{154}Eu , als auch die des Aktivierungsprodukts ^{241}Pu , als Mutternuklid von ^{241}Am , im laufenden Betrieb des Reaktors direkt von höheren Neutronenflüssen profitiert. Die Aktivierung bis zu ^{241}Pu benötigt drei Neutronen, während die Spaltung von ^{235}U und die Aktivierung von ^{153}Eu zu ^{154}Eu je ein Neutron benötigt. In Abbildung 42 wird ersichtlich, dass es nur einen Partikel gibt, der signifikant von der gedachten Linie abweicht. In B033 Abatur, der auch weniger ^{137}Cs als ^{241}Am beinhaltete, fehlte ^{154}Eu . Da Americium weitgehend homolog zu Europium ist, sollte es sich ähnlich verhalten. Das auffällige Verhältnis könnte in der Entstehung von ^{241}Am liegen. Im Reaktor wird hauptsächlich ^{243}Am gebildet, währenddessen ^{241}Am erst durch

den Zerfall von ^{241}Pu einwächst. Möglicherweise kam es in der Geschichte von Abatur zu einem Verlust von ^{154}Eu , zum Beispiel durch Auswaschen, und durch weiteres Einwachsen von ^{241}Am wurde das sonst erhalten bleibende Verhältnis verändert.

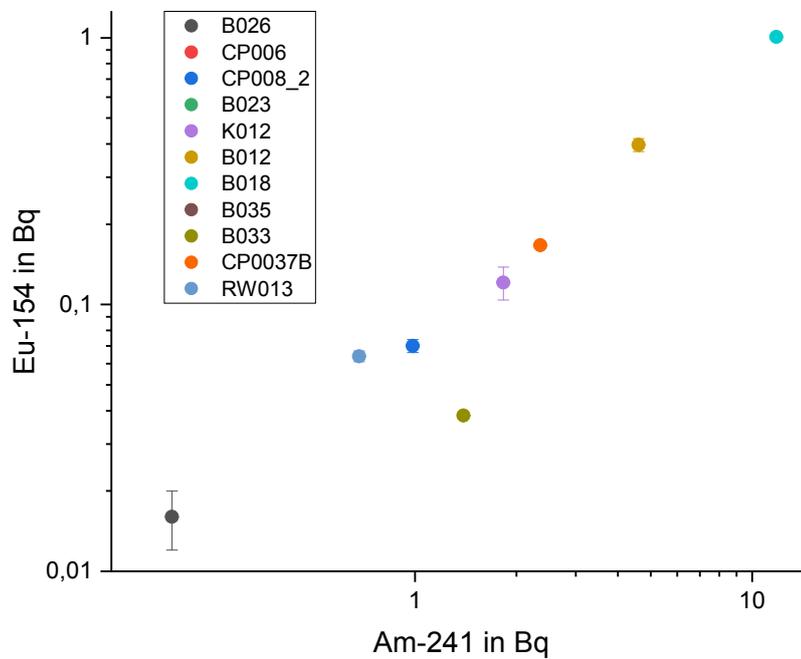


Abb. 42: Übersicht über das Verhältnis von ^{241}Am zu ^{154}Eu . Signifikant weicht nur B033 Abatur ab, der auch weniger ^{137}Cs als ^{241}Am beinhaltet. Einige Messwerte sind aus der Arbeit von P. Fraatz [47].

Abbildung 43 zeigt die Ergebnisse der ICP-MS Messungen als Vierisotopenplot. Die Daten der MS-Messungen sind innerhalb der (recht hohen) Fehlergrenzen verträglich mit denen, die Makarova et al. [53] aus einem baugleichen RBMK-1000 Reaktor erhoben haben. Zu erkennen ist zudem, dass sich Jaqun, ein Partikel mit sehr hohem Abbrand, links oben auf der gedachten Gerade befindet, während sich Cambiel, der einen sehr niedrigen Abbrand hatte, rechts oben befindet. Mit zunehmendem Abbrand wird ^{235}U gespalten oder in ^{236}U umgewandelt und sein Anteil am Gesamturan nimmt ab. ^{239}Pu wird während der Zeit im Reaktor erbrütet und mit zunehmende Abbrand auch mehr zu ^{240}Pu umgewandelt. Der Anteil ^{239}Pu am Gesamtplutonium nimmt also ab.

Betrachtet man die großen Fehler der Messungen wird ersichtlich, dass die ICP-MS zwar sehr praktisch, aber nicht perfekt ist. Für die Isotopenverhältnisse ist eine Messung per rL-SNMS [46] deutlich besser geeignet, da hier die Fehlergrenzen signifikant kleiner sind. Im Anhang finden sich weitere Graphen zu den in dieser Arbeit extrahierten Partikeln aus P. Fraatz Bachelorarbeit [47].

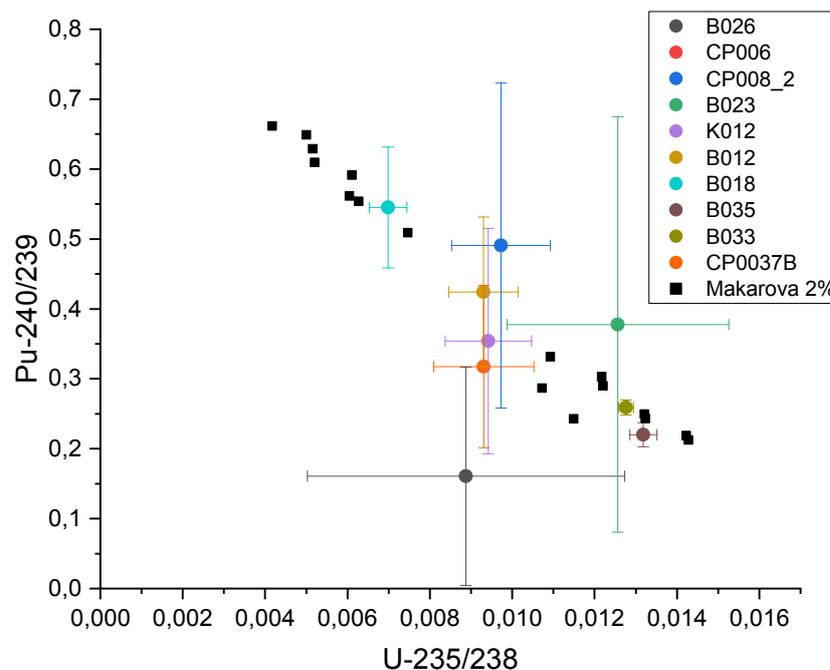


Abb. 43: Ergebnisse der ICP-MS Messungen. Aufgetragen ist U-235/U-238 gegen Pu-240/Pu-239, sowie Daten von Makarova et al. [53] zum RBMK-1000. Die Daten sind innerhalb der Fehlergrenzen verträglich.

6 Diskussion

Die Methoden zur Probenvorbereitung, die aus der Dissertation von M. Weiß [9] übernommen wurden, stellen sich, wie bereits in der Masterarbeit von L. Leifermann [2], als sehr effektiv dar. Das Probenmaterial konnte stark reduziert werden, was die Partikelsuche deutlich beschleunigt hat. Alternativversuche mit großflächig ausgebreitetem Probenmaterial brachten aufgrund des hohen Anteils an Staub keine sauberen Proben hervor. Der Asphaltbohrkern ließ sich sehr einfach beproben, sodass hier mehrere Extraktionen an einem Tag möglich waren. Das Auswerten der Lösungen mittels Gammaskpektrometrie erwies sich als praktikabel. In den ICP-MS-Messungen wurden in dieser Arbeit nur die Lösungen untersucht, die tatsächlich den Großteil der Partikel enthielten. So sollte bei der Vielzahl an Lösungen die Probenmenge reduziert werden. In der vorangegangenen Arbeit von L. Leifermann [2] konnten gelöstes Uran und Plutonium nur bei einem einzigen Partikel schon vor der HNO_3 nachgewiesen werden.

Die Einteilung in die Klassen nach Salbu et al. [30] ist in der Regel eindeutig. Wenige Partikel, wie zum Beispiel Ophaniel (B023), wiesen jedoch Eigenschaften von Klasse A und B auf.

6.1 Über das Verhalten der Partikel und dem Abweichen von der Norm

Von den Partikeln, die näher untersucht wurden, gehörten sieben der Klasse A nach Salbu et al. [30], den oxidierten Partikeln, an. Alle Partikel dieser Klasse verhielten sich wie erwartet, auch wenn Ophaniel (B023) eine etwas längere Kontaktzeit ausgehalten hat. Sein niedriger Abbrand könnte ein Grund dafür gewesen sein. Spannend ist zudem das Verhalten von Seraphiel und James2 (CP008_2), die schon in HCl eine große Menge des Cäsiums verloren haben. Das frühe Leaching kann ein Zeichen für erhöhte Bioverfügbarkeit der Spaltprodukte sein. Diese Ergebnisse sind konträr zu den Ergebnissen von L. Leifermann [2], bei denen die Partikel in den schwachen Säuren keine relevante Aktivität freigaben. Dort wird diskutiert, dass dies darin begründet ist, dass gerade die Kühlteich-Partikel schon 30 Jahre in Wasser gelegen haben und so die besonders leichtflüchtigen Stoffe bereits ausgewaschen wurden. Da das Phänomen des frühen Leachings in dieser Arbeit an einem Bohrkern- und an einem Kühlteich-Partikel beobachtet werden konnte, könnte ein anderer Mechanismus vorliegen.

Jaquon (B018) und Lykos (K012) gehörten der Klasse der nicht weiter oxidierten Partikel (Klasse B nach Salbu et al. [30]) an. Die Löcher und Poren könnten Korngrenzentunnel sein, die in der Arbeit von Rest et al. [34] beschrieben werden. Jaquon (B018) konnte bereits in HNO_3 gelöst werden. Möglich ist, dass sich die Struktur des Urans im Inneren des Partikels aufgrund des hohen Abbrands verändert hat. Durch äußere Einflüssen könnte der Partikel so bereits von innen oxidiert worden sein. Jaquon (B018) wäre sicherlich auch sehr interessant für weitere Untersuchung, z.B. mittels räumlich hochaufgelöster Röntgen-diffraktometrie und -spektrometrie, gewesen. Hier hätte untersucht werden können, ob der Partikel maßgeblich UO_2 enthielt, wie es optisch den Anschein machte, oder doch eine an-

dere Uranverbindung vorherrschte. Auch der Verlauf der Oxidationsstufen im Tiefenprofil hätte eventuell Aufschluss gegeben. Jaqun (B018) weist darauf hin, dass das optische Erscheinere nicht immer eine eindeutige Zuweisung der Oxidationsstufe ermöglicht, wie es auch schon W. Schulz in seiner Dissertation gezeigt hat [50].

