

Bestimmung von Plutonium-Isotopen in der Umwelt mittels Alphaspektrometrie und AMS

*Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation
von*

DIPLOM-CHEMIKERIN TANJA BISINGER

geboren am 23. Oktober 1980 in Tübingen

2009

Referentin: Prof. Dr. Carla Vogt
Korreferent: Prof. Dr. Rolf Michel
Tag der Promotion: 18.12.2009

Zusammenfassung

Die Bestimmung von Aktivitätskonzentrationen sowie Isotopenverhältnissen der einzelnen Plutonium-Isotope ist von besonderem Interesse in der Radioökologie. Plutonium wurde auf verschiedenen Wegen, wie zum Beispiel durch Kernwaffentests, Wiederaufarbeitungsanlagen, Kernreaktoren oder Unfälle in die Umwelt eingebracht. Der Nachweis dieser anthropogenen Actinoide gestaltet sich schwierig, da die Konzentrationen meist sehr gering und die Halbwertszeiten sehr groß sind. Speziell bei der Alphaspektrometrie ist im Allgemeinen keine Auflösung des Multipletts von ^{239}Pu und ^{240}Pu möglich. Die Kombination aus Beschleuniger-massenspektrometrie (*accelerator mass spectrometry* = AMS) und Alphaspektrometrie ermöglicht die Untersuchung aller dosisrelevanten Plutonium-Isotope. Der große Vorteil der AMS liegt darüber hinaus in der Messung der $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse, der Bestimmung von ^{241}Pu , den kurzen Messzeiten sowie der geringen Nachweisgrenze.

Die analytische Methode wurde speziell für die Bestimmung von Plutonium in Böden, Sedimenten, Pflanzen, Biomaterialien und Wasser entwickelt. Abhängig vom Probenmaterial wurde ein passendes Aufschluss- bzw. Fällungsverfahren gewählt. Die chemische Trennung per Festphasenextraktion eignet sich sowohl für die Probenpräparation der AMS als auch für die der Alphaspektrometrie. Hierbei ist eine besonders sorgfältige Abtrennung von ^{238}U notwendig, da dies zu Störungen bei der Bestimmung des Isotops ^{239}Pu mittels AMS führt. Die besten Resultate für die chemische Trennung und die Uran-Dekontamination werden unter Verwendung von TEVA[®]-Resin erzielt.

Proben aus den hoch kontaminierten Gebieten um Tschernobyl, der Nordsee, der Elbe, der Irischen See und vom Bikini-Atoll wurden nach chemischer Aufarbeitung per Alphaspektrometrie untersucht, um das der AMS derzeit noch nicht zugängliche Isotop ^{238}Pu zu bestimmen. Für die Messungen der Proben mit dem 600-kV-Tandem-Beschleuniger der ETH Zürich wurden diese in geeignete Targets überführt. In der Cäsium-Sputterionenquelle werden von einer Probe PuO^- -Ionen abgelöst und nach Durchlaufen des ersten Analysiermagneten in das Beschleunigersystem eingebracht. Dort werden im Gasstripper Moleküle zerstört und vor allem die äußeren Elektronen, welche für die chemischen Bindungen verantwortlich sind, abgestreift. Die nun positiv geladenen Plutonium-Ionen werden im zweiten Analysiermagneten selektiert und Pu^{3+} im Gasionisationsdetektor mit einer Endenergie von 1,2 MeV detektiert.

Die ermittelten $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse ermöglichen Rückschlüsse auf den Ursprung der Kontamination. Dadurch kann beispielsweise Plutonium, welches während des Reaktorunglücks von Tschernobyl emittiert wurde, von dem Plutonium unterschieden werden, das aus dem globalen Fallout oder anderen Quellen stammt.

Schlagworte

Plutonium, Alphaspektrometrie, AMS

Abstract

The determination of the activity concentrations and isotopic ratios of the plutonium isotopes is of special interest in the field of radioecology. Plutonium has been released into the environment due to atmospheric weapons testing, nuclear power production, nuclear fuel reprocessing and accidents in nuclear facilities. The detection of those anthropogenic actinides is a challenge because of the low concentrations and the long half-life. Alpha-spectrometry is not able to differentiate between the isotopes ^{239}Pu and ^{240}Pu due to similar alpha energies. The combination of alpha-spectrometry and accelerator mass spectrometry (AMS) enables the determination of all dose-relevant plutonium-isotopes. Thanks to the AMS it is now possible to determine the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratio and ^{241}Pu . Further advantages are short analysis times and low detection limits.

The presented analytical method is especially designed for the analysis of plutonium in soils, sediments, plants, biomaterial and water. Depending on the matrix, an appropriate acid leaching and precipitation technique is applied, followed by radiochemical separation via extraction chromatography. The elimination of ^{238}U has to be done thoroughly, due to interferences at the detection of the isotope ^{239}Pu by AMS. Best results for the radiochemical separation and the uranium-decontamination were achieved using TEVA[®]-resin.

Samples from the highly contaminated areas near Chernobyl (Ukraine), the North Sea, the Irish Sea, the Elbe and from the Bikini atoll were investigated using alpha-spectrometry for the determination of ^{238}Pu , which cannot be detected via AMS at present. The AMS measurements were conducted at the 600 kV compact AMS system of the ETH Zurich. PuO^- -ions from the cesium sputter source were injected into the tandem accelerator and stripped to Pu^{n+} . During the stripping process, molecular ions were destroyed, thereby reducing background interferences that were able to reach the accelerator as isobaric hydrides or oxides. After further acceleration, the Pu^{3+} -ions were selected by an analyzing magnet and finally detected in a gas ionization chamber with an energy of 1,2 MeV.

The measured $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratios of the analyzed samples provide information on the origin of the plutonium. Thus, the plutonium emitted in the environment from Chernobyl accident can be distinguished from the plutonium released through the global fallout or other sources.

Keywords

plutonium, alpha-spectrometry, AMS

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Aufgabenstellung	13
3	Das Element Plutonium	15
3.1	Historie	15
3.2	Physikalische und chemische Eigenschaften	15
3.2.1	Isotope	17
3.2.2	Oxidationszustände und Redoxeigenschaften	18
3.2.3	Toxizität und physiologische Eigenschaften	19
3.3	Verbindungen des Plutoniums	20
3.3.1	Oxide	20
3.3.2	Komplexe	21
3.3.3	Kolloide	25
3.4	Sorption	26
4	Plutonium in der Umwelt	29
4.1	Überblick	29
4.2	Quellen für Plutonium in der Umwelt	29
4.2.1	Natürliche Quellen	29
4.2.2	Globaler Fallout	30
4.2.3	Wiederaufarbeitungsanlagen	36
4.2.4	Unfälle mit B52-Bombern	39
4.2.5	Der Unfall von Tschernobyl	39
4.3	Kernspaltung von Plutonium	44
4.4	Bildung von Plutonium-Isotopen in Kernreaktoren	45
4.5	Kernwaffen	48
4.6	Isotopenverhältnisse	49
4.7	Plutonium in Wasser und Sediment	53
4.7.1	Spezialfall: Mono Lake	59
4.8	Plutonium in Böden und Pflanzen	60
4.8.1	Hot Particles	61
4.9	Transfer von Plutonium in Pflanzen und Tiere	62
4.10	Mobilität von Plutonium in der Geosphäre	64
4.10.1	Überblick	64
4.10.2	Aquatischer Transport	65
4.10.3	Terrestrischer Transport	68
4.10.4	Atmosphärischer Transport	69
4.10.5	Resuspension	71

Inhaltsverzeichnis

4.10.6	K _D -Modell	72
5	Messmethoden.....	75
5.1	Alphaspektrometrie	75
5.1.1	Alphazerfall.....	75
5.1.2	Messung.....	76
5.1.3	Ausbeutetracer.....	80
5.1.4	Energiekalibrierung	80
5.1.5	Kalibrierung der Nachweiswahrscheinlichkeit.....	81
5.1.6	Auswertung.....	82
5.2	Beschleunigermassenspektrometrie	82
5.2.1	Aufbau TANDY	82
5.2.2	Störungen	85
5.2.3	Verluste bei der AMS.....	87
5.2.4	Durchführung der Messungen	88
5.2.5	Auswertung.....	89
5.3	Vergleich von Alphaspektrometrie und AMS.....	100
6	Probenahme und Probenvorbereitung.....	103
6.1	Probenahme	103
6.1.1	Überblick.....	103
6.1.2	Ukraine	103
6.1.3	Elbe, Nord- und Irische See	105
6.1.4	Bikini-Atoll	107
6.1.5	Sonstige Proben	109
6.2	Probenvorbereitung	109
6.2.1	Boden-, Pflanzen-, Sedimentproben und Biomaterialien.....	109
6.2.2	Wasserproben	110
7	Radiochemische Analyse	111
7.1	Aufschluss.....	111
7.1.1	Boden-, Pflanzenproben und Biomaterialien.....	111
7.1.2	Sedimentproben	112
7.2	Festphasenextraktion	112
7.2.1	TEVA Resin.....	113
7.2.2	Chemische Trennung.....	115
7.3	Elektrodeposition	116
7.4	Verarbeitung des Alphaplättchen zum AMS-Messpräparat	119
8	Ergebnisse und Diskussion	121
8.1	Methodenvalidierung	121

8.1.1	Ringversuch	123
8.2	Vergleich AMS und Alphaspektrometrie.....	124
8.3	Ukraine.....	127
8.3.1	Pripyat	127
8.3.2	Christinowka Flussufer	128
8.3.3	Christinowka Wiese.....	132
8.3.4	Nove Scharno	135
8.3.5	Lewkow	141
8.3.6	Weitere Proben aus Christinowka	143
8.3.7	Sonstige Proben.....	144
8.3.8	Depositionsdichte	147
8.4	Nordsee und Irische See.....	149
8.4.1	Wasserproben.....	149
8.4.2	Sedimentproben.....	156
8.5	Elbe	157
8.6	Bikini-Atoll	158
8.7	Mono Lake	160
8.8	Niedersachsen.....	161
8.9	Isotopenplots	161
8.10	Vergleich der $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse.....	164
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	167
10	Danksagung.....	171
11	Anhang	173
11.1	Chemikalien und Materialien.....	173
11.2	Vorversuche	173
11.2.1	Urandekontamination.....	173
11.2.2	Elution des Plutoniums von TEVA und TRU	173
11.2.3	Durchflussgeschwindigkeit.....	174
11.3	Methode	176
11.4	Probenahmeprotokolle.....	183
11.5	Ergebnisse BSH	186
11.6	Abbildungsverzeichnis	190
11.7	Tabellenverzeichnis.....	193
11.8	Quellenverzeichnis.....	195

1 Einleitung

Betrachtet man den Verwendungszweck, so ist Plutonium eines der am eingehendsten untersuchten Elemente. Über das Verhalten von Plutonium in der Umwelt hingegen war lange Zeit wenig bekannt. Das Vorkommen von Plutonium wurde wegen der nur sehr geringen vorliegenden Konzentrationen in der Erdkruste lange Zeit nicht entdeckt. Das Interesse an Plutonium ist groß, da dieses Element als Hauptkomponente in Kernwaffen verwendet werden kann. In einigen Lehrbüchern werden 92 natürliche Elemente (einschließlich Uran) genannt; alle nachfolgenden Elemente (darunter auch Plutonium) wurden während der letzten Jahrzehnte künstlich hergestellt. Die verbreitete Annahme, dass es sich bei Plutonium um ein nur künstlich herzustellendes Element handelt, und der Abwurf der Kernwaffe über Nagasaki hat die Angst der Menschen gegenüber Plutonium verstärkt. Dazu kamen Unklarheiten bezüglich der Kernreaktoren. Zum einen war nicht der *Chicago Pile One* der erste Kernreaktor der Welt, vielmehr lief in *Oklo* (West-Gabun, Afrika) vor 2 Milliarden Jahren eine natürliche Kernreaktion ab, bei der ^{235}U gespalten wurde und Energie erzeugt wurde wie bei den heutigen Kernreaktoren. Zum anderen werden Energie erzeugende Uran-Kernreaktoren nicht nur durch Spaltung von ^{235}U betrieben, annähernd ein Drittel der erzeugten Energie stammt aus der Spaltung von ^{239}Pu , welches laufend aus ^{238}U gebildet wird.

Natürliches Plutonium wird in der Umwelt durch Neutroneneinfang in Uranerzen gebildet und kommt nur in Spurenmengen vor. Daher kann im Gegensatz zum anthropogen eingetragenen Plutonium das natürlich gebildete Plutonium vernachlässigt werden. Die Darstellung von Plutonium in größerem Maßstab erfolgte erstmals im Rahmen des Manhattan-Projekts. Die nachfolgenden Entwicklungen der Kernwaffen, aber auch der friedlichen Nutzung der Kernenergie führten zu einem Eintrag von Plutonium in die Umwelt. Eine der Hauptquellen des anthropogenen Eintrags von Plutonium stellen die Kernwaffentests dar, die in den Jahren 1954–1962 überwiegend von den USA und der UdSSR durchgeführt wurden. Des Weiteren setzen Wiederaufarbeitungsanlagen wie zum Beispiel Sellafield (Großbritannien) und La Hague (Frankreich) laufend Plutonium über das Abwasser frei. Verschiedene Unfälle wie beispielsweise in Block 4 des Kernkraftwerks Tschernobyl am 26. April 1986, Unfälle mit B52-Bombern in Thule (Grönland) und Palomares (Spanien) sowie der Unfall mit dem US-Navigationsatelliten SNAP-9A führten zu einem Eintrag von Plutonium in die Umwelt. Jede dieser Plutonium-Quellen hat eine spezifische Isotopenzusammensetzung, die von der Reaktorart, Abbrand, Neutronenfluss und weiteren Faktoren abhängt. Aus diesem Grunde sind die Plutonium-Isotope ^{238}Pu ($t_{1/2} = 87,8 \text{ a}$, $E_{\alpha} = 5,499 \text{ MeV}$), ^{239}Pu ($t_{1/2} = 2,4 \cdot 10^4 \text{ a}$, $E_{\alpha} = 5,157 \text{ MeV}$), ^{240}Pu ($t_{1/2} = 6,6 \cdot 10^3 \text{ a}$, $E_{\alpha} = 5,168 \text{ MeV}$) und der Betastrahler ^{241}Pu ($t_{1/2} = 14,4 \text{ a}$) wertvolle Indikatoren für die Bestimmung der Herkunft des Plutoniums.

Für die Radioökologie ist die Untersuchung der Plutonium-Isotope von großem Interesse. Dies wird begründet durch die sehr langen Halbwertszeiten der einzelnen Plutonium-Isotope, die lange biologische Halbwertszeit, die energiereiche Alphastrahlung, die geringe Mobilität in der Umwelt und die hohen Dosisfaktoren für die Ingestion und die Inhalation. Daher sind die Untersuchungen der Aktivitätskonzentrationen von Plutonium in Gebieten wie der Umgebung von Tschernobyl und dem Bikini-Atoll relevant. Seit dem Reaktorunglück von Tschernobyl sind

inzwischen 23 Jahre vergangen, die Kernwaffentests liegen nun schon mehrere Jahrzehnte zurück. Daher sind die kurzlebigen Radionuklide mittlerweile abgeklungen und die verbliebenen relevanten Nuklide stellen, neben ^{137}Cs , ^3H , ^{14}C und ^{90}Sr , die Actinoide dar.

Das Verhalten von Plutonium in der Geosphäre ist sehr komplex und hängt von vielen verschiedenen Faktoren ab. Um Aussagen über den Transport von Plutonium in der Umwelt machen zu können, muss zunächst das umgebende Medium und die chemische Form des Plutoniums betrachtet werden. Des Weiteren haben äußere Bedingungen wie pH-Wert und Redoxpotentiale einen Einfluss auf die Mobilität von Plutonium in der Umwelt.

In dieser Arbeit ist zunächst eine analytische Methode zu entwickeln, die für die Bestimmung der Isotopenverhältnisse und der Aktivitätskonzentrationen von Plutonium in der Umwelt geeignet ist. Dabei müssen die verschiedenen Umweltmedien einzeln betrachtet werden. Die Messung der Plutonium-Isotope gestaltet sich schwierig, da die Halbwertszeiten sehr groß und die spezifischen Aktivitäten entsprechend gering sind. Wegen dieser meist geringen Aktivitätskonzentrationen der Plutonium-Isotope muss eine niedrige Nachweisgrenze gewährleistet werden. Für die Bestimmung von Plutonium in Meerwasser sind aufgrund des Verdünnungseffekts große Probenvolumina notwendig, die anschließend aufkonzentriert werden müssen, um den Transport zu erleichtern. Betrachtet man gewöhnliche Bodenprofile, so wird in Tiefen von bis zu 40 cm die Leistungsfähigkeit der Methode durch die Nachweisgrenze dominiert. Um geringe Nachweisgrenzen zu gewährleisten, muss zunächst bei der chemischen Trennung sorgfältig gearbeitet werden, um jegliche Verunreinigungen und störende Matrix-Komponenten zu entfernen. Hierfür eignet sich die Festphasenextraktion mit verschiedenen Säulenmaterialien.

Für die Messungen stehen die Alphaspektrometrie und die Beschleunigermassenspektrometrie zu Verfügung. In dieser Arbeit soll die Vereinbarkeit der beiden Messmethoden und die Anwendung für die Bestimmung aller dosis-relevanten Plutonium-Isotope untersucht werden. Gängige Detektoren für die Messungen per Alphaspektrometrie sind PIPS (*passivated implanted planar silicon*) Detektoren. Die Messungen mittels AMS werden an der ETH Zürich am 600 kV-Tandembeschleuniger durchgeführt. Nach Validierung der Methode mithilfe verschiedener Referenzmaterialien wird die Methode für die Bestimmung von Plutonium in europäischen Gewässern und Böden, der Ukraine und auf dem Bikini-Atoll eingesetzt. Die erhaltenen Plutonium-Isotopenverhältnisse erlauben Aussagen über die Herkunft des Plutoniums. So kann Plutonium, welches durch den globalen Fallout in die Umwelt eingebracht worden ist, von Plutonium aus Tschernobyl oder den Wiederaufarbeitungsanlagen unterschieden werden.

2 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit soll die Eignung der AMS für die Bestimmung aller dosisrelevanten Plutonium-Isotope untersucht und mit den Ergebnissen der Alphaspektrometrie verglichen werden. Proben aus den kontaminierten Gebieten um Tschernobyl, die bereits per Alphaspektrometrie untersucht worden sind [1], sollen in eine für die Messung per AMS geeignete Form überführt werden. Da bei der Alphaspektrometrie keine Trennung der Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu möglich ist und die Untersuchung von Bodenprofilen in der Tiefe durch die Nachweisgrenze limitiert ist, sollen die gemessenen Alphapräparate in für die Beschleunigermassenspektrometrie geeignete Präparate umgewandelt und gemessen werden. Anhand der Ergebnisse soll die Vereinbarkeit und die Leistungsfähigkeit dieser beiden Messmethoden verglichen werden.

Der Schwerpunkt wird hierbei auf die Untersuchung von Proben aus der Ukraine und Proben aus der Nordsee gelegt. Besonders die geringen Aktivitätskonzentrationen der Plutonium-Isotope in der Nordsee können mithilfe der AMS bestimmt werden. Um die Proben per Alphaspektrometrie und AMS untersuchen zu können, wird ein analytisches Verfahren, welches sich für beide Messmethoden eignet, entwickelt. Hierbei muss speziell auf die Entfernung von störendem Uran in den Umweltproben geachtet werden und durch äußerst reine Analysengänge die Nachweisgrenze so weit wie möglich reduziert werden. Um die Methode zu validieren, stehen verschiedene Referenzmaterialien zu Verfügung. Um möglichst alle dosis-relevanten Plutonium-Isotope mit der Kombination aus Alphaspektrometrie und AMS analysieren zu können, wird untersucht, inwieweit sich die AMS für die Bestimmung des Betastrahlers ^{241}Pu eignet. Die speziell durch die Messung per AMS zugänglichen Verhältnisse der einzelnen Plutonium-Isotope ermöglicht die Bestimmung der Quelle der Kontamination.

3 Das Element Plutonium

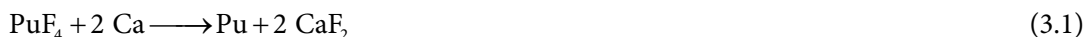
3.1 Historie

Das erste künstliche, auf Uran folgende Element wurde an der Universität von Kalifornien, Berkeley produziert. Am 14. Dezember 1940 gelang es G. T. Seaborg, E. M. McMillan, J. W. Kennedy und A. Wahl durch Beschuss von Uran mit Deuteronen ^{238}Np herzustellen, welches unter Beta-Zerfall in ^{238}Pu übergeht. Die Spaltung von ^{239}Pu durch langsame Neutronen wurde durch Experimente von Kennedy, Seaborg, Segré und Wahl entwickelt. Durch dieses Experiment wurde das Potential von ^{239}Pu als Kernenergie-Quelle erkannt.

Etwa zwei Jahre später entdeckten Seaborg und Perlman Plutonium in der Natur. Damit wurde das natürliche Vorkommen von Plutonium bestätigt. Die Konzentration des Plutoniums in der Umwelt war jedoch nicht immer konstant. Vor 4,6 Milliarden Jahren, kurz nach Entstehung der Erde, war die Konzentration der Plutonium-Isotope recht hoch. Des Weiteren wurde vor etwa 2 Milliarden Jahren Plutonium auf natürliche Weise erzeugt durch Naturreaktoren, wie beispielsweise Oklo in Gabun.

3.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Plutonium ist ein silberglänzendes Metall, welches bei 629,5 °C schmilzt, einen Siedepunkt von 3235 °C und eine Dichte von 19,8 g/cm³ (25 °C) aufweist. Plutonium-Metall kann durch Reaktion der schwerlöslichen Fluoride PuF₃ oder PuF₄ mit Alkali- oder Erdalkalimetallen unter Erhitzen hergestellt werden:



Die physikalischen Eigenschaften von Plutonium werden durch die Actinoid-Kontraktion, d. h. die Abnahme des An^{n+} -Ionenradius, mit wachsender Kernladungszahl der Actinoide bestimmt. Die Actinoid-Kontraktion erklärt sich durch die Zunahme der positiven Kernladung und die dadurch bedingte festere Bindung der Elektronenunterschalen an den Kern. Der Ionenradius von Pu³⁺ und Pu⁴⁺ beträgt 99,7 bzw. 88,7. Plutonium besitzt die Elektronenkonfiguration 5f⁶ 7s². Die Abschirmung der 5f-Elektronen durch die restlichen Elektronen ist weniger effektiv als bei den 4f-Elektronen der Lanthanoide. Aus diesem Grund sind die Actinoide anfälliger gegen chemische Einflüsse als die Lanthanoide.

Eine Besonderheit der physikalischen Eigenschaften des Plutoniums ist die Kristallisation in sechs allotropen Modifikationen (Tabelle 1). Diese Modifikationen beinhalten zwei monokline, eine orthorhombische, eine kubisch-flächenzentrierte, eine kubisch raumzentrierte und eine tetragonal raumzentrierte. Die Metallatome sind in den unter Normalbedingungen stabilen

Das Element Plutonium

Modifikationen bevorzugt dichtest gepackt. Die bei Raumtemperatur stabilen Modifikationen sind anisotrop und zeichnen sich durch niedrige Symmetrie aus, was für Metalle eine Ausnahme darstellt. Plutonium kristallisiert sogar bei Raumtemperatur in einer monoklinen Modifikation. Bemerkenswert ist neben der hohen Anzahl der verschiedenen Modifikationen die hohe Dichte des Plutoniums.

Tabelle 1: Modifikationen des Plutoniums

Bezeichnung	Temperaturbereich (°C)	Kristallgitter	Dichte (g cm ⁻³)
α-Plutonium	Bis 122	monoklin	19,74 (25 °C)
β-Plutonium	122–203	monoklin raumzentriert	17,77 (150 °C)
γ-Plutonium	203–317	orthorhombisch	17,19 (210 °C)
δ-Plutonium	317–453	kubisch flächenzentriert	15,92 (320 °C)
δ'-Plutonium	453–477	tetragonal	15,99 (465 °C)
ε-Plutonium	477–640	kubisch raumzentriert	16,48 (500 °C)

Plutonium weist einen unedlen Charakter auf und besitzt eine hohe chemische Aktivität. Es entzündet sich in feinverteilterm Zustand spontan und überzieht sich an trockener Luft sehr schnell mit einer Oxidschicht, welche die weitere Oxidation verlangsamt. An feuchter Luft führt eine rasche Oxidation zur Umwandlung des Metalls in das Oxid. In Säuren (z. B. Salzsäure) löst sich Plutonium unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung von Plutonium-Ionen in ihrer beständigsten Oxidationsstufe. Die Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure führt zur Passivierung von Plutonium, wogegen bei Anwesenheit von Fluorid diese Passivierung unterbleibt. Aus diesem Grunde wird Plutonium bevorzugt in Fluorid-haltiger Salpetersäure aufgelöst. Von Wasser und Alkalien wird Plutonium nicht angegriffen. In makroskopischen Mengen sind die verschiedenen Wertigkeitsstufen des Plutoniums deutlich gefärbt. Die Plutonium-Ionen weisen kräftige Farben auf:

Tabelle 2: Farben von Pu-Ionen in wässriger Lösung

	Farbe
Pu ³⁺	tiefblau
Pu ⁴⁺	Orange-braun
Pu ^V O ₂ ⁺	Rot-violett
Pu ^{VI} O ₂ ²⁺	Rosa-gelb
Pu ^{VII} O ₂ ³⁺	Blau-grün

3.2.1 Isotope

Vom Element Plutonium sind 20 Isotope bekannt (^{228}Pu bis ^{247}Pu), von denen alle radioaktiv sind [2]. Wegen der hohen Halbwertszeiten und der Produktion in kerntechnischen Anlagen sind die Alphastrahler ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu und der Betastrahler ^{241}Pu die für die Radioökologie und den Strahlenschutz wichtigsten Isotope. Unter den Alphastrahlern besitzt ^{239}Pu die größte Bedeutung, da dieses Isotop spaltbar ist, eine lange Halbwertszeit von 24 110 Jahren hat und durch den großen Wirkungsquerschnitt für langsame Neutronen als Brennstoff in Kernkraftwerken und für die Verwendung in nuklearen Waffen geeignet ist. Die kritische Masse von ^{239}Pu beträgt etwa 300 g, wohingegen ^{235}U eine kritische Masse von etwa 1000 g hat. Da durch den spontanen Zerfall, durch Alphastrahlung oder Spaltung Energie frei wird, findet ^{238}Pu hauptsächlich als Energiequelle für die Weltraumforschung, in Tiefseetauchanzügen und Herzschrittmachern Verwendung. Die schweren Plutonium-Isotope ^{244}Pu , ^{245}Pu und ^{246}Pu wurden in Ablagerungen aus Korallen entdeckt, die durch die hohen Neutronenflüsse des 1952 durchgeführten Kernwaffenversuchs Mike gebildet wurden. Die wichtigsten Plutonium-Isotope mit ihren Halbwertszeiten, den Zerfallsarten, den Energien der Alphastrahlung und den Intensitäten der Zerfälle sind in Tabelle 3 aufgeführt. Als Tochternuklid von ^{241}Pu ist hier das ebenfalls dosisrelevante Nuklid ^{241}Am mit aufgeführt.

Tabelle 3: Relevante Plutonium-Isotope* [3, 4]

Isotop	Halbwertszeit (a)	Spez. Aktivität (Bq/g)	Zerfallsart	E_α (MeV)	p_α (%)
^{238}Pu	87,76	$6,33 \cdot 10^{11}$	α , SF	5,499	71,0
				5,457	28,8
^{239}Pu	$2,41 \cdot 10^4$	$2,30 \cdot 10^9$	α , SF	5,156	73,3
				5,144	15,1
				5,106	11,5
^{240}Pu	$6,57 \cdot 10^3$	$8,40 \cdot 10^{10}$	α , SF	5,168	72,9
				5,124	27,0
^{241}Pu	14,41	$3,82 \cdot 10^{12}$	β^-		
^{241}Am	433	$1,27 \cdot 10^{11}$	α , SF	5,489	85,2
				5,443	12,8
^{242}Pu	$3,74 \cdot 10^5$	$1,46 \cdot 10^8$	α , SF	4,901	76,5
				4,856	23,5

* Als Zerfallsprodukt von ^{241}Pu ist ^{241}Am mit aufgeführt.

3.2.2 Oxidationszustände und Redoxeigenschaften

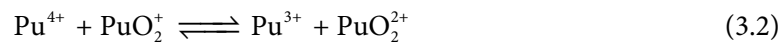
Der Oxidationszustand von Plutonium ist von besonderem Interesse, da dieser meist die chemischen und biologischen Eigenschaften bestimmt, von der Toxizität bis hin zur Mobilität in der Umwelt.

Die dreiwertige Stufe des Plutoniums ist nachgewiesen. Die Darstellung erfolgt durch Reduktion höherer Wertigkeiten auf elektrischem sowie chemischem Wege (z. B. Zink oder H_2/Pt). Pu^{3+} ist hinsichtlich der Überführung in die nullwertige Stufe sehr stabil. Des Weiteren sind dreiwertige Verbindungen des Plutoniums sowohl gegen Wasser als auch gegen Luft beständig, jedoch gelingt die Oxidation zu Pu^{4+} schon mit milden Oxidationsmitteln oder durch die Wirkung der Alphastrahlung. Die vierwertige Stufe kann auch durch Reduktion höherer Wertigkeiten (durch SO_2 oder Nitrit) dargestellt werden. Pu(IV) ist stabil in 6 M Säure; in Lösungen mit einer geringen Säurekonzentration findet Disproportionierung statt. Die fünfwertige Stufe konnte für Plutonium ebenfalls nachgewiesen werden und durch Oxidation niedriger Wertigkeiten oder durch Reduktion höherer Wertigkeiten dargestellt werden. Pu(V) disproportioniert meist sehr schnell. Die sechswertige Stufe von Plutonium wird ausschließlich durch Oxidation niedriger Wertigkeiten dargestellt, wobei als Oxidationsmittel beispielsweise Ozon oder Permanganat in Frage kommen. Pu(VI) kann sehr leicht reduziert werden. Verbindungen, in denen Pu(VII) auftritt, wurden erstmals 1967 entdeckt. Die Darstellung erfolgt durch Oxidation von Pu(VI) mit starken Oxidationsmitteln (z. B. Ozon) oder auf elektrochemischem Wege. Pu(VII) tritt jedoch nur unter extremen Bedingungen auf, die weit von denen in natürlichen Systemen entfernt sind. Daher wird Pu(VII) hier nicht näher betrachtet. Die Achtwertigkeit von Plutonium wird praktisch nicht mehr erreicht, da die 5f-Elektronen wegen der großen positiven Kernladung sehr fest gebunden werden.

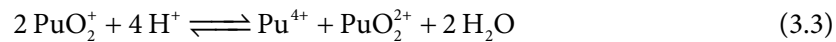
Hydroxylamin und Hydrazin eignen sich sehr gut als Reduktionsmittel für alle Plutonium-Verbindungen mit höheren Oxidationsstufen, da sie nichtmetallisch sind, flüchtige Reaktionsprodukte bilden und die Reaktionsgeschwindigkeit hoch ist. Es gibt eine Vielzahl weiterer Reaktionen, die in wässriger Lösung Redoxreaktionen auslösen können. Eine Möglichkeit ist die Wirkung der Alphastrahlung. Bei der Radiolyse reagieren die Alphateilchen mit Wasser zu H_2O_2 und hochreaktiven Radikalen wie $\text{H}\cdot$ und $\text{HO}_2\cdot$. Diese wiederum führen zu Redoxreaktionen der Plutonium-Spezies [5]. Durch den Einfluss des Sonnenlichts können ebenfalls Redoxreaktionen ausgelöst werden. Dabei werden Huminstoffe photolytisch, wobei in Oberflächengewässern geringe Mengen an reduzierend wirkenden Peroxiden entstehen. Huminsäuren können sogar im Dunkeln reduzierend wirken. Die Wirkung von Mikroorganismen hat ebenfalls Einfluss auf das Redoxverhalten von Plutonium. Die Mikroben beeinflussen indirekt die E_h und pH-Bedingungen des Mediums und können Komplexbildner produzieren. Die chemische Form von Plutonium (z. B. Oxid, Ion, organische oder anorganische Komplexe), die Verfügbarkeit von Donor-Elektronen, Elektronenakzeptoren (Fe^{3+} , Mn^{4+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , organische Verbindungen) und Nährstoffe (Stickstoff, Phosphor) können die mikrobische Aktivität und die Biotransformation von Plutonium beeinflussen. Mit einer Erhöhung der mikrobischen Aktivität kann durch die Bildung von stabilen Komplexen mit Metaboliten und organischen Abbauprodukten die Löslichkeit von Plutonium verbessert werden; es kann jedoch auch durch Immobilisierungsreaktionen wie Ausfällung oder Sorption durch Reduktion zu einer Abnahme der Plutonium-

Konzentration kommen. Der Einfluss von Fulvinsäure auf das Redoxverhalten von Plutonium ermöglicht, vor allem bei pH-Werten unter 3, die Reduktion von Pu(IV) zu Pu(III).

In natürlichen Gewässern (pH 8) liegen die Redoxpotentiale der Paare Pu(IV)/Pu(V), Pu(IV)/Pu(VI), Pu(V)/Pu(VI) im Bereich 0,7 V, 0,65 V bzw. 0,60 V und sind sich somit sehr ähnlich [6]. Das Redoxpotential für das Paar Pu(III)/Pu(IV) beträgt $-0,39$ V, daher kommt Pu(III) eher in anoxischen Gewässern als in oxischen Gewässern vor. Plutonium kann in wässriger Lösung in allen vier Oxidationsstufen (III, IV, V, VI) gleichzeitig vorliegen:



In wässriger Lösung treten bei den Oxidationszuständen IV und V häufig Disproportionierungen auf. Fünfwertiges Plutonium PuO_2^+ wandelt sich in Wasser unter Disproportionierung rasch in die vier- und sechswertige Stufe um:



Das hierbei gebildete Pu^{4+} setzt sich anschließend mit PuO_2^{2+} gemäß Gleichung (3.3) ins Gleichgewicht. Da bei der in Gleichung (3.3) aufgeführten Reaktion nicht nur ein Elektronentransfer stattfindet, sondern auch ein Bruch der Pu-O-Bindungen, läuft diese Reaktion recht langsam ab. An diesem Beispiel wird deutlich, dass die Erhöhung des pH-Werts zu einer zunehmenden Stabilisierung der Oxidationsstufen V und VI führt. Diese Verallgemeinerung gilt nicht mehr, wenn Faktoren wie Komplexbildung hinzukommen, die die relative Stabilität der verschiedenen Oxidationsstufen verändern können.

Die Rate der Redoxumwandlungen zwischen den hydratisierten Kationen (III, IV) und den Plutonium-dioxo-Kationen (V, VI) ist gewöhnlich gering. Dagegen erfolgt der Übergang zwischen den Reaktionen $\text{Pu}^{3+} \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+}$ und $\text{PuO}_2^+ \rightleftharpoons \text{PuO}_2^{2+}$ schnell [7].

3.2.3 Toxizität und physiologische Eigenschaften

Die Toxizität und Karzinogenität von Plutonium setzt sich aus den chemischen Eigenschaften des Elements und den Auswirkungen der ionisierenden Strahlung zusammen. Die Bedeutung der radiologischen und chemischen Effekte hängt von Faktoren wie der biologischen Halbwertszeit und dem Mechanismus der chemischen Toxizität des Elements ab.

Prinzipiell unterscheidet man drei verschiedene Pfade, über die Plutonium in den menschlichen Organismus gelangen kann. Die Aufnahme kann durch Ingestion, über offene Wunden oder durch Inhalation erfolgen.

Die Ingestion stellt zur Aufnahme von Plutonium in den Menschen einen wichtigen Weg dar. Nach der Ingestion wird Plutonium ähnlich wie Eisen als Transferrin- oder Citrat-Komplex transportiert und hauptsächlich in der Leber (45 %) und im Skelett (45 %) angereichert. Die Ausscheidung von Plutonium erfolgt als Pu(IV)-Citrat-Komplex über die Niere oder durch den

Kot (auf dem Weg über Leber und Galle). Die biologische Halbwertszeit von Plutonium ist groß und liegt für das Skelett bei 100 Jahren, für die Leber bei 40 Jahren [8].

Die Aufnahme von Plutonium über offene Wunden ist durch die meist ferngesteuerten Arbeitsschritte und Schutzkleidung eher unwahrscheinlich.

Die Inhalation von Partikeln wie beispielsweise unlösliches Plutoniumoxid mit einer Partikelgröße von weniger als 0,01 mm stellt die größte Gefährdung dar. Nach der Inhalation wird ein Großteil direkt wieder ausgeatmet oder aus dem Bronchialsystem über Körperflüssigkeiten in den Magen-Darm-Trakt transportiert. Einige Partikel werden jedoch im Bronchialsystem festgehalten und anschließend leicht transportiert; zunächst in das Blut- oder Lymph-System und anschließend in weitere Körperteile (hauptsächlich Leber und Skelett).

Die chemische Toxizität des Plutoniums wird durch seine Radiotoxizität übertroffen. Betrachtet man die chemische Toxizität, so ist Plutonium weniger toxisch als Arsen oder Cyanid und etwa gleich toxisch wie Koffein. Da das höchste Gefährdungspotential von Plutonium durch den Weg der Inhalation zustande kommt wird Plutonium in Tabelle 3 mit anderen giftigen Inhalationsmitteln verglichen. Hierbei muss noch erwähnt werden, dass sich Plutonium nicht so leicht in der Umwelt verteilt, wogegen die aufgeführten chemischen Produkte gasförmig sind und sich daher entsprechend leicht verteilen.

Die Radiotoxizität von ^{239}Pu ähnelt der Radiotoxizität anderer alphastrahlender Radionuklide, die inhaliert werden können. Die kurzlebigen Nuklide, wie beispielsweise die Radon-Töchter, haben ein größeres Gefährdungspotential. Diese Zerfallsprodukte des Radons sind in der Umwelt ubiquitär.

Tabelle 4: Letale Inhalationsdosen, die jährlich in den USA produziert werden [9]

Produkt	Letale Inhalations-Dosis ($\cdot 10^{12}$)
Chlorgas	400
Phosgen	18
Ammoniak	6
Cyanwasserstoff	6
Pu*	1

*Annahme, dass die gesamte in der USA erzeugte Energie aus schnellen Brütern stammt

3.3 Verbindungen des Plutoniums

3.3.1 Oxide

Plutoniumdioxid ist ein keramisches Material mit einem Schmelzpunkt von 2290 °C. Durch diese Eigenschaft eignet sich Plutoniumdioxid für die Verwendung in Brennelementen. In

Leistungsreaktoren wird PuO_2 als Mischoxid mit UO_2 eingesetzt. Dabei kann der Gehalt an PuO_2 bis zu 30 Gewichtsprozent betragen.

3.3.2 Komplexe

Die Komplexbildung von Actiniden mit organischen und anorganischen Liganden spielt für die Trennung der Elemente durch Ionenaustausch oder Extraktionsverfahren eine wichtige Rolle. Da Plutonium in wässriger Lösung in kationischer Form vorliegt, werden folgende Reaktionen in Betracht gezogen:

- Hydratation (Bildung von Aqua-Komplexen)
- Hydrolyse (Bildung von Hydroxo-Komplexen)
- Kondensation (Bildung von polynuklearen Hydroxo-Komplexen)
- Komplexierung (Bildung verschiedener Komplexe mit anorganischen oder organischen Liganden)
- Bildung von Radiokolloiden (Eigen- oder Fremdkolloide)

Die Bildung von Aqua-Komplexen erfolgt durch Ion-Dipol-Wechselwirkung:

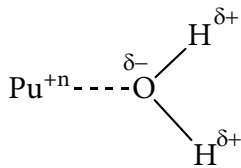


Abbildung 1: Bildung von Aqua-Komplexen

Bei hoher Ladung der Kationen ($> 2+$) führt die Repulsion der Protonen durch die Kationen zur Bildung von Hydroxo-Komplexen:

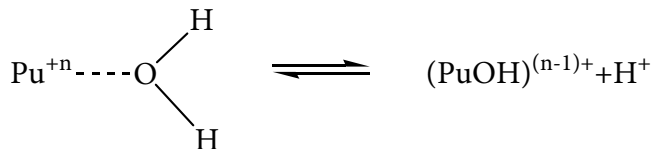
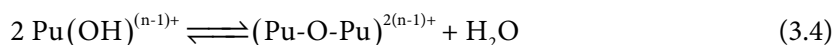


Abbildung 2: Bildung von Hydroxo-Komplexen

Daraus wird ersichtlich, dass die Hydrolyse stark vom pH-Wert abhängig ist. Die Repulsion und damit die Hydrolyse steigt mit der Ladung des Kations und mit kleiner werdendem Ionenradius des Kations.

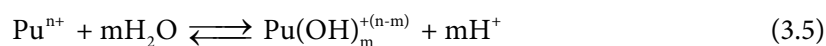
Das Element Plutonium

Bei der Kondensation, die zur Bildung von polynuklearen Hydroxo-Komplexen führt, läuft folgende Reaktion ab:



Die treibende Kraft hierbei ist die Ausbildung überwiegend kovalenter Bindungen und die Bildung eines Wasser-Moleküls.

Anorganische Anionen (Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}) konkurrieren je nach chemischer Eigenschaft und Konzentration mit organischen Verbindungen, die funktionelle Gruppen aufweisen. Aufgrund des hohen Vorkommens von Carbonationen (CO_3^{2-}) und Hydroxidionen (OH^-) in der Umwelt wird Plutonium überwiegend von diesen Liganden komplexiert. In Oberflächengewässern wie Seen, Ozeanen und fließenden Gewässern liegen die Carbonat-Konzentrationen im Bereich von 10^{-5} bis $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Dagegen liegt im Grundwasser wegen des hohen CO_2 -Partialdruckes eine erhöhte Carbonatkonzentration (bis zu $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) vor, wodurch die Plutoniumchemie aller Oxidationsstufen beeinflusst wird. Die Wechselwirkung zwischen Plutonium und Hydroxidionen führt zu monomeren und polymeren (im Falle von Pu(IV)) Verbindungen. Wenn keine starken Liganden wie zum Beispiel Carbonate vorhanden sind, bildet Pu(III) positiv geladene oder neutrale Hydroxo-Komplexe. Diese können als $\text{Pu}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Pu}(\text{OH})_2^+$ oder $\text{Pu}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$ vorliegen:



Plutonium in der Oxidationsstufe IV neigt stark zur Hydrolyse und zur Komplexbildung. Vergleicht man Pu(IV) mit anderen Oxidationszuständen, erhält man folgende Abstufung:



Die Neigung zur Hydrolyse sinkt mit steigendem pH-Wert. Die Hydrolyse von Pu(IV) setzt bei Abwesenheit von Komplexbildnern schon bei pH 1 ein; PuO_2^{2+} hydrolysiert im pH-Bereich 3–4, Pu(III) bei pH 5 und PuO_2^+ zeigt eine geringe Hydrolyse-Fähigkeit bei pH 9. Die Neigung zur Komplexbildung von Pu(IV) mit verschiedenen Anionen lässt sich durch folgende Reihenfolge angeben:



bzw.



Verbindungen des Plutoniums

Wenn höhere Ionenladungen vorliegen, besteht die Möglichkeit der Bildung von Oligomeren und Polymeren durch Hydrolyse-Reaktionen. So kann beispielsweise die Hydrolyse von Pu^{4+} bei hohen Gesamt-Plutonium-Konzentrationen ($> 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$) und bei leicht sauren Bedingungen zur Bildung von Polymeren führen. Die kontrollierte Hydrolyse beginnt mit der Ausbildung von monomeren Pu(IV)-Spezies, woraus sich durch die Bildung von Sauerstoffbrücken zwischen Plutonium-Ionen bis zur Aggregation das Polymer formt (Abbildung 3). Diese Polymere können kurz nach der Bildung durch Zugabe von Säure oder durch Oxidation in einfachere Spezies zerlegt werden. Nach längerer Zeit führt jedoch die Alterung der Kolloide über Kondensationsreaktionen zu amorphen oder sogar kristallinen Partikeln der hydratisierten Plutoniumoxide. Dadurch sind die Kolloide sehr beständig gegen Depolymerisierung.

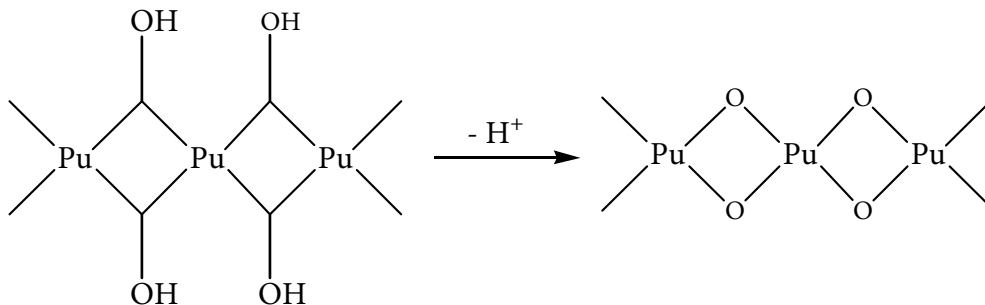


Abbildung 3: Bildung von Polymeren

Gelegentlich kommt es in natürlichen Gewässern, wo Carbonat- und Hydrolysereaktionen miteinander konkurrieren zur Bildung von festen Hydroxocarbonat-Komplexen. Diese können im Falle von Pu(IV) als $\text{Pu}(\text{OH})_{2m}(\text{CO}_3)_n(\text{s})$ oder im Falle von Pu(III) als $\text{Pu}(\text{OH})(\text{CO}_3)_n(\text{s})$ vorliegen. Bei hohen Carbonat- und Natriumkonzentrationen bilden sich feste Pu(III)-Carbonatokomplexe, wie zum Beispiel $\text{Pu}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}(\text{s})$ oder $\text{NaPu}(\text{CO}_3)_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}(\text{s})$. Die Löslichkeit von Plutonium in natürlichen Gewässern wird durch die Bildung von amorphem $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ oder kristallinem $\text{PuO}_{2(\text{c})}$ begrenzt. Durch die Sorption von hydrolysiertem Pu(IV) in natürlichen Gewässern auf Kolloide oder mineralische und organische Oberflächen ist die Konzentration von gelöstem Pu auch in Abwesenheit von $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ und $\text{PuO}_{2(\text{c})}$ gering. Diese Pu(IV)-Kolloide sind kinetisch meist stabil und können aus diesem Grund über große Distanzen mit dem Grundwasser transportiert werden. Kristallines Plutonium sollte mehrere Größenordnungen weniger löslich sein als $\text{Pu}(\text{OH})_{4(\text{am})}$ jedoch führt die Radiolyse zu Schäden in der Kristallstruktur des $\text{PuO}_{2(\text{c})}$ und dadurch zu einer verbesserten Löslichkeit.

Wenn die Oxidationsstufen 3+, 5+ und 6+ vorliegen, bildet Plutonium bei einem pH-Wert > 5 starke Carbonato-Komplexe. Die Komplexe entstehen, wenn zwei der drei Sauerstoffatome direkt an das Plutonium anbinden. Dieses führt zu sehr stabilen und sehr starken Plutonium-Carbonato-Komplexen.

3.3.2.1 Organische Liganden

Organische Materie in natürlichen Gewässern besteht aus Fettsäuren, Aminosäuren, Kohlenhydraten, Lipiden, Proteinen und Huminstoffen. Einige dieser genannten Stoffe haben stark komplexierende und reduzierende bzw. oxidierende Eigenschaften. Da die Huminstoffe den größten Anteil in natürlichen Gewässern ausmachen, werden diese nun näher betrachtet. Man unterscheidet drei verschiedene Arten von Huminstoffen, die je nach Löslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert eingeteilt werden:

- Humine (unlöslich bei allen pH-Werten)
- Huminsäuren (löslich bei $\text{pH} > 3$)
- Fulvinsäuren (löslich bei allen pH-Werten)

Huminstoffe kommen in natürlichen Gewässern in gelöster Form, kolloidal oder sorbiert auf der Oberfläche eines anorganischen Kolloids vor. Auch die Assoziation an Metall-Ionen ist möglich; Huminstoffe sind polyelektrolytisch und dienen daher als lösliche Ionenaustauscher.

Die stärksten Wechselwirkungen mit Plutonium treten bei den makromolekularen Huminsäuren auf. Diese Verbindungen mit einer großen Variabilität im Molekulargewicht haben viele verschiedene organische funktionelle Gruppen, wie aromatische und aliphatische Alkohole, Aldehyde, Ketone, Methoxy- und Carboxyl-Gruppen. Hexavalentes Plutonium wird durch Huminsäuren zu Pu(IV) reduziert [10].

3.3.2.2 Anorganische Liganden

Plutonium-Ionen sind harte Lewis-Säuren und wechselwirken daher vorzugsweise mit harten basischen Verbindungen, die Sauerstoff- und Fluor-Donoratome enthalten. Verbindungen in wässrigen Medien mit weichen Donor-Atomen (z. B. Stickstoff, Schwefel) führen zur Chelatbildung. Die wichtigsten anorganischen Liganden für Plutonium in natürlichen Gewässern sind Carbonat, Sulfat, Phosphat, Chlorid, Fluorid, Nitrat und Silikat. Aufgrund der hohen Neigung von Pu(IV) zur Hydrolyse und der relativ geringen Konzentration an anorganischen Liganden in natürlichen Gewässern spielt die Komplexierung von Plutonium mit anorganischen Liganden eine untergeordnete Rolle. Die korrespondierenden Feststoffe sind sehr gut löslich (mit Ausnahme des Phosphats), sodass die Bildung in der Umwelt vernachlässigt werden kann. Phosphate bilden mit Plutonium starke Komplexe in allen Oxidationsstufen. Die Fluoride, Hydroxide und Oxalate des Plutoniums sind in Wasser unlöslich, die Chloride, Bromide, Iodide, Nitrate, Sulfate und Perchlorate dagegen löslich. Einige charakteristische Reaktionen von Plutonium-Ionen mit verschiedenen Anionen sind in Tabelle 5 aufgeführt [5]. Das Ion PuO_2^{2+} verhält sich wie ein großes einfach geladenes Kation vom Alkalimetalltyp ohne nennenswerte Neigung für Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen in wässriger Lösung. Eine Möglichkeit wäre die Ausfällung von PuO_2^{2+} -Ionen aus einer konzentrierten Kaliumcarbonat-Lösung als $\text{K}(\text{PuO}_2)[\text{CO}_3]$ [11].

Verbindungen des Plutoniums

Tabelle 5: Charakteristische Reaktionen von Pu-Ionen mit wichtigen Anionen*

Anion	Bedingung	Gefällte Ionen	Nicht gefällte Ionen
OH ⁻	pH ≥ 5	Pu ³⁺ , Pu ⁴⁺ , PuO ₂ ⁺	
F ⁻	4 M H ⁺	Pu ³⁺ , Pu ⁴⁺	PuO ₂ ⁺ , PuO ₂ ²⁺
IO ₃ ⁻	0,1 M H ⁺	Pu ⁴⁺ (Pu ³⁺ oxidierbar)	PuO ₂ ⁺ , PuO ₂ ²⁺
PO ₄ ³⁻	0,1 M H ⁺	Pu ⁴⁺	Pu ³⁺
CO ₃ ²⁻	pH > 10	Pu ³⁺ , Pu ⁴⁺ (als Hydroxid)	PuO ₂ ²⁺ (anionische Komplexe)
CH ₃ COO ⁻	0,1 M H ⁺	PuO ₂ ²⁺	Pu ³⁺ , Pu ⁴⁺ , PuO ₂ ⁺
C ₂ O ₄ ²⁻	1 M H ⁺	Pu ³⁺ , Pu ⁴⁺	PuO ₂ ⁺ , PuO ₂ ²⁺

* Cl⁻, NO₃⁻ und SO₄²⁻ fällen keine Pu-Ionen.

3.3.3 Kolloide

Kolloide sind feinverteilte Partikel in einer flüssigen Phase, einer Gasphase oder einem Feststoff. Die Größe kolloidaler Partikel liegt im Bereich von 1 nm bis 1 µm. Kleine Partikel haben eine hohe spezifische Teilchenoberfläche und eine hohe spezifische Oberflächenenergie. Die Bildung von Kolloiden erfolgt generell auf zwei Arten:

- 1.) Bildung von Eigenkolloiden
- 2.) Anlagerung des Radionuklids an ein schon vorhandenes Kolloid (Fremdkolloid, Pseudokolloid)

Die Bildung von Eigenkolloiden ist ein wichtiger Faktor im chemischen Verhalten von Plutonium in natürlichen Gewässern. Eigenkolloide bilden sich durch Kondensationsreaktionen aus Plutonium-Verbindungen oder Plutonium-Ionen auf hydrolytischem Wege oder durch Ausfällung. Die Tendenz für die Bildung von Eigenkolloiden hängt von der Neigung zur Hydrolyse ab [12]:



Zur Bildung von Eigenkolloiden muss die Konzentration an Plutonium-Ionen sehr hoch sein, was mit dem Löslichkeitsprodukt für die Bildung einer festen Phase vergleichbar ist. Da die Oxide und hydratisierten Oxide von Pu(IV), Pu(VI) und Pu(III) sehr schlecht löslich sind, neigen diese Ionen zur Bildung von Eigenkolloiden.

Eine weitere wichtige Gruppe in Bezug auf Plutonium sind die Pseudo-Kolloide. Sie entstehen durch Sorption von Plutonium-Ionen auf organische oder anorganische Kolloide. Die Bildung von Pseudokolloiden wurde in Grundwasser [13] als auch in Oberflächengewässern [14] beobachtet. Die chemischen Eigenschaften dieser Kolloide zeigen eine größere Ähnlichkeit zu den bereits vorhandenen Kolloiden als zu den hinzugefügten Plutonium-Spezies.

Generell treten Kolloide in vielen Systemen wie zum Beispiel natürlichen Gewässern und in der Luft auf. Spuren von Kolloiden, die durch Staubpartikel entstehen oder durch Partikel die sich von Behälteroberflächen ablösen, sind praktisch allgegenwärtig. In wässriger Lösung ist die Bildung von Radiokolloiden bei hydrolysierten Radionukliden bevorzugt. Monomolekulare Hydroxokomplexe polymerisieren zu Kolloiden. Dies kann durch einen niedrigen pH-Wert oder durch Zugabe von Komplexbildnern verhindert werden. Radiokolloide verhalten sich nicht wie Ionen oder Moleküle. Sie werden beispielsweise nicht auf Ionenaustauschern oder chromatographischen Säulen sorbiert. Je nach Größe und Ladung der einzelnen Partikel im Vergleich zu der umgebenden festen Phase können sich die Kolloide schneller oder langsamer als die durchschnittliche Fließgeschwindigkeit des Grundwassers bewegen. Dadurch kann auch der Transport von kolloidal gebundenem Plutonium gesteigert oder vermindert werden. Die Verteilung der Geschwindigkeit des Wassers ist meist parabolisch, d. h. die Maximalgeschwindigkeit im Zentrum ist etwa zwei Mal so groß wie die Durchschnittsgeschwindigkeit des Wassers. Die Partikel erfahren daher ständige Veränderungen der Geschwindigkeit, wobei sie jedoch aufgrund ihrer Größe den äußeren Rand nicht erreichen werden. Daher ist die durchschnittliche Geschwindigkeit der Partikel größer als die durchschnittliche Fließgeschwindigkeit des Wassers und somit werden die großen Kolloide schneller transportiert als die kleineren Partikel. Wenn die Ladung der Kolloide gleich groß ist wie die Ladung des umgebenden Medium, führt die Repulsion zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit der Kolloide, da diese nun noch weiter von den Rändern entfernt sind. Wenn die Kolloide die gegensätzliche Ladung zu den umgebenden Oberflächen aufweisen, wird durch Retentionsmechanismen (Adsorption am Rande) die Geschwindigkeit der Partikel relativ zur Geschwindigkeit des Grundwassers erniedrigt [15].

Kolloidale Systeme in wässrigen Medien werden in zwei Gruppen eingeteilt: in lipophile und in lipophobe. Die lipophilen Kolloide wurden durch die Auflösung von Makromolekülen im Lösungsmittel gebildet, wohingegen lipophobe Kolloide durch Dispersion von festen Partikeln im Lösungsmittel gebildet wurden. Die aus anorganischen Kationen (Actinide) gebildeten Kolloide werden als lipophobe Kolloide klassifiziert.

Bei Anwesenheit von Radionuklide in sehr niedrigen Konzentrationen muss stets die Bildung von Radiokolloiden in Betracht gezogen werden. Dies ist von großer Bedeutung für die Untersuchung und die Beurteilung des Verhaltens der Radionuklide in der Umwelt.

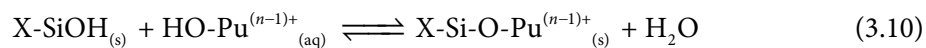
3.4 Sorption

Im Allgemeinen können drei verschiedene Arten von Sorptionsprozessen in der Umwelt unterschieden werden. Wenn keine spezifischen Anziehungskräfte zwischen dem gelösten Stoff und dem Sorbens auftreten, kommt es zur elektrostatischen Sorption (*Physisorption*). Dieser Sorptionsmechanismus führt zu einer Anlagerung des gelösten Stoffes in aufeinander folgenden

Sorption

Schichten auf exponierten Oberflächen von Feststoffen. Dabei handelt es sich um einen raschen, unselektiven und reversiblen Prozess, der kaum von der Konzentration des Radionuklids in der Lösung und der Ionenaustauschfähigkeit des Feststoffes abhängt. Bei stärkeren chemischen Bindungsprozessen (*Chemisorption*) handelt es sich um spezifische, selektive, konzentrationsabhängige und praktisch irreversible Vorgänge. Der häufigste Sorptionsmechanismus ist der *Ionenaustausch*, der durch anziehende Coulomb-Kräfte zwischen den geladenen Teilchen in Lösung und der Oberfläche von Feststoffen auftritt. Auch dieser Prozess ist konzentrationsabhängig [16].

Da die Sorption hauptsächlich von der Nettoladung der Kationen und den sterischen Effekten abhängt, folgt die Sorption dem gleichen Muster wie der Komplexbildung. Damit wird die stärkste Sorption bei Pu(IV) beobachtet, die schwächste Sorption bei Pu(V). Generell ist die Sorption der 3- und 4-wertigen Kationen von Plutonium größer als die der 5- und 6-wertigen Kationen [17]. Wegen der hohen Affinität von Pu(OH)₄ zu Sedimenten und suspendierten Partikeln stellt Pu(IV) den limitierenden Faktor für den Transport von Plutonium dar. Im neutralen und basischen Medium wechselwirkt das Plutonium mit den Hydroxid-Gruppen der Poly-Kieselsäure, hydratisierten Eisenoxiden und mit oberflächigen Hydroxid-Gruppen kolloidaler Verbindungen:



Somit wird der sich in Lösung befindende Plutonium-Hydroxo-Komplex in einen Komplex auf der Oberfläche des Sorbens mit einem teilweise veränderten Koordinationsbereich umgewandelt. Die dabei gebildeten Bindungen sind überwiegend kovalent.

Bei Anwesenheit von Liganden, die Komplexe mit Plutonium bilden (meist Huminsäuren, Fulvinsäuren, CO₃²⁻, SO₄²⁻, F⁻), oder Kationen (Ca²⁺, Mg²⁺), die mit Plutonium um die Bindungsplätze konkurrieren, verringert sich gewöhnlich die Sorption von Plutonium [17]. So führt beispielsweise die Carbonat-Komplexierung zu der Bildung starker anionischer Komplexe, die sich nicht an negativ geladene mineralische Oberflächen anlagern und somit die Sorption verringern. Die Sorption von Plutonium an mineralische Oberflächen hängt von mehreren Faktoren ab: der Konzentration des Plutoniums, der Zusammensetzung des umgebenden Gesteins und der Fließgeschwindigkeit und Chemie des Wassers. Des Weiteren ist die Sorption abhängig vom Material, so zeigt beispielsweise das Mineral Hämatit (α-Fe₂O₃) eine hohe Sorption für fünfwertiges Plutonium. Die Desorption läuft dagegen um einiges langsamer ab. Während die maximale Sorption von Pu(V) auf Hämatit nach 50 h annähernd erreicht ist, sind nach 290 d weniger als 1 % desorbiert [18].

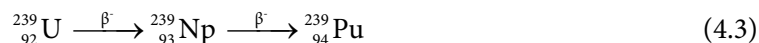
4 Plutonium in der Umwelt

4.1 Überblick

Die erste künstliche Kernreaktion, die zur Bildung von Plutonium führte, gelang 1940 als G. T. Seaborg, E. M. McMillan, J. W. Kennedy und A. Wahl geringe Mengen von Uran mit Deuteronen beschossen [19, 20]. In Anlehnung an die zuvor entdeckten Elemente Uran und Neptunium wurde das Plutonium nach dem Planeten Pluto benannt. Wegen seiner langen Halbwertszeit und der dadurch bedingten geringeren Aktivität wurde zunächst ^{238}Pu entdeckt, später ^{239}Pu .



Das Isotop ^{239}Pu wurde 1941 entdeckt und weckte großes Interesse aufgrund seiner Spaltbarkeit durch thermische Neutronen. Der Beschuss von ^{238}U mit Neutronen liefert ^{239}U , welches zu ^{239}Np und schließlich zu ^{239}Pu zerfällt:

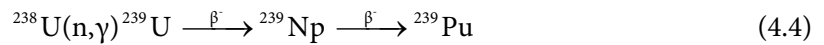


Man unterscheidet zwei Gruppen radioaktiver Quellen auf der Erde, natürliche und anthropogene Quellen. Obwohl Spuren von natürlich produziertem Plutonium in der Umwelt gefunden werden, ist der größte Teil des heute vorkommenden Plutoniums anthropogenen Ursprungs.

4.2 Quellen für Plutonium in der Umwelt

4.2.1 Natürliche Quellen

Das Vorkommen von Plutonium in der Umwelt wurde 1942 von *Seaborg* und *Perlman* entdeckt [21]. Sie konnten zeigen, dass in kanadischer Pechblende und Carnotit aus Colorado eine auf Plutonium zurückzuführende Alpha-Aktivität vorhanden ist. Weiterführende Untersuchungen zeigten, dass Plutonium in Uranerzen in einer Konzentration von 10^{-13} bis 10^{-12} g/g Uranerz vorkommt und durch Neutroneneinfang von ^{238}U und anschließendem β -Zerfall gebildet wird:



Einige wichtige Uranerze mit den entsprechenden Uran- und Plutonium-Gehalten sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Uran- und Plutonium-Gehalte in Uranerzen [22]

Uranerz	Uran (%)	$^{239}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ (10^{-12})
Pechblende, Colorado	50	7,7
Pechblende, Kongo	38	12,0
Monazit, Brasilien	0,24	8,3
Carnotit, Colorado	10	0,4

Ein besonderes Phänomen stellt der Naturreaktor *Oklo* in Gabun (Zentralafrika) dar. Vor etwa zwei Milliarden Jahren lag die ^{235}U -Konzentration in der Uranlagerstätte im Bereich von 3,5 at. %, was in etwa dem Anreicherungsfaktor für Leichtwasserreaktoren entspricht. Dieser Zustand und die Anwesenheit von Wasser als Moderator führten dazu, dass dort etwa 500 000 Jahre lang eine Kettenreaktion ablief. Da die Spaltwärme das Wasser verdampfen ließ, wurde hin und wieder die Kettenreaktion unterbrochen. Dadurch sank die Temperatur und nachfließendes Wasser führte erneut zu einer Kettenreaktion. Etwa 1–1,5 t ^{239}Pu wurden während dieser Zeit durch Neutroneneinfang aus ^{238}U gebildet. Die relativ kurze Halbwertszeit von ^{239}Pu (in geologischer Zeitskala) führte zum Zerfall von ^{239}Pu und somit zur Bildung von ^{235}U . Da in Oklo auch einige mit ^{235}U angereicherte Proben gefunden wurden, geht man davon aus, dass temporär Bedingungen für eine Brutreaktion vorhanden waren [17]. Mittlerweile sind Überreste von insgesamt 17 Naturreaktoren in Oklo und im 30 km entfernten Bangombé entdeckt worden.

4.2.2 Globaler Fallout

Plutonium wurde aus verschiedenen Quellen freigesetzt und durch den globalen Fallout in der Umwelt verteilt. Die wichtigsten Quellen sind hierbei die durchgeführten Kernwaffentests und der Unfall mit dem US-Navigationssatelliten SNAP-9A. Kernwaffentests können in der Atmosphäre, auf der Erdoberfläche, unter Wasser oder unterirdisch durchgeführt werden. Für den globalen Fallout spielen vor allem die atmosphärisch und auf der Erdoberfläche durchgeführten Kernwaffentests eine Rolle.

Die umfangreichen Testserien der USA und der UdSSR in den Jahren 1954 bis 1958 und 1960 bis 1962 haben insgesamt am meisten zum globalen Fallout beigetragen. Der Vertrag zum Verbot von Nuklearwaffentests in der Atmosphäre, im Weltraum und unter Wasser, abgekürzt

als NTBT (*Nuclear Test Ban Treaty*) oder PTBT (*Partial Test Ban Treaty*), beendete 1963 die Testserie. Eine Ausnahme stellen China und Frankreich dar, die dem Vertrag bis heute nicht beigetreten sind und bis 1980 oberirdisch weiter testeten. Insgesamt sind 541 oberirdische Kernwaffenexplosionen bekannt, die in der Zeit vom ersten Kernwaffentest der USA in der Wüste von New Mexico im Jahre 1945 (*Trinity*) bis zum momentan letzten oberirdischen Test, der 1980 von China in Lop Nor durchgeführt wurden. Die dabei insgesamt freigesetzte Menge wird auf etwa 4,2 t Plutonium geschätzt. Von der gesamten freigesetzten Menge an Plutonium wurden 2,8 t in der Atmosphäre verteilt und 1,4 t lokal im Testgebiet deponiert [23]. Der Fallout wurde mit einem Verhältnis von etwa 3:1 zwischen der Nordhalbkugel und der Südhalbkugel global verteilt. Die Maxima der Deposition von Plutonium liegen bei 40–50° nördlicher- und südlicher Breite, die Minima an den Polen [24]. Die meisten Kernwaffentestgebiete liegen zwischen 30° Nord und 30° Süd, wo die Tropopause ihre maximale Höhe hat und nur die Partikel der Kernwaffentests mit einer hohen Sprengkraft einen ausreichenden Auftrieb mit den Wolken erfahren, um die Stratosphäre zu erreichen. Partikel, die vom Fallout aus Tests mit einer hohen Sprengkraft stammen und daher ein hohes $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis aufweisen, erreichen die Stratosphäre. Von dort werden die Partikel vorwiegend in mittleren Breiten abgelagert, da dort der Austausch zwischen Stratosphäre und Troposphäre am größten ist. Dagegen verbleiben Plutonium-Partikel mit einem geringen $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis, die von den Tests mit einer geringeren Sprengkraft stammen, überwiegend in der Troposphäre und werden daher in denselben Breiten der Detonation abgelagert. Der größte Anteil des durch atmosphärische Kernwaffentests produzierten Fallouts hat sich heute auf der Erdoberfläche abgelagert. Da diese zu etwa 70 % aus Wasser besteht, wurde ein Großteil des Fallouts im Meerwasser deponiert. Insgesamt wurden etwa 12 % des Fallouts als lokaler Fallout in unmittelbarer Nähe zu den Testgebieten deponiert, 10 % wurden in einem Band derselben geographischen Breite wie das Testgebiet abgelagert und 78 % wurden überwiegend auf derselben Hemisphäre des Testgebiets als globaler Fallout deponiert [24].

Die Testserie der unterirdischen Kernwaffentests begann im Jahre 1951 durch die USA und 1961 durch die frühere Sowjet Union. Das 1963 eingeführte Verbot der atmosphärischen Kernwaffentests führte zu einer Zunahme unterirdischer Tests beider Länder. Das unterirdische Kernwaffentest-Programm der Länder Frankreich und China dauerte bis 1996 an. Indien führte 1974 einen Untergrundtest durch; fünf weitere folgten 1998. Auch Pakistan führte 1998 sechs unterirdische Kernwaffentests durch. Die zuletzt von Nordkorea durchgeführten Kernwaffentests fanden im Oktober 2006 und Mai 2009 statt. Ein im Jahre 1996 erstellter Vertrag über das Verbot von unterirdischen Kernwaffentests wurde nicht von allen Ländern unterzeichnet und trat somit bis heute noch nicht in Kraft [25]. Die Anzahl der unterirdisch durchgeführten Kernwaffentests überschritt bei weitem die der atmosphärischen Tests, jedoch war die Sprengkraft bei den atmosphärischen Tests höher. Die ersten Kernwaffentests und die für diese Arbeit relevanten Tests der USA sind in Tabelle 7 aufgeführt. Da der Einsatz der beiden Atombomben-Abwürfe auf Hiroshima und Nagasaki nicht nur politischen und militärischen Überlegungen folgte, sondern auch zweifellos zu Testzwecken dienten, sind diese hier mit aufgeführt [25].