Lykos (K012) demonstriert, dass die Partikel von außen nach innen oxidieren müssen. Im ersten Schritt mit 30 Minuten HNO_3 wurden bereits äußerste Teile gelöst, zusätzliche 3000 Minuten konnten den jedoch Partikel nicht weiter verändern. Dies weist darauf hin, dass die äußeren Teile des Partikels bereits weiter oxidiert sein mussten und von der HNO_3 gelöst werden konnten. Hier wäre es sehr spannend, einen Partikel aufzuschneiden, sodass an der Schnittfläche untersucht werden kann, ob die Ränder, die bereits mit der Umwelt interagiert haben, ein anderes Verhalten aufweisen, als die frische Schnittfläche.

Es wurde ein Partikel der (in den vorliegenden Proben) besonders seltenen Klasse C [30], der zirkonhaltigen Partikel, gefunden. Ein Partikel aus der vorangegangenen Arbeit von L. Leifermann [2], der ebenfalls Zirkon enthielt, war Katy. In ihrem Fall waren jedoch nur einzelne Stellen mit Zirkon überzogen, während die Ergebnisse für Loki (CP037) darauf hinweisen, dass der Partikel komplett mit Zirkon verschmolzen ist. Der Unterschied könnte in ihrer Entstehungsgeschichte liegen: Während der Kernbrennstoff von Loki (CP037) möglicherweise bei der Explosion komplett mit der Zirkonummantelung verschmolzen ist, ist Katy bloß mit dem geschmolzenen Zirkon in Kontakt gekommen und hat eine Mischphase gebildet, wie sie auch von Bukarov et al. [54] untersucht wurde. Dieser Unterschied zeigt, dass die Klassen nach Kashparov und Salbu [8] demnach eine Vereinfachung sind, da nicht alle Partikel zugeordnet werden können.

6.2 Über die Aktivitätsverhältnisse und Burn-Up

Zu betrachten sind außerdem die Aktivitätsverhältnisse von ^{241}Am und ^{137}Cs . Bisher wurde angenommen, dass die Kühlteich-Partikel einen großen Teil der ^{137}Cs Aktivität schon an das Wasser abgegeben hatten und sich das Verhältnis dementsprechend verändert. Da nun jedoch auch bei zwei Bohrkern-Partikeln (Abatur (BO33), Cambiel (B035)) dieses besondere Verhältnis festgestellt werden konnte, muss diese Theorie geprüft werden. Auch LokiB (CP037B), der ein dem Kühlteich entsprechendes Verhältnis von $2,38(02) \text{ Bq } ^{241}\text{Am}$ zu $0,694(03) \text{ Bq } ^{137}\text{Cs}$ aufweist, widerspricht dieser Theorie. Da, außer mit Flusssäure und HNO_3 , kaum oder keine Aktivität ausgelaugt werden konnte, wird Wasser auf diesen Zirkon-Partikel wahrscheinlich keine Auswirkungen gehabt haben.

Eine mögliche Ursache hierfür könnte sein, dass die Partikel bereits zu Beginn weniger Cäsium besessen haben. Es könnte bei der Explosion lokal inhomogenes Cäsium aus dem Kernbrennstoff ausgedampft worden sein, das den Partikeln später fehlte. Dieser Effekt wurde bereits von Piasecki et al. [Piasecki_1990] und Kuriny et al. [Kuriny_1993] diskutiert. Die Autor:innen führen an, dass sowohl Auslaugung in der Umwelt, als auch die Bedingungen während des Unfalls das Verhältnis beeinflussen. Das Fehlen von Cäsium in LokiB (CP037B) kann sehr gut durch die hohen Temperaturen bei der Entstehung erklärt werden. Die Zirkonpartikel müssen heißer als 2500°C geworden sein, was Ausdampfen von

Cäsium möglich macht.[30][51]. Durch sich ändernde Windrichtungen oder andere Einflüsse könnten bestimmte Partikel in bestimmte Gebiete getragen worden sein, was zu einer Form von Aufkonzentrierung von Partikeln dieser Art an bestimmten Orten geführt haben könnte [55]. Um diese These zu überprüfen, wird eine umfassendere Datenbank benötigt, die Daten von mehr Partikeln von verschiedenen Orten enthält. Zudem könnten Langzeitversuche an Partikeln mit einem Überschuss an ^{137}Cs durchgeführt werden. Wenn diese dann Aktivität an das Wasser abgeben, könnte dies ein Hinweis auf die gängige Kühlteich-Theorie sein.

Möglich ist auch, dass eine Überschneidung verschiedener Effekte vorliegt. Während Loki (CP037) besonders stabil ist und das Verhältnis so nicht durch Auswaschen erklärt werden kann, sind Cambiel (B035) und Abatur (B033) eher pulvrig und instabil. Diese beiden Partikel stammen von der selben Kante der Oberfläche des Bohrkerns. Sie könnten regelmäßig von Regenwasser angegriffen worden sein und ihr Cäsium so verloren haben.

Die ToF-SIMS Untersuchungen, die vor allem von P. Fraatz [47] durchgeführt wurden, brachten gute Ergebnisse. Der Burn-Up ist ein interessantes Indiz, das zum Einordnen der Aktivitätskonzentration verwendet werden kann. Partikel mit geringem Abbrand, wie Opahniel (B023) oder Cambiel (B035), enthielten erwartungsgemäß relativ wenig Spalt- und Brutprodukte. Gleichzeitig könnte der Burn-Up das Verhalten von Partikeln (mit)erklären, die sich nicht gemäß ihrer Klassifikation verhalten. Jaqun (B018) war optisch ein Partikel der Klasse B, also nicht weiter oxidiert. Trotzdem konnte er binnen 24 Stunden in HNO_3 gelöst werden. Hier wäre ein Schnittprofil sehr interessant, um die Auswirkungen des Abbrands auf das Innere des Partikels zu sehen. Auch ein zeitliches Betrachten des Auflösens hätte möglicherweise zu neuen Erkenntnissen geführt.

Die ToF-SIMS ist sehr gut zur Bestimmung der Isotopenverhältnisse geeignet, da sie diese ohne weitere Probenaufbereitung und nahezu zerstörungsfrei bestimmen kann. Die Anwendung von rL-SNMS [46] könnte zudem weitere Erkenntnisse über Plutonium und Americium in Partikeln liefern, da sie durch die Laser-Anregung einzelne Elemente selektieren kann und von isobaren Überdeckungen durch Uran befreit ist.

6.3 Neuheiten des Verfahrens

Das sequentielle Leaching bewies sich als probates Mittel, um etwas über die Eigenschaften der Partikel zu lernen. Auch die abweichenden Kontaktzeiten und die wiederholte Anwendung von Salzsäure brachten interessante neue Ergebnisse: Bei bestimmten Partikeln kann sie während des ersten Kontakts, aber auch in den zwei wiederholenden Durchgängen eine Menge ^{137}Cs herauslösen. Die zuletzt durchgeführte Staffelung der HNO_3 in 3, +5, +7, +24 h, erwies sich als guter Kompromiss zwischen Ergebnissen und Aufwand. Die erste Kontaktzeit sollte jedoch nur 30 Minuten betragen, da manche Partikel bereits nach drei Stunden komplett, oder zu großen Teilen aufgelöst sein könnten (siehe Cambiel und Abatur in Abschnitt 5.1).

Bis auf LokiB (CP037B) zeigen alle Auflösensvorgänge eine geringe Wiederfindungsrate für Europium. Eine Ursache dafür wurde nicht gefunden. Da die Aktivität der Partikel und der

Lösungen mit den gleichen Berechnungen bestimmt wurden, ist ein systematischer Fehler dieser Art ausgeschlossen. Die Wiederfindungsrate für ^{154}Eu bewegt sich zwischen ca. 47 % bei Dumah (B012) und 62 % bei Lykos (K012). Es ist zu erwarten, dass sich das Europium wie Americium verhält, da sie nahezu homolog sind. Sie liegen als Ion im wässrigen Medium überwiegend dreifach positiv geladen vor und haben ähnliche Ionenradien (Am^{3+} mit 1,115 Å und Eu^{3+} mit 1,087 Å) [56]. ^{154}Eu und ^{241}Am haben jedoch auch eine unterschiedliche Entstehungsgeschichte. Während sich ^{154}Eu im Betrieb des Reaktors als Spaltmaterial bildet, wächst ^{241}Am erst nach der Nutzung durch den Beta-Zerfall von ^{241}Pu ein. So könnten sie möglicherweise unterschiedlich in den Partikel eingebunden sein. Gleichzeitig ist die Stoffmenge von Europium in den Partikeln um etwa drei Größenordnungen geringer, als die von Americium. Hier fallen Verluste durch Bindung an Oberflächen, wie zum Beispiel der Wolframnadel oder auch Geometrieeffekte durch Bindung an die Glaswände der Messgefäße. Da die Partikel in mindestens sechs verschiedene Lösungen getaucht werden, können sich die Effekte hier aufsummieren.

Der letzte Schritt (mit Flusssäure) wurde in der Arbeitsgruppe erstmalig mit einem Partikel durchgeführt. Die Lösung aus HNO_3 und Flusssäure war in der Lage, den Partikel aufzulösen. Allerdings wurde auch die Nadel angegriffen, was zu einem gelben Wolframoxid-Niederschlag geführt hat. Große Teile des Americiums haben sich an diesen Niederschlag gebunden und so die Gamma-Messung beeinträchtigt. Ein nächster Schritt könnte das Auflösen des Niederschlags sein, um einen Uran-Plutonium Trennungsgang durchzuführen. Die erhaltenen Proben könnten mit den MS-Ergebnissen der abpipettierten Lösung verglichen werden und damit untersucht werden, ob an den Niederschlag nicht nur eine Menge Europium und Americium, sondern auch noch weiteres Uran und Plutonium gebunden sind.