Tabelle 7: Einige der Kernwaffentests der USA

Datum	Name	Art	Sprengkraft (kt)	Gebiet
Trinity				
16.07.1945	Trinity	Turm	21	Alamogordo, New Mexico
2. Weltkrieg				
05.08.1945	Little Boy	atmosphärisch	20	Hiroshima, Japan
09.08.1945	Fat Man	atmosphärisch	20	Nagasaki, Japan
Operation Crossroads				
30.06.1946	Able	atmosphärisch	20	Bikini Atoll
24.07.1946	Baker	unter Wasser	20	Bikini Atoll
Operation Sandstone				
14.04.1948	X-ray	Turm	37	Enewetak Atoll
30.04.1948	Yoke	Turm	49	Enewetak Atoll
14.05.1948	Zebra	Turm	18	Enewetak Atoll
Operation Ranger				
27.01.1951	Able	atmosphärisch	1	Nevada Test Site
28.01.1951	Baker	atmosphärisch	8	Nevada Test Site
01.02.1951	Easy	atmosphärisch	1	Nevada Test Site
02.02.1951	Baker-2	atmosphärisch	8	Nevada Test Site
06.02.1951	Fox	atmosphärisch	22	Nevada Test Site
Operation Castle				
28.02.1954	Bravo	oberflächlich	15 000	Bikini Atoll
26.03.1954	Romeo	Barge	11 000	Bikini Atoll
06.04.1954	Koon	oberflächlich	100	Bikini Atoll
25.04.1954	Union	Barge	6900	Bikini Atoll
04.05.1954	Yankee	Barge	13 500	Bikini Atoll
13.05.1954	Nectar	Barge	1690	Bikini Atoll

Das Bikini- und das Enewetak-Atoll wurden zwischen 1946 und 1958 von den USA zur Durchführung von Kernwaffentests genutzt. Vor dem Beginn der Kernwaffentests wurden die Bikinianer (damals 167 Menschen) auf andere umliegende Inseln umgesiedelt. Die Testserie auf dem Bikini-Atoll begann 1946 mit *Operation Crossroads*. Der erste Test dieser Serie (*Able*) bestand aus dem Abwurf einer Kernwaffe von einem B-29-Bomber, der zweite Test (*Baker*) wurde in einer Wassertiefe von 27 m durchgeführt. Bei der *Operation Castle* handelt es sich um eine umfangreiche Kernwaffentestserie, die am 28. Februar 1954 (GMT) gestartet wurde. Als Testgebiet wurde die künstliche Insel *Nam* des Bikini Atolls ausgewählt. Bei der ersten auf dem Bikini-Atoll getesteten Kernwaffe handelte es sich um eine 15 Mt zweistufige thermonukleare Oberflächenexplosion. Diese Wasserstoffbombe war die erste von den USA jemals getestete

Lithium-Deuterid-Bombe und die erste nach dem Teller-Ulam-Design, wobei fester Fusionbrennstoff eingesetzt wurde. Die Stärke der Explosion überschritt in hohem Ausmaße die Vorhersagen, da Lithium-7 mit den schnellen Fusions-Neutronen reagierte und dadurch zusätzliches Tritium und Neutronen erzeugte. Der durch die Detonation entstandene Bravo-Krater weist einen Durchmesser von 2000 m und eine Tiefe von 76 m auf. Innerhalb von nur einer Minute erreichte der Atompilz eine Höhe von 15 km, zwei Minuten später eine Höhe von 30 km und nach sechs Minuten eine Höhe von fast 40 km. Nach acht Minuten erreichte die Wolke einen Durchmesser von 100 km mit einem Stamm von 7 km Dicke. Der Bravo-Test führte zum größten radiologischen Unfall in der Geschichte der USA. Durch falsche Wettervorhersagen, unerwartet hohe Explosionsausmaße und unzureichende Evakuierungen kam es zu nicht vorhersehbaren Kontaminationen. Innerhalb weniger Stunden lagerten sich Fallout-Partikel auf den 80 km entfernten Atollen Rongelap und Ailinginae ab und exponierten dadurch etwa 82 Personen. Ein japanisches Fischerboot befand sich ebenso im betroffenen Areal und somit wurden 23 Besatzungsmitglieder der Strahlung ausgesetzt. Nach diesem Test wurde ein Sperrgebiet um das Bikini-Atoll mit einem Radius von 1370 km und einer Gesamtfläche von 1500 000 km² errichtet; das entspricht etwa 1 % der gesamten Landfläche der Erde.

Zusätzlich zu den erwähnten Kernwaffentests führten auch verschiedene Unfälle mit Satelliten teilweise zu einer atmosphärischen Freisetzung von radioaktiven Partikeln. Am 21. April 1964 wurde ein Transit-Navigations-Satellit von der *Vandenburg Air Force Base* (Kalifornien) abgeschossen, der mit einer Isotopenbatterie (*Systems for Nuclear Auxiliary Power Generator*, SNAP 9A) betrieben wurde. Das Raketenabwurfssystem versagte und der Satellit, welcher etwa 1 kg ²³⁸Pu in Form von metallischem Plutonium enthielt, verglühte nach Wiedereintritt in die Erdatmosphäre in 50 km Höhe über dem Pazifik. Etwa 80 % des ²³⁸Pu-Fallouts durch SNAP 9A wurden in die südliche Hemisphäre eingebracht; demgegenüber sind in der südlichen Hemisphäre nur 20 % des weltweiten Fallouts vorhanden. Weitere Störfälle mit Satelliten sind bekannt, jedoch erfolgte hierbei keine Freisetzung von Radionukliden. Ein Wettersatellit der NASA wurde 1968 nach einem Fehlstart absichtlich zerstört, die beiden Behälter, die etwa 2 kg ²³⁸Pu Plutonium enthielten, wurden unversehrt aus dem Pazifik geborgen. Seit 1970 liegen etwa 2,6 kg ²³⁸Pu nach dem Verlust der Mondlandefähre von Apollo 13 eingekapselt auf dem Meeresgrund des Pazifiks.

Die durch den globalen Fallout freigesetzten Aktivitäten an ^{239,240}Pu und ²³⁸Pu in der nördlichen und südlichen Hemisphäre sowie die globale deponierte Aktivität sind in Tabelle 8 aufgeführt. Hierbei muss im Falle von ²³⁸Pu zwischen Plutonium, welches durch die Kernwaffentests freigesetzt wurde und dem durch den Unfall mit dem Navigationssatellit SNAP-9A freigesetzten Plutonium unterschieden werden. Die durch die Kernwaffentests freigesetzte Aktivität an ^{239,240}Pu in der nördlichen Hemisphäre ist erheblich größer als die auf der südlichen Hemisphäre deponierte Aktivität.

Plutonium in der Umwelt

Tabelle 8: Freigesetzte Aktivität an $^{239,240}\text{Pu}$ und ^{238}Pu durch den globalen Fallout [24, 26]

	Deponierte Aktivität in TBq		
	$^{239,240}\text{Pu}$	^{238}Pu (Kernwaffen)	^{238}Pu (SNAP-9A)
Nördliche Hemisphäre	9500	0,23	0,12
Südliche Hemisphäre	2,5	0,06	0,40
Global	12	0,28	0,51

Die Aktivitätskonzentrationen von $^{239,240}\text{Pu}$ und ^{238}Pu in oberflächennahen Böden sind in Tabelle 9 aufgeführt. Der natürliche Anteil an ^{239}Pu in den oberflächennahen Böden kann gegenüber den anthropogenen Quellen vernachlässigt werden. Die höchsten Aktivitätskonzentrationen werden im Sediment der Irischen See vorgefunden, da dort die Wiederaufarbeitungsanlage Sellafield Plutonium mit dem Abwasser in das Meer einleitet. Da sich Plutonium bevorzugt an Sediment anlagert, sind dort die Aktivitätskonzentrationen am höchsten.

Die $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentrationen im Meerwasser sind etwa drei Größenordnungen niedriger als in den oberflächennahen Böden; die entsprechenden Werte sind in Tabelle 10 angegeben. Auch im Meerwasser befindet sich durch die Einleitungen von Plutonium aus der Wiederaufarbeitungsanlage Sellafield die größte $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration im Wasser der Irischen See.

Tabelle 9: Aktivitätskonzentration $^{239,240}\text{Pu}$ und ^{238}Pu in oberflächennahen Böden (0–30 cm)

	Aktivitätskonzentration in Bq kg ⁻¹	
	Nördl. Hemisphäre	Südl. Hemisphäre
Natürlich ^{239}Pu	10^{-4}	
Kernwaffenfallout $^{239,240}\text{Pu}$	$7,1 \pm 3,1$	$1,4 \pm 0,9$
Kernwaffenfallout ^{238}Pu	$0,17 \pm 0,09$	$0,034 \pm 0,0017$
SNAP-9A	$0,09 \pm 0,06$	$0,22 \pm 0,15$
Bikini-Atoll		18–1333
Sediment Irische See	12–1750	

Tabelle 10: Aktivitätskonzentrationen von $^{239,240}\text{Pu}$ im Meer [24]

	Aktivitätskonzentration in Bq m^{-3}
Kernwaffenfallout Atlantik	$(2,5-67) \cdot 10^{-3}$
Kernwaffenfallout Pazifik	$(2-16) \cdot 10^{-3}$
Irische See	2-17

Die global verteilten Depositionsdichten der Isotope $^{239,240}\text{Pu}$ und ^{238}Pu sind in Abbildung 4 dargestellt [26]. Hierbei wird bei Betrachtung der ^{238}Pu -Depositionsdichte zwischen dem Fallout durch Kernwaffentests und dem Fallout durch den Unfall mit dem Navigationssatelliten SNAP-9A unterschieden. Die durch den Fallout von Kernwaffentests hervorgerufene $^{239,240}\text{Pu}$ -Kontamination ist in der nördlichen Hemisphäre erhöht; in äquatorialer Nähe ist die Deposition dieser Nuklide minimal. Der unterschiedliche Eintrag von Plutonium in die nördliche Hemisphäre und die südliche Hemisphäre ist in Abbildung 4 deutlich zu erkennen. Die globalen Depositionsdichten sind nicht konstant; es gibt vielmehr lokale Unregelmäßigkeiten, die in den einzelnen Kernwaffentestgebieten auftreten. Die Unterschiede in den Isotopenverhältnissen sind zwischen der Nordhalbkugel und der Südhalbkugel weit weniger ausgeprägt als die Unterschiede in den Depositionsdichten. Die erhöhten ^{238}Pu -Depositionsdichten auf der Südhalbkugel sind auf den Unfall des Navigationssatelliten SNAP-9A in der südlichen Hemisphäre zurückzuführen. Hierbei zeigt sich, dass der Austausch zwischen den Hemisphären gering ist und die Deposition vor allem in der Region auftritt, in der Plutonium in die Stratosphäre freigesetzt wurde. Der Austausch von Luftmassen in der Stratosphäre zwischen den beiden Hemisphären beträgt etwa 15 % pro Jahr [27].

Plutonium in der Umwelt

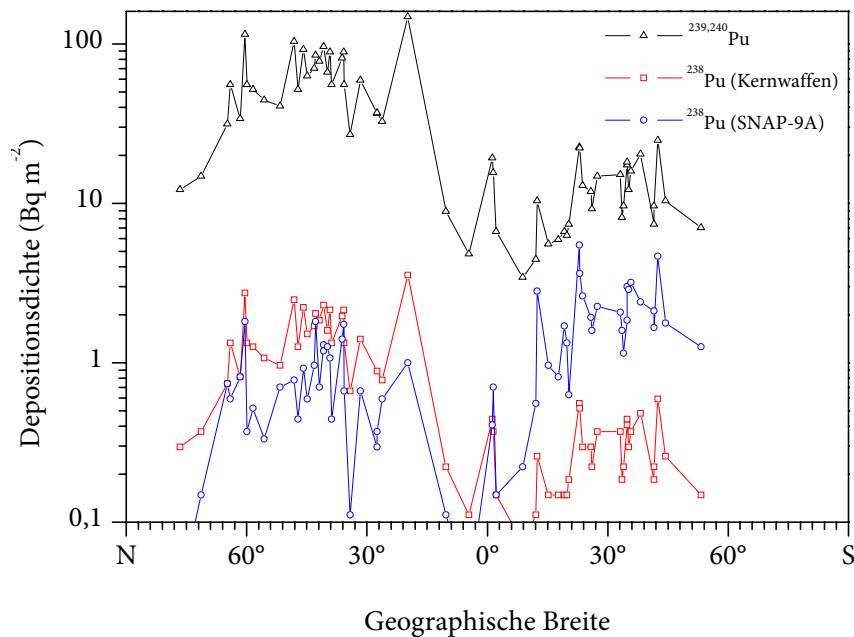


Abbildung 4: Global verteilte Depositionsdichten für Plutonium aus dem Fallout von Kernwaffentests und von SNAP 9A [26]

4.2.3 Wiederaufarbeitungsanlagen

Seit Beginn der siebziger Jahre dominieren die Ableitungen radioaktiver Abwässer aus den europäischen Wiederaufarbeitungsanlagen für Kernbrennstoffe die Aktivitätskonzentration künstlicher Radionuklide in der Nord- und Irischen See. Der größte Teil der Ableitungen wird der Wiederaufarbeitungsanlage Sellafield (Großbritannien) zugeschrieben, welche in die Irische See einleitet, gefolgt von La Hague (Frankreich), welche in den Englischen Kanal emittiert. Durch Meeresströmungen werden die Radionuklide in weitere Meeresgebiete eingebracht und konnten dort auch in Entfernungen von mehreren 1000 km nachgewiesen werden.

Die Wiederaufarbeitungsanlage Sellafield (früher: Windscale) liegt an der Irischen See in Nordwestengland (Großbritannien), etwa 20 km südlich von Whitehaven. Die Geschichte des Nuklearkomplexes begann 1950, als ein luftgekühlter Plutoniumreaktor (*Windscale Pile No. 1*) seinen Betrieb aufnahm. Etwa acht Monate später folgte *Windscale Pile No. 2* und zuletzt wurde 1952 die Wiederaufarbeitungsanlage in Betrieb genommen. Dabei handelte es sich um die erste britische Produktionsanlage für waffenfähiges Plutonium-239. Als Folge des *Windscale-Brandes* im Reaktor *Windscale Pile No. 1* im Oktober 1957 wurden die beiden Reaktoren stillgelegt, da es durch das Feuer zu einer erheblichen Freisetzung von radioaktivem Material kam. Die Wiederaufarbeitungsanlage wurde jedoch weiterhin betrieben und erhielt daraufhin den Namen *Sellafield*. Von den europäischen Wiederaufarbeitungsanlagen liefert Sellafield den größten

Beitrag an Aktiniden in die Nordeuropäischen Meere. Bis in die späten 70er Jahre wurden die radioaktiven Abfälle ohne jegliche Behandlung in die Irische See abgeleitet. Der Höhepunkt der Emissionen wurde im Jahr 1973 durch erhöhte Produktionsraten erreicht. Daraufhin sind die jährlichen Emissionen stark zurückgegangen, was auf die Entwicklungen und Fortschritte in der Abfallbehandlung zurückzuführen ist. Zwischen 1971 und 1999 wurden insgesamt mehr als 580 TBq $^{239,240}\text{Pu}$ freigesetzt, ein Großteil davon vor 1985 [28]. Die zeitliche Entwicklung der Emissionen von Plutonium aus Sellafield ist in Abbildung 5 dargestellt. Neben den emittierten Aktivitäten haben sich im Laufe der Zeit die Isotopenverhältnisse des emittierten Plutoniums durch verschiedene Prozesse verändert: Erhöhung des Abbrands der Kernbrennstoffe, verschiedene Wege der Abfall-Behandlung, Veränderungen am Reaktordesign und des Bestimmungszwecks (Waffen- oder Energieproduktion). Die Hauptquellen der flüssigen radioaktiven Abfälle sind chemische Abfälle und Spülwasser aus den Abklingbecken. Durch ein Pipeline-System, das 2,5 km weit ins Meer hineinreicht, werden Radionuklide mit den flüssigen Abfällen abgeleitet.

Die Wiederaufarbeitungsanlage *La Hague* liegt im Nordwesten der Normandie (Frankreich), etwa 20 km westlich von Cherbourg. Der Betrieb dieses Nuklearkomplexes begann 1966 mit einer Anlage zur Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente aus graphitmoderierten gasgekühlten Reaktoren. Bis ins Jahr 1987 verarbeitete die Anlage metallischen Brennstoff und wurde 1976 ausgebaut, um auch Brennelemente aus Leichtwasser-Reaktoren zu bearbeiten. Dadurch wurde die Kapazität von 400 t Brennstoff pro Jahr auf 800 t/a ausgeweitet. Die jährlichen Ableitungen sind jedoch unter 10^{11} Bq geblieben; das ist ein Faktor 10^4 weniger als die maximalen Sellafield-Ableitungen. Die Entwicklung der jährlichen Emissionen verschiedener Plutonium-Isotope aus La Hague in den Englischen Kanal ist in Abbildung 6 exemplarisch dargestellt. Seit 1998 werden nur noch die Gesamt-Alpha-Aktivität und die Aktivität des Betastrahlers ^{241}Pu angegeben.

Eine weitere für diese Arbeit wichtige Anlage ist das Kernkraftwerk Dounreay. Dieses wurde 1954 an der Nordküste Schottlands errichtet. Auf dem Gelände befinden sich heute drei stillgelegte Kernreaktoren und zwei stillgelegte Wiederaufarbeitungsanlagen. In einem Schacht in welchem abgebrannte Brennelemente aus den 60er Jahren lagerten ereignete sich 1977 ein Unfall als 2 kg Natrium hinabgelassen wurden. Da der Schacht mittlerweile mit Meerwasser geflutet war, kam es zu einer Explosion, wobei eine etwa sieben Tonnen schwere Betonabdeckung und eine Stahlplatte des Schachts einige Meter weit weg geschleudert wurden. Durch die Wucht der Explosion wurde radioaktives Material an die Oberfläche und ins Grundwasser befördert. Nach einem weiteren Zwischenfall wurde die komplette Anlage im Jahre 1996 stillgelegt.

Plutonium in der Umwelt

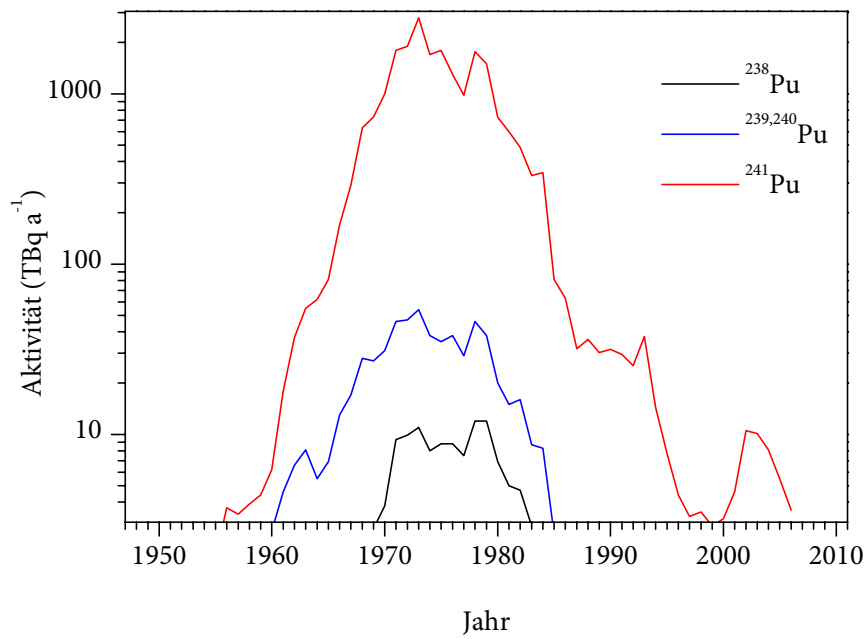


Abbildung 5: Ableitungen von Plutonium aus Sellafield in die Irische See [29]

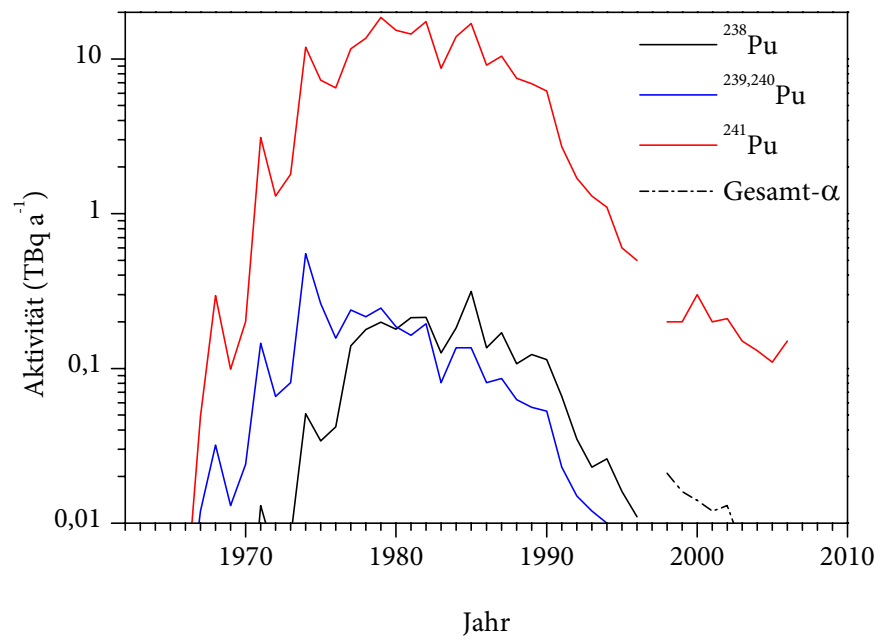


Abbildung 6: Ableitungen von Plutonium aus La Hague in den Englischen Kanal [29]

4.2.4 Unfälle mit B52-Bombern

Beim Absturz zweier B52-Bomber der amerikanischen Luftwaffe wurde Plutonium in die Umwelt eingebracht. Der erste Unfall ereignete sich am 17. Januar 1966 über der südspanischen Landzunge Palomares in der Provinz Almeria. Während eines Auftankmanövers in 9000 m Höhe über der Mittelmeerküste kollidierten ein aus North Carolina (USA) kommender B52-Bomber und ein KC-135-Tankflugzeug der US-Air-Force. Dabei kam es zu einer Explosion, wobei die 150 000 l Treibstoff an Bord der KC-135 in Flammen aufgingen und beide Flugzeuge abstürzten. Drei der vier Wasserstoffbomben an Bord des B52-Bombers stürzten in ein Wohngebiet von Palomares, die vierte Bombe fiel ins Meer und konnte unbeschädigt aus dem Meer geborgen werden. Die Sicherheitsvorkehrungen verhinderten eine thermonukleare Explosion, doch der konventionelle Sprengstoff zweier Bomben detonierte beim Aufprall auf den Boden, wobei etwa 0,2 kg Plutonium freigesetzt wurden. Offenbar lag das Plutonium in den detonierten Bomben in Form eines feinkörnigen Oxids vor, welches durch die Oberflächenwinde über einem Umkreis von 500 Hektar verteilt wurde. Ein weiträumig kontaminiertes Gebiet wurde anschließend abgetragen und der Boden in die USA verschickt; weniger stark kontaminierte Gebiete wurden umgeflügt [30].

Der zweite Unfall ereignete sich am 21. Januar 1968, als ein weiterer B52-Bomber bei einem Notlandungsversuch über Thule (Grönland) abstürzte. Das Flugzeug führte ebenfalls vier nukleare Bomben mit sich, die durch den Aufprall detonierten und dabei 0,5 Kilogramm Plutonium freisetzen. Das in oxidierte Form vorliegende Plutonium wurde durch die Explosion und durch das Feuer, welches durch den Treibstoff im Flugzeug entstand, verteilt. Ein Großteil der kontaminierten Eisschicht wurde abgetragen und in großen Behältern in die USA verschickt. Die darunter liegende Schicht aus Meeressediment wurde im folgenden Sommer durch schmelzendes Eis kontaminiert [31, 32, 33].

4.2.5 Der Unfall von Tschernobyl

Das Kernkraftwerk Tschernobyl befindet sich in der nördlichen Ukraine nahe der ukrainisch-weißrussischen Grenze. Die Stadt Tschernobyl liegt etwa 18 km südlich vom Kernkraftwerk entfernt. Der Reaktor-Komplex besteht aus vier Reaktorblöcken, wobei sich Block 1 und 2 bzw. Block 3 und 4 jeweils in einem Gebäude befinden. Zwei weitere Reaktorblöcke (Block 5 und 6) befinden sich seit dem Unfall in Block 4 im Baustopp. Der Reaktor Block 1 ging 1977 ans Netz, Block 4 im Jahre 1983.

Am 26. April 1986 ereignete sich im Block 4 des Kernkraftwerks Tschernobyl (Ukraine) der bislang schwerste Unfall in der zivilen Nutzung der Kernenergie. Während dieses Ereignisses waren alle vier Reaktoren in Betrieb. Bei Block 4 handelt es sich um einen Reaktor des Typs RBMK (russ.: *Reaktor Bol'schoi Moschtschnosti Kanalyni* = Reaktor hoher Leistung vom Kanaltyp), einen graphitmoderierten Siedewasser-Druckröhrenreaktor. Anstelle eines Druckbehälters wurde eine große Anzahl an Druckröhren (so genannte „Technologische Kanäle“) verwendet, in denen sich der Kernbrennstoff befand. Eigentlich sollte in jener Nacht lediglich ein Test des elektrischen Kontrollsystems durchgeführt werden, jedoch führten Unzulänglichkeiten des

Versuchsprogramms, unzulässige Eingriffe des Bedienungspersonals (z. B. Ausschalten des Notsicherheits-Systems) sowie mehrere nicht geplante Ereignisse zu einem höchst instabilen Zustands der Anlage, so dass es um 1:23 Uhr zu einer Explosion kam.

Durch die Explosion, die nachfolgenden Brände und Emissionen des schmelzenden Reaktorkerns kam es zur Freisetzung von Radionukliden mit einer Aktivität von insgesamt $5,3 \cdot 10^{18}$ Bq [34]. Dabei wurden hauptsächlich Edelgase sowie leicht flüchtige Nuklide (Iod, Tellur und Cäsium) freigesetzt, aber auch ein Teil des Brennstoffs wurde herausgeschleudert oder ausgetragen. Durch den heißen Luftstrom des Graphitbrandes wurden die radioaktiven Stoffe bis in eine Höhe von 1,2 km transportiert. Stark wechselnde meteorologische Bedingungen mit Niederschlägen beeinflussten den Transport der Radionuklide in der Troposphäre und führten zu einer hohen Inhomogenität des Fallouts und seiner Zusammensetzung. Am ersten Tage des Unfalls wurden lediglich 25 % des insgesamt freigesetzten Materials emittiert. In den darauf folgenden fünf Tagen nahm die Freisetzung radioaktiver Stoffe aufgrund der Löscharbeiten und des Einbringens von insgesamt etwa fünf Tonnen verschiedener Materialien (Borverbindungen, Blei, Sand und Ton) in den Krater stetig ab. Durch die heißen Gase und die Verbrennungsprodukte wurden feinverteilte Brennstoffteilchen emittiert. Der Ausstoß der radioaktiven Partikel reichte lediglich noch bis in eine Höhe von 200 bis 400 m. Durch die abgeworfenen Materialien und die dadurch behinderte Wärmeabfuhr heizte sich der Reaktorkern auf über 2000 °C auf. Dies führte zu einer Zunahme der freigesetzten Radionuklide in den darauf folgenden vier Tagen. Die freigesetzte Fraktion enthielt einen großen Anteil an oxidierten Brennstoffpartikeln. Am 6. Mai nahm die Freisetzung auf unerklärliche Weise abrupt ab. Eventuell spielten dabei Faktoren wie Gegenmaßnahmen und Bildung schwerflüchtiger Verbindungen der Radionuklide eine Rolle.

Der Brennstoff des Reaktors Block 4 hatte zum Zeitpunkt des Unfalls einen mittleren Abbrand von 10 MWd/kg (nach 715 Betriebstagen) bei einer ursprünglichen Urananreicherung von 2 %. Insgesamt 1659 zweiteilige Brennelemente befanden sich zu diesem Zeitpunkt im Reaktorkern. Angaben über das Aktivitätsinventar zum Zeitpunkt des Unfalls und die freigesetzten Aktivitäten der verschiedenen Plutonium-Isotope sind in Tabelle 11 aufgeführt. Die überwiegenden Aktivitäten der Actinoide wurden nicht großräumig verfrachtet sondern verblieben im Nahbereich um den Reaktor. Die höchsten Plutonium-Kontaminationen mit einer Depositionsdichte von mehr als 3,7 kBq/m² liegen innerhalb der 30 km-Zone [34].

Tabelle 11: Freigesetzte Plutonium-Isotope während des Reaktorunfalls in Tschernobyl [34]

Isotop	Halbwertszeit (a)	Aktivitätsinventar 26.04.1986 (PBq)	Freigesetzte Aktivität (PBq)	Freigesetzter Anteil des Inventars (%)
²³⁸ Pu	87,76	1	0,03	3
²³⁹ Pu	$2,41 \cdot 10^4$	0,85	0,03	3
²⁴⁰ Pu	$6,57 \cdot 10^3$	1,2	0,044	3
²⁴¹ Pu	14,41	170	5,9	3
²⁴² Pu	$3,74 \cdot 10^5$	0,0025	0,00009	3

Der Reaktorunfall von Tschernobyl führte zu einer starken Kontamination der umliegenden Regionen. In der nahe gelegenen Stadt Pripyat kam es kurz nach der Explosion zu einer ersten starken Kontamination. Die Stadt Pripyat wurde 1971 als Wohnort für die Beschäftigten und die Erbauer des Kernkraftwerks Tschernobyl gegründet. Die erste durch diese Explosion gebildete Wolke erlangte eine Höhe von 300–500 m und bewegte sich in westliche Richtung, wodurch sie eine bis zu 100 km lange Spur bildete. Dabei passierte die Wolke nach etwa 1,5–2 km den südlichen Teil von Pripyat, wobei nichtoxidierte Brennstoffpartikel (einige wiesen eine Größe von 10–100 μm auf) auf der Erdoberfläche abgelagert wurden. Des Weiteren stiegen durch die Wärmeentwicklung des Brennstoffs und durch den Graphit-Brand radioaktive Partikel bis in eine Höhe von 1000–1200 m auf und bewegten sich in einem Bogen um Pripyat in nordwestliche Richtung [35, 36]. Bei den hierbei freigesetzten Radionukliden handelt es sich um sehr mobile, flüchtige Radionuklide (Iod, Tellur, Cäsium) und fein verteilte, oxidierte Brennstoff-Partikel (1–3 μm). In der oberen Schicht der Atmosphäre wurden diese Partikel in westliche und südwestliche Richtungen transportiert.

Am 27. April herrschten überwiegend Luftströmungen in nördliche und nordwestliche Richtungen. Dadurch kam es zu einer Verschlimmerung der vorliegenden radiologischen Situation in Pripyat. Am 26. April betrug die Dosisleistung in der Stadt 0,14–1,3 mSv h^{-1} , doch schon am Abend des 26. April erreichte die Dosisleistung einen Bereich von 4–10 mSv h^{-1} und in einigen Stadtteilen sogar 15 mSv h^{-1} [36] bzw. bis zu 40–70 mSv h^{-1} [37]. Die 48 000 Einwohner der Stadt wurden 36 Stunden nach der Explosion innerhalb von nur 2,5 h komplett evakuiert. Der stärkste radioaktive Fallout wurde entlang der Randbezirke der Stadt beobachtet. Obwohl während dieser Zeit die freigesetzte Fraktion mit kleinen Aerosol-Partikeln, die sublimierte Radionuklide enthielten, angereichert war, kam es auch zu einer Kontamination der umliegenden Gebiete des Reaktors einschließlich der Umgebung von Pripyat. Am 28. und 29. April erreichten die radioaktiven Freisetzungen, die nun eine geringere Aktivität enthielten, nur noch eine Höhe von etwa 600 m, und die freigesetzten radioaktiven Partikel wurden in nordöstliche Richtungen transportiert [35]. Bei dem in Pripyat erfolgten Fallout handelt es sich ausschließlich um trockene Deposition mit einem hohen Anteil an Hot Particles, fein verteiltem Brennstoff und Baumaterial des Reaktors.

Um den Reaktor von Tschernobyl wurde eine Einteilung des Gebiets in vier Zonen vorgenommen. Die für diese Arbeit relevante Stadt Pripyat befindet sich in Zone 1. Um die kontaminierten Gebiete in Zonen einzuteilen, wurden hauptsächlich Depositionsdichten für ^{137}Cs herangezogen (Tabelle 12), aber auch solche für ^{90}Sr und Plutonium [38, 39, 40, 41]. Gebiete mit den drei höchsten Kontaminationsklassen befinden sich nahezu ausschließlich in Weißrussland, Russland und der Ukraine. Zunächst wurde die Zonen I zwangsevakuert, anschließend folgte Zone II. Die Bewohner der Zone III konnten an ihrem Wohnort verbleiben, erhielten aber ein Anrecht auf freiwillige Umsiedlung. Die Bewohner der Zone IV leben nun in einem Gebiet andauernder radiologischer Kontrolle. Die Plutonium-Depositionsdichten (kBq m^{-2}) in der Ukraine und ein vergrößerter Ausschnitt der hochkontaminierten Zone 1 sind in Abbildung 7 dargestellt [42].