7 Fazit und Ausblick

Das Verfahren zur sequentiellen Auslaugung von Kashparaov et al. [1], das L. Leifermann für einzelne Partikel angepasst hat [2], wurde erfolgreich für weitere Kernbrennstoffpartikel verwendet. Die zusätzlichen Salzsäure-Stufen erwiesen sich bei zwei Partikeln als sehr interessant. Auch die Untersuchung bei unterschiedlichen Kontaktzeiten und die daraus resultierenden Bildaufnahmen brachten neue Erkenntnisse. Die Probenaufbereitung wurde nicht verändert, da alternative Vorgehen deutlich schlechtere Ergebnisse brachten. Es wurde hauptsächlich der Asphaltbohrkern beprobt, da zu Beginn dieser Arbeit nur acht Partikel aus dieser Probe vorlagen. Es stellte sich heraus, dass er eine hohe Dichte an *Hot Particles* enthält.

Diese Arbeit liefert weitere zehn komplett durchgeführte sequentielle Leachings, was die Anzahl der Ergebnisse zur Arbeit von L. Leifermann verdreifacht. Die vermuteten Oxidationsstufen konnten in der Regel mit dem Verhalten beim Auslaugen bestätigt werden. Der Bohrkern-Partikel Jaqun fällt dabei aus dem Raster und ließ sich wie ein Partikel der Klasse A auflösen, obwohl er optisch der Klasse B ähnelt. An zwei Partikeln konnte gezeigt werden, dass ein großer Teil des Cäsiums bereits vor dem generellen Auflösen des Partikels ausgelaugt werden konnte, was ein Zeichen für erhöhte Bioverfügbarkeit in der Umwelt sein kann. Es muss folglich mehr als die drei Kategorien nach Salbu und Kaspharov et al. geben, da das Verhalten von einzelnen Partikeln vom Modell abweicht.

7.1 Ausblick

Am Verfahren können noch weitere Versuche gestaltet werden. Insbesondere Langzeitversuche mit den schwächeren Lösungen, zum Beispiel der Oxalsäure, könnten interessant sein. Zwei Stunden in der *Tamm Solution* konnten bei keinem Partikel Aktivität lösen, jedoch hat sich Alice in dieser Lösung nach wenigen Monaten komplett aufgelöst.

Auch ein Ausweiten des Verfahrens auf weitere Lösungen könnte spannend sein. Die Oxalsäure liefert reduzierende Bedingungen, während die restlichen Säuren oxidierende Umgebungen bilden. Eine alternative Leaching-Sequenz mit verschiedenen reduzierenden oder basischen Lösungen könnte einen neuen Blickwinkel schaffen.

Das übliche Verfahren muss an weiteren Partikeln durchgeführt werden, um die Datenbank zu erweitern und generalisierte Aussagen treffen zu können. Aktuell kann bei abweichendem Verhalten der Partikel nur gemutmaßt werden, welche der vielen Variablen der Grund dafür sein könnte. Um Besonderheiten beim Leaching besser einordnen zu können, könnten Referenzpartikel verwendet werden. Da die Partikel jedoch zu individuell sind, müsste diese Referenz aus dem Partikel selbst bestehen. Eine Möglichkeit dafür wäre das Auftrennen der Partikel mit einem fokussierten Ionenstrahl. Damit könnten an einem Partikel verschiedene Sequenzen mit variierenden Kontaktzeiten durchgeführt werden. Zudem könnten die Schnittflächen und -kanten untersucht und mit den übrigen Flächen des Partikels verglichen werden. Ein möglicherweise unterschiedliches Verhalten beim Leaching könnte ebenfalls interessant sein.

Literatur

- [1] 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.
- [2] Laura Leifermann. “Extraktion und Speziationsanalytik von Brennstoffpartikeln aus der Chernobyl Exclusion Zone”. Magisterarb. Institut für Radioökologie und Strahlenschutz.
- [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] Roy Pöllänen, Ilkka Valkama und Harri Toivonen. “Transport of Radioactive Particles from the Chernobyl Accident”. In: *Atmospheric Environment* 21 (1997), S. 3575–3590.
- [7] Peter Schubert und Ulrich Behrend. “Investigations of Radioactive Particles from the Chernobyl Fall-out”. In: *Radiochimica Acta* (1987).
- [8] 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.
- [9] Martin Weiß. “Extraction and Analysis of Nuclear Fuel Fragments from the Chernobyl Exclusion Zone: Dissertation”. Diss. 2022.
- [10] Clemens Walther. “Radioaktivität und Strahlengefährdung des Menschen”. Vorlesung. 2018.
- [11] Sergey A. Pakhomov und Yuri V. Dubasov. “Estimation of Explosion Energy Yield at Chernobyl NPP Accident”. In: *Pure and Applied Geophysics* 167.4-5 (Dez. 2009), S. 575–580. DOI: 10.1007/s00024-009-0029-9.
- [12] 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.

- [13] 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.
- [14] L. Devell u. a. “Initial observations of fallout from the reactor accident at Chernobyl”. In: *Nature* 321 (1986), S. 192–193.
- [15] Ignasi Puigdomenech. “Hydra/Medusa chemical equilibrium database and plotting software”. In: *KTH Royal Institute of Technology* (2004).
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] K. O. Kvashnina u. a. “Chemical State of Complex Uranium Oxides”. In: *Physical Review Letters* 111.25 (Dez. 2013), S. 253002. DOI: 10.1103/physrevlett.111.253002.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] Michael Binnewies u. a. *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. DOI: 10.1007/978-3-662-45067-3.
- [23] R. A. Bulman. “Chemistry of plutonium and the transuranics in the biosphere”. In: *Novel Aspects*. Springer Berlin Heidelberg, S. 39–77. DOI: 10.1007/bfb0116541.
- [24] A. F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage*. 102. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter, 2007.
- [25] 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.
- [26] Hans-Gerrit Vogt und Jan-Willem Vahlbruch. *Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes*. 7. Auflage. München: Carl Hanser Verlag, 2019. ISBN: 978-3-446-44919-0.
- [27] Hauke Bosco. “Ortsaufgelöste Analyse von Aktiniden mittels resonanter ToF-Laser-SNMS: Dissertation”. Diss. 2020.

- [28] GRS. “Tschernobyl - Zehn Jahre danach Der Unfall und die Sicherheit der RBMK-Anlagen: Forschungsbericht”. In: (1996).
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] V.A Kashparov u. a. “Dissolution kinetics of particles of irradiated Chernobyl nuclear fuel: influence of pH and oxidation state on the release of radionuclides in the contaminated soil of Chernobyl”. In: *Journal of Nuclear Materials* 279.2-3 (Juni 2000), S. 225–233. DOI: 10.1016/S0022-3115(00)00010-6.
- [33] Albert Ziegler und Hans-Josef Allelein. *Reaktortechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. DOI: 10.1007/978-3-642-33846-5.
- [34] 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.
- [35] R. S. Forsyth und L. O. Werme. “Spent fuel corrosion and dissolution”. In: *Journal of Nuclear Materials* 199.190 (), S. 3–19. DOI: 10.1016/0022-3115(92)90071-R. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002231159290071R?via%3Dihub>.
- [36] V.A Kashparov u. a. “Dissolution kinetics of particles of irradiated Chernobyl nuclear fuel: influence of pH and oxidation state on the release of radionuclides in the contaminated soil of Chernobyl”. In: *Journal of Nuclear Materials* 279.2 (2000), S. 225–233. ISSN: 0022-3115. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00010-6). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311500000106>.
- [37] Linda Hamann. *Untersuchung radioaktiver Partikel mittels Sekundärionen-Flugzeit-Massenspektrometrie: Dissertation*. Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, 2017.
- [38] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. DOI: 10.1007/978-3-662-49094-5.
- [39] 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.

- [40] 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).
- [41] Da Arnold. “Grundlagen der Gammaskpektrometrie”. In: (2008).
- [42] Tobias Kampmeier. “Gamma-spektrometrische Untersuchungen von Sedimentproben aus ehemaligen Uranabbaugebieten (Muldereion): Abschlussarbeit”. Bachelorarbeit. Hannover: Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, 2016.
- [43] Felix Hentel. “Gamma-spektrometrische Untersuchungen von Wässern aus norddeutschen Trinkwassergewinnungsgebieten: Abschlussarbeit”. Bachelorarbeit. Hannover: Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, 2017.
- [44] Manfred H. Gey. *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. DOI: 10.1007/978-3-662-46255-3.
- [45] Young-Pil Kim u. a. “Probing nanoparticles and nanoparticle-conjugated biomolecules using time-of-flight secondary ion mass spectrometry”. In: *Mass Spectrometry Reviews* 34.2 (Juni 2014), S. 237–247. DOI: 10.1002/mas.21437.
- [46] Hauke Bosco u. a. “New horizons in microparticle forensics: Actinide imaging and detection of sup238/sup Pu and sup242m/sup Am in hot particles”. In: *Science Advances* 7.44 (Okt. 2021). DOI: 10.1126/sciadv.abj1175.
- [47] Polina Fraatz. “Quantitative massenspektrometrische Analyse von "hot particles" aus der CEZ: Bachelorarbeit”. Bachelorarbeit. 2021.
- [48] Tobias Weissenborn. “Radiometrische Analyse von industriell beeinflussten Umweltproben aus Nigeria”. Bachelorarbeit. Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, 2019.
- [49] V. P. Mironov u. a. “Determination of uranium concentration and burn-up of irradiated reactor fuel in contaminated areas in Belarus using uranium isotopic ratios in soil samples”. In: *Radiochimica Acta* 93.12 (Dez. 2005), S. 781–784. DOI: 10.1524/ract.2005.93.12.781.
- [50] Wolfgang Schulz. *Untersuchung des Migrationsverhaltens von Radionukliden in Umweltkompartimenten mit spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden: Dissertation*. Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, 2020.
- [51] Manuel Raiwa. “Ortsaufgelöste Untersuchung und Speziation anthropogener Radionuklide in der Umwelt mittels Massenspektrometrie: Dissertation in Arbeit”. Diss. IRS, 2021.
- [52] Paul Hanemann. “Extraktion und Analyse uranhaltiger Partikel aus Bodenproben”. Bachelorarbeit. Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, 2019.
- [53] T. Makarova, B. Bibichev und V. Domkin. “Destructive analysis of the nuclide composition of spent fuel of WWER-440, WWER-1000, and RBMK-1000 reactors.” In: *Radiochemistry* 50 (), S. 414–426. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1066362208040152>.

-
- [54] 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.
- [55] V.A Kashparov u. a. “Territory contamination with the radionuclides representing the fuel component of Chernobyl fallout”. In: *Science of The Total Environment* 317.1-3 (Dez. 2003), S. 105–119. DOI: 10.1016/s0048-9697(03)00336-x.
- [56] Biswajit Sadhu, Mahesh Sundararajan und Tusar Bandyopadhyay. “Efficient Separation of Europium Over Americium Using Cucurbit-[5]-uril Supramolecule: A Relativistic DFT Based Investigation”. In: *Inorganic Chemistry* 55.2 (Jan. 2016), S. 598–609. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01627.
- [57] Michael Franzmann. “Setup, Optimization and Characterization of the resonant Laser-SNMS System for IRS Hannover”. Diss. 1, 2018.
- [58] Jürgen H. Gross, Hrsg. *Anorganische Massenspektrometrie*. Heidelberg: Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, 2013. ISBN: 978-3-8274-2981-0. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-8274-2981-0_15.
- [59] Da Arnold. *Grundlagen der Gammasspektrometrie*. 2008.
- [60] V. Kashparov u. a. “Dissolution kinetics of particles of irradiated Chernobyl nuclear fuel: influence of pH and oxidation state on the release of radionuclides in the contaminated soil of Chernobyl”. In: *Journal of Nuclear Materials* 279.2-3 (Juni 2000), S. 225–233. DOI: 10.1016/s0022-3115(00)00010-6.
- [61] Tobias Weissenborn. *Radiometrische Analyse von industriell beeinflussten Umweltproben aus Nigeria*. 2019.

A Anhang

A.1 Tabellen

Tab. 3: ToF-SIMS Messwerte der Uranisotope. Einige Messwerte sind aus der Arbeit von P. Fraatz [47].
n.a. war nicht auswertbar

Partikel	Anteil	u(Anteil)	Verhältnis zu ^{238}U	u(Verhältnis zu ^{238}U)
Seraphiel	B026			
^{234}U	0,0003	0,00001	0,00028	0,000014
^{235}U	0,0098	0,0001	0,00991	0,000077
^{236}U	0,0021	0,0002	0,00215	0,000038
^{238}U	0,9878	0,0011	1	0,00108
Horst	CP006			
^{234}U	0,001980	0,000025	0,002015	0,000025
^{235}U	0,016060	0,000097	0,016344	0,000097
^{236}U	0,001103	0,000047	0,001122	0,000047
^{238}U	0,982636	0,001340	1,000000	0,001340
James2	CP008_2			
^{234}U	0,000198	0,000001	0,000201	0,000001
^{235}U	0,010370	0,002140	0,010505	0,002140
^{236}U	0,002294	0,000057	0,002324	0,000057
^{238}U	0,987123	0,001640	1,000000	0,001640
Ophaniel	B023			
^{234}U	0,0001	0,00001	0,00015	0,000013
^{235}U	0,0132	0,0001	0,01343	0,000123
^{236}U	0,0015	0,0002	0,00155	0,000042
^{238}U	0,9851	0,0015	1	0,001484
Lykos	K012			
^{234}U	0,0002	0,00001	0,00016	0,000015
^{235}U	0,0105	0,0001	0,01067	0,000122
^{236}U	0,0019	0,0001	0,00195	0,000053
^{238}U	0,9874	0,0016	1	0,001648
Dumah	B012			
^{234}U	0,0002	0,00001	0,00017	0,000008
^{235}U	0,0093	0,0001	0,00937	0,00005
^{236}U	0,0022	0,0002	0,00221	0,000028
^{238}U	0,9884	0,0008	1	0,000841
Jaqun	B018			
^{234}U	0,0002	0,00001	0,00018	0,000014
^{235}U	0,0075	0,0001	0,000753	0,000087
^{236}U	0,0026	0,0001	0,0026	0,000028
^{238}U	0,9884	0,0008	1	0,000841
Abatur	B033			
^{234}U	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
^{235}U	0,014481	0,000293	0,014731	0,000298
^{236}U	0,002491	0,000122	0,002534	0,000124
^{238}U	0,983029	0,002414	1	0,002456
Cambiel	B035			
^{234}U	0,000791	0,000057	0,000805	0,000058
^{235}U	0,012988	0,000233	0,013215	0,000237
^{236}U	0,003457	0,000120	0,003518	0,000122
^{238}U	0,982764	0,002023	1	0,002059
LokiA	CP037A			
^{234}U	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
^{235}U	0,008950	0,000173	0,009049	0,000175
^{236}U	0,001994	0,000082	0,002017	0,000083
^{238}U	0,989056	0,001824	1	0,001844
Alice	RW013			
^{234}U	0,0002	0,00001	0,00025	0,000018
^{235}U	0,0115	0,0001	0,01167	0,000113
^{236}U	0,002	0,0001	0,00202	0,000048
^{238}U	0,9862	0,0014	1	0,001466

Tab. 4: Aktivität in Bq der einzelnen Lösungen je Partikel. Eine Null bedeutet, dass im Spektrum kein Peak ausgewertet werden konnte.

B012	NH4Ac	u(A)	HCl 1	u(A)	HCl 2	u(A)	HCl 3	u(A)	Tamm	u(A)	HNO ₃	u(A)				
²⁴¹ Am	0	0	0,121	0,004	0,136	0,005	0,064	0,004	0	0	3,531	0,023				
¹⁵⁴ Eu	0	0	0,012	0,003	0	0	0	0	0	0	0,174	0,011				
¹³⁷ Cs	0,065	0,912	2,164	0,026	1,482	0,018	1,488	0,016	0,033	0,005	45,712	0,096				
B018	NH4Ac	u(A)	HCl 1	u(A)	HCl 2	u(A)	HCl 3	u(A)	Tamm	u(A)	HNO ₃	u(A)				
²⁴¹ Am	0	0	0,055	0,003	0,046	0,004	0,049	0,004	0	0	10,782	0,068				
¹⁵⁴ Eu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,552	0,028				
¹³⁷ Cs	0,076	0,005	0,605	0,017	0,253	0,009	0,369	0,008	0	0	205,087	0,328				
CP008_2	NH4Ac	u(A)	HCl 1	u(A)	HCl 2	u(A)	HCl 3	u(A)	Tamm	u(A)	HNO ₃	u(A)				
²⁴¹ Am	0	0	0,073	0,002	0,009	0,001	0,013	0,001	0	0	0,803	0,009				
¹⁵⁴ Eu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,037	0,007				
¹³⁷ Cs	0	0	0,095	0,010	0,146	0,010	0,090	0,009	0	0	0,129	0,012				
CP006	NH4Ac	u(A)	HCl 1	u(A)	HCl 2	u(A)	HCl 3	u(A)	Tamm	u(A)	HNO ₃	u(A)				
²⁴¹ Am	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0101	0,0041				
¹⁵⁴ Eu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
¹³⁷ Cs	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,3901	0,0125				
B035	NH4Ac	u(A)	HCl 1	u(A)	HCl 2	u(A)	HCl 3	u(A)	Tamm	u(A)	HNO ₃	u(A)				
²⁴¹ Am	0	0,0174	0,002	0	0	0	0	0	0	0	0,115	0,008				
¹⁵⁴ Eu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
¹³⁷ Cs	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0002	0,0002				
B023	NH4Ac	u(A)	HCl 1	u(A)	HCl 2	u(A)	HCl 3	u(A)	Tamm	u(A)	HNO ₃	u(A)	HNO ₃ 2	u(A)		
²⁴¹ Am	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,166	0,007	0,099	0,006		
¹⁵⁴ Eu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,011	0,004	0	0		
¹³⁷ Cs	0	0	0,050	0,004	0	0	0,045	0,013	0	0	2,854	0,026	3,632	0,029		
B026	NH4Ac	u(A)	HCl 1	u(A)	HCl 2	u(A)	HCl 3	u(A)	Tamm	u(A)	HNO ₃	u(A)	HNO ₃ 2	u(A)		
²⁴¹ Am	0	0	0,011	0,003	0,005	0,001	0	0	0	0	0,201	0,011	0,026	0,004		
¹⁵⁴ Eu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
¹³⁷ Cs	0	0	0,324	0,015	0,142	0,011	0,038	0,004	0	0	0,339	0,018	0	0		
CP037B	NH4Ac	u(A)	HCl 1	u(A)	HCl 2	u(A)	HCl 3	u(A)	Tamm	u(A)	HNO ₃	u(A)	AR	u(A)	HF	u(A)
²⁴¹ Am	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,309	0,042
¹⁵⁴ Eu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,190	0,018
¹³⁷ Cs	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,200	0,017	1,206	0,054
K012	NH4Ac	u(A)	HCl 1	u(A)	HCl 2	u(A)	HCl 3	u(A)	Tamm	u(A)	HNO ₃	u(A)	HNO ₃ 2	u(A)	AR	u(A)
²⁴¹ Am	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,732	0,013	0,022	0,007	1,055	0,010
¹⁵⁴ Eu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,030	0,005	0	0	0,045	0,005
¹³⁷ Cs	0,015	0,003	0	0	0	0	0,016	0,005	0	0	2,038	0,026	0,286	0,019	12,441	0,044
B033	NH4Ac	u(A)	HCl 1	u(A)	HCl 2	u(A)	HCl 3	u(A)	Tamm	u(A)	HNO ₃	u(A)	HNO ₃ 2	u(A)	HNO ₃ 3	u(A)
²⁴¹ Am	0	0	0,042	0,004	0,023	0,001	0,043	0,005	0	0	0,851	0,022	0,054	0,006	0	0
¹⁵⁴ Eu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
¹³⁷ Cs	0	0	0	0	0,017	0,006	0,061	0,008	0	0	0,094	0,032	0	0	0	0

Tab. 5: ICP-MS Ergebnisse der letzten Lösungen je Partikel. .6 ist HNO₃, .7 ist Königswasser und .8 ist HF mit HNO₃.