Plutonium in der Umwelt

Tabelle 12: Einteilung in 4 Kontaminationsklassen

Zone	¹³⁷ Cs-Depositionsdichte (kBq m ⁻²)	Pu-Depositionsdichte (kBq m ⁻²)	Maßnahme
I	> 1480	k. A.	Zwangsevakuierung
II	555–1480	> 3,7	Zwangsevakuierung
III	185–555	0,37–3,7	Anrecht auf freiwillige Umsiedlung
IV	37–185	0,185–0,37	andauernde radiologische Kontrolle

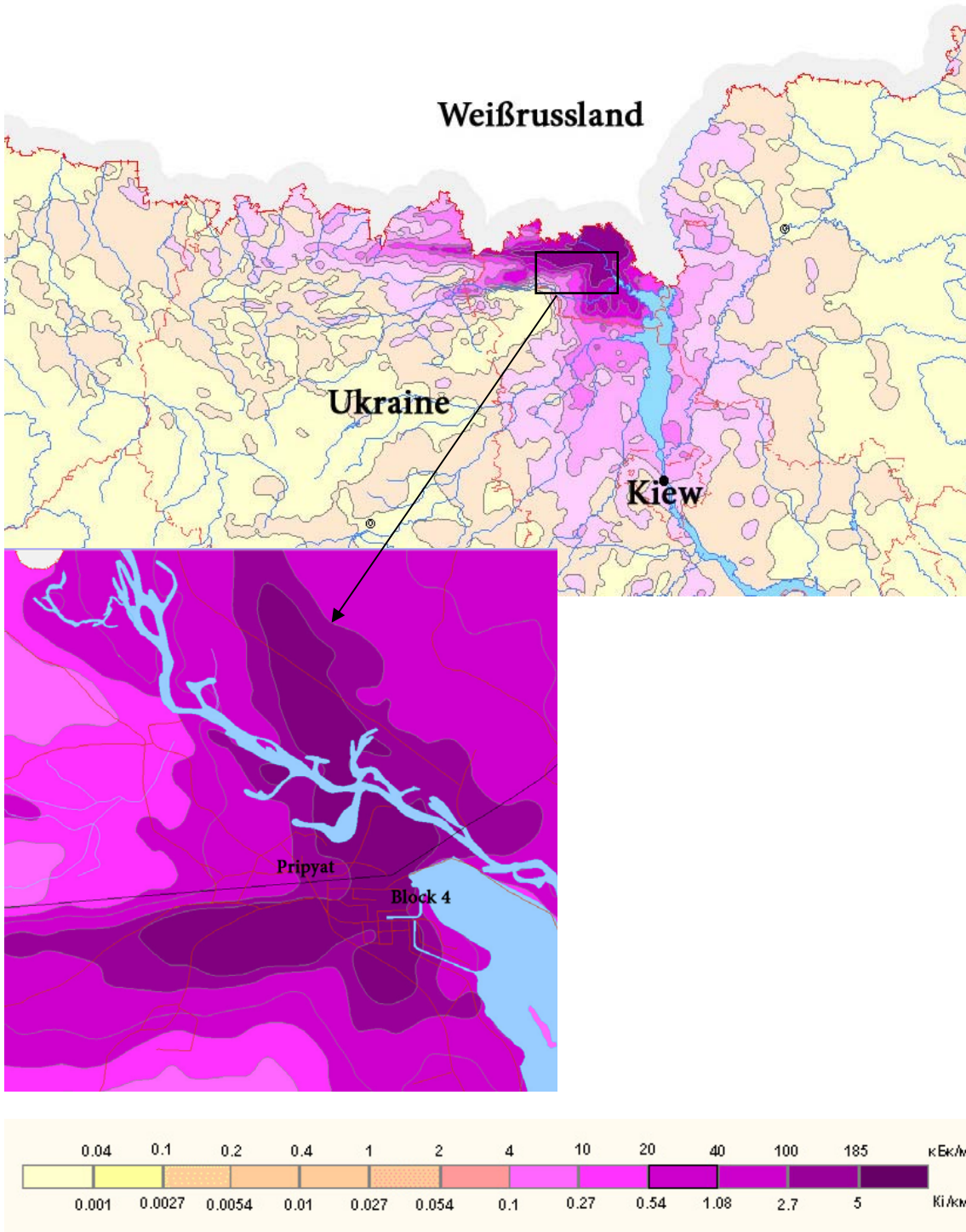
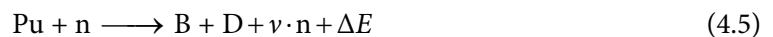


Abbildung 7: Plutonium-Depositionsdichten (obere Skala in kBq m⁻²) in der Ukraine und ein Ausschnitt aus Zone 1 [42]

4.3 Kernspaltung von Plutonium

Eine Kernreaktion wird ausgelöst, wenn ein Teilchen x auf einen Kern trifft und dadurch eine Kernspaltung initiiert (x, f); f steht für „fission“. Hierbei können verschiedene Geschosse x eingesetzt werden, wie beispielsweise Neutronen, Protonen, Deuteronen, α -Teilchen und schwere Ionen. Des Weiteren unterscheidet man zwischen Niederenergie-Kernspaltung und Hochenergie-Kernspaltung. Von Niederenergie-Kernspaltung spricht man, wenn die verwendeten Geschosse eine Energie bis zu etwa 10 MeV besitzen. Hierbei ist die Kernspaltung unter Verwendung von thermischen Neutronen die wichtigste, da diese eine große praktische und theoretische Bedeutung für Plutonium besitzt. Plutonium wird durch Neutronen in zwei mittelschwere Nuklide B und D gespalten, wobei mehrere Neutronen ($\nu = 2,9$ bei Kernspaltung von ^{239}Pu) entstehen und die Energie ΔE frei wird:



Die dabei freigesetzte Energie ist wegen der höheren Bindungsenergie pro Nukleon für mittelschwere Kerne als für schwere Kerne verhältnismäßig groß ($\Delta E = 200$ MeV). Dies ist die Grundlage für die Energieproduktion in den Kernreaktoren. Für g, u-Kerne wie ^{239}Pu und ^{241}Pu ist die Bindungsenergie eines zusätzlichen Neutrons besonders groß, und die Energieschwelle für die Spaltung beim Einfang eines Neutrons wird leicht überschritten. Daher ist bei diesen Nukliden der Wirkungsquerschnitt für die Kernspaltung mit thermischen Neutronen besonders groß. Die Wirkungsquerschnitte $\sigma_{n,f}$ und die durchschnittliche Zahl der freiwerdenden Neutronen ν sind in Tabelle 13 aufgeführt [2].

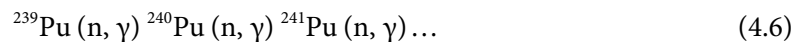
Kernspaltung von Plutonium

Tabelle 13: Wirkungsquerschnitte für die Kernspaltung mit thermischen Neutronen ($E_n = 0,025 \text{ eV}$)

Nuklid	σ_n (barn)	ν
^{236}Pu	165	$2,3 \pm 0,19$
^{237}Pu	2400	
^{238}Pu	17	$2,33 \pm 0,08$
^{239}Pu	743	$2,974 \pm 0,138$
^{240}Pu	$\approx 0,03$	$2,884 \pm 0,007$
^{241}Pu	1009	$2,969 \pm 0,023$
^{242}Pu	$< 0,2$	$2,91 \pm 0,02$
^{243}Pu	196	

4.4 Bildung von Plutonium-Isotopen in Kernreaktoren

Aufgrund unterschiedlicher Produktionsprozesse variieren die Isotopenverhältnisse der verschiedenen Plutonium-Isotope stark. Je stärker bzw. länger das Brennmaterial bestrahlt wird, desto mehr ^{238}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu entstehen im Verhältnis zu ^{239}Pu . Die höheren Massen der Plutonium-Isotope werden durch sukzessiven Neutroneneinfang produziert:



Ein Maß für den Verbrauch des Spaltstoffs in einem Kernreaktor ist der Abbrand. Er wird definiert als Menge der erzeugten Energie pro eingesetzte Masse des Brennstoffs in MWd kg^{-1} . Während des Betriebs des Kernreaktors treten verschiedene Kernreaktionen auf, die die Zusammensetzung des Brennstoffs laufend verändern. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Transmutationsreaktionen durch (n, γ) -, β^- - und Alphazerfälle. Durch diese Prozesse entstehen viele verschiedene Aktivierungsprodukte des Brennstoffs. Die Bildung der einzelnen Plutonium-Isotope durch Transmutationsreaktionen ist in Abbildung 8 dargestellt. Hierbei werden die Plutonium-Isotope hauptsächlich durch Neutronenabsorption von Uran-238 und den dabei entstehenden Isotopen gebildet. Die wichtigste Transmutationsreaktion, die zur Bildung von Plutonium führt, ist die Absorption eines Neutrons, welche zur Bildung von ^{239}U führt. Durch anschließende sukzessive β^- -Zerfälle bildet sich ^{239}Np und schließlich ^{239}Pu . Durch Neutronenabsorption von ^{239}Pu werden Plutonium-Isotope höherer Massen und andere Transurane gebildet. Diese Bildungsreaktionen stehen in Konkurrenz zu Neutronen-induzierten Spaltreaktionen. Durch β^- -Zerfall von ^{241}Pu und ^{243}Pu und erneute Neutronen-Einfangsreaktionen werden

Plutonium in der Umwelt

Isotope höherer Actinide (Americium, Curium, usw.) gebildet. Diese Reaktionen aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht dargestellt.

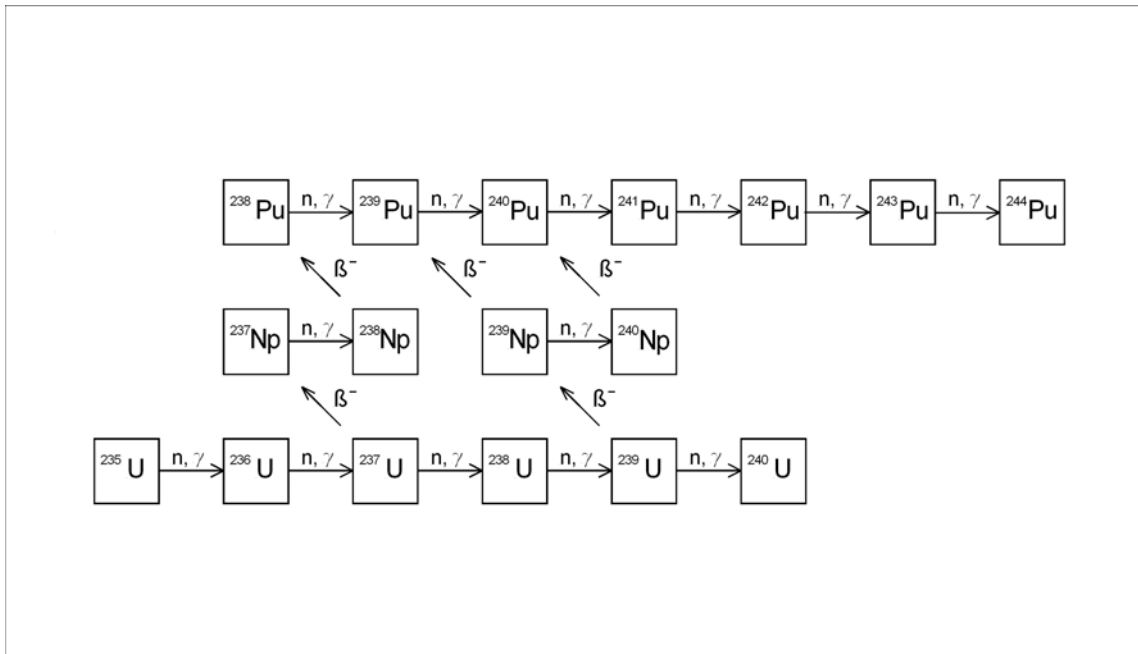
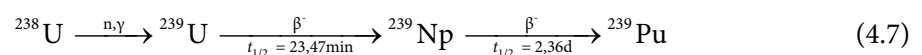


Abbildung 8: Transmutationsreaktionen, die zur Bildung von Plutonium führen

Durch die Neubildung von Nukliden wie ^{239}Pu und ^{241}Pu , die ebenso wie das eingesetzte ^{235}U in einem thermischen Reaktor spaltbar sind, wird die Reaktivität positiv beeinflusst:



Durch Neutroneneinfang werden nicht spaltbare Nuklide (z. B. ^{240}Pu) in spaltbare Nuklide umgewandelt. Andere Nuklide, wie zum Beispiel ^{242}Pu , sind selbst weder spaltbar, noch liefern sie durch Transmutation spaltbare Produkte. Diese Nuklide wirken aus diesem Grund als parasitäre Absorber, deren Konzentrationserhöhung mit steigendem Abbrand des Brennstoffs einen negativen Einfluss auf die Reaktivität hat. Der Verlauf der Isotopenverhältnisse während des Betriebs eines Leichtwasserreaktors im UO_2 -Brennstoff mit einer ursprünglichen Anreicherung von 4,0 % ^{235}U bzw. im MOX-Brennstoff mit einem ursprünglichen spaltbaren Plutonium-Gehalt von 4,0 % ist in Abbildung 9, 10, 11 dargestellt [43].

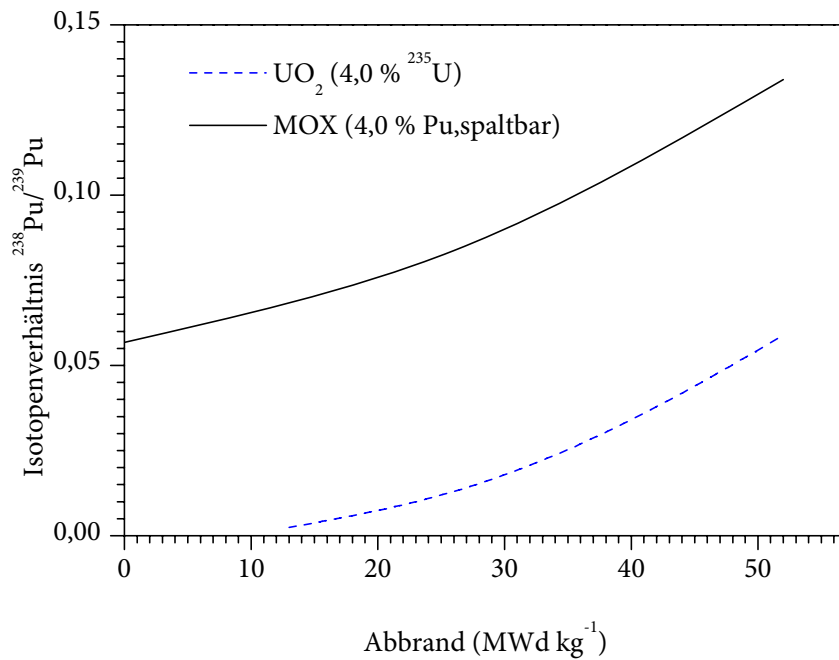


Abbildung 9: $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis in Abhängigkeit vom Abbrand

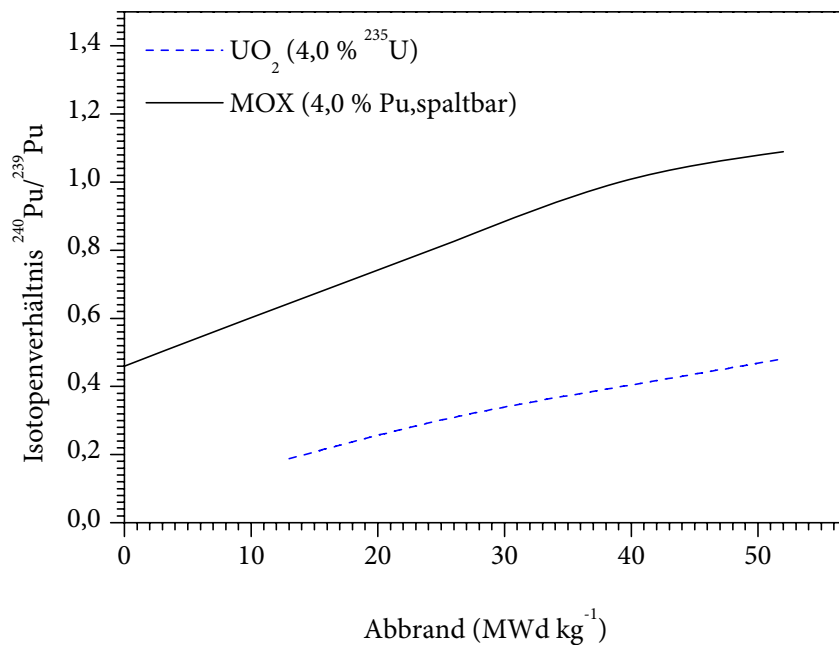


Abbildung 10: $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis in Abhängigkeit vom Abbrand

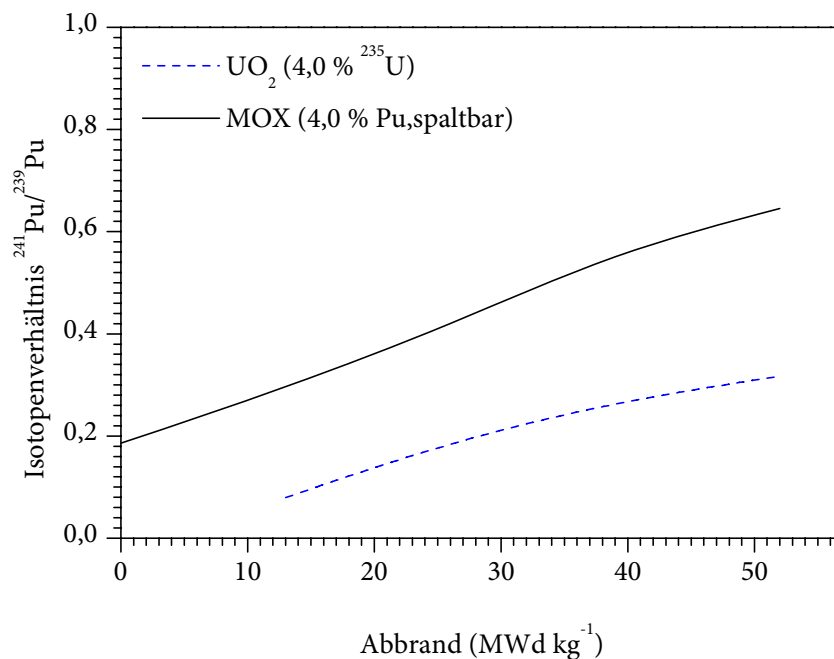


Abbildung 11: $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis in Abhängigkeit vom Abbrand

4.5 Kernwaffen

Waffenfähiges Plutonium enthält mehr als 93 % ^{239}Pu und weniger als 7 % ^{240}Pu . Eine geringe Menge an ^{241}Pu ist gewöhnlich in einem für Kernwaffen typischen Isotopengemisch enthalten. Die Konzentration an ^{241}Pu sollte jedoch nicht zu groß sein, da ^{241}Pu mit einer Halbwertszeit von etwa 14 Jahren in ^{241}Am zerfällt. Daher hängt der Anteil an ^{241}Am in Kernwaffen vom Alter des Brennstoffs ab. Plutonium für Kernwaffenzwecke wird aus diesen Gründen in einem speziellen Reaktor mit geringen Abbrand ($< 20 \text{ MWd kg}^{-1}$) dargestellt, um die Bildung von ^{240}Pu und ^{241}Pu zu minimieren. Mit zunehmendem Abbrand erhöhen sich die Konzentrationen der störenden Plutonium-Isotope, wodurch die Eignung des Plutoniums für die Verwendung in Kernwaffen abnimmt. Plutonium aus Energie erzeugenden Leichtwasserreaktoren mit typischen Abbränden von über 30 MWd kg^{-1} ist für die Verwendung in Kernwaffen unbrauchbar. Die Sprengkraft bei einem Kernwaffentest ist abhängig von der Funktionsweise der Kernwaffe. Um eine möglichst hohe Sprengkraft zu erreichen, muss gewährleistet sein, dass die Dichte des Spaltstoffs hoch ist und dass das Spaltmaterial nicht durch die Explosionswirkung der Kettenreaktion auseinander gebracht wird. Des Weiteren ist ein sehr schnelles Anwachsen der Neutronenzahl bei Kernwaffenexplosionen erwünscht. Bei Kernwaffenexplosionen, die mit einer geringen Sprengkraft verlaufen, ist nach der Explosion noch eine große Menge unverbrauchtes ^{239}Pu vorzufinden. Dies spiegelt sich im $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis durch einen hohen Anteil an ^{239}Pu wider.

Die ersten entwickelten Kernwaffen enthielten einen bestimmten Bereich mit ^{239}Pu oder ^{35}U , wodurch nur ein geringer Anteil des Spaltstoffs verbraucht wurde. Die Einführung eines Deuterium-Tritium-Gases führte zur Bildung zusätzlicher Neutronen, die wiederum neue Kettenreaktionen auslösten und somit einen nahezu vollständigen Verbrauch des Spaltstoffs auslösten.

Bei Kernwaffenexplosionen werden innerhalb einer kurzen Zeit (10^{-8} – 10^{-6} s) sehr hohe Neutronenflüsse (10^{23} – 10^{25} Neutronen cm^{-2}) erzeugt. Dabei findet in sehr rascher Abfolge Neutroneneinfang statt, wodurch Uran- und Plutonium-Isotope recht hoher Massen entstehen. In diesem Falle besteht kaum eine Möglichkeit des Zerfalls der verschiedenen Uran-Isotope, welche die Kette des sukzessiven Neutroneneinfangs unterbrechen könnte. Im Kernreaktor dagegen erfolgt der Neutroneneinfang langsamer und unter kontrollierten Bedingungen, wodurch das gebildete Produkt zerfallen kann, bevor der nächste Neutroneneinfang stattfinden kann. Durch die Kernwaffentests wurden hauptsächlich kleine oxidierte Plutonium-Partikel freigesetzt. Die relativen Häufigkeiten der bei Kernwaffenexplosionen gebildeten Transurane variieren je nach Ausbeute und Zusammensetzung der Kernwaffe signifikant. Vor den ersten thermonuklearen Tests im Jahre 1952 führten die Detonationen der Kernwaffen zu relativ geringen Ausbeuten. Daher überschritten die dabei gebildeten Transurane nicht die Atommasse 243. Bei den anschließend durchgeführten thermonuklearen Tests wurden höhere Ausbeuten erreicht. Die dabei gebildeten Transurane erreichten Massen bis maximal 255.

4.6 Isotopenverhältnisse

Die Isotopenverhältnisse sind ein Hilfsmittel zur Identifikation der Quellen des in der Umwelt vorhandenen Plutoniums. Im Laufe der Zeit wurden verschiedene anthropogene Quellen in der Umwelt erzeugt, von denen jede ein einzigartiges Isotopenmuster aufweist. Die Quellen setzen ihr Inventar durch das Ableiten und Deponieren radioaktiver Abfälle, dem unkontrollierten Austreten von radioaktivem Material aus Nuklearanlagen oder durch Unfälle mit nuklearen Waffen bzw. nuklearbetriebenen Weltraumfahrzeugen in die Umwelt frei.

Für die Identifikation der verschiedenen Plutonium-Quellen wird hierfür meist das $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis verwendet, da es sich direkt aus den alphaspektrometrischen Untersuchungen ergibt. Dieses Isotopenverhältnis ist jedoch störanfällig, da es sich auf ^{238}Pu bezieht, welches durch den Zerfall von ^{242}Cm nachgebildet werden kann. Des Weiteren kann nur die Summe der beiden Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu angegeben werden, da die Alphaspektrometrie die beiden Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu wegen der geringen Energiedifferenz nicht trennen kann. Durch die Anwendung der AMS kann nun anstatt des sonst gebräuchlichen $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis und das $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis verwendet werden. Die Bestimmung von ^{238}Pu per AMS ist derzeit nicht möglich, da ^{238}U zu Störungen auf der gewünschten Masse führt. Die Kombination aus Alphaspektrometrie und AMS liefert alle relevanten Isotopenverhältnisse. Das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis ist am wenigsten störanfällig und kann wegen der hohen Halbwertszeiten ohne Referenzdatum angegeben werden, daher kommt dem $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis die größte Bedeutung zu.

Tabelle 14: Bestimmung von Pu-Isotopenverhältnissen mit unterschiedlichen Messmethoden

	$\frac{^{238}\text{Pu}}{^{239,240}\text{Pu}}$	$\frac{^{238}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}}$	$\frac{^{240}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}}$	$\frac{^{241}\text{Pu}}{^{239}\text{Pu}}$
Alphaspektrometrie	ja	nein	nein	nein
AMS	nein	nein	ja	ja
AMS + Alphaspektrometrie	ja	ja	ja	ja

Hohe $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse werden gebildet, wenn Brennmaterial unter kontrollierten Bedingungen bestrahlt wird; das ist zum Beispiel in Kernkraftwerken der Fall. Jedoch zeigt sich auch hier wegen der unterschiedlichen Reaktortypen eine große Variabilität der Isotopenverhältnisse. Gängige Reaktortypen sind zum Beispiel Druckwasserreaktoren (DWR), Siedewasserreaktoren (SWR) und Forschungs- bzw. Materialtestreaktoren (MTR), von denen jeder charakteristische Merkmale wie Anfangsbeladung, Moderator, Neutronenfluss, Neutronenenergiespektrum und Abbrand aufweist. Von diesen Eigenschaften hängt die Zusammensetzung der einzelnen Plutonium-Isotope ab. Die geringen Häufigkeiten von schweren Plutonium-Isotopen kommen durch Verstärkung des Neutronenspektrums und der daraus folgenden bevorzugten Spaltung anstelle des Neutroneneinfangs zustande. In Abbildung 12 ist das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis, das beim Betrieb verschiedener Reaktortypen entsteht, für Plutonium aus Sellafield, für durch Kernwaffentests freigesetztes Plutonium und für waffenfähiges Plutonium dargestellt [44, 45, 46]. Bei den Kernreaktoren liegen im MTR die geringsten $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse vor, da zu Versuchszwecken die Bestrahlungszeiten sehr kurz sind und die Brennelemente häufig ausgetauscht werden. Etwas höhere Isotopenverhältnisse treten beim Siedewasserreaktor mit einer typischen Anfangsanreicherung von 1,9 % ^{235}U und einem beispielhaften Abbrand von 22 MWd kg^{-1} auf sowie beim Druckwasserreaktor mit einer typischen Anfangsanreicherung von 3,5 % und einem beispielhaften Abbrand von 26 MWd kg^{-1} . Der RBMK-1000 entspricht dem in Tschernobyl verwendeten Reaktor. Der Entladeabbrand ist hier jedoch etwa doppelt so hoch wie der durchschnittliche während des Reaktorunglücks vorliegende Abbrand. Aus diesem Grund sind die $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse des hier aufgeführten RBMK-Reaktors etwas höher als die durch den Unfall von Tschernobyl freigesetzten Plutonium-Isotopenverhältnisse.

Isotopenverhältnisse

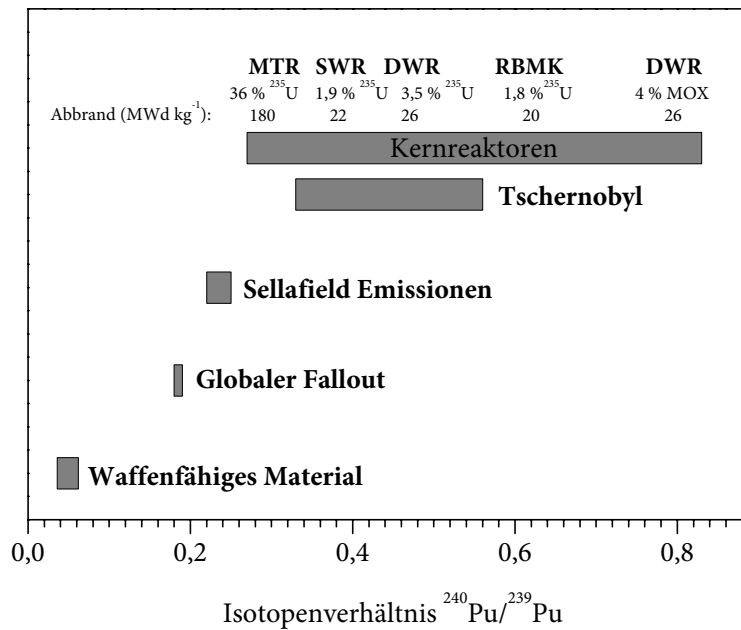


Abbildung 12: ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnisse verschiedener Quellen

Die höchsten ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnisse treten bei der Verwendung von MOX-Brennelementen (z. B. 4 %) in Druckwasserreaktoren auf. Die geringsten ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnisse weisen die waffenfähigen Materialien auf, da Kernwaffen einen hohen Anteil an spaltbarem ²³⁹Pu verlangen. Dagegen stört insbesondere das nicht spaltbare ²⁴⁰Pu aufgrund seines hohen Neutroneneinfangquerschnitts ($\sigma = 290$ b). Zur Herstellung von waffenfähigem Material müssen daher kurze Bestrahlungszeiten eingehalten werden, bevor die Brennelemente entfernt und das Plutonium abgetrennt wird. Für die Herstellung von nuklearen Waffen wird ein geringes ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnis benötigt ($< 0,07$). Nach der Detonation steigt dieses Verhältnis als Folge der Neutroneneinfang-Reaktionen an; der exakte Wert hängt von den jeweiligen Testbedingungen ab. Das nach der Detonation der Kernwaffe vorliegende Plutonium setzt sich aus unverbrauchtem Spaltstoff, Aktivierungs- und Zerfallsprodukten zusammen. Das nach Kernwaffenexplosionen typische gefundene ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnis ist eine komplexe Mischung, welche von verschiedenen Faktoren abhängt. Einfluss darauf haben das Design der Kernwaffe, physikalische und chemische Prozesse, die während der Explosion stattfinden, geographische Lage des Testgebiets und der Prozess des atmosphärischen Transports. Aus diesem Grunde bewegt sich das ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnis des Kernwaffenfallouts zwischen 0,10 und 0,35. Das gemittelte, globale Fallout-Verhältnis für ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu beträgt $0,176 \pm 0,014$ [47] und bleibt aufgrund der langen Halbwertszeiten der Plutonium-Isotope annähernd unverändert. Eine erneute Begutachtung der Arbeit von Krey durch Kelley, Bond und Beasley (1999) ergab ein Isotopenverhältnis von $0,180 \pm 0,014$ [48]. Unterschiede der globalen und regionalen ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnisse weisen auf weitere – zusätzlich zum globalen Fallout – Plutonium-Quellen hin. Waffenfähiges Plutonium mit weniger als 5 % ²⁴⁰Pu führt nach

der Detonation zu einem geringeren $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis als 0,18. Kernwaffentests die in den Jahren 1951–1955 im Nevada-Testgebiet durchgeführt wurden, ergaben ein $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis von 0,028; spätere Tests (1957–1961) produzierten ein Verhältnis von 0,054 [49]. Ein Kernwaffentest mit einer hohen Sprengkraft führt zu $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnissen, die größer sind als die Werte für den globalen Fallout. Dies ist abhängig von der Bauart der Bombe und dem thermischen Neutronenfluss. Als Beispiel wird hier der Castle/Bravo-Test genannt, der 1954 auf dem Bikini-Atoll durchgeführt wurde und zu einem hohen $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis von $0,32 \pm 0,03$ führte [48]. Die Isotopenverhältnisse variieren jedoch je nach Testbedingungen, so wurden auf der Runit-Insel (Enewetak-Atoll) sehr geringe $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse (0,065) gefunden. An dieser Stelle ist auch zu nennen, dass in einer antarktischen Eisprobe (auf 1954 datiert) ebenfalls ein hohes $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis ($\sim 0,3$) gefunden wurde. Dies deutet darauf hin, dass die Probe durch den Fallout der Kernwaffentests auf den Marshall-Inseln kontaminiert wurde, und zwar sehr wahrscheinlich hauptsächlich durch den Bravo-Test [50].

Die Isotopenverhältnisse der Paare $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ und $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ sind ebenfalls wichtige Hilfsmittel zur Bestimmung der Herkunft des in der Umwelt gefundenen Plutoniums. In Tabelle 15 sind typische Isotopenverhältnisse unterschiedlicher Plutonium-Quellen aufgeführt. Da sich die Zusammensetzung der einzelnen Plutonium-Isotope beim Betrieb der Wiederaufarbeitungsanlagen laufend ändert, gestaltet sich die Bestimmung der Isotopenverhältnisse des freigesetzten Plutoniums schwierig. Das Isotopenverhältnis La Hague wurde in einer Abwasser-Probe aus dem Jahr 1996 ermittelt. Die Angaben aus Sellafeld beziehen sich auf Oberflächen-Sediment.

Tabelle 15: Isotopenverhältnisse verschiedener Plutonium-Quellen

Quelle	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}^*$	Referenz
waffenfähig	0,036–0,062	$(0,11–1,9) \cdot 10^{-3}$	0,001–0,02	[46, 51, 52]
Kernwaffen-Fallout	0,18–0,19	$(1,77 \pm 0,32) \cdot 10^{-4}$	0,0095	[28, 48, 53]
Tschernobyl	0,33–0,56	$\sim 0,0043$	0,054	[5, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61]
Sellafeld	0,22–0,25	$\sim 0,0012$	$\sim 0,0116$	[62, 63, 64]
La Hague	$0,34 \pm 0,03$			[65]
Bikini-Atoll	$0,32 \pm 0,03$	$(7,9 \pm 0,39) \cdot 10^{-6}$	$(2,22 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	[49, 66]

*Referenzdatum: Juli 2006

In Abbildung 13 sind die veröffentlichten $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse dargestellt. Die Standardabweichung beträgt hierbei 1σ . Diese Isotopenverhältnisse variieren und wurden durch Abbrand-Rechnungen und durch experimentelle Methoden ermittelt.

Isotopenverhältnisse

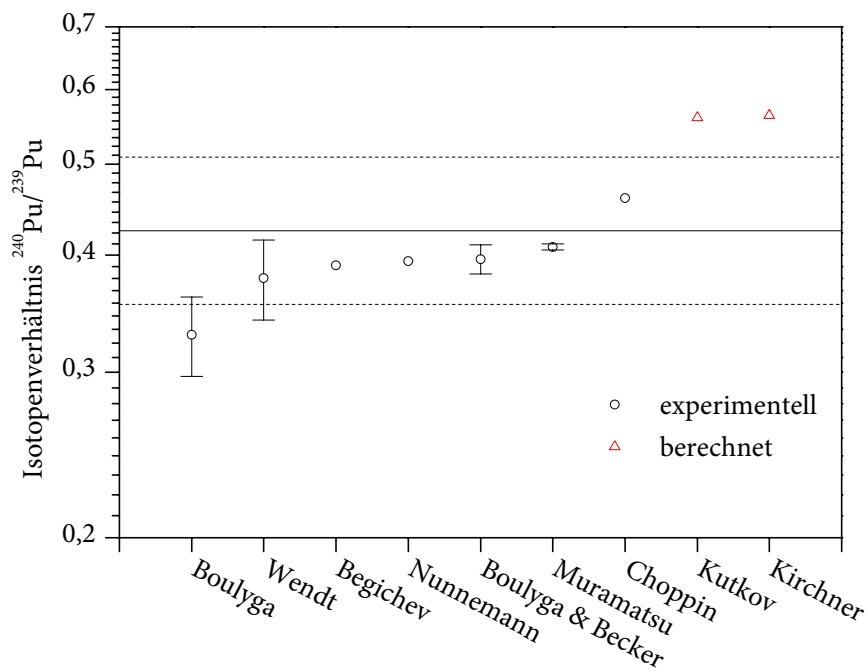


Abbildung 13: Veröffentlichte $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse für Plutonium aus dem Reaktor von Tschernobyl

4.7 Plutonium in Wasser und Sediment

Die erste signifikante Einleitung von Plutonium in die Weltmeere begann 1945 als Folge des Fallouts der ersten Kernwaffentests und der Ableitungen aus den Kernwaffen produzierenden Anlagen. Im Laufe der folgenden 60 Jahre wurde der Gehalt an Plutonium in den Weltmeeren durch den Eintrag von Plutonium als Folge einer Vielzahl von Kernwaffenexplosionen, Ableitungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen und Unfällen mit radioaktivem Material weiter erhöht. Einleitungen aus Kernkraftwerken spielen für das Aktivitätsinventar des Meeres hingegen kaum eine Rolle; sie sind nur in unmittelbarer Umgebung dieser Anlagen nachzuweisen. Ebenso sind die bis 1982 durchgeführten Versenkungen schwach-radioaktiver Abfälle in mehr als 4000 m Tiefe im Nordostatlantik vernachlässigbar. Des Weiteren führten die früheren Versenkungen radioaktiver Abfälle der UdSSR in die Barent- und Karasee sowie das 1989 gesunkene russische Atom-U-Boot *Komsomolets* in etwa 1700 m Tiefe in der Norwegensee zu keiner erhöhten Kontamination dieser Meeresgebiete oder gar der Nordsee. Insgesamt wurden etwa $16 \cdot 10^{15}$ Bq Plutonium in die aquatischen Systeme der Welt eingebracht [67]. Die Konzentration an Plutonium im Meerwasser liegt in der Größenordnung von 10^{-5} Bq/kg, woraus ersichtlich wird, dass ein Großteil des deponierten Plutoniums nicht im Meerwasser gelöst vorliegt, sondern in den Sedimenten abgelagert wurde.