	²³⁵ U	u(²³⁵ U)	²³⁸ U	u(²³⁸ U)	²³⁹ Pu	u(²³⁹ Pu)	²⁴⁰ Pu	u(²⁴⁰ Pu)	²⁴¹ Pu	u(²⁴¹ Pu)
B026.6	0,0366	0,0159	4,1204	0,1217	0,0251	0,0088	0,0040	0,0039	0,0058	0,0043
CP006.6_1	0,0304	0,0053	2,8882	0,1166	0,0209	0,0085	0,0102	0,1166	0,0000	0,0061
CP006.6_2	0,0255	0,0122	2,7403	0,0803	0,0123	0,0066	0,0052	0,0689	0,0040	0,0040
CP008.2.6_1	0,1503	0,0115	15,4449	0,3044	0,0405	0,0122	0,0195	0,0069	0,0058	0,0046
CP008.2.6_2	0,1617	0,0270	16,6276	0,1773	0,0424	0,0140	0,0212	0,0124	0,0072	0,0068
B023.6	0,0602	0,0129	4,7882	0,0666	0,0197	0,0069	0,0074	0,0059	0,0018	0,0023
K012.7_1	0,3924	0,0434	42,3886	0,5220	0,0769	0,0189	0,0258	0,0114	0,0139	0,0104
K012.7_2	0,3827	0,0430	39,8973	0,5954	0,0632	0,0202	0,0238	0,0112	0,0092	0,0057
B012.6_1	0,5587	0,0555	59,0732	0,3509	0,1621	0,0317	0,0691	0,0191	0,0254	0,0080
B012.6_2	0,5473	0,0447	59,8084	0,6085	0,1525	0,0370	0,0644	0,0146	0,0245	0,0109
B018.6_1	0,7838	0,0469	111,9115	1,0299	0,2873	0,0280	0,1562	0,0367	0,0580	0,0126
B018.6_2	0,9538	0,0671	136,7664	1,2217	0,3485	0,0316	0,1904	0,0182	0,0803	0,0226
B035.6	0,2025	0,0051	15,3615	0,3337	0,0405	0,0017	0,0089	0,0007	0,0018	0,0004
B033.6_2	0,0392	0,0012	3,0725	0,0230	0,0081	0,0006	0,0023	0,0003	0,0008	0,0001
B033.6_3	0,0120	0,0010	0,9284	0,0109	0,0037	0,0004	0,0011	0,0003	0,0003	0,0002
B033.6_1	0,5479	0,0061	42,9358	0,4751	0,1766	0,0047	0,0453	0,0014	0,0120	0,0006
CP037B.8	0,6075	0,0794	65,2727	0,8415	0,2163	0,0249	0,0687	0,0251	0,0144	0,0195

Tab. 6: **Extraktionsschema nach Kashparov et al.**

Stage No	Reagent and condition of leaching	Radionuclide forms
I	Distilled water; 24 h at room temperature and periodic shaking	water soluble
II	1 M CH ₃ COONH ₄ (NH ₄ Ac); pH 7; 24 h at room temperature	exchangeable, reversible, mobile
III	1 M HCl; 24 h at room temperature	pH sensitive, reversible, mobile
IV	0.2 M(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ und 0.1 M H ₂ C ₂ O ₄ <i>Tamm solution</i> ; pH 3,2 at room temperature	Weak reducing agent. Fraction associated with amorphous phase and carbonates; oxides and hydroxides of Fe and Al, metal - organic compounds
V	8 M HNO ₃ ; at room temperature	Strong redox agent: Low soluble phases, associations to oxidized fuel particles UO _{2+x}
VI	Residue after stage 5 was washed at 550°C during 6 h, treated by the acid mix of 8 molar HNO ₃ + 10 M HCl for 2 h at 95°C	Very strong redox agent: Associated with mineral phases and fuel particles. (UO ₂)
VII	Residue after stage 6 was leached by the acid mix: 8 M HNO ₃ + 4 M HF for 2 h at 95°C	Very strong dissolution power: mineral components, and species associated with inert low soluble fuel particles U _x Z _y O _z
VIII		Insoluble residue

A.1.1 Weitere Übersichten

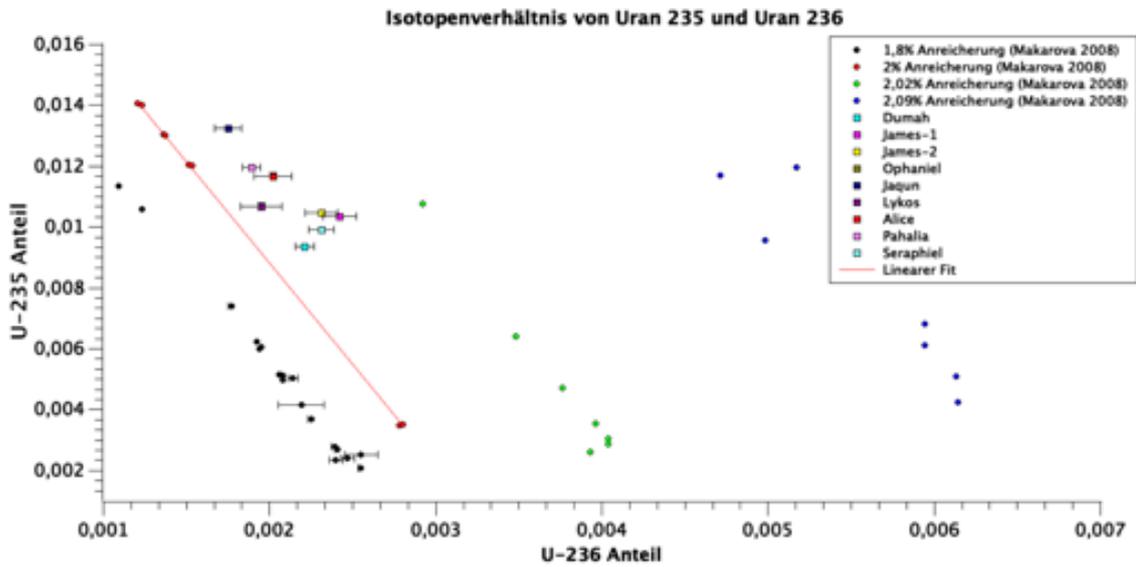


Abb. 44: Auftragung der Isotopenverhältnisse von U-236 zu U-235 aus der BA von P. Fraatz [47]

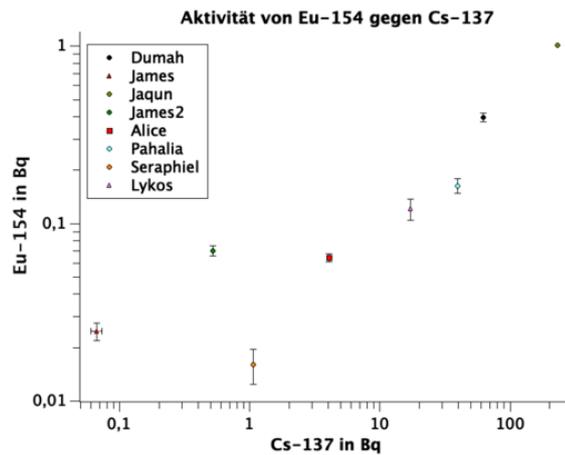


Abb. 45: Auftragung der Aktivität von ^{137}Cs und ^{154}Eu aus der BA von P. Fraatz [47]

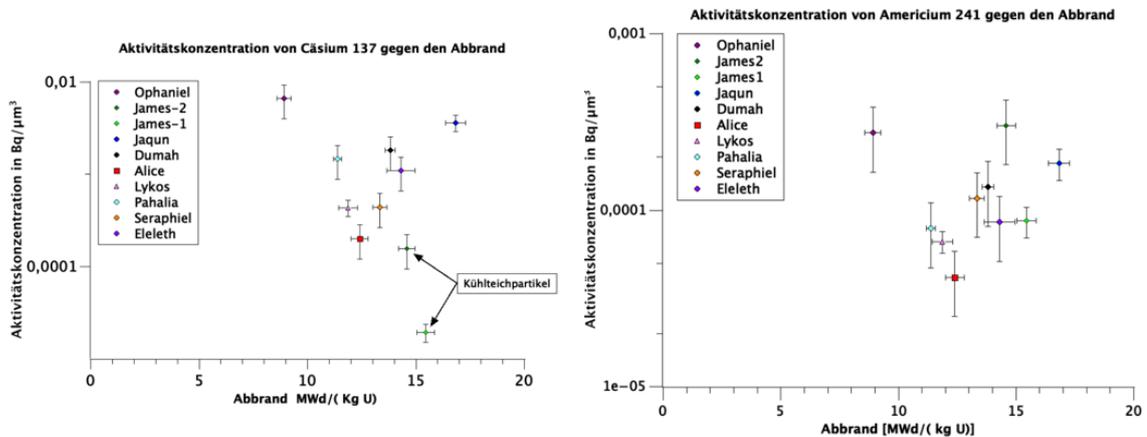


Abb. 46: Aktivitätskonzentrationen von ^{137}Cs und ^{241}Am gegen den Abbrand aufgetragen. Um die Aktivitätskonzentration abzuschätzen hat P. Fraatz [47] den Maßstab des REMs benutzt.

A.2 Weitere Bilder der Partikel

A.2.1 Dumah

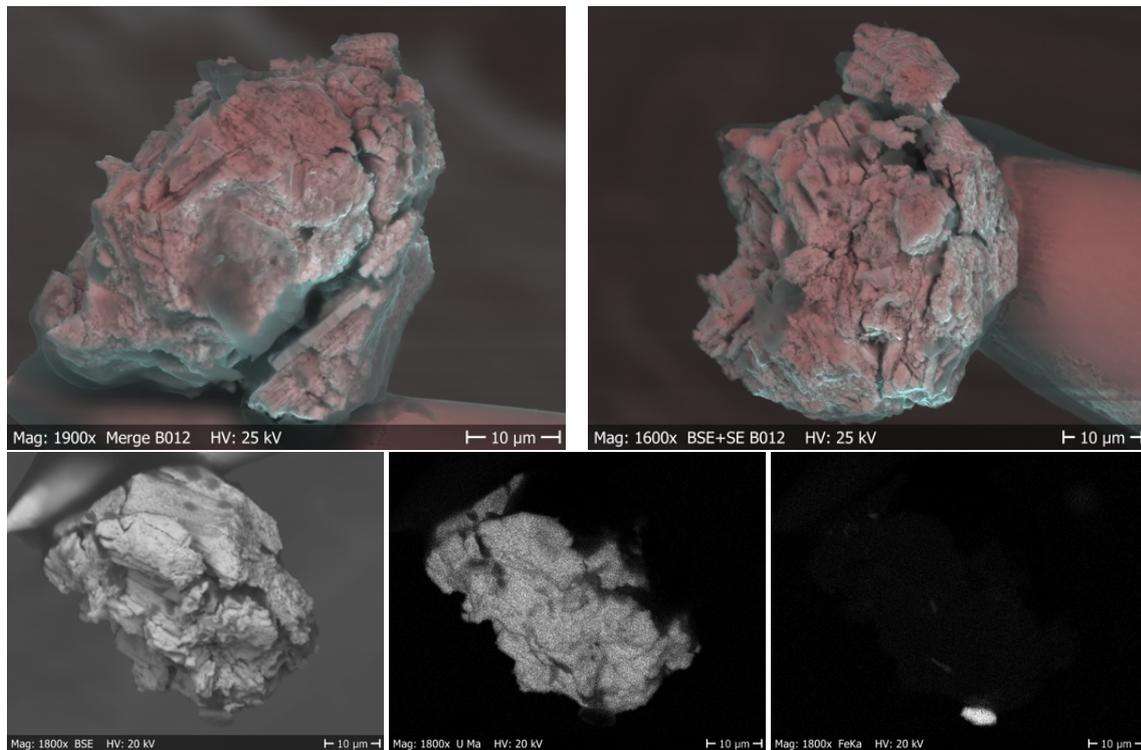


Abb. 47: Alternative *Merge*-Winkel von Dumah. Die unteren Bilder sind Teil des EDX Mappings. Das Uran ist sehr homogen verteilt. Es gibt einen kleinen Eisen-Spot am unteren Ende des Partikels. Die einzelnen Bilder des Mappings zeigen nur ein Element. Ist das Bild an einer Stelle hell, wurde an dieser Stelle (z.B.) Eisen gemessen.

A.2.2 Jaqun

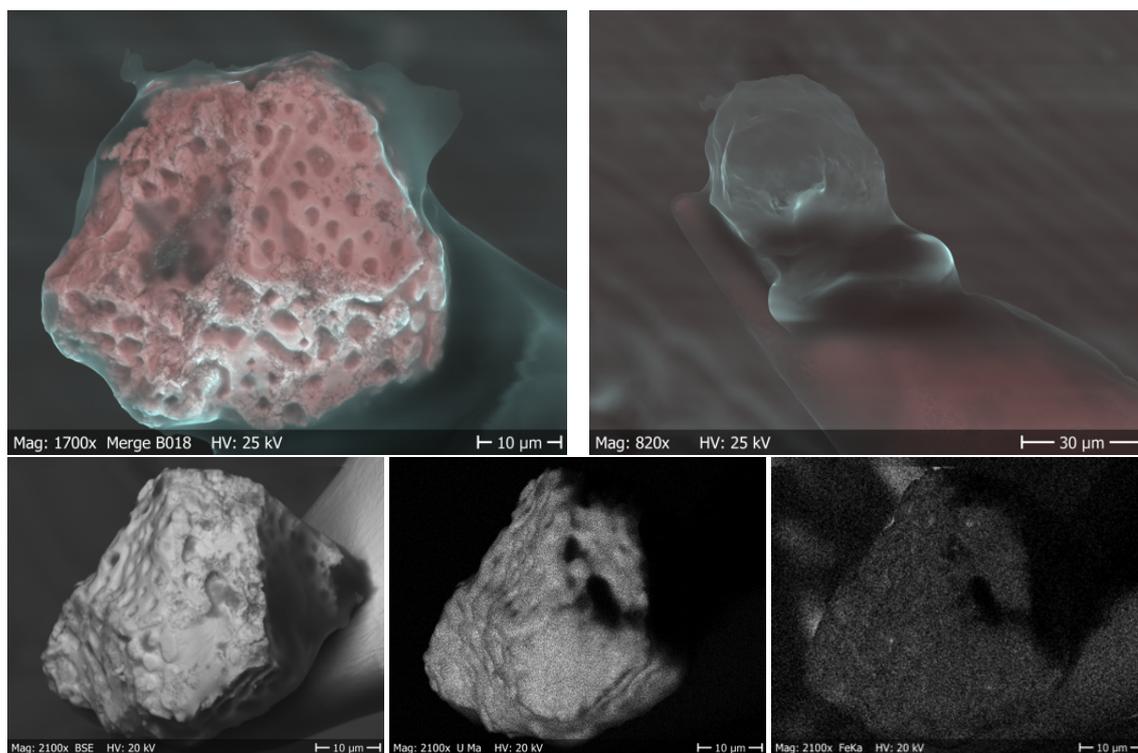


Abb. 48: *Merge* Bilder von Jaqun vor und nach der Auflösung. Die unteren Bilder sind Teil des EDX Mappings. Das Uran ist sehr homogen verteilt. Die einzelnen Bilder des Mappings zeigen nur ein Element. Ist das Bild an einer Stelle hell, wurde an dieser Stelle (z.B.) Eisen gemessen. Hier wurden nur kleinste Spots im Eisen-Signal bemerkt.

A.2.3 Ophaniel

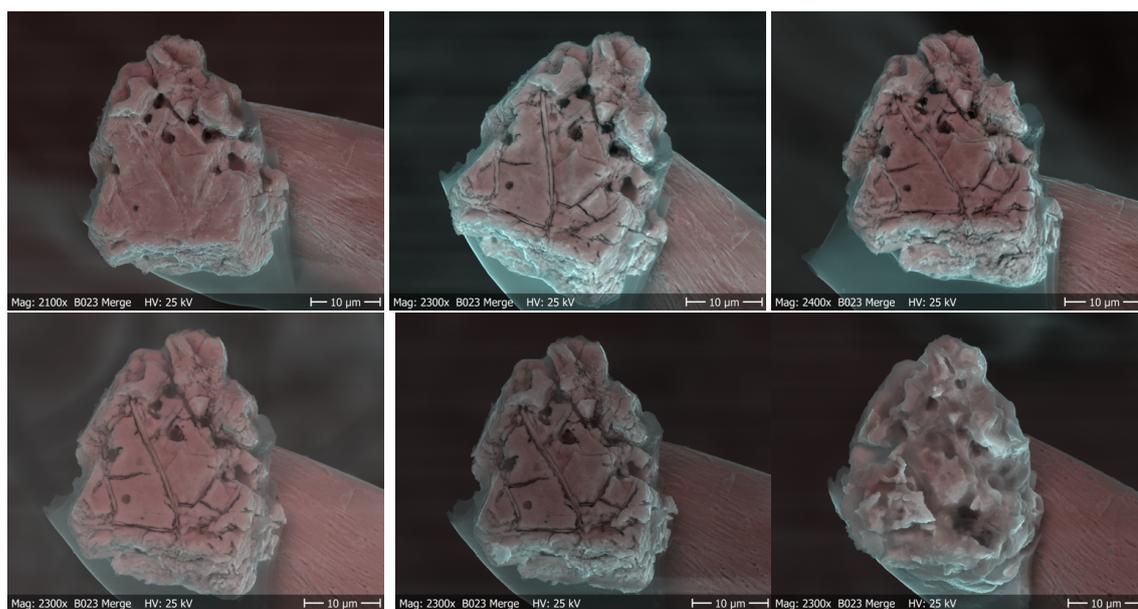


Abb. 49: Auflösungsverhalten von Ophaniel. Zu sehen sind *Merge*-Aufnahmen nach insgesamt 60, 150, 540, 870 und 1770 Minuten. Nach dem letzten Bild war der Partikel nicht mehr vorhanden.

A.2.4 Lykos

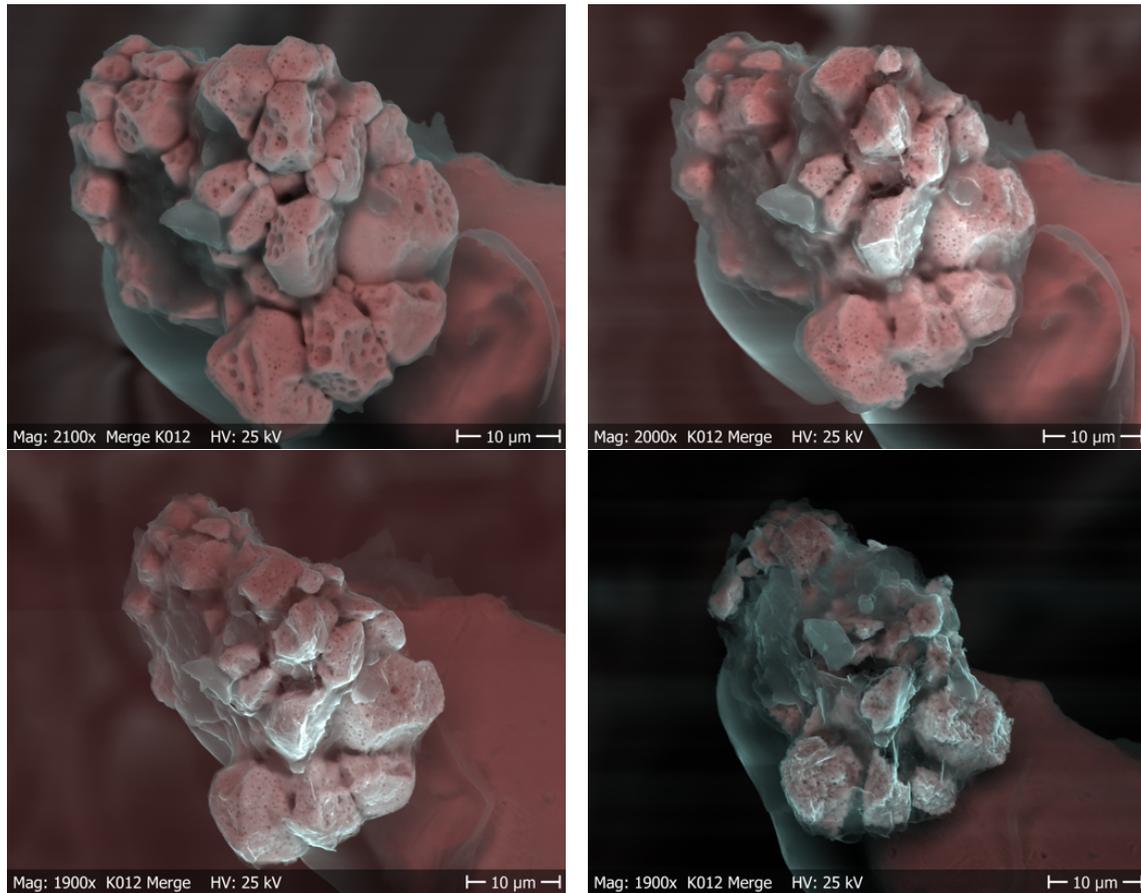


Abb. 50: Auflöseverhalten von Lykos. Zwischen den ersten beiden Bildern liegt der Erstkontakt mit HNO_3 für 30 Minuten. Unten Links sind nach weiteren 1050 Minuten keine Unterschiede zu sehen. Erst das Königswasser konnte den Partikel im Letzten Bild in 15 Minuten verändern. Nach weiteren 30 Minuten war der Partikel nicht mehr vorhanden.