Durch die Wechselwirkung mit Bestandteilen der natürlichen Gewässer werden verschiedene Plutonium-Spezies gebildet. Grundwasser, Flüsse, Seen und die Ozeane enthalten eine Vielzahl unterschiedlicher Substanzen. Neben der Hauptkomponente Wasser müssen noch weitere anorganische Komponenten betrachtet werden:

- Gelöste Gase, wie Sauerstoff und Kohlendioxid, die das Redoxpotential und den pH-Wert des Wassers beeinflussen
- Salze (z. B. NaCl, NaHCO₃), die den pH-Wert und die Ionenstärke beeinflussen
- Anorganische Kolloide (Polykieselsäure, Eisenoxide/Eisenhydroxide und feinverteilte Tonminerale)
- Anorganisch suspendierte Stoffe wie beispielsweise grobkörnige Teilchen (nur in bewegtem Wasser)

Des Weiteren spielen organische Verbindungen in Wasser eine wichtige Rolle. Hierbei handelt es sich um

- Verbindungen geringer molekularer Masse, wie organische Säuren, Amine und Aminosäuren
- Hochmolekulare Verbindungen (Humin- und Fulvinsäuren) und daraus oder durch Abbau von organischer Materie gebildete Kolloide
- Suspendierte grobkörnige Partikel aus organischer Materie
- Mikroorganismen

Die Konzentrationen dieser Verbindungen in natürlichen Gewässern variiert über einen großen Bereich. Grobkörnige Partikel werden nur in bewegten Gewässern beobachtet und lagern sich ab, wenn die Bewegungen nachlassen oder stoppen. Obwohl die oben genannten Komponenten nur in geringen Konzentrationen vorkommen, ist ihre Konzentration dennoch meist um mehrere Größenordnungen höher als die des betrachteten Radionuklids und daher nicht vernachlässigbar.

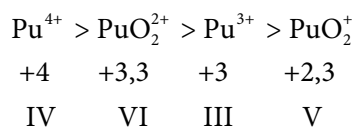
Das Verhalten von Plutonium in Wasser ist sehr komplex und hängt von vielen verschiedenen Faktoren ab. Hier spielen die chemische Speziation, vorherrschende hydrologische Bedingungen und die Wechselwirkungen mit suspendierten Teilchen, organischen Verbindungen und Sedimenten eine Rolle. Die vorherrschenden Reaktionen werden im Wesentlichen durch den pH-Wert des Wassers bestimmt. Dies trifft auf folgende Reaktionen zu:

- Säure-Base-Gleichgewichte im wässrigen System, darunter auch Hydrolyse und Polymerisation
- Adsorption, da Protonen mit Kationen um die Adsorptions-Plätze konkurrieren und Hydroxyl-Ionen mit den Anionen. Ebenso ist die Oberflächenladung der meisten Mineralien abhängig vom pH-Wert
- Bildung von Metall-Komplexen, da die Protonen mit den Metallionen um die Bindungsstellen an schwache Lewis-Säuren konkurrieren und die OH⁻-Ionen mit anderen möglichen komplexbildenden Liganden

- Redoxreaktionen. Durch Oxidation werden Protonen gebildet, wogegen bei Reduktionen Protonen verbraucht werden
- Die Löslichkeit und die Geschwindigkeit der Auflösung von Mineralien sind stark pH-abhängig. Durch die Verwitterung von Karbonat-, Silikat und Aluminosilikat-mineralien werden Protonen verbraucht und Metall-Kationen freigesetzt

Die Löslichkeit von Plutoniumverbindungen in Wasser ist im Allgemeinen gering; es zeigt sich eine starke Tendenz zur Anlagerung an Sedimenten. Die Löslichkeit der Plutonium-Verbindungen in Wasser wird durch die Komplexbildung durch Anionen wie Hydroxid, Carbonat, Phosphat und Humat bestimmt. Durch die Sorption an Kolloide und suspendierten Partikeln wird die Löslichkeit der Plutonium-Verbindungen in Wasser erhöht, wogegen die Löslichkeit durch Fällungsreaktionen mit Phosphat, Hydroxid, Carbonat und/oder Sorption an mineralische Oberflächen limitiert wird. Die häufigsten Kationen in Meerwasser sind Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} , die häufigsten Anionen sind Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Br^- und F^- . Frischwassersysteme weisen große Variabilitäten im pH- und E_h -Bereich auf, die von den lokalen Einflüssen abhängen. Für den pH-Bereich von 4–10 wurden in oxischen Oberflächengewässern E_h -Werte im Bereich 0,2–0,6 V gemessen, in anoxischen Gewässern $-0,4$ – $0,0$ V [68]. Frischwassersysteme enthalten meist geringe Mengen anorganischer Anionen, dagegen häufig sehr viele organische Stoffe, die auch komplexierende und reduzierende Eigenschaften haben. Huminstoffe kommen in Oberflächengewässern und Grundwasser in Konzentrationen von weniger als 1 mg (TOC)/l bis mehr als 100 mg (TOC)/l vor (TOC = Total Organic Carbon) [69].

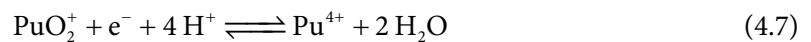
Eine Sonderstellung nimmt Plutonium im Bereich der Oxidationsstufen ein, da dieses Actinoid in vielen verschiedenen Oxidationsstufen vorkommt und unter entsprechenden Bedingungen sogar gleichzeitig in vier verschiedenen Formen (III, IV, V und VI) vorliegen kann. Diese große Bandbreite an Oxidationszuständen macht die aquatische Plutoniumchemie komplex, da jeder Oxidationszustand spezielle Komplexe und Verbindungen bildet. In Meerwasser kommt Plutonium hauptsächlich als Gemisch reduzierter (Pu^{4+}) und oxidiertes (PuO_2^{2+}) Spezies vor. Aus den effektiven Ionenladungen kann direkt auf die Stärke der Komplexe geschlossen werden. So bildet beispielsweise Pu(IV) den stärksten und stabilsten Komplex, Pu(V) hingegen den schwächsten. Plutonium in den Oxidationsstufen III und IV liegt als einfach hydratisiertes Kation ($\text{Pu}_{(\text{aq})}^{3+}$ oder $\text{Pu}_{(\text{aq})}^{4+}$) vor. Die Oxidationsstufen V und VI sind als reine Kationen wegen ihrer großen positiven Ladung in Wasser instabil und bilden daher in wässriger Lösung sofort Trans-Dioxo-Kationen (PuO_2^+ bzw. PuO_2^{2+}); auch Plutonyl-Ionen genannt. Durch die kovalenten Bindungen zwischen dem Plutonium-Atom und den beiden Sauerstoffatomen ($\text{O}=\text{Pu}=\text{O}$)ⁿ⁺, wobei $n = 1$ oder 2 , erhöht sich die effektive Ladung des zentralen Plutoniumions auf $2,3 \pm 0,2$ für PuO_2^+ und $3,3 \pm 0,1$ für PuO_2^{2+} [70]. Durch diese erhöhte effektive Ladung lagert sich der Ligand direkt an das Plutonium-Ion in der äquatorialen Ebene des linearen Plutonyl-Ions an. Die Wahrscheinlichkeit für die Komplexbildung des Plutoniums steigt daher in der Reihenfolge:



Die zweite und dritte Zeile zeigen die effektiven Ionenladungen und die Oxidationsstufen. Die effektiven Ionenladungen beeinflussen außerdem die Bindungslängen. Eine höhere effektive Ladung führt zu stärkeren und kürzeren Bindungslängen zu den koordinierten Liganden. Da Pu^{4+} die höchste effektive Ladung hat, bildet dieses Ion die stärksten Komplexe in Lösung und bildet die stärksten Niederschläge mit der geringsten Löslichkeit. PuO_2^+ neigt sehr wenig zu Hydrolyse und Komplexbildung und lagert sich kaum an feste Partikel und Kolloide an. Daher besitzen die Pu(V)-Komplexe in der Umwelt die größte Mobilität. Die Reihenfolge der Stärke der Komplexe stellt sich wie folgt dar:



Die niedrigeren Oxidationsstufen Pu(III) und Pu(IV) sind stabiler im sauren Milieu. Die Stabilität der höherwertigen Oxidationszustände Pu(V) und Pu(VI) steigt mit zunehmendem pH-Wert. In filtriertem und Oberflächen-Seewasser liegt Plutonium in reduzierter Form (Pu^{4+}) und in oxidiert Form (PuO_2^+) vor, wobei die relativ lösliche oxidierte Form überwiegt. Die Ausfällung von $\text{Pu}(\text{OH})_4$ limitiert jedoch die Löslichkeit aufgrund des geringen Löslichkeitsprodukts. Die Redoxreaktion kann wie folgt geschrieben werden:



Aus dieser Gleichung ergibt sich ein Verbrauch von vier Protonen pro Elektronen-Verlust. Daraus folgt, dass jeder Wechsel der Oxidationsstufe eine Änderung der Protonen-Konzentration mit sich bringt. Ebenso können Änderungen der Protonen-Konzentration einen Wechsel der Oxidationsstufe auslösen. Wenn alle Bedingungen gleich bleiben, führt eine Erhöhung der Protonenkonzentration zu einer Reduktion in der Gleichung (4.7). Der E° -Wert für das Paar Pu(IV)/Pu(V) beträgt 1,17 V. Unter Annahme eines Redoxpotential von 0,4 V in einem Frischwasser-See (pH = 7) ergibt sich nach Anwendung der Nernst-Gleichung ein Wert von $[\text{PuO}_2^+]/[\text{Pu}^{4+}] \gg 10^{15}$ [5].

Unter reduzierenden Bedingungen und hohen Konzentrationen an organischen Komponenten ist Pu(III) der dominierende Zustand, meist komplexiert an Huminstoffe. In Tabelle 16 sind die Redoxpotentiale für Plutonium-Kationen bei verschiedenen pH-Werten aufgeführt. Daraus wird ersichtlich, dass Pu(IV), Pu(V) und Pu (VI) gleichzeitig in verschiedenen Konzentrationen vorliegen können, und zwar in einem pH-Bereich, der von den meisten natürlichen Gewässern abgedeckt wird [6, 71].

Tabelle 16: Reduktionspotentiale von Plutonium

	pH 0	pH 8	pH 14
Pu(IV)/Pu(III)	0,982	-0,39	-1,04
Pu(V)O ₂ ⁺ /Pu(IV)	1,170	0,70	0,52
Pu(VI)O ₂ ²⁺ /Pu(V)O ₂ ⁺	0,916	0,60	0,16
Pu(VI)O ₂ ²⁺ /Pu(IV)	1,043	0,65	0,34

Generell werden hohe Oxidationszahlen durch erhöhte pH-Werte und/oder E_h begünstigt. Das Redoxpotential E_h wird hauptsächlich durch den Anteil an gelöstem Sauerstoff (aerob, oxidierende Bedingungen) und Schwefelwasserstoff (anaerob, reduzierende Bedingungen) beeinflusst. Schwefelwasserstoff wird durch Verwitterung von sulfidischen Mineralien oder durch Abbau von organischen Verbindungen unter Luftausschluss gebildet. Die meisten Gewässer weisen einen annähernd neutralen pH-Wert von 5–9 (die Ozeane beispielsweise pH=8) auf, die Redoxpotentiale variieren stark (–300 bis +500 mV) und es liegen geringe Salinitäten (Ionenkonzentrationen $\leq 1 \text{ mol kg}^{-1}$) vor. Die Wasserbedingungen legen die Oxidationsstufe von Plutonium fest und diese beeinflussen die Stabilität verschiedener Plutoniumspezies. Die in ausgewählten, natürlichen Gewässern vorliegenden Oxidationszustände für Plutonium sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Plutonium Oxidationszustände (in % des Gesamt-Plutoniums) in natürlichen Gewässern [5, 28]

	Pu (III+IV)	Pu(V)	Pu(VI)
Regen	34	66	66
Mittelmeer	42	58	58
Irische See	23	77	0
Pazifik (I)	39	52	9
Pazifik (II)	40	46	14
Lake Michigan	13	87	0

Der Zusammenhang zwischen pH und E_h verdeutlicht anschaulich das Verhalten von Plutonium in wässrigen Systemen für einen großen Bereich verschiedener pH und E_h -Bedingungen. Das Pourbaix-Diagramm für Plutonium in Wasser, das Hydroxid-, Carbonat- und Fluorid-Ionen enthält, ist in Abbildung 14 dargestellt. Die vier Farben geben die unterschiedlichen Oxidationsstufen an. Die rot markierten Punkte stellen Tripel-Punkte dar, an denen Plutonium in drei

unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen kann. Das Pourbaix-Diagramm für Plutonium ist im Gegensatz zu den anderen Actiniden sehr komplex. Unter sauren Bedingungen liegen bevorzugt die niedrigen Oxidationsstufen vor, während höhere Oxidationszahlen stabiler bei höheren pH-Werten sind [72]. Natürliche Gewässer (Meere, Seen, Flüsse, etc.) können aufgrund des gelösten atmosphärischen Sauerstoffs hohe E_h -Werte und bei Vorliegen von Carbonat-Gestein alkalische Eigenschaften aufweisen.

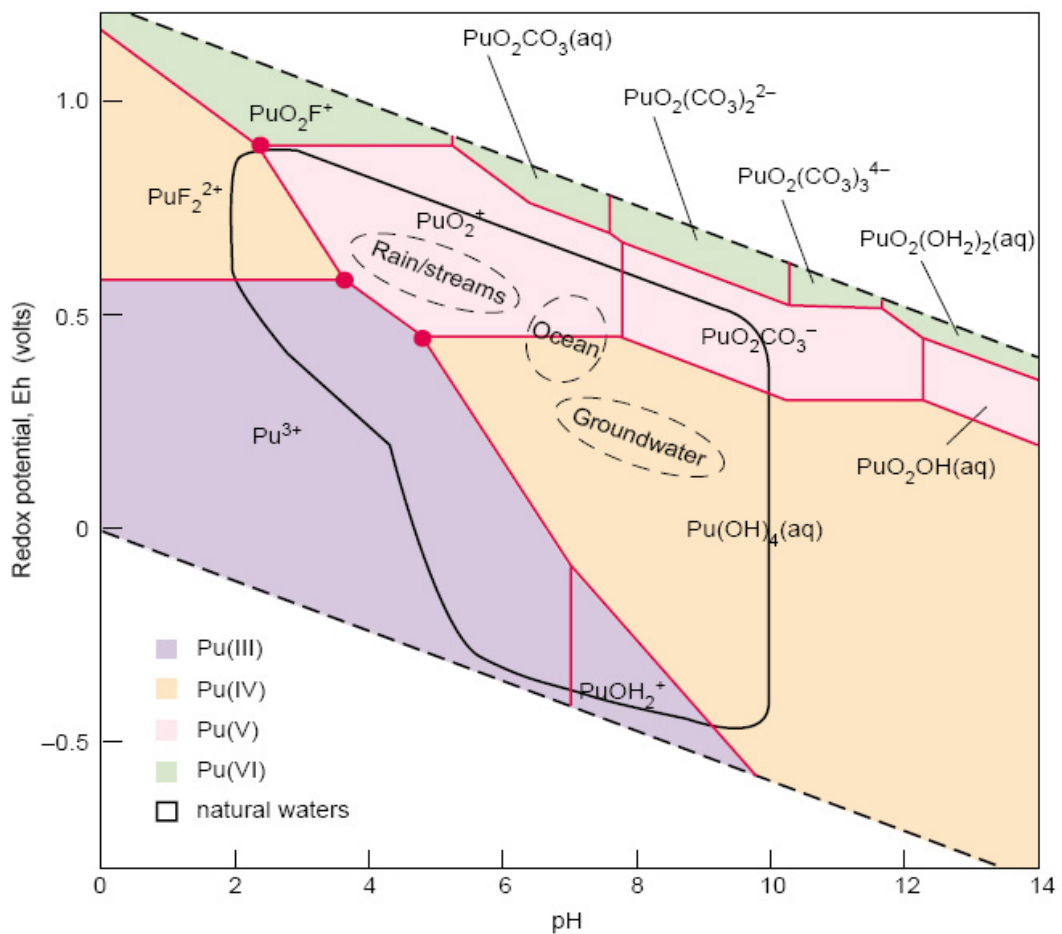


Abbildung 14: Pourbaix-Diagramm für Plutonium in Wasser, das Hydroxid-, Carbonat- und Fluorid-Ionen enthält [72]

In Oberflächengewässern werden Sedimente durch Ablagerung von groben und feinen anorganischen oder organischen Partikeln gebildet. Sedimente sind in Flüssen, Seen und Ozeanen vorhanden, daher kommen Radionuklide, die auf der Erdoberfläche abgelagert werden, früher oder später in Kontakt mit diesen Sedimenten. Die Radionuklide können sich durch Sorption als feinverteilte, molekulare Spezies (Ionen, Moleküle) anlagern, durch Ausfällung oder Mitfällung, durch Koagulation von Kolloiden und anschließender Sedimentation der gebildeten Partikel

oder durch Sedimentation von groben Partikeln (suspendierte Materie). Sedimente bestehen hauptsächlich aus Sand und Tonmineralien, enthalten jedoch in Flüssen und Seen auch große Anteile an organischem Material und Mikroorganismen. Sedimente neigen dazu, Stoffe aus der Wassersäule anzulagern, wodurch die Aktivitätskonzentration an der Wasseroberfläche vermindert und an der Oberfläche des Meeresbodens konzentriert wird. Dieser Prozess ist je nach chemischen und physikalischen Bedingungen reversibel, und so können abgelagerte Radionuklide durch Resuspension wieder in die Wasserphase gelangen. Auch natürliche Vorgänge wie Stürme und Bioturbation und menschliche Einflüsse wie Grundnetz- und Baumkurrenfischerei tragen dazu bei, dass abgelagerte Radionuklide wieder in die Wasserphase eingebracht werden. Mitte der siebziger Jahre stellten die Sellafield-Einleitungen den größten Teil des gelösten Plutoniums im Wasser der Irischen See dar, wogegen 1992 die Ablösung des Plutoniums vom Sediment dominierte [73]. Die Geschwindigkeit, mit der Plutonium an das Sediment sorbiert, wurde von *Kaplan et al.* untersucht. In diesen Experimenten zeigte sich, dass 50 % des Pu(V) innerhalb von 6 h sorbiert wird, 92 % innerhalb von 24 h und 99 % innerhalb von 48 h. Der Oxidationszustand in der wässrigen Phase blieb während dieses Zeitraumes unverändert [74]. An Sedimente wird Plutonium meist in reduzierter Form angelagert. Es wird angenommen, dass etwa 90 % der aus Sellafield abgeleiteten Aktiniden innerhalb einer Strecke von 10 km nach der Ableitung aus der Pipeline an Sediment gebunden werden [75, 76, 77]. Die Radionuklide werden, wenn sie einmal an Sediment gebunden sind, hauptsächlich durch die Bewegungen des Sediments transportiert. In der Nähe der Sellafield Wiederaufarbeitungsanlage (Irische See) wurden Sedimentationsraten von 50–80 mm a⁻¹ aufgezeichnet [78].

4.7.1 Spezialfall: Mono Lake

Der Mono Lake ist ein alkalischer Salzsee in Kalifornien, etwa 20 km östlich des Yosemite Nationalparks. Er liegt etwa 2000 m über dem Meeresspiegel und weist eine Fläche von 200 km² auf. Das Besondere an dem See ist seine hohe Alkalinität (pH-Wert: 10), was es Fischen unmöglich macht darin zu leben.

Der See enthält etwa 254 Millionen Tonnen an in Wasser gelösten Salzen. Durch das schwankende Wasservolumen variiert der Salzgehalt stark. Vor 1941 betrug der Salzgehalt 50 g/l, die anschließende Austrocknung des Sees führte zu einem erheblichen Absinken des Wasserspiegels, wodurch 1982 der niedrigste Stand erreicht wurde. Dadurch verdoppelte sich der Salzgehalt auf 99 g/l und liegt heute bei etwa 81 g/l. Im Vergleich dazu haben die Weltmeere einen durchschnittlichen Salzgehalt von 31,5 g/l.

Die Hauptkomponenten im Wasser sind Chloride, Carbonate und Sulfate. Der Konzentration von Calciumcarbonat liegt bei etwa 40 g/l. Die Löslichkeit von Plutonium im Mono Lake ist durch die hohe Konzentration an Carbonat-Ionen und die Anwesenheit von Fluorid stark erhöht. Die Komplexierung mit Carbonat-Ionen beeinflusst den Anteil an Fallout-Plutonium in der Wassersäule des Mono Lakes unabhängig von der Oxidationsstufe (IV, V, VI). Im Gegensatz zu den meisten Frischwasser-Seen, wo sich fast das gesamte Plutonium am Sediment anlagert, verbleibt im Mono Lake mehr als die Hälfte des Plutoniums im Wasser [79, 80]. Für die Wasserversorgung von Los Angeles werden die Zuflüsse des Mono Lakes umgeleitet, wodurch der See

zunehmend austrocknet. Aus diesem Grunde sind die gemessenen Aktivitätskonzentrationen nicht repräsentativ für den Dauerzustand des Sees.

4.8 Plutonium in Böden und Pflanzen

Das Verhalten von Plutonium in Böden und in Pflanzen ist wegen der verschiedenen Komponenten und deren chemischer Eigenschaften sehr komplex. In die Luft freigesetztes Plutonium gelangt schließlich durch Sedimentation der plutoniumhaltigen Aerosole oder mit Niederschlägen auf den Boden oder die Vegetationsdecke. Von dort kann es zu einem geringen Teil direkt über die Blätter in die Pflanze aufgenommen werden und über diesen Weg in die Biosphäre und die Nahrungskette gelangen. Durch Abwitterung mit Regen oder Wind und durch Zersetzung der oberirdischen Pflanzenteile gelangt das Plutonium schließlich auch in den Boden. Die Hauptkomponenten des Bodens sind Sand, Ton und Humus. Die Wechselwirkung von Sand mit Plutonium ist wie im Falle von Sedimenten recht gering. Dagegen ist die Sorption an Tonminerale und die Reaktionen mit den im Humus vorhandenen organischen Verbindungen entscheidend für das Migrationsverhalten von Plutonium. Nach der Deposition liegt das Plutonium beispielsweise in Form von Isopolyoxokationen an Gesteine absorbiert vor oder es wird von Tonen mit Ionenaustauschfähigkeiten festgehalten.

Die Kontamination von Pflanzen kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Die direkte Deposition von Radionukliden aus der Atmosphäre kann als trockene oder nasse Deposition erfolgen. Man bezeichnet den Prozess, bei dem ein Aerosolpartikel mit einer Oberfläche in Berührung kommt und dort verbleibt, als trockene Deposition. Bei der nassen Deposition treten Wechselwirkungen zwischen gasförmigen Molekülen oder Aerosolpartikeln und Wassertröpfchen auf. Während die trockene Deposition kontinuierlich auftritt, erfolgt die nasse Deposition durch Regenfälle oder andere auftretende Niederschlagsarten. Die Auswaschrates W wird definiert als das Verhältnis der Konzentration des Radionuklids im Niederschlag (Bq l^{-1}) zur Konzentration in der Luft am Boden (in Bq m^{-3}) [81]. Der Unfall von Tschernobyl hat gezeigt, dass starke Regenfälle während des Vorbeiziehens der radioaktiven Wolke zu etwa einer Größenordnung höheren Depositionsraten führten als die durch trockene Deposition erreichten [82]. Eine weitere Möglichkeit der Kontamination von Pflanzen ist die Beregnung von Feldern mit kontaminiertem Wasser. Die indirekte Kontamination erfolgt über das Wurzelsystem in die Pflanzen.

Um das Verhalten von Plutonium in der Umwelt vorhersagen zu können, müssen die lokalen Bedingungen betrachtet werden. Hierbei spielen chemische Faktoren wie die Art und die Konzentration der Liganden, pH-Wert, Redoxpotentiale (E_h), der Anteil kolloidaler Verbindungen und physikalische Eigenschaften wie Temperatur und Druck eine Rolle. Ein wichtiger Parameter, der die Migration von Plutonium in der Umwelt bestimmt, ist der Oxidationszustand. Das Verhalten von Plutonium in Böden, die in unmittelbarem Kontakt zu Wasser stehen, ist dem Redoxverhalten von Plutonium in Wasser sehr ähnlich. Zusätzlich zu den bekannten Redoxreaktionen kann Plutonium nun auch mit weiteren Ionen im Boden Komplexe bilden. Da Pu(IV) dazu neigt, unlösliche Hydrolyse-Produkte zu bilden, führt die Wechselwirkung dieser Spezies mit mineralischen und organischen Oberflächen zu einer Immobilität von Plutonium in Böden.

Analysen der vertikalen Migration von Plutonium in Böden um Tschernobyl und in den kontaminierten Gebieten in Osteuropa haben gezeigt, dass sich der größte Teil des Plutoniums noch immer in den obersten 5 cm des Bodens befindet. Diese Bodenschicht enthält einen hohen Anteil an Huminstoffen, wodurch das Plutonium hauptsächlich assoziiert an unlösliche Calcium-Huminstoff-Verbindungen vorliegt. In Böden, die weniger Huminstoffe enthalten, jedoch einen hohen Carbonat-Anteil aufweisen, hat sich das Plutonium mehrere Zentimeter in tiefere Bodenschichten bewegt. In huminstoffreichen Böden liegen die Migrationsraten bei $\leq 0,1 \text{ cm a}^{-1}$, in calciumreichen Böden bei $1\text{--}10 \text{ cm a}^{-1}$. In unterirdischen, oxischen Böden in der Nähe von Los Alamos National Laboratory (USA) zeigt das Plutonium eine hohe Mobilität und wird hauptsächlich durch Kolloide in der Größenordnung von $25\text{--}450 \mu\text{m}$ transportiert. Des Weiteren ist die Assoziation an diese Kolloide groß, und die Ablösung von Plutonium läuft nur sehr langsam ab. In der Nähe von Sellafield, in nassen anoxischen Böden, wird der Großteil des Plutoniums dagegen schnell an die Sedimente angelagert [5].

4.8.1 Hot Particles

Hot Particles sind Aerosole, die Brennstoff und Spaltprodukte enthalten und hohe Aktivitäten aufweisen. Diese Partikel sind meist entweder sehr kleine Brennstoffpartikel mit extrem hoher Aktivität von Spaltprodukten oder kondensierte Partikel, die absorbierte radioaktive Isotope aus der Gas- bzw. Dampfphase aus dem Reaktorkern enthalten. Die Oxidation des Brennstoffs stellt die Basis für die Bildung von Hot Particles dar. Über den Mechanismus der Bildung von „Hot Particles“ kann nur spekuliert werden. Monoelementare Partikel sind meist annähernd kugelförmig und können durch folgende Prozesse gebildet werden [83]:

- Emission von flüssigen Tropfen des geschmolzenen Brennstoffs, die sich während des Abtransports vom Reaktorkern verfestigt haben
- Flüssige Tropfen, die durch homogene Dampfblasenbildung bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des gebildeten kondensierten Partikels entstehen. Diese Aerosole können anschließend in feste Partikel, die eine ähnliche physikalische Form haben aufgenommen werden.
- Wasserdampf, der auf der Oberfläche von wasserlöslichen Aerosolen kondensiert und dadurch flüssige Tropfen bildet. Von diesen Tropfen kann das Wasser während des atmosphärischen Transports erneut verdampfen.
- Die Hot Particles können auch schon lange Zeit, zusammen mit dem Brennstoff, vor der Freisetzung in die Umwelt existiert haben [84].

Die chemische und radionuklidische Zusammensetzung der Brennstoffteilchen ähnelt der Zusammensetzung des ursprünglichen Brennstoffs, jedoch mit einem geringeren Anteil flüchtiger Radionuklide, einem höheren Oxidationszustand von Uran und verschiedenen Beimengungen (hauptsächlich in der oberflächlichen Schicht). Die Form, in der ein Radionuklid freigesetzt wird, bestimmt die Distanz des atmosphärischen Transports. Selbst das kleinste Brennstoff-Partikel, das aus einem einzigen Brennstoff-Kristallkorn besteht, hat eine relativ große Größe (bis zu $10 \mu\text{m}$) und eine hohe Dichte ($8\text{--}10 \text{ g cm}^{-3}$). Bedingt durch ihre Größe werden diese

Partikel nur im Nahbereich bis maximal 100 km weit vom Reaktor wegtransportiert. Aus diesem Grund nimmt die Deposition von Brennstoffpartikeln mit zunehmendem Abstand vom beschädigten Reaktor ab.

Die unter anderem bei atmosphärischen Kernwaffentests, dem Windscale-Brand und bei dem Unfall von Tschernobyl freigesetzten Hot Particles unterscheiden sich in der Zusammensetzung der Spaltprodukte. Ein Großteil der während des Reaktorunglücks von Tschernobyl freigesetzten Radionuklide wurde durch die Explosion und das nachfolgende Feuer als Hot Particle innerhalb eines Umkreises von 30 km deponiert. Innerhalb dieses Gebietes bestand der Hauptanteil des Fallouts aus Hot Particles, bei denen zwei zu unterschiedlichen Zeitpunkten freigesetzte Formen unterschieden werden konnten. Bei der einen Sorte von Partikeln handelt es sich um nicht oxidierte Partikel aus Uran-dioxid-Brennstoffpartikeln, die durch die erste Explosion freigesetzt wurden. Diese kleinen Brennstoffteilchen wurden in einem schmalen Streifen (100 km lang und bis zu 1 km breit) in westlicher Richtung deponiert. Des Weiteren wurden durch die erste Explosion relativ große Brennstoffteilchen mit einer Größe von bis zu mehreren hundert Mikrometern freigesetzt. Diese Partikel wurden in unmittelbarer Nähe zum Reaktor (2–5 km) deponiert. Bei der anderen Sorte handelt es sich um oxidierte Partikel, die durch den anschließenden Brand emittiert wurden. Die geringeren Temperaturen haben die Oxidation des Uran-dioxid-Brennstoffs erhöht, da dieser Prozess bei Temperaturen zwischen 300°C und 900°C am effektivsten ist. Diese freigesetzten Teilchen können entweder als Brennstoff-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 2–3 µm oder als kondensierte Partikel vorliegen [85].

In einem Umkreis von 30 km um den Reaktor (Zone 1) liegen über 90 % der radioaktiven Kontamination in Form von brennstoffhaltigen Partikeln vor. Auch in entfernteren Gebieten, wie zum Beispiel in einigen europäischen Ländern, wurden vereinzelt Hot Particles gefunden [86, 87]. Mit zunehmendem Abstand vom Reaktor nimmt die Größe der radioaktiven Partikel ab, während der Anteil an kondensierten Partikeln zu den Brennstoffteilchen zunimmt. Die unoxidierten Brennstoff-Partikel, die durch die erste Explosion in der Ausbreitungsfahne in westlicher Richtung freigesetzt wurden, sind resistenter gegen Auslaugung und Auflösung als die oxidierten Brennstoff-Partikel, die während des darauf folgenden Brandes in nördlicher, nordöstlicher und südlicher Richtung freigesetzt wurden. Die Geschwindigkeit der Auflösung von Brennstoffteilchen steigt mit zunehmender Acidität des Bodens und mit abnehmender Partikel-Größe [88, 89].

4.9 Transfer von Plutonium in Pflanzen und Tiere

Der Transfer von Plutonium aus dem Boden in Pflanzen stellt nicht nur in einem speziellen Ökosystem, sondern in der gesamten Biosphäre einen der wichtigsten Pfade für die biologische Migration dar. Die Aufnahme von Plutonium durch die Pflanzen ist ein bedeutender Schritt beim Übergang in die Nahrungskette von Tieren und Menschen. Dabei kann das Plutonium entweder durch direkte Deposition aus der Luft und aus dem Niederschlag oder durch Aufnahme über den Wurzelpfad in die Pflanze gelangen. Die Struktur der Blätter der Pflanze spielt eine entscheidende Rolle bei der Aufnahme von Radionukliden aus der Luft. Haarige Blätter oder Blätter mit rauen und großen Oberflächen können größere Mengen radioaktiver Stoffe aufneh-

men als Blätter mit kleiner und glatter Oberfläche. Dicke, wachsartige Blätter können jedoch auch die Absorption der Radionuklide verhindern [90]. Für die Aufnahme von Plutonium durch das Wurzelsystem sind die Löslichkeiten der Radionuklide und deren Abhängigkeit von den Eigenschaften des Bodens ausschlaggebend. Die Aufnahme von Radionukliden über das Wurzelsystem wird durch den Transferfaktor B , beschrieben. Dieser Transferfaktor stellt das Verhältnis aus der Konzentration des Radionuklids in der Pflanze (in Bq kg^{-1} Trockenmasse) zu der Konzentration des Radionuklids im Boden (in Bq kg^{-1} Trockenmasse) dar. Die Transferfaktoren variieren stark, da die Boden- und Pflanzen-Typen sich unterscheiden und unterschiedliche Umwelt-Bedingungen vorherrschen. Außerdem beeinflussen Faktoren wie Pflügen, Kalkung, Düngung und Bewässerung die Aufnahme von Radionukliden in die Pflanze. Die Transferfaktoren sind nicht konstant, vielmehr verändern sie sich durch Änderungen der chemischen und physikalischen Form [25].

Durch Niederschlag wird Plutonium aus der Luft ausgewaschen und anschließend auf der Erdoberfläche deponiert. Einige Untersuchungen haben gezeigt, dass durch Regen mehr Aktivität auf die Erdoberfläche eingebracht wird als es durch einfache trockene Deposition der Fall ist [91, 92]. Im Jahr nach der Deposition wird während des Pflanzenwachstums die Aufnahme von Plutonium über den Boden erfolgen. Im Herbst wird durch das herabgefallene Laub die Aktivität im Boden zunehmen.