A.2.5 James2

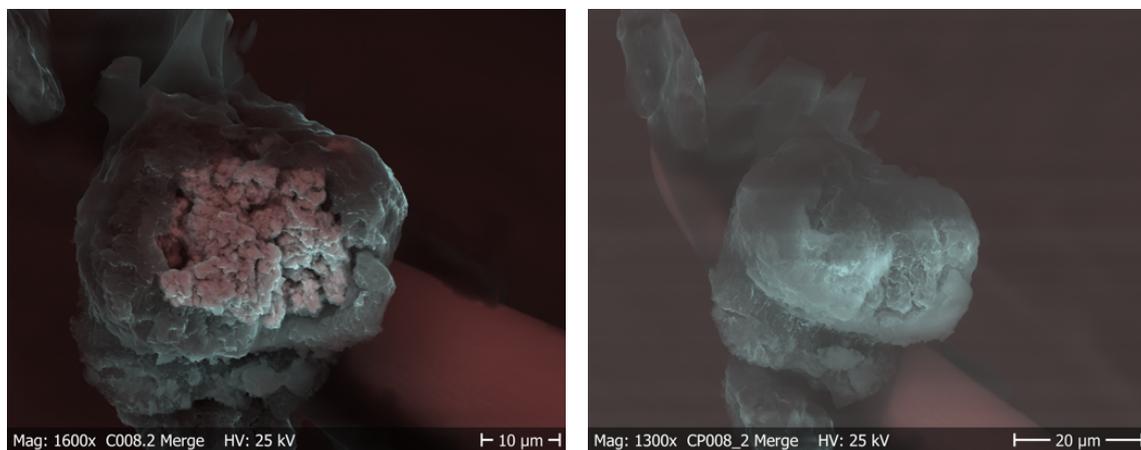


Abb. 51: *Merge*-Aufnahmen von James2 vor und nach dem Auflösen. Es ist ersichtlich, dass nur der Uran-Anteil aufgelöst wurde, die Matrix jedoch erhalten bleibt.

A.2.6 Horst

A.2.7 Cambiel

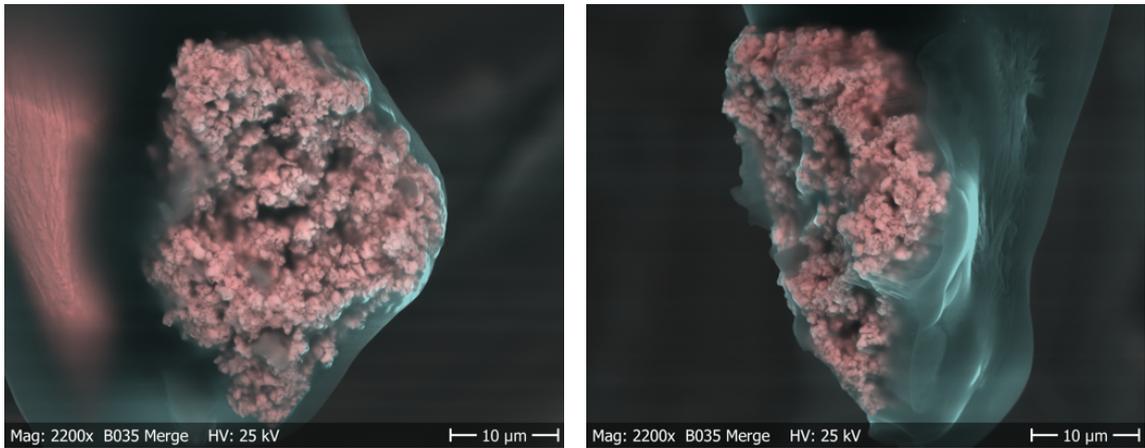


Abb. 52: Merge-Aufnahmen von Cambiel aus verschiedenen Winkeln.

A.2.8 Abatur

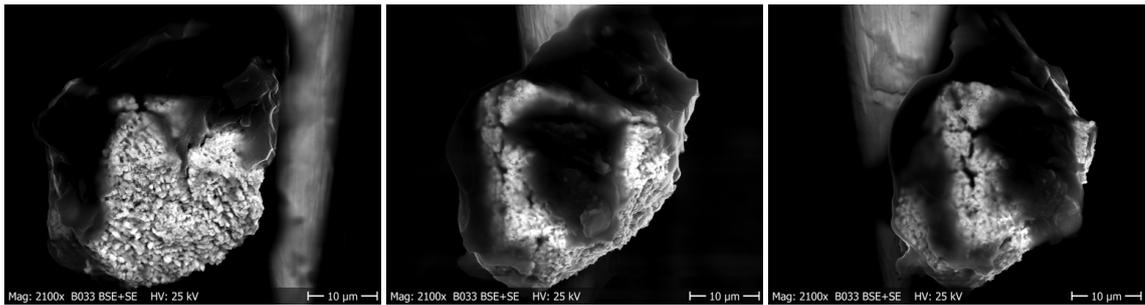


Abb. 53: Alternative Blickwinkel auf Abatur als BSE+SE Aufnahmen. Es ist nicht klar, was ihn bedeckt, da er bereits in der Probe diese Schicht besaß.

A.2.9 Loki

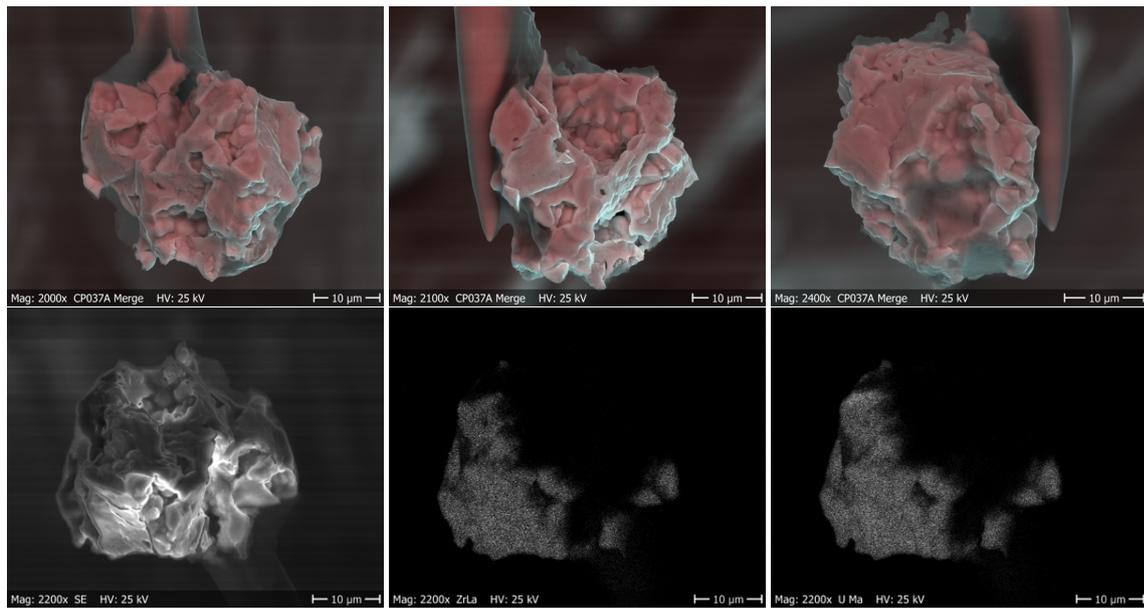


Abb. 54: Verschiedene Blickwinkel und EDX-Mappings von LokiA. Auch wenn wieder Schatteneffekte zu erkennen sind, die auch auf LokiB zuträfen, scheinen Uran und Zirkon homogen verschmolzen zu sein.