Die Aufnahme der Radionuklide von Tieren ist abhängig von der Art des Tieres, der Masse, des Alters, der zugeführten Nahrung und der Lebensweise. Die Absorption von Radionukliden kann über die Haut und die Lungen oder durch Ingestion über das Futter und anschließender Absorption über den Darm erfolgen. Nach der Absorption verteilen sich die Radionuklide im Blut und akkumulieren in bestimmten Organen. Plutonium lagert sich bevorzugt im Skelett von Tieren an. Da die Knochen der Tiere nicht verzehrt werden, wird der Plutonium-Transfer vom Tier in den Menschen behindert. Die Knochen werden jedoch teilweise zur Futtermittelerzeugung eingesetzt, und so wird das Plutonium aus den Knochen erneut auf Tiere übertragen.

Die Absorption von Plutonium in Fischen ist abhängig von einer Vielzahl ökologischer Faktoren und Umweltparameter, wie dem Trophieniveau der Fisch-Spezies, der Länge der Nahrungskette, Wassertemperatur und der Chemie des Wassers. Von Fischen wird Plutonium über Ingestion von kontaminiertem Futter oder durch direkten Transfer des Wassers und über die Kiemen aufgenommen. Mit höherer Wassertemperatur steigt die Stoffwechselleistung der Fische. Die Fische fressen mehr und dadurch ist die Aufnahme von Radionukliden größer bei höheren Wassertemperaturen [93]. Bei Fischen ist es für die Aufnahme von Plutonium entscheidend, ob sie im benthonischen Bereich (Bodenzone eines Gewässers) oder im pelagialen Bereich (uferferner Frischwasserbereich oberhalb der Bodenzone) leben. Die Fische im benthonischen Bereich nehmen ihre Nahrung vom Grund des Gewässers auf und ingestieren dabei unweigerlich kontaminiertes Sediment.

4.10 Mobilität von Plutonium in der Geosphäre

4.10.1 Überblick

Um Aussagen über die Mobilität von Radionukliden in der Umwelt machen zu können, muss zunächst die chemische Form, in der das Nuklid vorliegt, betrachtet werden. Gasförmige Verbindungen, Aerosole und Spezies, die in wässriger Lösung vorliegen, sind mobil und werden leicht mit Wasser oder Luftströmungen transportiert. Die Mobilität von festen Partikeln kann durch Lösungsvorgänge oder Suspension in Wasser erhöht werden. Die Löslichkeit und Auslaugung von festen Stoffen hängt von den Eigenschaften des Lösungsmittels (meist Wasser) und den Eigenschaften des Feststoffs, der das Radionuklid enthält, ab. Um das Verhalten von Plutonium-Spezies in der Umwelt bewerten zu können, muss zwischen *source-dependent* und *source-independent* Plutonium-Spezies unterschieden werden. Bei *source-dependent* Plutonium-Spezies liegt meist kein thermodynamisches Gleichgewicht vor und das Verhalten in der Umwelt wird durch die Form, in der es freigesetzt wurde, bestimmt. So ist zum Beispiel Plutonium, welches aus Kernwaffenexplosionen freigesetzt worden ist, häufig als hochschmelzende Plutoniumoxid-Partikel zu finden. Diese zeigen eine sehr geringe Löslichkeit und werden leicht in Böden und Sedimente von Flüssen, Seen und Meeren eingelagert. Im Laufe der Zeit modifizieren sich diese Plutonium-Spezies in *source-independent* Spezies um, deren Verhalten dann unabhängig ist von den Bedingungen des umgebenden Ökosystems. Plutonium-Spezies, welche unabhängig von der Quelle sind (z. B. Plutonium aus Wiederaufarbeitungsanlagen), lösen sich schneller und das Verhalten dieser Spezies in der Umwelt kann durch Gleichgewichts-Modelle beschrieben werden [7].

Um Aussagen über den aquatischen oder terrestrischen Transport von Plutonium machen zu können, muss zunächst die Form der emittierten Plutonium-Partikel betrachtet werden. Plutonium, das aus einer Quelle freigesetzt wird, kann als Partikel, Fragment, Aerosol, Pseudokolloid, Kolloid oder in einer niedermolekularen Form auftreten. Partikel sind fixierte Anhäufungen von Plutonium Atomen mit einem Durchmesser von größer 0,45 μm , wogegen Partikel mit einer Größe von mehreren Millimetern als Fragmente bezeichnet werden. Kleine Partikel in der Größenordnung von 1 mm–0,45 μm werden als Aerosole (Luft) oder Kolloide und Pseudokolloide (Wasser, Boden, Sediment) bezeichnet. Niedermolekulare Spezies sind kleiner als 1 mm.

Die Form, in der das Plutonium ursprünglich in die Umwelt eingebracht wurde, kann durch verschiedene physikalische und geochemische Prozesse von einer anfangs immobilen Form zu einer zunehmend mobileren Form konvertiert werden. Ein Großteil des Plutoniums wurde assoziiert an Brennstoff unter hohen Temperaturen freigesetzt, wie beispielsweise bei Kernwaffentests und Bränden in Kernreaktoren. Da Wasser gewöhnlich in verschiedenen terrestrischen Systemen ubiquitär ist, ist dies das dominierende Transport-Medium für Plutonium.

Mobilität von Plutonium in der Geosphäre

Tabelle 18: Quellen und Eigenschaften von Plutonium-haltigen Partikeln

Quelle	Ort	Art der Freisetzung	Eigenschaften	betroffenes Ökosystem
Kernwaffentests	Marshall Inseln	atmosphärisch, oberflächlich	Submikronbereich bis cm	Atoll, marin
	Nevada	atmosphärisch, oberflächlich, unterirdisch	Submikronbereich bis cm	Wüste
Unfälle	Tschernobyl	Explosion, Feuer	Pu-haltige Brennstoff-Partikel	terrestrisch, Süßwasser
	Windscale	Feuer	Pu-haltige Brennstoff-Partikel	terrestrisch, marin
	Palomares	Zerstörung von zwei Kernwaffen	Pu-Partikel	Wüste, marin
	Thule	Zerstörung von vier Kernwaffen	Pu-Partikel	Arktis: marin, terrestrisch
Wiederaufarbeitungsanlagen	Sellafield	Abwasser	Partikel, Kolloide	marin
	La Hague	Abwasser	Partikel, Kolloide	marin

4.10.2 Aquatischer Transport

Um den aquatischen Transport von Plutonium untersuchen zu können, muss zunächst das Medium in dem der Transport stattfindet betrachtet werden. Durch verschiedene Prozesse kann Plutonium in Seen, Flüsse und Ozeane eingebracht und weiter transportiert werden.

In Seen wird Wasser durch verschiedene Zuflüsse, Abfluss vom Erdboden oder Regenfall eingebracht. Durch Verdunstung und Abflüsse verliert der See wiederum an Wasser. Durch diese Zu- und Abflüsse variiert die Wassermenge des Sees und somit die Konzentration der einzelnen Radionuklide. Die Verweilzeit von Plutonium in Seen hängt des Weiteren vom Verteilungskoeffizienten ab, der von den vorherrschenden chemischen Bedingungen (pH-Wert, Redoxbedingungen, Gehalt an mineralischen und organischen Stoffen) dominiert wird.

Flüsse können vereinfacht als Seen betrachtet werden, die eine hohe Ein- und Ausfluss-Geschwindigkeit des Wassers aufweisen. Aus diesem Grunde ist die Verweilzeit von Plutonium in einem bestimmten Volumen Wasser in Flüssen erheblich kleiner als in Seen, und es werden

geringere Konzentrationen an Plutonium gefunden für dieselbe Menge an eingebrachtem Plutonium. Das Volumen des transportierten Wassers ist saisonbedingt unterschiedlich; im Frühjahr führen die Flüsse aufgrund der Schneeschmelze meist mehr Wasser mit sich. Dadurch können sich durch Überschwemmungen Radionuklide am Ufer ablagern und bei der nächsten Überschwemmung wieder dem Flusssystem zugeführt werden. Daher ist das Verhalten von Radionukliden in Flüssen etwas komplizierter als in Seen. Des Weiteren kann durch Überschwemmungen das kontaminierte Sediment an andere Orte transportiert werden. In Flüssen wird Plutonium in Lösung oder mit suspendierten Partikeln transportiert. Durch diesen Transportmechanismus kann Plutonium über die Flusssysteme ins Meer gelangen. Der Gesamteintrag von gelöstem $^{239,240}\text{Pu}$ durch die Flüsse in die Weltmeere beträgt annähernd $3,7 \cdot 10^{11} \text{ Bq a}^{-1}$ bei Annahme einer Einflussrate aller Flüsse von $10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ und einer Konzentration von $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ Bq l}^{-1}$. Bei einer typischen Konzentration von suspendierten Teilchen in Oberflächengewässern von etwa 600 mg l^{-1} wird der Transport von $^{239,240}\text{Pu}$ durch suspendierte Partikel dominiert [94]. Aus diesem Grunde ist der Transport von Plutonium durch suspendierte Partikel etwa 50-mal größer als der Transport von gelöstem Plutonium.

Das Gesamtvolumen an Wasser in den Weltmeeren beträgt $1,37 \cdot 10^{21} \text{ l}$; das ist viermal mehr als das Wasservolumen aller Flüsse und Seen der Erde zusammen. Der Transport und die Ausbreitung von Stoffen im Meer werden in erster Linie durch die Strömungen bestimmt. Physikalische, chemische und biologische Prozesse im Meer als auch im Sediment modifizieren die Ausbreitung dann maßgeblich. So hängt auch die Verteilung der Radionuklide im Meer von den Meeresströmungen ab. Die Strömungen in der Nordsee werden durch die Gezeiten, die vorherrschenden Winde und die Dichteunterschiede in der Wassersäule bestimmt. Bei diesen Faktoren treten jährliche Schwankungen auf, aber auch schon durch den Wechsel von Ebbe und Flut entstehen lokal unterschiedliche Gezeitenströmungen.

In dem halbgeschlossenen Becken der Irischen See liegt die tidenabhängige Exkursion der Wassermassen bei etwa 10 km mit einer maximalen Geschwindigkeit von 0,5 m/s. Dagegen ist der Ärmelkanal ein offenes, weites Gebiet mit typischen Wassertiefen von 60 m (bis 160 m im Hurd Deep, etwa 30 km nordwestlich von Cap La Hague), was zu einer tidenabhängigen Exkursion der Wassermassen bis zu 40 km führt. Die maximale Geschwindigkeit der Bewegung der Wassermassen beträgt 5 m/s. Der entlang der Ostküste Großbritanniens nach Süden verlaufende Wassertransport erfolgt zwischen Peterhead und 53° Nord mit einer mittleren Geschwindigkeit von etwa 0,6–0,7 sm/d. Der Wassertransport von Cherbourg durch den Ärmelkanal entlang der Küste nach Nordosten zum Skagerrak erfolgt mit einer mittleren Geschwindigkeit von 1,0–1,1 sm/d, wobei lokale Geschwindigkeiten von 0,7 sm/d und 1,7 sm/d auftreten können [95]. Die Transportzeit für Partikel, die aus der Wiederaufarbeitungsanlage Sellafield emittiert wurden und sich durch den Pentland Firth in die Nordsee bewegen, beträgt etwa 3 Jahre. Bis in die südwestliche Nordsee bzw. den Eingang des Skagerraks liegt die Transportzeit bei 4–4,5 Jahren. Von La Hague in die südliche Nordsee beträgt die Transportzeit etwa 5–10 Monate und bis zum Skagerrak ein Jahr [95, 96]. Besonders starke Strömungen treten am Pentland Firth (Meerenge zwischen dem schottischen Festland und den Orkney Inseln) auf, da diese Meerenge nur 70–100 m breit und 50–60 m tief ist. Der Abfluss des Wassers aus der Nordsee in den atlantischen Ozean erfolgt hauptsächlich (bis zu 98 %) durch den Norwegen-Graben, der Rest fließt durch das Kattegatt und verbleibt in der Ostsee [97]. Der Verlauf der Strömungen in der Nord- und Irischen See ist in Abbildung 15 dargestellt.

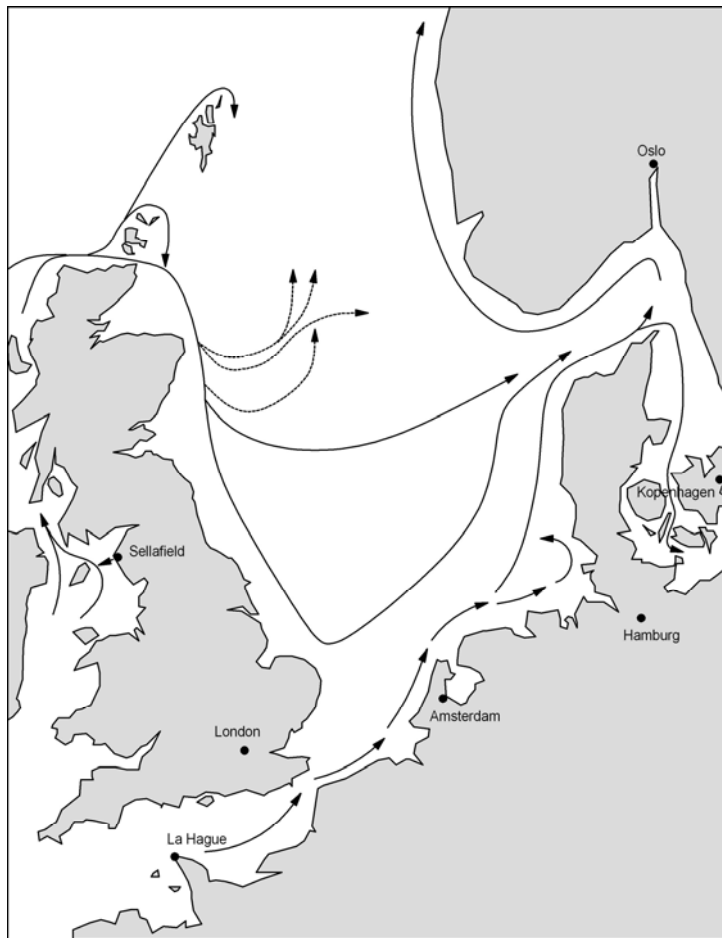


Abbildung 15: Strömungsverlauf in der Nord- und Irischen See

Die Irische See ist ein halb-geschlossener Wasserkörper, der im Norden durch den Nordkanal (zwischen Schottland und Irland) und im Süden durch den St. Georges Channel (zwischen Irland und Wales) verbunden ist. Die Oberfläche der Irischen See beträgt etwa 100 000 km² und die mittlere Tiefe etwa 60 m. Die dominierende Wasserbewegung ist in Richtung des Nordkanals gerichtet. Die mittlere Verweilzeit für Wasser in diesem Gebiet beträgt etwa 18 Monate [98]. Das östliche Irische See-Becken ist meist nur etwa 30 m tief und durch die Strömungen und Tide werden die feinkörnigen Partikel, die Plutonium enthalten, in einem Gürtel von 15 km Länge und 3 km Breite angesammelt. Dieser Gürtel verläuft parallel zur Küste. Im Laufe der Zeit wurden diese Partikel durch den Einfluss der Tide und Sturm resuspendiert. Etwa 70 % des gesamten aus Sellafeld freigesetzten Plutoniums wird in den Sedimenten der Nordsee abgelagert. Die Irische See ist eine Sedimentationszone mit großflächigen Tonablagerungen, daher werden die Radionuklide effektiv in die Sedimente eingelagert. Dagegen finden sich im Englischen Kanal hauptsächlich grobkörnige Sedimente und dadurch wird ein effizienter Transport von Teilchen gewährleistet [97]. Aus der Wiederaufbereitungsanlage La Hague werden die Radionuklide zumindest teilweise partikulär freigesetzt (das Abwasser passiert 20 µm-Filter) und

lagern sich meist an feine Partikel an. Diese werden anschließend von La Hague durch den Englischen Kanal in die südliche Nordsee eingetragen und dort abgelagert. Die Deutsche Bucht erhält und speichert Plutonium hauptsächlich durch das Mündungsgebiet der Elbe. Die tiefsten Punkte der Nordsee befinden sich im Skagerrak und im Norwegischen Graben; dort finden sich Sedimentfallen, an denen 50–70 % aller Sedimentations-Prozesse stattfinden.

4.10.3 Terrestrischer Transport

Der terrestrische Transport und die Verteilung von Plutonium in Böden hängen von verschiedenen Faktoren ab. Hierbei spielen die Art des Radionuklids in Lösung, dessen Eigenschaften und Verteilung, die Komponenten des Bodens, die Oberfläche des betrachteten Radionuklids, die Eigenschaften der Sorptionsmittel, die Konzentration von organischen Stoffen und Mikroorganismen und die Störung und Konkurrenz anderer Spezies eine Rolle. Wenn die Wechselwirkung mit Feststoffen groß ist oder wenn das Radionuklid in den Feststoff aufgenommen wird, folgt daraus eine Verlangsamung oder gar ein Stopp der Migration. Für die Wechselwirkung von Radionukliden mit Feststoffen kommen folgende Mechanismen in Betracht:

- Fixierung, überwiegend durch Ionenbindungen (Ionenaustausch)
- Sorption, hauptsächlich durch kovalente Bindungen (Chemisorption)
- Sorption durch schwache (Van-der-Waals) Bindungen (Physisorption)
- Wechselwirkung mit der Oberfläche des Feststoffs
- Wechselwirkung mit den Innenflächen poröser Substanzen
- Ionenaustausch im Inneren von Feststoffen (z. B. Ton Minerale)
- Aufnahme in Feststoffe

Die Feststoffe in der Geosphäre unterscheiden sich in ihrer Art und Zusammensetzung. Speziell die Eigenschaften der Oberflächen sind für die Wechselwirkung mit Radionukliden von besonderem Interesse. Es werden folgende Hauptkomponenten der Geosphäre unterschieden:

- Festes Gestein (magmatisches Gestein, wie Basalt, Granit, Feldspat, Quarz, Olivin, Plagioglas, Pyroxene und Sediment-Gestein, wie Sandstein, Kalkgestein oder Dolomite)
- Lockeres Gestein (besteht hauptsächlich aus eiszeitlichen Ablagerungen wie Kies, Sand und Ton)
- Sedimente in Flüssen, Seen und Ozeanen
- Böden (hauptsächlich Sand, Ton und Humus)

Neben den Hauptkomponenten sind folgende Minerale in Betracht zu ziehen:

- Oxide und Hydroxide (z. B. Gibbsit, Korund, Diaspor, Hämatit, Magnetit, Perowskit)
- Halide (z. B. Steinsalz, Kryolit, Karnallit)
- Sulfide (z. B. Pyrit)
- Sulfate (z. B. Gips, Anhydrit, Alaun)
- Phosphate (z. B. Apatit, Monazit)
- Kohlenstoff und kohlehaltiges Material

Besonders interessant sind die Tonminerale (Kaolinit, Montmorillonit, Vermiculit, Illit) aufgrund ihrer hohen Austauscher-Kapazität und der damit verbundenen Sorptionsfähigkeiten. Im Vergleich zu den Tonmineralien ist Sand ein eher schlechtes Sorptionsmittel, obwohl durch die $-SiOH$ -Gruppen Austauschkapazitäten vorhanden sind. Hinsichtlich ihrer Komponenten und chemischen Eigenschaften sind Böden noch komplexer als Sedimente in Flüssen und Seen. Außerdem sind große Gebiete der Erdoberfläche mit Boden verschiedenster Arten bedeckt; daher ist das besondere Interesse am Verhalten von Radionukliden im Boden gerechtfertigt. Darüber hinaus werden Radionuklide leicht vom Boden in Pflanzen transferiert und erreichen dadurch die Biosphäre und die Nahrungskette. Die Hauptbestandteile des Bodens sind Sand, Tonmineralien und Humus. Die Sorption von Radionukliden und die Wechselwirkung mit organischen Verbindungen im Humus sind hauptsächlich verantwortlich für die Migration von Plutonium im Boden, wogegen die Wechselwirkung zwischen Sand und Radionukliden nur sehr gering ist. Plutonium kommt entweder als Hydroxo-Komplexe vor oder als organische Komplex-Verbindung. Diese Spezies sind überwiegend fest an den Boden gebunden, jedoch können organische Verbindungen beispielsweise in Form von Kolloiden in Lösung verbleiben [99].

Neben der Zusammensetzung des Bodens haben noch weitere Faktoren wie Regenfall, Dicke der Bodenschicht, die Permeabilität von Wasser und die Eigenschaften der darunter liegenden Schichten Einfluss auf die Migration von Plutonium. In trockenen, sandigen Gebieten liegt die Geschwindigkeit für die vertikale Migration bei etwa 1 mm a^{-1} , in regenreichen Gebieten dagegen kann die Geschwindigkeit für die Migration um einen Faktor 10 höher sein [16]. Des Weiteren ist das Verhalten von Plutonium abhängig von der Form, in der es in die Umwelt eingebracht wurde. Plutonium, das aus dem globalen Fallout auf der Erdoberfläche abgelagert wurde, wird vorwiegend als unlösliches Plutoniumdioxid deponiert. Der Großteil dieser deponierten Plutonium-Aktivität bleibt als Plutoniumdioxid in den obersten fünf Zentimetern der Bodenoberfläche liegen. Durch den Einfluss von Wind kann Plutonium transportiert werden, wenn es sich um trockenen, losen Boden handelt und die Partikel optimale Größen aufweisen. Plutonium, das durch Wind fortbewegt wird, kann sich erneut auf Boden ablagern oder durch biologische Oberflächen abgefangen werden.

Der terrestrische Transport muss auch bei den Überlegungen zur Endlagerung berücksichtigt werden. Abgebrannte Kernbrennstoffe bestehen hauptsächlich aus Actiniden niedriger Oxidationsstufen (III und IV) in einer UO_2 -Matrix. In den Lagerstätten verbleibt das Plutonium unter reduzierenden Bedingungen in den niedrigen Oxidationsstufen und die Löslichkeit von Plutonium bleibt gering. Bei Änderung der lokalen Bedingungen, zum Beispiel durch den Einfluss von oxidierendem Wasser, wird das Plutonium in löslichere Oxidationsstufen überführt und beginnt zu migrieren. Anschließend können die löslichen Plutoniumverbindungen erneut immobilisiert werden (z. B. durch Ausfällung auf Behältern oder mineralischen Oberflächen) oder jedoch als gelöste Spezies oder an Kolloide gebunden weiter transportiert werden.

4.10.4 Atmosphärischer Transport

Plutonium kann auf verschiedenen Wegen in die Atmosphäre gelangen, wie beispielsweise durch Brände in Kernreaktoren (z. B. Windscale-Brand und Reaktorunglück von Tschernobyl) oder durch Kernwaffenexplosionen. Hierbei spielen vor allem die chemischen und physikalischen

Eigenschaften der bei Kernwaffenexplosionen gebildeten Partikel eine Rolle für die Ausbreitung in der Atmosphäre. Diese Eigenschaften wie Größe der Partikel, Verteilung, Form, Zusammensetzung und Farbe variieren je nach Höhe der Detonation und der Zusammensetzung der Materialien, die in den Feuerball aufgenommen wurden. Die Energie, die bei einer großen oberflächennahen Detonation frei wird, reicht aus, um mehrere 100 000 Tonnen Boden und assoziiertes Material aufzuwirbeln und zu verdampfen. Dämpfe, die sich innerhalb des Feuerballs gebildet haben, kondensieren innerhalb von wenigen Sekunden, und unter bestimmten Bedingungen kann eine Fraktionierung der hochschmelzenden und der flüchtigen Partikel erfolgen. Eine Anlagerung von radioaktiven Partikeln oder anderen kondensierten Produkten an Bodenpartikel, die mit dem Feuerball in die Atmosphäre transportiert wurden, ist möglich. Hochschmelzende Nuklide neigen dazu, in größere Partikel (0,4–4 mm), die durch Kondensation von Eisen, Aluminium und anderen Materialien gebildet wurden, aufgenommen zu werden. Diese größeren Partikel werden rasch als lokaler Fallout auf der Erdoberfläche abgelagert. Die flüchtigen radioaktiven Partikel neigen zur Assoziation oder Ablagerung auf kleineren Partikeln (< 0,3 mm Durchmesser) und werden daher bevorzugt atmosphärisch transportiert.

Die Geschwindigkeit, mit der die Plutonium-Partikel aus der Atmosphäre ausgewaschen werden, ist von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Partikel und von den vorherrschenden meteorologischen Bedingungen abhängig. Je größer die Partikel, desto schneller erfolgt der Übergang von der Atmosphäre auf die Erdoberfläche. Die Verteilung des globalen Fallouts auf der Erdoberfläche hängt davon ab, ob sich die Partikel in der Troposphäre oder in der Stratosphäre ansammeln. Die Troposphäre erstreckt sich bis zu einer Höhe von 9 km in der Polarregion und 17 km im äquatorialen Gebiet. Die untere Stratosphäre reicht in der Polarregion bis in eine Höhe von 17 km und in der Nähe des Äquators bis 24 km, die obere Stratosphäre erreicht überall eine Höhe von 50 km. Aerosole in der Atmosphäre gehen durch die Gravitation aus den größten Höhen nieder und werden durch die vorliegenden Luftbewegungen in tiefere Luftschichten eingebracht. Die *Eddy Diffusion* führt zu ungleichmäßigen Bewegungen der Luftmassen zwischen der unteren Stratosphäre und der oberen Troposphäre. Der zirkulär verlaufende Luftstrom in der Troposphäre in niedrigeren Höhen wird *Hadley Cell Zirkulation* genannt. Diese Zellen variieren in ihrer Größe und verschieben sich jahreszeitabhängig in den Breitengraden. Die in Abbildung 16 dargestellten Zirkulationen gelten für die Monate März, April, Mai und September, Oktober, November. Die Verweilzeiten in den unterschiedlichen Luftschichten variieren. In der unteren Stratosphäre verbleiben die Aerosole 3–12 Monate (Polargebiet) bzw. 8–24 Monate (äquatoriales Gebiet). Die Zeit, in der die Hälfte der in der oberen Atmosphäre deponierten Plutonium-Partikel in die darunter liegende Luftschicht übergegangen ist, beträgt 6 bis 9 Monate, die Zeit von der hohen Atmosphäre 24 Monate [25].

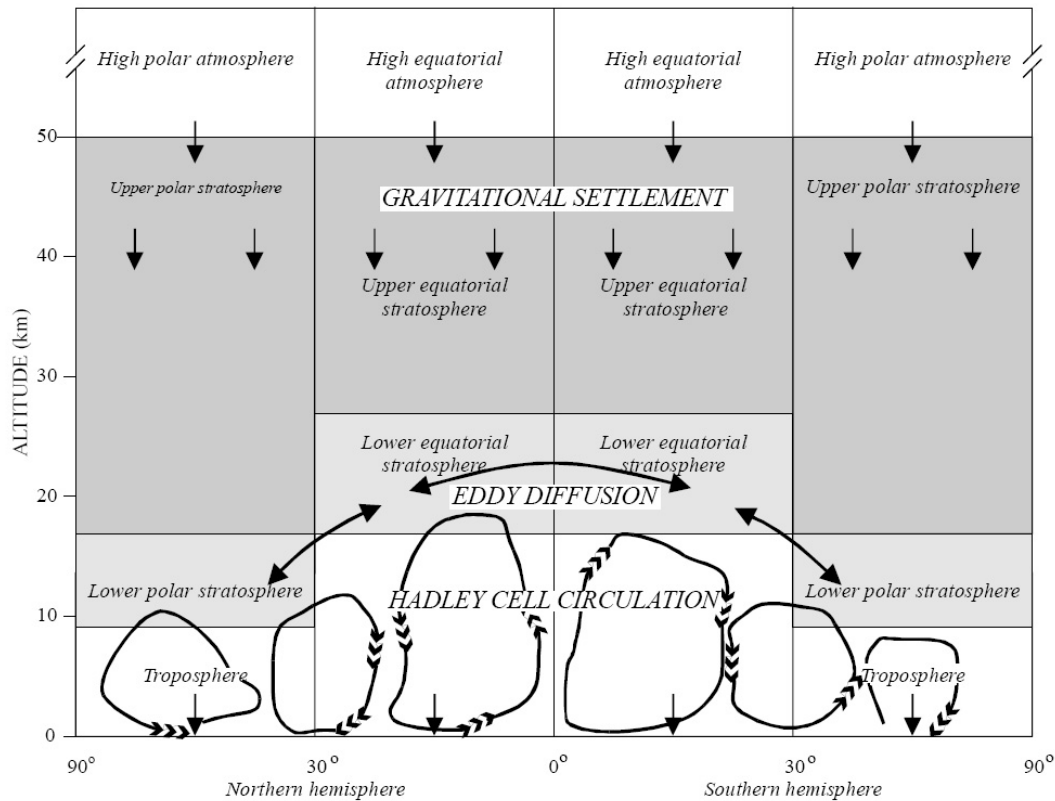


Abbildung 16: Atmosphärische Regionen und darin dominierende Transport-Prozesse [25]

Nur wenige Kernwaffentests führten zu einer Deposition der radioaktiven Partikel in die obere Atmosphäre, die sich bis in eine Höhe von mehreren hundert Kilometern erstreckt [25]. Die Verteilung der radioaktiven Partikel in der entsprechenden Luftschicht ist abhängig von der Sprengkraft des Tests, der Höhe in der die Detonation erfolgte und der Höhe der Troposphäre, die je nach geographischer Breite und Jahreszeit variiert. So werden Fallout-Partikel, die durch Explosionen mit wenigen Kilotonnen Sprengkraft entstanden sind, überwiegend in der Troposphäre abgelagert. Bei Kernwaffen-Explosionen, die eine Sprengkraft im Bereich von Megatonnen liefern, lagern sich die Fallout-Partikel überwiegend in der Stratosphäre ab. Vor 1952 wurden alle Explosionen mit einer Ausbeute im kt-Bereich durchgeführt. Nach 1952 fanden zahlreiche Kernwaffentests mit mehreren Megatonnen Sprengkraft statt, die dabei entstandenen Partikel wurden in die untere Stratosphäre eingebracht.

4.10.5 Resuspension

Durch den Begriff *Resuspension* wird angedeutet, dass es sich hierbei um eine sekundäre Suspension in die Atmosphäre handelt. Die Rate der Resuspension nach erfolgter Deposition wird

durch das Vermischen der Plutonium-haltigen Partikel mit dem Boden reduziert. Die Resuspension kann mehrere Jahre andauern [100]. Radioaktive Partikel, die auf der Oberfläche des Bodens oder des Meeres abgelagert wurden, können resuspendiert und dadurch in die Luft bzw. das Wasser eingebracht werden, wo sie anschließend wieder verteilt werden. Dies kann entweder auf natürliche Weise durch atmosphärische Einflüsse erfolgen oder aber auch anthropogen durch Faktoren wie Strassenverkehr, Waldbrände und landwirtschaftliche Aktivitäten.

Die Resuspension von Plutonium, welches an Bodenpartikel anhaftet, hängt von lokalen, atmosphärischen Bedingungen wie Windgeschwindigkeit, Regenfall und der Luftfeuchtigkeit ab. Einen ebenso wichtigen Einfluss haben die Bodenbedingungen, wie Pflanzendecke, Art des Bodens, Verteilung der Korngrößen, Feuchtigkeitsgehalt des Bodens und die Höhe und Art der Pflanze. Die Resuspension von Hot Particles wurde in der Region um Tschernobyl beobachtet und wurde vor allem durch die landwirtschaftlichen Aktivitäten ausgelöst.

4.10.6 K_D -Modell

Die Verteilung des Plutoniums in Böden oder im System Sediment-Wasser ist abhängig vom K_D -Wert. Das K_D -Modell ist zwar unter Gleichgewichts-Bedingungen aufgestellt, jedoch ändern sich die K_D -Werte im Laufe der Zeit aufgrund von Wechselwirkungen mit Komponenten wie Tone oder organischem Material.

Das Verhältnis zwischen Radionukliden im Boden zu denen in Lösung kann durch den Verteilungskoeffizienten K_D angegeben werden:

$$K_D = \frac{\text{Aktivitätskonzentration im Boden (Bq kg}^{-1}\text{)}}{\text{Aktivitätskonzentration in der Lösung (Bq l}^{-1}\text{)}} \quad (4.8)$$

Große K_D -Werte deuten darauf hin, dass Plutonium fest an den Boden gebunden ist und daher nur sehr langsam migriert. Kleine K_D -Werte haben den gegenteiligen Effekt. Typische Verteilungskoeffizienten von Plutonium für verschiedene Bodenarten sind in Tabelle 19 angegeben [101]. Die Verteilungskoeffizienten sind für Ton am größten, da Tonminerale ein sehr gutes Sorbens darstellen. Sand hingegen hat einen kleinen Verteilungskoeffizienten, aufgrund der geringen Sorptionsfähigkeit von Sand (s. Kapitel 4.10.3).

Tabelle 19: Verteilungskoeffizient K_D von Pu in verschiedenen Böden

Bodenart	Erwartungswert (l kg ⁻¹)	Erwartungsbereich (l kg ⁻¹)
Sand	5,4·10 ²	1,8·10 ¹ –1,6·10 ⁴
Lehm	1,2·10 ³	1,1·10 ² –1,3·10 ⁴
Ton	4,9·10 ³	7,4·10 ¹ –3,3·10 ⁵
organisch	1,8·10 ³	1,0·10 ¹ –3,3·10 ⁵

Aus den K_D -Werten und den Eigenschaften des Bodens und des Porenwassers kann die Retentionszeit eines Radionuklids berechnet werden. Der Retentionsfaktor RF wird definiert als:

$$RF = \frac{v_w}{v_n} = 1 + \frac{K_D \delta \cdot (1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \quad (4.9)$$

Hierbei ist v_w die Geschwindigkeit des Porenwassers (in Granit typischerweise $0,1 \text{ m a}^{-1}$), v_n die Migrationsgeschwindigkeit des Nuklids, δ die Dichte des Bodens (meist $1500\text{--}2500 \text{ kg m}^{-3}$) und ε die Porosität des Bodens (meist $0,01\text{--}0,05$) [5]. Die Retentionszeiten für Plutonium (IV) in Granit liegen im Bereich von 40 000 a.

Im System Sediment-Wasser wird der Sorptionskoeffizient K_D definiert als das Verhältnis der Konzentration von sorbiertem Plutonium zur Konzentration von Plutonium in der Lösung [101].

$$K_D = \frac{\text{Aktivitätskonzentration im Sediment (Bq kg}^{-1}\text{)}}{\text{Aktivitätskonzentration in der Lösung (Bq l}^{-1}\text{)}} \quad (4.10)$$

Um dieses Verhältnis aufstellen zu können, sollte Plutonium nur in Spurenmengen vorhanden sein und ein konstantes Verhältnis zwischen der Plutonium-Aktivität und der stabilen chemischen Konzentration angenommen werden können (z. B. konstante spezifische Aktivität). Des Weiteren sollte sich ein Gleichgewicht zwischen den betrachteten Systemen eingestellt haben. Diese Bedingung kann nur sehr schwer eingehalten werden, da in natürlichen Frischwasser-Systemen das Gleichgewicht durch Bildung von Mineralien und den Einfluss saisonbedingter Schwankungen und Niederschlag gestört wird. Ebenso haben schnelle Wasser- und Sedimentbewegungen in Flüssen, Mündungsgebieten und Küstengewässern einen negativen Einfluss auf die Einstellung des Gleichgewichts. Eine weitere Schwierigkeit bei der Verwendung des K_D -Werts im Sediment-Wasser-System ist die Reversibilität des Adsorption-Prozesses. Da die Adsorptionsgeschwindigkeit meist höher ist als die Geschwindigkeit der Desorption, resultieren daraus höhere K_D -Werte bei Messung der Desorption im Vergleich mit den K_D -Werten, die unter Verwendung der Adsorption errechnet wurden. Aus diesem Grund ist die Verwendung von zeitabhängigen Adsorptionswerten K_D und zeitabhängigen Desorptionswerten K_D eine bessere Annäherung.