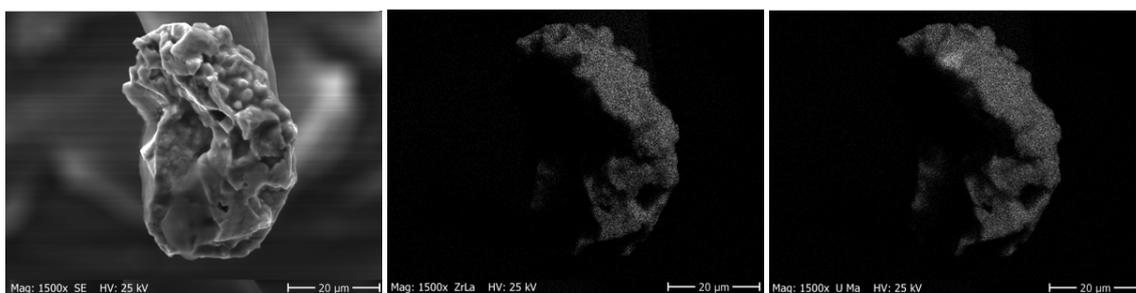
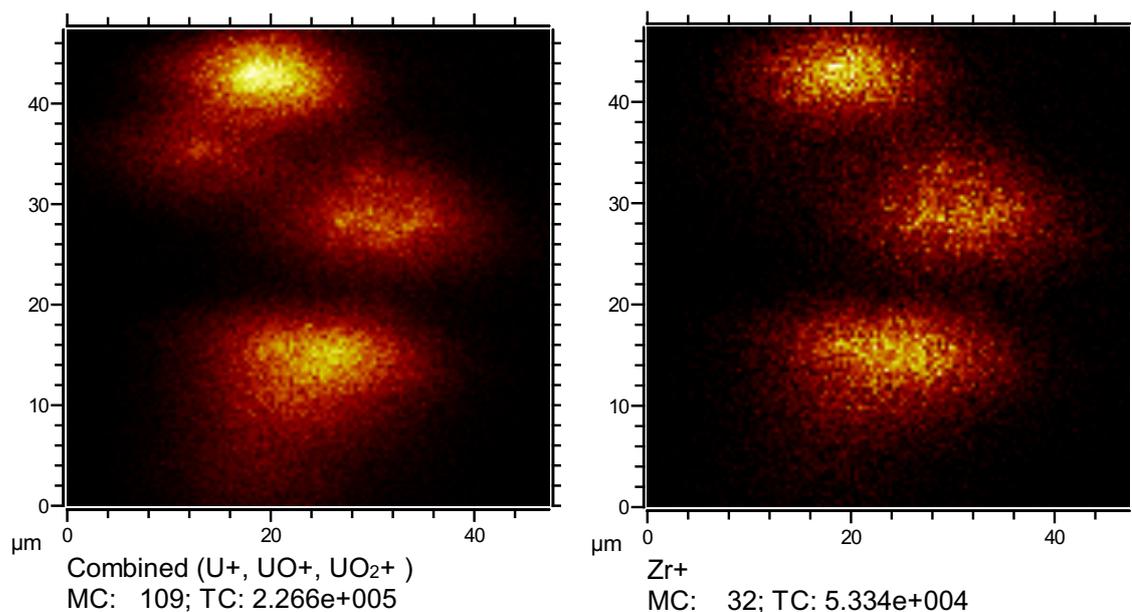


Abb. 55: SIMS Messungen und EDX-Mappings von LokiB. Die Signale stimmen überein. Beide Messmethoden sind jedoch von Schattenwurf der Topographie betroffen, was zu dunklen Flecken in den Bildern führt. Der Primärionenstrahl der ToF-SIMS trifft seitlich oben auf die Probe, während der EDX Detektor seitlich oben im REM sitzt.

A.2.10 Alice

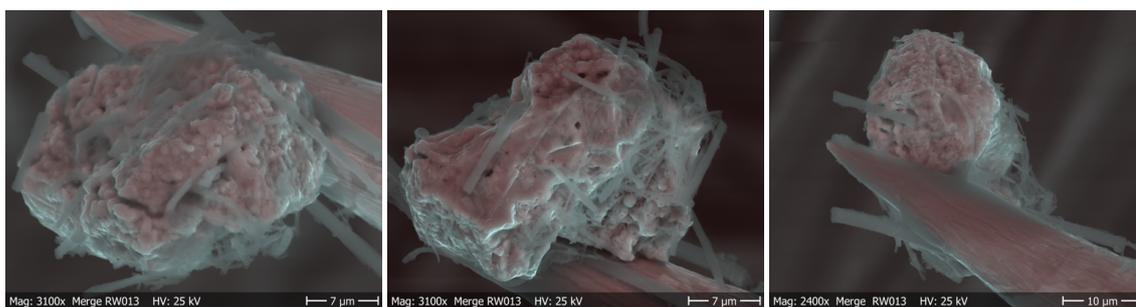


Abb. 56: Alternative Blickwinkel auf Alice als Merge-Aufnahmen.

Eidesstattliche Erklärung

Erklärung über das selbstständige Verfassen von Tobias Weissenborn

Ich versichere hiermit, dass ich die vorstehende Masterarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen dieser Arbeit zum Thema „Extraktion, Charakterisierung und sequentielles Auslaugen von einzelnen Kernbrennstoffpartikeln aus der Chernobyl Exclusion Zone“, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, habe ich in jedem einzelnen Fall durch die Angabe der Quelle bzw. der Herkunft, auch der benutzten Sekundärliteratur, als Entlehnung kenntlich gemacht.

Dies gilt auch für Zeichnungen, Skizzen, bildliche Darstellungen sowie für Quellen aus dem Internet und anderen elektronischen Text- und Datensammlungen und dergleichen. Die eingereichte Arbeit ist nicht anderweitig als Prüfungsleistung verwendet worden oder in deutscher oder in einer anderen Sprache als Veröffentlichung erschienen.

Mir ist bewusst, dass wahrheitswidrige Angaben als Täuschung behandelt werden.

Hannover, den 9. Juni 2022



(Tobias Weissenborn, 3235160)

B Verzeichnisse

Tabellen

1	Einzelne Stufen des sequentiellen Auslaugens	24
2	Liste der extrahierten Partikel	27
3	ToF-SIMS Messwerte der Uranisotope. Einige Messwerte sind aus der Arbeit von P. Fraatz [47]. n.a. war nicht auswertbar	57
4	Aktivität in Bq der einzelnen Lösungen je Partikel	58
5	ICP-MS Ergebnisse der letzten Lösungen je Partikel	59
6	Extraktionsschema	60

Abbildungen

1	Verlauf der thermischen Leistung während der entscheidenden Tage des Reaktors	2
2	Pourbaix-Diagramm von Uran	5
3	Das Pourbaix-Diagramm von Plutonium	6
4	Partikel der Klassen A, B und C.	8
5	BSE+SE Aufnahmen von Beispielpartikeln der Klasse A	9
6	Beispielbilder der Partikelklasse B	9
7	Beispielbilder der Partikelklasse C	10
8	Karte der Probenahmeorte	11
9	Untersuchte Proben aus der CEZ	11
10	Das REM im Labor und als Schema	13
11	Mikromanipulator mit Wolframnadel	15
12	Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Gamma-Halbleiterdetektors	16
13	Schematischer Aufbau der ICP-MS	17
14	Schematische Darstellung der ToF-SIMS	18
15	Schematische Darstellung der Flotation	19
16	Probennahme am Bohrkern	20
17	Aktivitätssuche an der Probe	20
18	Probenträger samt Probenmaterial	21
19	LokiB im Klebeband	21
20	Reextraktion von einer Nadel zur anderen	22
21	Versuchsaufbau der sequentiellen Auslaugung	23
22	Versuchsaufbau und Auswirkung des letzten Schritts mit Flusssäure und 8 M HNO ₃	25
23	Nadelhalter-Halter für das Messen der Partikel und Lösung auf dem Gamma- detektor	25
24	Übersicht über ungeleachte Bohrkern-Partikel	27
25	BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von Dumah.	28
26	BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von Jaqun.	29
27	BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von Seraphiel	30
28	BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von Ophaniel.	31
29	BSE+SE Aufnahmen von Ophaniel nach verschiedenen Zeiten	32
30	BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von Lykos.	32
31	BSE+SE Aufnahmen von Lykos nach verschiedenen Zeiten und Lösungen .	33
32	BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von James2.	34
33	BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von Host.	35
34	BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von Cambiel.	36
35	<i>Merge</i> -Aufnahmen und Leaching Ergebnisse von Abatur	37
36	BSE+SE Aufnahme und Leaching Ergebnisse von LokiB	37
37	Aufnahmen von LokiA	38
38	Mappings von LokiB	39

39	BSE+SE-Aufnahme von LokiB vor dem Auflösen und gelber Wolframoxid-Niederschlag	40
40	BSE+SE Aufnahme von Alice aus dem Roten Wald.	40
41	^{241}Am gegen ^{137}Cs	41
42	^{241}Am gegen ^{154}Eu	42
43	Ergebnisse der ICP-MS Messungen	43
44	Auftragung der Isotopenverhältnisse von U-236 zu U-235 aus der BA von P. Fraatz [47]	61
45	Auftragung der Aktivität von ^{137}Cs und ^{154}Eu aus der BA von P. Fraatz [47]	61
46	Auftragung der Aktivitätskonzentrationen gegen den Abbrand	61
47	Alternative <i>Merge</i> -Winkel von Dumah.	62
48	<i>Merge</i> Bilder von Jaqun vor und nach der Auflösung	63
49	Auflösungsverhalten von Ophaniel	63
50	Auflöseverhalten von Lykos	64
51	<i>Merge</i> -Aufnahmen von James2 vor und nach dem Auflösen	64
52	<i>Merge</i> -Aufnahmen von Cambiel aus verschiedenen Winkeln.	65
53	Alternative Blickwinkel auf Abatur als BSE+SE Aufnahmen	65
54	Verschiedene Blickwinkel und EDX-Mappings von LokiA	66
55	SIMS Messungen und EDX-Mappings von LokiB	67
56	Alternative Blickwinkel auf Alice als <i>Merge</i> -Aufnahmen.	67

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Walther für die Möglichkeit dieser Arbeit.

Vielen Dank möchte ich an Herrn Professor Dr. Steinhauser als Prüfer dieser Arbeit richten.

In hohem Maße bedanke ich mich bei Laura Leifermann für die Betreuung dieser Arbeit, sowohl im Labor als auch am Schreibtisch.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Paul Hanemann, bei dem ich lernen durfte wie man das REM und den Mikromanipulator bedient und Partikel damit extrahiert.

Bei Dr. Stefan Bister, Sandra Reinhardt und Darcy van Eerten bedanke ich mich herzlich für die Unterstützung im Labor und an der ToF-SIMS.

Auch bei den Vorreitern im Partikelbereich, dem Projekt SIRIUS bestehend aus Martin Weiß, Manuel Raiwa und Hauke Bosco, möchte ich mich für die Vorarbeit bedanken.

Außerdem geht mein Dank an die Mitarbeiter:innen und Abschlusskandidat:innen des gesamten Instituts, die die Zeit während der Arbeit hier sehr bereichert haben.

Einen herzlichen Dank möchte ich an meine Freundin richten, die mich auch während der stressigsten Zeit begleitet und geerdet hat.

Ich möchte mich zuletzt bei meiner Familie bedanken, die mich während meines Studiums unterstützt und den Weg zu dieser Arbeit mit ermöglicht hat.