Für das System Sediment-Wasser wurden K_D -Werte von $(10^2\text{--}10^7) \text{ l kg}^{-1}$ aufgestellt mit einem Erwartungswert von $1 \cdot 10^5 \text{ l kg}^{-1}$ [101]. In der östlichen Irischen See wurden K_D -Werte von $(3 \pm 2) \cdot 10^6 \text{ l kg}^{-1}$ ermittelt [102]. Für Pu(V)- und Pu(VI)-Verbindungen wurde eine geringe Wechselwirkung festgestellt mit entsprechend geringen K_D -Werten von 10^2 . Die K_D -Werte können sich durch Anwesenheit verschiedener Stoffe verändern. So erniedrigt beispielsweise Citrat durch Komplexbildung mit Pu(III) und Pu(IV) im Sediment die K_D -Werte von $6 \cdot 10^3$ auf $2 \cdot 10^2$; Pu(III) und Pu(IV) können durch Wechselwirkungen mit niedermolekularen organischen Verbindungen vom Sediment mobilisiert werden. Des Weiteren können unter reduzierenden Bedingungen (z. B. N_2 -Atmosphäre) die K_D -Werte für Pu(V)- und Pu(VI)-Verbindungen ansteigen, da diese zu Pu(III) und Pu(IV) reduziert werden.

5 Messmethoden

5.1 Alphaspektrometrie

5.1.1 Alphazerfall

Der Alphazerfall tritt bei Nukliden mit hohen Massenzahlen auf, da deren Stabilität mit zunehmender Größe abnimmt. Hierbei handelt es sich um eine Art der Teilchenstrahlung bei der Alphateilchen (${}^4\text{He}$ -Kerne) emittiert werden. Der Zerfalls-Prozess kann schematisch als



geschrieben werden, wobei X den Ausgangskern und Y den Tochterkern darstellen. Die Massenzahl A nimmt dabei um vier Einheiten ab, die Kernladungszahl Z um zwei Einheiten. Die Gesamtenergie des Alphazerfalls setzt sich aus der diskreten Energie der Alphateilchen E_α und der Rückstoßenergie E_K des Tochterkerns zusammen:

$$\Delta E = E_\alpha + E_K \quad (5.2)$$

Betrachtet man die Energien des Alphazerfalls, so stellt man fest, dass diese zwischen 4 MeV und 9 MeV variieren. Je höher die Energie des Alphazerfalls, desto größer ist die Zerfallskonstante λ . Alphateilchen können sehr leicht absorbiert werden; das heißt, ihre Wechselwirkung mit Materie ist sehr groß. Da die Reichweite der Alphateilchen in Luft abhängig von ihrer Energie ist, gilt zwischen der Zerfallskonstanten λ und der Reichweite R folgende Beziehung

$$\log \lambda = a \log R + b, \quad (5.3)$$

die als Geiger-Nutall'sche Regel bekannt ist. Analog gilt für die Beziehung zwischen der Zerfallskonstanten und der Energie folgende Gleichung:

$$\log \lambda = a' \log \Delta E + b' \quad (5.4)$$

Daraus wird ersichtlich, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Alphazerfall nur von der Energiedifferenz ΔE zwischen Anfangszustand (Mutternuklid) und dem Endzustand (Tochternuklid) abhängt. Die Deutung des Alphazerfalls erwies sich zunächst als schwierig, da die Coulombsche Abstoßung des Kerns auch für relativ hohe Energien wirksam ist. Das Abstoßungspotential

$$U(r) = \frac{2Ze^2}{r} \quad (5.5)$$

verhindert den Eintritt eines Alphateilchens in den Kern für Energien > 9 MeV. Das Problem wurde durch die Entdeckung des Tunneleffekts gelöst, bei dem ein Alphateilchen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch die Potentialschwelle tunneln kann, anstatt diese zu überwinden [2, 103].

5.1.2 Messung

Bei der Überwachung der Umwelt sind vor allem alphastrahlende Nuklide, die aus den natürlichen Zerfallsreihen stammen, als auch anthropogen eingetragene Nuklide von Interesse. Der Energiebereich dieser Nuklide bewegt sich zwischen 3,9 MeV (^{232}Th) und 8,8 MeV (^{212}Po), wobei der Energieunterschied der einzelnen Isotope zum Teil nur wenige keV beträgt. Daher muss vor der Messung per Alphaspektrometrie eine radiochemische Trennung der einzelnen Elemente durchgeführt werden. So kann beispielsweise ^{238}Pu (5,499 MeV) von ^{241}Am (5,489 MeV) radiochemisch abgetrennt werden und können anschließend die einzelnen Nuklide bestimmt werden. Problematisch wird es, wenn der Energieunterschied zweier Isotope eines Elements gering ist. Dies ist zum Beispiel bei den Isotopen ^{239}Pu (5,156 MeV) und ^{240}Pu (5,168 MeV) der Fall. Aus diesem Grunde können die beiden Isotope per Alphaspektrometrie nicht getrennt werden und es kann somit nur die Gesamtaktivität $^{239,240}\text{Pu}$ angegeben werden. Ein weiteres Problem stellt die in der Umwelt geringe Aktivität der einzelnen Nuklide dar, wofür Messsysteme mit hohen Nachweiswahrscheinlichkeiten und geringen Untergrundzählraten notwendig sind. Um die zählstatistischen Unsicherheiten gering zu halten, sind Messzeiten von mehreren Tagen notwendig.

Alphastrahlung kann leicht absorbiert werden; ihre Energie verlieren die Alphateilchen durch Ionisationsvorgänge längs ihres Weges. Die spezifische Ionisation ist von der Geschwindigkeit der Teilchen abhängig und gibt an, wie viele Ionenpaare pro Millimeter Wegstrecke gebildet werden. Je langsamer ein Teilchen, desto größer ist die spezifische Ionisation. Die Alphastrahlung kann durch zu hohen Druck in der Kammer, Öldämpfe aus der Vakuumpumpe oder Selbstabsorption in der Probe absorbiert werden. Diese Faktoren führen zu einer Verbreiterung der Linien und zu einer Verschiebung der Linien zu niedrigeren Energien.

Für die Messung von Alphastrahlung eignen sich Oberflächensperrschichtzähler. In dieser Arbeit wurde ein kommerziell erhältliches Alphaspektrometer (Canberra Model 7200 Alpha Analyst Integrated Alpha Spectrometer) verwendet. Das Messpräparat und der Detektor befinden sich in einer evakuierten Kammer, um den Verlust an Energie der Alphateilchen auf dem Weg zum Detektor so gering wie möglich zu halten. Der Druck wurde mithilfe einer Ölpumpe in einem Bereich von $p = 0,13\text{--}2,67$ kPa mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ gehalten. Die Messkammern bestanden aus Edelstahl, da dieser eine geringe Untergrundzählrate aufweist. Als Halbleiterdetektoren wurden passivierte implantierte planare Siliziumdetektoren (*passivated implanted planar silicon* – PIPS) verwendet. Der PIPS-Detektor stellt ein Produkt der modernen Halbleitertechnik dar. Die planaren Detektoren werden aus hochreinem Silizium hergestellt, das unter Verwendung eines Beschleunigers mit Bor-Ionen bestrahlt wird, um eine p-leitende Schicht zu

erhalten. Anschließend wird die Rückseite der Oberfläche in eine n-leitende Schicht umgewandelt, indem ein As-Ionenstrahl aus dem Beschleuniger auf die Fläche gerichtet wird. Die entstandenen Strahlschäden in den implantierten Schichten werden durch anschließendes Ausheizen ausgeheilt [2]. In den meisten Anwendungen ersetzt der PIPS-Detektor die herkömmlichen Detektoren wie Oberflächensperrschichtzähler (*silicon surface barrier*; SSB) und solche mit diffusem p-n-Übergang (*diffused junction*; DJ). Die Vorteile der PIPS-Detektoren sind beispielsweise stabilere Eintrittsfenster, sehr geringe Fenster-Dicken (< 50 nm), geringer Stromverlust (1/8 bis 1/100 des Verlustes bei SBB oder DJ) und die Hitzebeständigkeit der Detektoren (bis 100 °C). Die Verwendung des sehr dünnen Eintrittsfensters ermöglicht sehr gute Auflösungen und einen minimalen Detektor-Präparat-Abstand. Da der PIPS-Detektor keine aufgedampfte Metallschicht aufweist, ist er relativ unempfindlich gegen mechanische Einflüsse und kann leicht von Hand gereinigt werden [103].



Abbildung 17: Geöffnete Alphakammer mit Edelstahl-Plättchen und Detektor

Für die Messung wurde das Messpräparat mit der radioaktiven Fläche nach oben in einem Abstand von $1,5$ cm unterhalb des PIPS-Detektors platziert. Wegen der Geometrie der Messanordnung erreicht nur ein Teil der Alphastrahlung, die in alle Raumrichtungen ausgesandt wird, den Detektor. Die ionisierende Alphastrahlung erzeugt im Halbleitermaterial des Detektors

Elektron-Loch-Paare, welche im elektrischen Feld getrennt und die Ladungen an den Kontaktierungen gesammelt werden. Diese werden durch einen ladungsempfindlichen Vorverstärker in Spannungsimpulse umgewandelt. Die Höhe dieses Pulses hängt von der gesammelten Ladung ab, woraus sich die absorbierte Energie der Alphastrahlung ergibt. Unter optimalen Bedingungen konnten für die verwendeten PIPS-Detektoren (300 mm^2) Halbwertsbreiten von 15–17 keV erreicht werden. Je größer die empfindliche Detektoroberfläche, desto größer die Halbwertsbreite. Die Halbwertsbreite kann verringert werden, indem man den Abstand zwischen Präparat und Detektor vergrößert und dadurch einen nahezu senkrechten Eintrittsweg in den Detektor ermöglicht. Die Auflösung hängt jedoch nicht nur von den Eigenschaften des Detektors ab, sondern auch von externen Faktoren wie Vakuum und Probenpräparation. Ein aufgenommenes Alphaspektrum für eine mit Plutonium kontaminierte Probe aus der Ukraine ist in Abbildung 18 dargestellt. Wegen der geringen Energiedifferenzen ($\Delta E = 12 \text{ keV}$) der beiden Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu können die Peaks nicht aufgetrennt werden. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 19 ein simuliertes Alphaspektrum dargestellt.

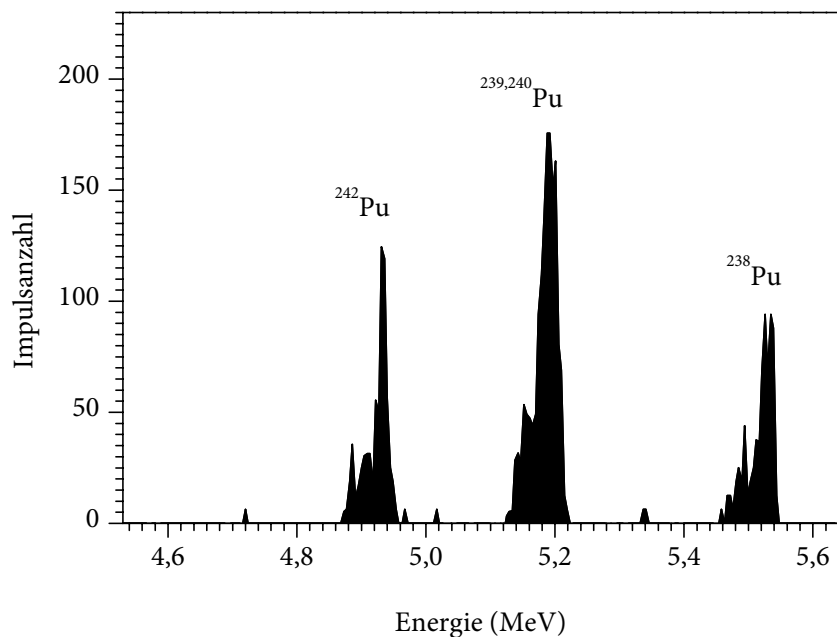


Abbildung 18: Alphaspektrum einer Probe aus der Ukraine

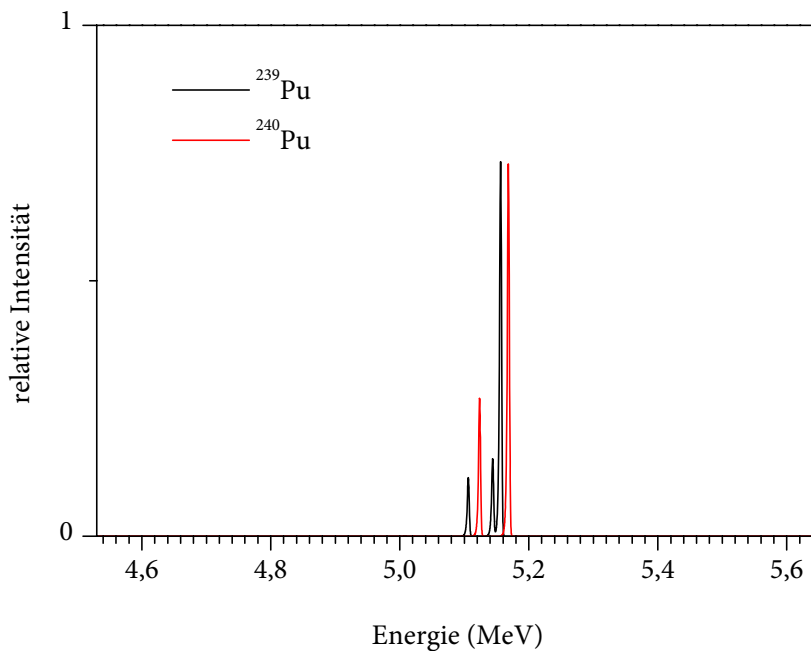


Abbildung 19: Simuliertes Alphaspektrum

Während der Betriebszeit kann es durch Rückstoßkerne zu einer Kontamination des Detektors kommen, vor allem wenn ein geringer Abstand zwischen Präparat und Detektor gewählt wird. Durch verschiedene Maßnahmen kann die Kontamination vermindert werden:

- Anlegen einer Spannung von wenigen Volt zwischen Messpräparat und Detektor
- Betrieb der Messkammer unter einem geregelten höheren Luftdruck als dem von der Vakuumpumpe erreichbaren Feinvakuum. Dadurch werden die Rückstoßkerne abgebremst.
- Messpräparate unverzüglich nach dem Ende der Messung aus der Kammer entfernen
- Kalibrierpräparate nur so lang wie notwendig in der Messkammer belassen

Um den Nulleffekt bestimmen zu können, wurde zu gegebenen Zeiten ein Spektrum aufgenommen, indem über einen längeren Zeitraum (meist vier Wochen) ein blankes Edelstahlplättchen gemessen wurde. Um auf die Verunreinigungen in der Tracerlösung hinzuweisen, wurde ein Reprocessing-Blank hergestellt. Dieser Reprocessing Blank wurde mit demselben radiochemischen Verfahren hergestellt und daher genau die gleiche ^{242}Pu -Aktivität eingesetzt, die auch der zu untersuchenden Probe zugegeben wurde.

5.1.3 Ausbeutetracer

Bei der radiochemischen Analyse als auch bei den anschließenden Messungen treten Verluste der zu bestimmenden Nuklide auf, die durch Zugabe eines Tracers korrigiert werden können. Daher wird vor der radiochemischen Analyse eine bestimmte Tracer-Menge zugegeben. Hierbei sollte die Aktivität des Tracers etwa so groß wie die zu erwartende Aktivität der Messpräparate sein. Die Art des Tracers wird so gewählt, dass er sich chemisch gleich verhält wie das zu untersuchende Radionuklid. Außerdem müssen sich die Alphaenergien von den zu messenden Nukliden unterscheiden, und das Tracer-Isotop darf in der Probe nicht oder nur in vernachlässigbaren Mengen vorhanden sein. Wenn möglich, sollte die Energie des Tracer-Nuklids unterhalb der zu bestimmenden Radionuklide liegen, damit ein eventuell auftretendes Tailing die Messung der übrigen Nuklide nicht beeinträchtigt. Aus diesen Gründen wurde ^{242}Pu als Ausbeutetracer eingesetzt; er eignet sich sowohl für die Messungen per Alphaspektrometrie als auch für die Messung per Beschleunigermassenspektrometrie.

Die Darstellung von ^{242}Pu erfolgt meist durch sukzessiven Neutroneneinfang aus ^{239}Pu mit anschließender chemischer Abtrennung des Plutoniums. Danach wird eine Massenseparation des ^{242}Pu von den ebenfalls gebildeten restlichen Plutonium-Isotopen durchgeführt, wobei jedoch trotzdem meist noch Spuren von ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu und ^{241}Pu verbleiben. Eine weitere, exotischere Möglichkeit der Darstellung von ^{242}Pu bietet die Akkumulation von ^{246}Cm und dem anschließenden Zerfall. Jedoch besteht auch hierbei die Schwierigkeit der Darstellung von reinem ^{246}Cm , zusätzlich muss noch die Dauer des Einwachsens von ^{242}Pu abgewartet werden [104].

5.1.4 Energiekalibrierung

Für die Zuordnung der Energie der Alphastrahlung und somit zur Nuklididentifizierung ist eine Kalibrierung der Apparatur notwendig. Die Energiekalibrierung wird bei Bedarf mit einem geeigneten Kalibrierpräparat, welches die gleichen Dimensionen und die gleiche Selbstabsorption wie das eigentliche Messpräparat hat, durchgeführt. Die Aktivität der Kalibrier-Isotope sollte, um Kontaminationen in der Detektorkammer zu vermeiden, nur so groß sein, dass innerhalb einer kurzen Messzeit von wenigen Minuten eine ausreichende Impulszahl detektiert wird. Eine weitere wichtige Eigenschaft des Kalibrierpräparats ist die chemische und mechanische Beständigkeit. Die Energien der Alpha-Linien des Kalibrierpräparats werden so gewählt, dass der zu messende Energiebereich abgedeckt wird.

Alphaspektrometrie

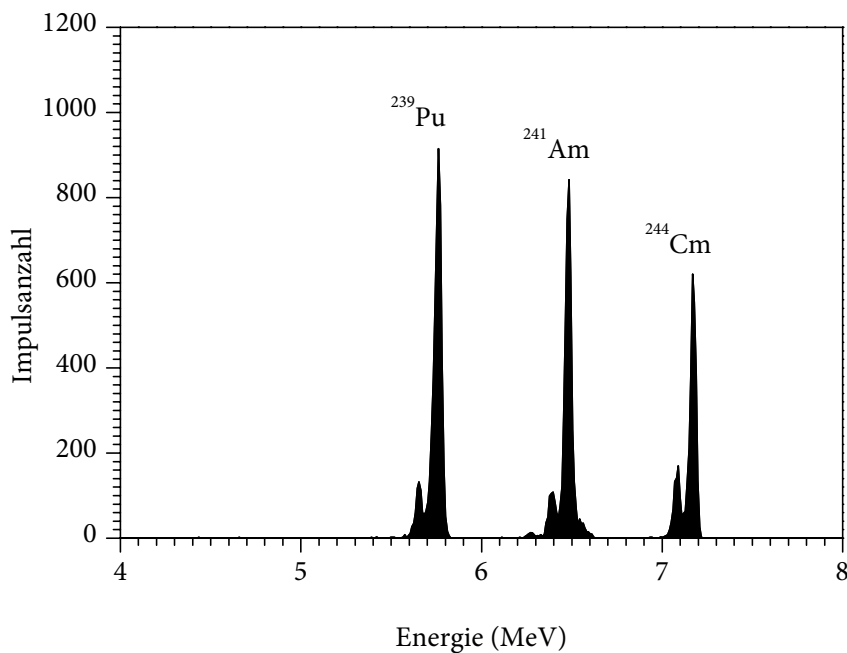


Abbildung 20: Aufgenommenes Alphaspektrum des Kalibrierpräparats (*AEA Technology QSA QCRB2500 Alpha reference source*)

Das in dieser Arbeit verwendete Kalibrierpräparat (*AEA Technology QSA QCRB2500 Alpha reference source*) enthält etwa jeweils 1 kBq ²³⁹Pu, ²⁴¹Am und ²⁴⁴Cm.

Tabelle 20: Kalibrierpräparat

Isotop	Halbwertszeit (a)	Zerfallsart	E_α (MeV)	p_α (%)
²³⁹ Pu	$2,41 \cdot 10^4$	α , SF	5,156	73,3
²⁴¹ Am	433	α , SF	5,486	85,2
²⁴⁴ Cm	18,11	α , SF	5,805	76,98

5.1.5 Kalibrierung der Nachweiswahrscheinlichkeit

Auch für die Bestimmung der Zählkreisbeute sind Kalibrierpräparate notwendig. Hierfür wurde dasselbe Präparat wie für die Energiekalibrierung verwendet (*AEA Technology QSA QCRB2500 Alpha reference source*) und ein Spektrum unter denselben Messbedingungen wie für Realproben aufgenommen.

5.1.6 Auswertung

Die Alphaspektrometrie liefert ein Spektrum, aus welchem die Netto-Impulszahlen n der einzelnen Nuklide zu ermitteln sind. Die Alphaspektren werden mit der kommerziell erhältlichen Software *Canberra Genie-2000 Basic Spectroscopy Software (Version 2.0)* ausgelesen. Die Auswertung der Messergebnisse wurde nach einem bereits erstellten Rechenverfahren vorgenommen [1].

5.2 Beschleunigermassenspektrometrie

5.2.1 Aufbau TANDY

An der ETH Zürich wurde in Zusammenarbeit mit der *National Electrostatics Corporation* (NEC, Middleton, Wisconsin USA) das AMS-System TANDY entwickelt und aufgebaut. Diese Anlage wurde ursprünglich für C-14 konzipiert, später für die Messung von Beryllium-10, Iod-129 und Actiniden ausgeweitet [105, 106]. Die gesamte Apparatur misst lediglich $4,5 \text{ m} \times 6 \text{ m}$ und ist somit erheblich kleiner als die konventionellen Beschleuniger. Die Anlage kann bis zu einer Spannung von 600 kV betrieben werden. Abbildung 21 zeigt den schematischen Aufbau der 600-kV-Anlage der ETH Zürich, die im Wesentlichen aus folgenden Komponenten besteht:

- Cäsium Sputterionenquelle
- Niederenergiemagnet (LE-Magnet) mit Pulsiersystem
- Pelletron-Tandem-Beschleuniger
- Hochenergiemagnet (HE-Magnet)
- Elektrostatischer Analysator (ESA)
- Gasionisationsdetektor

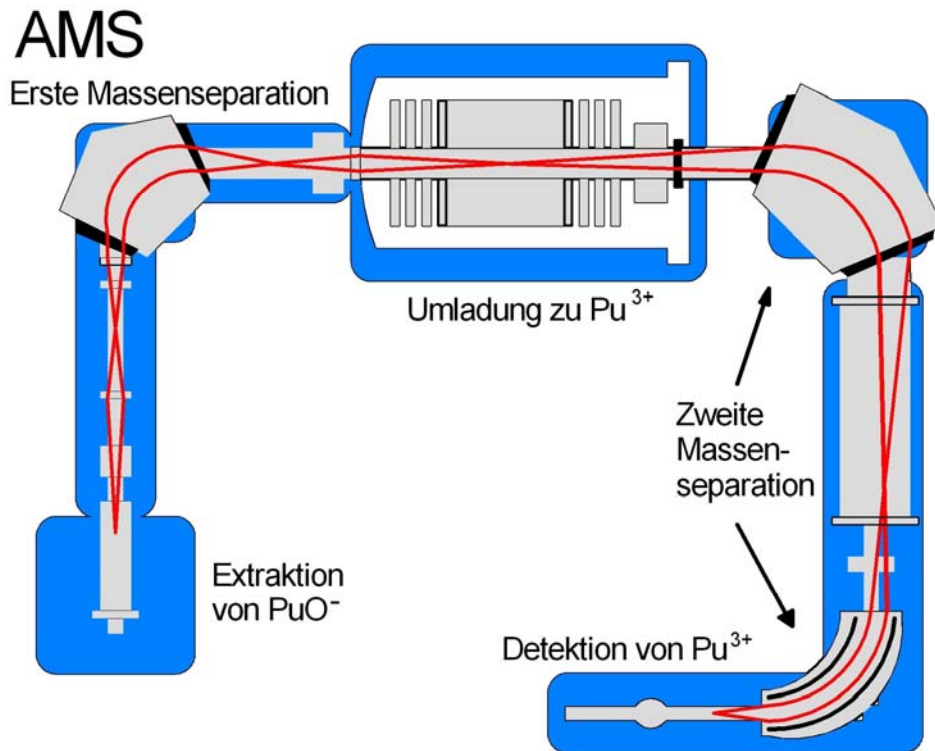


Abbildung 21: Schematischer Aufbau der 600 kV-AMS-Anlage an der ETH Zürich

Bei der Cäsium-Sputterionenquelle handelt es sich um eine Multi-Kathode SNICS (NEC). Diese befindet sich auf einer Hochspannungsplattform, um 31 keV negative $^{239}\text{Pu}^{16}\text{O}^-$ -Ionen zu erzeugen. Zwischen dem Target und dem Ionisator befindet sich eine eingebaute Linse, die einen etwa 1 mm breiten Cäsium Strahl auf das Target fokussiert. Das Prinzip der Sputterionenquelle beruht auf der Beschleunigung positiv geladener schwerer Alkalimetall-Ionen von einer heißen Oberfläche auf das Sputtertarget, welches die zu untersuchende Probe enthält. Vorteile der Verwendung von Cäsium sind die sehr gute Oberflächenionisierbarkeit mit einer Ausbeute von annähernd 100 %, die hohe Masse, die gute Sputterausbeuten liefert und die Tatsache, dass die Austrittsarbeit von negativen Ionen aus dem Targetmaterial durch die Anwesenheit von Cäsium deutlich verringert wird. Durch die hohe Energie der Cäsium-Ionen ist ein Cäsium-Ion imstande mehrere Targetfragmente herauszuschlagen. Diese Atome, Moleküle oder Cluster können neutral, einfach positiv, mehrfach positiv als auch negativ sein. Da für die AMS nur die einfach negativ geladenen Plutonium-Ionen relevant sind, sind die Quellen-Ausbeuten eher gering [107].

Im Gegensatz zu den großen AMS-Anlagen, die eine eingebaute Linse direkt vor dem Beschleuniger haben, hat man beim Tandy-System zugunsten des sehr kompakten Aufbaus auf diese Linse verzichtet. Um dennoch einen gut fokussierten Strahl im Stripper zu erhalten, wird ein konstantes Verhältnis der Vorbeschleunigung zur Endenergie im Stripper von 10 % benötigt. Die Maschine wird bei einer maximalen Terminalsplannung von 310–330 kV betrieben, welche

gegeben ist durch das maximale Ablenkvermögen des HE-Magneten für Pu^{3+} -Ionen. Aufgrund dieser geringen Terminalspannung ist eine Vorbeschleunigung von 31 kV notwendig um eine hohe Ionen-Transmission zu erhalten. Nach der Extraktion aus der Quelle durchlaufen die Ionen den Niederenergie-Massenanalysator mit Pulsiersystem. Die Teilchen werden im Elektrostaten nach ihrer Energie und im Magneten nach ihrem Impuls selektiert, so dass durch deren Kombination eine Massenseparation entsprechend des q/m -Verhältnisses erreicht wird. Die Niederenergieseite dient der Produktion eines Ionenstrahls sowie dessen Massenanalyse, Beschleunigung und Transport in den Stripper [108].

Der NEC-600 kV-Pelletron-Beschleuniger, der für diese Messungen mit einer Terminalspannung von 310–330 kV betrieben wird, enthält Argon als Stripper-Gas. Die Gasdichte beträgt $2 \mu\text{g cm}^{-2}$, um eine ausreichende Unterdrückung von störenden Molekülen zu erhalten. Etwa 95 % des Argon-Gases werden unter Verwendung von zwei Turbomolekular Pumpen (150 l s^{-1}) und zwei Gasrohren mit einem geringeren Durchsatz ($\approx 0,6 \text{ l s}^{-1}$ und $\approx 1,5 \text{ l s}^{-1}$) im Beschleuniger zirkuliert. Die beiden Röhren mit dem geringeren Gasdurchsatz befinden sich am Eingang und Ende des Stripper-Gehäuses, um einen Einfluss von Gas in die Beschleuniger-Einheiten zu verhindern. Die Beschleunigereinheiten sind 28 cm lang und durch drei Potentialringe wird die Beschleunigungsspannung auf die Einheiten verteilt. Die Gesamtlänge des Stripper-Gehäuses beträgt 76 cm, das Rohr im Stripper ist 45 cm lang und hat einen Innendurchmesser von 8 mm. Auf den letzten 5 cm des Strippers-Rohres ist der Innendurchmesser auf 9 mm aufgeweitet, um den durch Winkelstreuung erweiterten Strahl zu berücksichtigen [109].

Im Gastripper werden Moleküle zerstört und vor allem die äußeren Elektronen, welche für die chemischen Bindungen verantwortlich sind, abgestreift. Dadurch werden aus den negativ geladenen Molekül-Ionen positiv geladene Ionen (z. B. $^{239}\text{Pu}^{2+}$, $^{239}\text{Pu}^{3+}$), welche anschließend erneut beschleunigt werden. Die Transmission (bestimmt mit U^{3+}) beträgt etwa 15 %, wenn Argon mit einer Massenbelegung von $0,2 \mu\text{g/cm}^2$ im Stripper benutzt wird. Auf der Hochenergieseite wird der Teilchenstrahl direkt (keine zusätzliche Linse) durch einen 90° -Hochenergiemagnet gelenkt, nach Impuls pro Ladung getrennt und in den Elektrostatischen Deflektor (ESA) eingebracht. Dort werden die Teilchen anhand ihres Verhältnisses Energie zu Ladung getrennt. Die End-Energie der Ionen, welche in einem Gasionisationsdetektor detektiert werden beträgt 1,2 MeV.

Gasionisationsdetektoren eignen sich für die Detektion von Ionen im MeV-Bereich. Diese Detektor-Art bietet den Vorteil, dass jedes einzelne Teilchen anhand seines differentiellen Energieverlusts identifiziert werden kann. Verluste entstehen bei diesem Detektionssystem bei tiefen Energien infolge sinkender Ionisationsausbeuten durch Energieverlust beim Durchdringen des Detektorfensters. Das Detektorfenster sollte daher so dünn und gleichmäßig wie möglich sein. Da in einem herkömmlichen Gasionisationsdetektor die niederenergetischen Teilchen in Detektorfenstern aus Mylarfolie ($\geq 500 \text{ nm}$) komplett absorbiert würden, wird hier ein sehr dünnes (40 nm) und homogenes Siliciumnitrid-Fenster ($3 \times 3 \text{ mm}^2$) eingesetzt. Dieses Fenster ist stabil genug, um Gasdrücken von mindestens 15 mbar standzuhalten und eine komplette Trennung der 2^+ - und 3^+ -Ionen zu erzielen [110]. Die Ionen ionisieren das Detektorgas, die entstehenden Elektronen werden durch ein elektrisches Feld zu der Anode beschleunigt und von einem ladungsempfindlichen Vorverstärker verstärkt.

Normalerweise wird bei der Beschleunigermassenspektrometrie das gesuchte Radioisotop gegen ein stabiles Isotop gemessen, das in einem sich hinter dem Hochenergie-Magneten

befindenden Faraday-Becher, detektiert wird. Daher reicht es aus, nur die Niederenergieseite für eine kurze Zeit auf die Masse des stabilen Isotops umzuschalten, wodurch das gesuchte Radioisotop für mehr als 95 % der Zeit gemessen wird. Bei der Messung von Plutonium-Isotopen steht kein stabiles Isotop zur Verfügung, und so müssen je nach Isotop zusätzlich die Einstellungen der Hochenergieseite umgeschaltet werden. Um zwischen den einzelnen Isotopen umzuschalten, werden die Niederenergieseite (Pulsierung), die Terminalspannung des Beschleunigers und das elektrostatische Potential des Elektrostaten gleichzeitig verändert. Dieses Verfahren ist einfacher und schneller als das Umschalten der Magneten. Auch auf der Niederenergie-Seite wird mit der Pulsierspannung umgeschaltet, hier ändert man ebenfalls die Beschleunigung der Teilchen anstelle des Magnetfeldes. Die Zeit, die benötigt wird, um zwischen den einzelnen Isotopen umzuschalten, beträgt gewöhnlich weniger als 1 s. Bislang ist jedoch die Speicherung der Daten im Bereich von 1–2 s der zeitlimitierende Faktor [105]. Einige wichtige Eigenschaften der verschiedenen Komponenten der AMS sind in Tabelle 21 aufgeführt.

Tabelle 21: Eigenschaften verschiedener Komponenten der AMS

Komponente	Ablenkwinkel	Radius (m)	Ablenkvermögen (amu·keV/e ²)
LE-Magnet	90	0,5	5911
HE-Magnet	90	0,75	33000
ESA	90	0,75	1219

5.2.2 Störungen

Die Empfindlichkeit der Messung wird durch Interferenzen begrenzt, wobei vor allem die Interferenzen des Urans eine Rolle spielen. Es besteht die Möglichkeit, dass $^{238}\text{U}^{3+}$ -Ionen den Detektor erreichen. Dies wird durch die Extraktion von Molekülen wie zum Beispiel $^{238}\text{U}^{16}\text{OH}^-$ ($M = 255,054$ u), $^{238}\text{U}^{17}\text{O}^-$ ($M = 255,050$ u) und teilweise auch $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^-$ ($M = 254,046$ u) verursacht, wenn auf der Niederenergieseite nach $^{239}\text{Pu}^{16}\text{O}^-$ ($M = 255,048$ u) selektiert wird. Diese störenden Molekülionen werden im Stripper zu $^{238}\text{U}^{3+}$ umgeladen (Abbildung 22). Dabei treten durch Umladungs- oder/und Streuprozesse unter anderem $^{238}\text{U}^{3+}$ -Ionen auf, die beim Verlassen des Beschleunigers einen ähnlichen Impuls wie $^{239}\text{Pu}^{3+}$ -Ionen aufweisen und daher auf der Hochenergieseite ähnliche Flugbahnen zeigen. Wenn die Anlage für ^{239}Pu eingestellt ist, hat daher ein Großteil der $^{238}\text{U}^{3+}$ -Ionen, die in den ESA gelangen, nahezu den gleichen Impuls wie die $^{239}\text{Pu}^{3+}$ -Ionen. Grundsätzlich können diese im ESA anhand der Energie unterschieden werden; allerdings können $^{238}\text{U}^{3+}$ -Ionen, die dem niederenergetischen Teil der Energieverteilung zugehören, sowie $^{238}\text{U}^{3+}$ -Ionen, die einen erneuten Ladungsaustausch erfahren, trotzdem in den Detektor gelangen und so ein erhöhtes Messergebnis für ^{239}Pu vortäuschen [111].

Da die Urankonzentrationen in gewöhnlichen Umweltproben um mehrere Größenordnungen höher sind als die Plutoniumkonzentrationen, wurde das Uran bereits vor der Messung durch eine geeignete chemische Trennung weitestgehend abgetrennt. Bei der anschließenden Messung wurde die Uran-Kontamination durch Messung von Uran-Standards korrigiert. Um auf den Level der zugegebenen Analyten hinzuweisen, werden Tracer-Blanks hergestellt und analog zu den Proben gemessen.

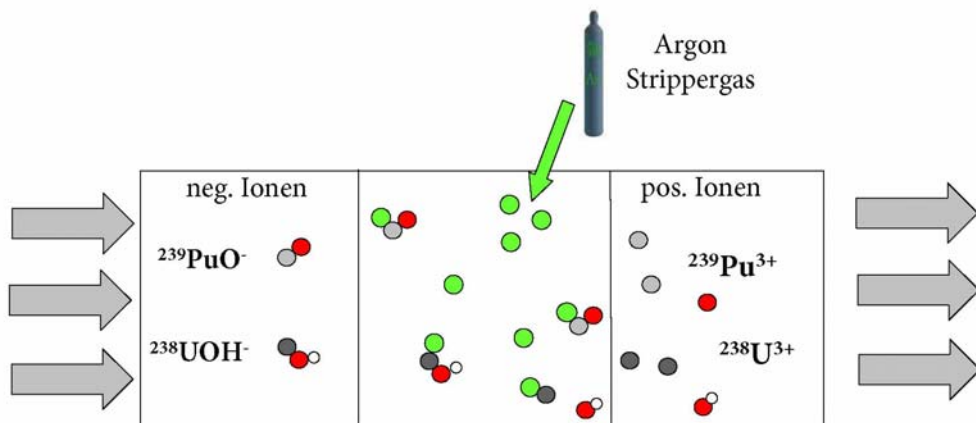


Abbildung 22: Störungen bei der AMS-Messungen durch Interferenz von ^{238}U

Um die Interferenzen des ^{238}U zu reduzieren wurden verschiedene Massnahmen ergriffen. In Abbildung 23 ist die Reduzierung der Uran-Zählrate im Laufe dieser Arbeit graphisch dargestellt. Hierfür wurden stichprobenartig Bodenproben aus der Ukraine ausgewählt; bei den Pflanzen und Wasserproben ist der Uran-Gehalt deutlich geringer. Die erste entscheidende Reduzierung der Zählrate des Urans wurde durch eine verbesserte Uran-Dekontamination bei der Probenpräparation erreicht. Lagen die Zählraten zu Beginn dieser Arbeit noch bei mehreren Tausend Counts pro Sekunde, so konnten diese durch eine verbesserte chemische Trennung um das hundertfache reduziert werden. Die Messungen im Juli 2009 erfolgten mit einem zusätzlichen, neu eingebauten Magneten am 600 kV-Tandy der ETH Zürich und eliminierten dadurch die Uran-Interferenzen vollständig, sodass keine Uran-Korrektur bei der Auswertung mehr notwendig ist.

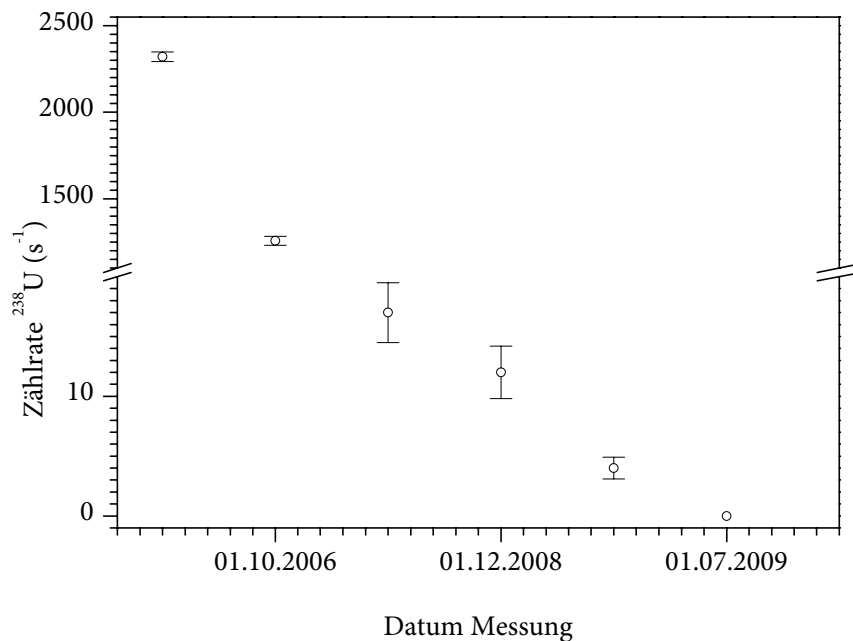


Abbildung 23: Reduzierung der ^{238}U -Zählrate im Laufe dieser Arbeit

5.2.3 Verluste bei der AMS

Eine wesentliche physikalische Beschränkung der Empfindlichkeit der AMS ist die Gesamt-Ausbeute des Systems, welche definiert wird als das Verhältnis von detektierten Counts zur Stoffmenge in der Probe. Die Gesamt-Ausbeute setzt sich aus der chemischen Ausbeute bei der Probenpräparation, dem Anteil der analysierten Probe, der Ionisationsausbeute, der Ausbeute während des Transports von der Ionenquelle zum Detektor und des letztendlich detektierten Anteils zusammen. Die chemische Ausbeute bewegt sich nach erfolgter Methodenentwicklung im Bereich von 60–80 %. Des Weiteren wird für die Analyse per AMS meist die gesamte Probe eingesetzt. Daher wird die Gesamt-Ausbeute durch die Ionisation und den Transport durch den Beschleuniger dominiert. Die Ionisationsausbeute bewegt sich im Bereich von 0,1–0,6 %. Bei Anwendung der Beschleunigermassenspektrometrie werden hohe Anforderungen an die Qualität (Stabilität und Präzision) aber auch Quantität (Messzeit, Durchsatz, Probenmenge) der Messung gestellt. Durch eine möglichst hohe Transmission des Ionenstrahls durch den Beschleuniger wird die Qualität als auch die Quantität gesteigert. Die Transmission T beschreibt das Verhältnis zwischen dem massenanalysierten Teilchenstrom nach dem Beschleuniger (I_{HE}/q , q = Ladung auf der Hochenergieseite) zum massenanalysierten Strom vor dem Beschleuniger (I_{NE} , Niederenergieseite, $q = -1$).

$$T = \left| \frac{I_{\text{HE}}}{q \cdot I_{\text{NE}}} \right| \quad (5.6)$$

Die Transmission (etwa 10–15 %) durch den Beschleuniger wird hauptsächlich durch die Ausbeute beim Umladeprozess als auch durch stripperdickenabhängige Strahlverluste infolge der Strahlaufweitung durch Streuprozesse bestimmt. Weitere Verluste treten im Strahlführungssystem auf. Letztendlich ist das Verhältnis von detektierten Counts zur Stoffmenge in der Probe in der Größenordnung von 10^{-4} .

5.2.4 Durchführung der Messungen

Vor Beginn jeder Messung wird das Probenrad in die Quelle eingebracht und festgeschraubt. Das Probenrad besteht aus Halterungen für bis zu 40 Proben, wobei unter normalen Bedingungen jede Probe mehrere Stunden lang dem Cäsiumstrahl ausgesetzt werden kann. Der Ablauf der Messung ist vollautomatisch. Gewöhnlich wird die Masse 239 für 15 s gemessen, die Masse 240 erhält einen 30-Sekunden-Puls, die Masse 241 einen 40-s-Puls, die Masse 242 wird 8 s lang gemessen und die Masse 238 wird 5 s gemessen. Eine Messreihe (= run) ist beendet, wenn die genannte Sequenz fünfmal wiederholt wurde. Anschließend wird die nächste Probe gemessen. Eine vollständige Probenanalyse benötigt zwischen fünf und sieben runs, je nach Aktivität der Proben und erwünschter Zählstatistik. Die Analyse der einzelnen Proben wird in bestimmten Abständen durch Messung verschiedener Standards und Reprocessing-Blanks ergänzt. Die maximale Messzeit wird durch die Zeit, die benötigt wird, um die gesamte Probe in der Ionenquelle zu zerstäuben, bestimmt. Für Proben mit einer Masse von etwa 1 mg beträgt diese Zeit je nach Probenmaterial und Einstellungen der Ionenquelle etwa 15–60 min.

Analog zu den Realproben werden Standards, Reprocessing-Blanks und Uranproben im selben Probenrad gemessen. Bei den verwendeten Standards handelt es sich um zertifizierte Plutonium-Isotopen-Mischungen, von denen je ein Standard verwendet wird, um die Maschine vor der Messung auf die entsprechenden Massen einzustellen. Die restlichen Standards werden in bestimmten Abständen gemessen, um eine eventuellen Drift der Maschine korrigieren zu können. Nach etwa 10–15 Realproben werden zwei unterschiedliche Standards gemessen. Die Zusammensetzung der verwendeten zertifizierten Referenzmaterialien ist in Tabelle 22 dargestellt. Das Referenzmaterial UKEA wurde vom *Chemistry Division Harwell Laboratory* (Oxfordshire, England) bezogen, das Referenzmaterial CNA vom *Centro Nacional de Aceleradores* (Sevilla, Spanien). Des Weiteren werden pro Probenrad etwa zwei Reprocessing-Blanks gemessen. Diese Blanks haben dieselbe chemische Aufarbeitung erfahren wie die Realproben und weisen somit auf das Level der zugegebenen Analyten und die Verunreinigungen in der ^{242}Pu -Tracerlösung hin. Ein angefertigter Uranstandard wird ebenfalls gemessen, um die Urankorrektur auf dem Isotop ^{239}Pu durchführen zu können.

Tabelle 22: Isotopenverhältnisse zertifizierter Referenzmaterialien

	$^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
UKEA	$0,9753 \pm 0,0018$	$0,9662 \pm 0,0011$
CNA	$0,534 \pm 0,013$	$0,053 \pm 0,001$

5.2.5 Auswertung

Für die Auswertung werden zunächst die eingehenden Größen in Tabelle 23 aufgeführt, anschließend die Korrektionsfaktoren hergeleitet und in die Berechnungen eingefügt.

Tabelle 23: Eingehende Größen

Symbol	Größe	Einheit
a	Aktivität	s^{-1}
a^*	Erkennungsgrenze der Aktivität	s^{-1}
$a^\#$	Nachweisgrenze der Aktivität	s^{-1}
i	Index	
$k_{1-\alpha}$	Quantil der Normalverteilung	
$k_{1-\beta}$	Quantil der Normalverteilung	
k_C	Empirischer Korrektionsfaktor	
k_U	Uran-Korrektionsfaktor	
λ	Zerfallskonstante	s^{-1}
n	Anzahl der Messungen (Runs)	
r	Zählrate	s^{-1}
t	Messdauer	s
s	Standardabweichung	
$u(a)$	Standardunsicherheit der Aktivität	s^{-1}

Neben der Messung der Proben werden zusätzlich reine Uran-Proben, Tracer-Blanks und zertifizierte Standards gemessen. Daher werden in die Auswertung Faktoren wie Uran-Korrektionsfaktor k_U und empirischer Korrektionsfaktor k_C eingefügt, ebenso wird bei allen Proben ein Blank-Abzug vorgenommen.

Um aus den Isotopenverhältnissen eine entsprechende Aktivität berechnen zu können, müssen die Zerfallskonstanten der einzelnen Isotope in die Berechnungen einfließen. Die Zahlenwerte, die sich aus den Verhältnissen der einzelnen Zerfallskonstanten ergeben, und die zugehörigen Unsicherheiten sind im Folgenden aufgeführt:

$$\begin{aligned}
 \frac{\lambda_{\text{Pu-239}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} &= 15,489 & u^2 \left(\frac{\lambda_{\text{Pu-239}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \right) &= 2,7413 \cdot 10^{-3} \\
 \frac{\lambda_{\text{Pu-240}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} &= 56,911 & u^2 \left(\frac{\lambda_{\text{Pu-240}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \right) &= 2,9974 \cdot 10^{-2} \\
 \frac{\lambda_{\text{Pu-241}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} &= 25937,54 & u^2 \left(\frac{\lambda_{\text{Pu-241}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \right) &= 3,83 \cdot 10^4
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

5.2.5.1 Korrektur der Zählraten durch Interferenz von ^{238}U auf der Masse 239

Um die Uran-Korrektur durchführen zu können, wird ein Uran-Standard gemessen. Dabei werden die zusätzlichen Counts auf der Masse 239, die durch die Interferenz der Masse 238 zustande kommen ermittelt. Anschließend wird aus der Zählrate $r_{\text{U,Pu-239}}$ und der Zählrate $r_{\text{U,U-238}}$ ein Verhältnis gebildet. So können bei der Auswertung die durch ^{238}U einfließenden Counts auf der Masse 239 von der gesamten Anzahl der ^{239}Pu -Counts abgezogen werden. Der Uran-Korrekturfaktor k_{U} wird wie folgt berechnet:

$$k_{\text{U}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{r_{\text{U,Pu-239},i}}{r_{\text{U,U-238},i}} \tag{5.8}$$

Die zugehörige Unsicherheit setzt sich wie folgt zusammen, wobei s der Standardabweichung des Zählraten-Verhältnisses entspricht:

$$u^2(k_{\text{U}}) = u^2 \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{r_{\text{U,Pu-239},i}}{r_{\text{U,U-238},i}} \right) = \frac{1}{n} s^2 \left(\frac{r_{\text{U,Pu-239},i}}{r_{\text{U,U-238},i}} \right) \quad i=(1\dots n) \tag{5.9}$$

5.2.5.2 Auswertung für ^{239}Pu

Als Beispiel ist im Folgenden die Auswertung für das Isotop Pu-239 aufgeführt. Hierbei stehen der Index S („Sample“) für die Probe und der Index B („Blank“) für den Tracer-Blank. Die Aktivität $a_{\text{S,Pu-239,end}}$ des gesuchten Isotops ergibt sich aus den gemittelten Aktivitäten abzüglich der Blankwerte und der Urankorrektur. Um unterschiedliche ^{242}Pu -Aktivitäts-Zugaben in der Probe und im Blank zu berücksichtigen wird zusätzlich der Faktor $\frac{a_{\text{S,Pu-242}}}{a_{\text{B,Pu-242}}}$ eingeführt:

$$a_{\text{S,Pu-239,end}} = \bar{a}_{\text{S,Pu-239}} - \bar{a}_{\text{S,U-238}} - \frac{a_{\text{S,Pu-242}}}{a_{\text{B,Pu-242}}} \cdot (\bar{a}_{\text{B,Pu-239}} - \bar{a}_{\text{B,U-238}}) \quad (5.10)$$

Für die Auswertung werden jeweils fünf Einzelmessungen summiert. Das Ergebnis stellt einen Run dar (1 run = 5 Einzelmessungen):

$$a_{\text{S,Pu-239}} = a_{\text{S,Pu-242}} \cdot \frac{\lambda_{\text{Pu-239}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \cdot \left(\frac{r_{\text{S,Pu-239}}}{r_{\text{S,Pu-242}}} \right) \quad (5.11)$$

Anschließend werden aus den einzelnen runs arithmetische Mittelwerte gebildet. Meist werden pro Probe fünf bis sieben runs benötigt:

$$\bar{a}_{\text{S,Pu-239}} = a_{\text{S,Pu-242}} \cdot \frac{\lambda_{\text{Pu-239}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \cdot \overline{\left(\frac{r_{\text{S,Pu-239},i}}{r_{\text{S,Pu-242},i}} \right)} \quad (5.12)$$

$$\bar{a}_{\text{S,U-238}} = a_{\text{S,Pu-242}} \cdot \frac{\lambda_{\text{Pu-239}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \cdot k_U \cdot \overline{\left(\frac{r_{\text{S,U-238},i}}{r_{\text{S,Pu-242},i}} \right)} \quad (5.13)$$

$$\bar{a}_{\text{B,Pu-239}} = a_{\text{B,Pu-242}} \cdot \frac{\lambda_{\text{Pu-239}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \cdot \overline{\left(\frac{r_{\text{B,Pu-239},i}}{r_{\text{B,Pu-242},i}} \right)} \quad (5.14)$$

$$\bar{a}_{\text{B,U-238}} = a_{\text{B,Pu-242}} \cdot \frac{\lambda_{\text{Pu-239}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \cdot k_U \cdot \overline{\left(\frac{r_{\text{B,U-238},i}}{r_{\text{B,Pu-242},i}} \right)} \quad (5.15)$$

Das vollständig auf Eingangsgrößen zurückgeführte Modell sieht wie folgt aus:

$$\begin{aligned}
 a_{S,Pu-239,end} &= \left[\begin{aligned} &a_{S,Pu-242} \cdot \frac{\lambda_{Pu-239}}{\lambda_{Pu-242}} \cdot \overline{\left(\frac{r_{S,Pu-239,i}}{r_{S,Pu-242,i}} \right)} - a_{S,Pu-242} \cdot \frac{\lambda_{Pu-239}}{\lambda_{Pu-242}} \cdot k_{U,S} \cdot \overline{\left(\frac{r_{S,U-238,i}}{r_{S,Pu-242,i}} \right)} \\ &-\frac{a_{S,Pu-242}}{a_{B,Pu-242}} \cdot \left[a_{B,Pu-242} \cdot \frac{\lambda_{Pu-239}}{\lambda_{Pu-242}} \cdot \overline{\left(\frac{r_{B,Pu-239,i}}{r_{B,Pu-242,i}} \right)} - a_{B,Pu-242} \cdot \frac{\lambda_{Pu-239}}{\lambda_{Pu-242}} \cdot k_{U,B} \cdot \overline{\left(\frac{r_{B,U-238,i}}{r_{B,Pu-242,i}} \right)} \right] \end{aligned} \right] \\
 &= \left[\begin{aligned} &\left(a_{S,Pu-242} \cdot \frac{\lambda_{Pu-239}}{\lambda_{Pu-242}} \cdot \overline{\left(\frac{r_{S,Pu-239,i}}{r_{S,Pu-242,i}} \right)} - a_{S,Pu-242} \cdot \frac{\lambda_{Pu-239}}{\lambda_{Pu-242}} \cdot k_{U,S} \cdot \overline{\left(\frac{r_{S,U-238,i}}{r_{S,Pu-242,i}} \right)} \right) \\ &-\left(a_{S,Pu-242} \cdot \frac{\lambda_{Pu-239}}{\lambda_{Pu-242}} \cdot \overline{\left(\frac{r_{B,Pu-239,i}}{r_{B,Pu-242,i}} \right)} - a_{S,Pu-242} \cdot \frac{\lambda_{Pu-239}}{\lambda_{Pu-242}} \cdot k_{U,B} \cdot \overline{\left(\frac{r_{B,U-238,i}}{r_{B,Pu-242,i}} \right)} \right) \end{aligned} \right] \tag{5.16} \\
 &= a_{S,Pu-242} \cdot \frac{\lambda_{Pu-239}}{\lambda_{Pu-242}} \cdot \left[\left(\overline{\left(\frac{r_{S,Pu-239,i}}{r_{S,Pu-242,i}} \right)} - k_{U,S} \cdot \overline{\left(\frac{r_{S,U-238,i}}{r_{S,Pu-242,i}} \right)} \right) - \left(\overline{\left(\frac{r_{B,Pu-239,i}}{r_{B,Pu-242,i}} \right)} - k_{U,B} \cdot \overline{\left(\frac{r_{B,U-238,i}}{r_{B,Pu-242,i}} \right)} \right) \right]
 \end{aligned}$$

Die entsprechenden Unsicherheiten sind im Folgenden angegeben:

$$\begin{aligned}
 u^2(a_{S, Pu-239, end}) = & u^2(a_{S, Pu-242}) \cdot \left(\frac{\lambda_{Pu-239}}{\lambda_{Pu-242}} \right)^2 \cdot \left[\begin{aligned} & \left(\frac{r_{S, Pu-239, i}}{r_{S, Pu-242, i}} - k_{U, S} \cdot \frac{r_{S, U-238, i}}{r_{S, Pu-242, i}} \right)^2 \\ & - \left(\frac{r_{B, Pu-239, i}}{r_{B, Pu-242, i}} + k_{U, B} \cdot \frac{r_{B, U-238, i}}{r_{B, Pu-242, i}} \right)^2 \end{aligned} \right]^2 \\
 & + a_{S, Pu-242}^2 \cdot u^2 \left(\frac{\lambda_{Pu-239}}{\lambda_{Pu-242}} \right) \cdot \left[\begin{aligned} & \left(\frac{r_{S, Pu-239, i}}{r_{S, Pu-242, i}} - k_{U, S} \cdot \frac{r_{S, U-238, i}}{r_{S, Pu-242, i}} \right)^2 \\ & - \left(\frac{r_{B, Pu-239, i}}{r_{B, Pu-242, i}} + k_{U, B} \cdot \frac{r_{B, U-238, i}}{r_{B, Pu-242, i}} \right)^2 \end{aligned} \right]^2 \\
 & + a_{S, Pu-242}^2 \cdot \left(\frac{\lambda_{Pu-239}}{\lambda_{Pu-242}} \right)^2 \cdot \left[\begin{aligned} & u^2 \left(\frac{r_{S, Pu-239, i}}{r_{S, Pu-242, i}} \right) + u^2 \left(k_{U, S} \cdot \frac{r_{S, U-238, i}}{r_{S, Pu-242, i}} \right)^2 \\ & + k_{U, S}^2 \cdot u^2 \left(\frac{r_{S, U-238, i}}{r_{S, Pu-242, i}} \right) + u^2 \left(\frac{r_{B, Pu-239, i}}{r_{B, Pu-242, i}} \right)^2 \\ & + u^2 \left(k_{U, B} \cdot \frac{r_{B, U-238, i}}{r_{B, Pu-242, i}} \right)^2 + k_{U, B}^2 \cdot u^2 \left(\frac{r_{B, U-238, i}}{r_{B, Pu-242, i}} \right)^2 \end{aligned} \right] \quad (5.17)
 \end{aligned}$$

Messmethoden

Um die Schwankungen der Maschine während der Messung korrigieren zu können, wird ein empirischer Korrektionsfaktor eingeführt. Das für einen Standard (UKEA, CNA) gemessenes,

unkorrigierte Isotopenverhältnis $\left(\frac{n_{S,Pu-239}}{n_{S,Pu-242}} \right)_{\text{Std.,uncorr.}}$ sieht wie folgt aus:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{n_{S,Pu-239}}{n_{S,Pu-242}} \right)_{\text{Std.,uncorr.}} &= \frac{\lambda_{Pu-242}}{\lambda_{Pu-239}} \cdot \frac{a_{S,Pu-239,\text{end}}}{a_{S,Pu-242}} \\
 &= \frac{\lambda_{Pu-242}}{\lambda_{Pu-239}} \cdot \frac{1}{a_{S,Pu-242}} \cdot a_{S,Pu-242} \cdot \frac{\lambda_{Pu-239}}{\lambda_{Pu-242}} \cdot \left[\frac{\left(\frac{r_{S,Pu-239,i}}{r_{S,Pu-242,i}} - k_{U,S} \cdot \frac{r_{S,U-238,i}}{r_{S,Pu-242,i}} \right)}{\left(\frac{r_{B,Pu-239,i}}{r_{B,Pu-242,i}} - k_{U,B} \cdot \frac{r_{B,U-238,i}}{r_{B,Pu-242,i}} \right)} \right] \quad (5.18) \\
 &= \left(\frac{r_{S,Pu-239,i}}{r_{S,Pu-242,i}} - k_{U,S} \cdot \frac{r_{S,U-238,i}}{r_{S,Pu-242,i}} \right) - \left(\frac{r_{B,Pu-239,i}}{r_{B,Pu-242,i}} - k_{U,B} \cdot \frac{r_{B,U-238,i}}{r_{B,Pu-242,i}} \right)
 \end{aligned}$$

Die entsprechende Unsicherheit sieht wie folgt aus:

$$\begin{aligned}
 u^2 \left(\frac{n_{S,Pu-239}}{n_{S,Pu-242}} \right)_{\text{Std.,uncorr.}} &= u^2 \left(\frac{r_{S,Pu-239,i}}{r_{S,Pu-242,i}} \right) + u^2 (k_{U,S}) \cdot \left(\frac{r_{S,U-238,i}}{r_{S,Pu-242,i}} \right)^2 + k_{U,S}^2 \cdot u^2 \left(\frac{r_{S,U-238,i}}{r_{S,Pu-242,i}} \right) \\
 &\quad + u^2 \left(\frac{r_{B,Pu-239,i}}{r_{B,Pu-242,i}} \right) + u^2 (k_{U,B}) \cdot \left(\frac{r_{B,U-238,i}}{r_{B,Pu-242,i}} \right)^2 + k_{U,B}^2 \cdot u^2 \left(\frac{r_{B,U-238,i}}{r_{B,Pu-242,i}} \right) \quad (5.19)
 \end{aligned}$$

Unter Einbeziehung des zertifizierten Isotopenverhältnisses des Standard-Referenzmaterials

$\left(\frac{n_{\text{Pu-239}}}{n_{\text{Pu-242}}} \right)_{\text{ref}}$ ergibt sich der Standard-Korrektionsfaktor k_C :

$$k_C = \frac{\left(\frac{n_{\text{Pu-239}}}{n_{\text{Pu-242}}} \right)_{\text{Std.,ref.}}}{\left(\frac{n_{\text{S,Pu-239}}}{n_{\text{S,Pu-242}}} \right)_{\text{Std.,uncorr.}}} \quad (5.20)$$

mit der entsprechenden Unsicherheit:

$$\begin{aligned} u^2(k_C) &= u^2 \left(\frac{\left(\frac{n_{\text{Pu-239}}}{n_{\text{Pu-242}}} \right)_{\text{Std.,ref.}}}{\left(\frac{n_{\text{S,Pu-239}}}{n_{\text{S,Pu-242}}} \right)_{\text{Std.,uncorr.}}} \right) \\ &= \frac{u^2 \left(\frac{n_{\text{Pu-239}}}{n_{\text{Pu-242}}} \right)_{\text{Std.,ref.}}}{\left(\frac{n_{\text{S,Pu-239}}}{n_{\text{S,Pu-242}}} \right)_{\text{Std.,uncorr.}}^2} + \frac{\left(\frac{n_{\text{Pu-239}}}{n_{\text{Pu-242}}} \right)_{\text{Std.,ref.}}^2 \cdot u^2 \left(\frac{n_{\text{S,Pu-239}}}{n_{\text{S,Pu-242}}} \right)_{\text{Std.,uncorr.}}}{\left(\frac{n_{\text{S,Pu-239}}}{n_{\text{S,Pu-242}}} \right)_{\text{Std.,uncorr.}}^4} \end{aligned} \quad (5.21)$$

Unter Einbeziehung des Korrekturfaktors k_C in Gleichung (5.16) ergibt sich die für die Berechnung der Aktivität von ^{239}Pu folgende Gleichung:

$$a_{\text{S,Pu-239, end, corr.}} = k_C \cdot a_{\text{S,Pu-242}} \cdot \frac{\lambda_{\text{Pu-239}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \cdot \left[\left(\frac{\overline{r_{\text{S,Pu-239},i}}}{\overline{r_{\text{S,Pu-242},i}}} - k_{\text{U,S}} \cdot \frac{\overline{r_{\text{S,U-238},i}}}{\overline{r_{\text{S,Pu-242},i}}} \right) - \left(\frac{\overline{r_{\text{B,Pu-239},i}}}{\overline{r_{\text{B,Pu-242},i}}} - k_{\text{U,B}} \cdot \frac{\overline{r_{\text{B,U-238},i}}}{\overline{r_{\text{B,Pu-242},i}}} \right) \right] \quad (5.22)$$

Die entsprechende Unsicherheit sieht wie folgt aus:

$$\begin{aligned} u^2(a_{\text{S,Pu-239, end, corr.}}) &= u^2(a_{\text{S,Pu-242}}) \cdot k_C^2 \cdot \left(\frac{\lambda_{\text{Pu-239}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \right)^2 \cdot \left[\frac{\overline{r_{\text{S,Pu-239},i}}}{\overline{r_{\text{S,Pu-242},i}}} - k_{\text{U,S}} \cdot \frac{\overline{r_{\text{S,U-238},i}}}{\overline{r_{\text{S,Pu-242},i}}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\overline{r_{\text{B,Pu-239},i}}}{\overline{r_{\text{B,Pu-242},i}}} + k_{\text{U,B}} \cdot \frac{\overline{r_{\text{B,U-238},i}}}{\overline{r_{\text{B,Pu-242},i}}} \right]^2 \\ &\quad + a_{\text{S,Pu-242}}^2 \cdot u^2(k_C) \cdot \left(\frac{\lambda_{\text{Pu-239}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \right)^2 \cdot \left[\frac{\overline{r_{\text{S,Pu-239},i}}}{\overline{r_{\text{S,Pu-242},i}}} - k_{\text{U,S}} \cdot \frac{\overline{r_{\text{S,U-238},i}}}{\overline{r_{\text{S,Pu-242},i}}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\overline{r_{\text{B,Pu-239},i}}}{\overline{r_{\text{B,Pu-242},i}}} + k_{\text{U,B}} \cdot \frac{\overline{r_{\text{B,U-238},i}}}{\overline{r_{\text{B,Pu-242},i}}} \right]^2 \\ &\quad + a_{\text{S,Pu-242}}^2 \cdot k_C^2 \cdot u^2 \left(\frac{\lambda_{\text{Pu-239}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \right) \cdot \left[\frac{\overline{r_{\text{S,Pu-239},i}}}{\overline{r_{\text{S,Pu-242},i}}} - k_{\text{U,S}} \cdot \frac{\overline{r_{\text{S,U-238},i}}}{\overline{r_{\text{S,Pu-242},i}}} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\overline{r_{\text{B,Pu-239},i}}}{\overline{r_{\text{B,Pu-242},i}}} + k_{\text{U,B}} \cdot \frac{\overline{r_{\text{B,U-238},i}}}{\overline{r_{\text{B,Pu-242},i}}} \right]^2 \\ &\quad + a_{\text{S,Pu-242}}^2 \cdot k_C^2 \cdot \left(\frac{\lambda_{\text{Pu-239}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \right)^2 \cdot \left[u^2 \left(\frac{\overline{r_{\text{S,Pu-239},i}}}{\overline{r_{\text{S,Pu-242},i}}} \right) + u^2(k_{\text{U,S}}) \cdot \left(\frac{\overline{r_{\text{S,U-238},i}}}{\overline{r_{\text{S,Pu-242},i}}} \right) \right. \\ &\quad \left. + k_{\text{U,S}}^2 \cdot u^2 \left(\frac{\overline{r_{\text{S,U-238},i}}}{\overline{r_{\text{S,Pu-242},i}}} \right) + u^2 \left(\frac{\overline{r_{\text{B,Pu-239},i}}}{\overline{r_{\text{B,Pu-242},i}}} \right) \right. \\ &\quad \left. + u^2(k_{\text{U,B}}) \cdot \left(\frac{\overline{r_{\text{B,U-238},i}}}{\overline{r_{\text{B,Pu-242},i}}} \right)^2 + k_{\text{U,B}}^2 \cdot u^2 \left(\frac{\overline{r_{\text{B,U-238},i}}}{\overline{r_{\text{B,Pu-242},i}}} \right) \right] \quad (5.23) \end{aligned}$$

Für die Berechnung der charakteristischen Grenzen, wie Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze wird eine Interpolation gemäß DIN 25482-10 durchgeführt:

$$\tilde{u}^2(\tilde{a}_{S, \text{Pu-239, end}}) = \tilde{u}^2(0) \cdot \left(1 - \frac{\tilde{a}_{S, \text{Pu-239, end}}}{a_{S, \text{Pu-239, end}}}\right) + u^2(a_{S, \text{Pu-239, end}}) \cdot \frac{\tilde{a}_{S, \text{Pu-239, end}}}{a_{S, \text{Pu-239, end}}} \quad (5.24)$$

Für $\tilde{a}_{S, \text{Pu-239, end}} = 0$ erwartet man

$$\left(\left(\frac{r_{S, \text{Pu-239, i}}}{r_{S, \text{Pu-242, i}}} \right) - k_{U, S} \cdot \left(\frac{r_{S, \text{U-238, i}}}{r_{S, \text{Pu-242, i}}} \right) \right) = \left(\left(\frac{r_{B, \text{Pu-239, i}}}{r_{B, \text{Pu-242, i}}} \right) - k_{U, B} \cdot \left(\frac{r_{B, \text{U-238, i}}}{r_{B, \text{Pu-242, i}}} \right) \right) \quad (5.25)$$

Setzt man dies in Gleichung (5.23) ein so erhält man:

$$\tilde{u}^2(0) = a_{S, \text{Pu-242}}^2 \cdot k_C^2 \cdot \frac{\lambda_{\text{Pu-239}}^2}{\lambda_{\text{Pu-242}}^2} \cdot 2 \cdot u^2 \left(k_{U, S} \cdot \left(\frac{r_{S, \text{U-238, i}}}{r_{S, \text{Pu-242, i}}} \right) + \left(\frac{r_{B, \text{Pu-239, i}}}{r_{B, \text{Pu-242, i}}} \right) - k_{U, B} \cdot \left(\frac{r_{B, \text{U-238, i}}}{r_{B, \text{Pu-242, i}}} \right) \right) \quad (5.26)$$

Die Erkennungsgrenze $a_{S, \text{Pu-239, end}}^*$ berechnet sich nach:

$$\begin{aligned}
 a_{S, \text{Pu-239, end}}^* &= k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) \\
 &= a_{S, \text{Pu-242}} \cdot k_C \cdot \frac{\lambda_{\text{Pu-239}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \cdot k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{2} \cdot u \left(k_{U, S} \cdot \left(\frac{r_{S, U-238, i}}{r_{S, \text{Pu-242}, i}} \right) + \left(\frac{r_{B, \text{Pu-239}, i}}{r_{S, \text{Pu-242}, i}} \right) - k_{U, B} \cdot \left(\frac{r_{B, U-238, i}}{r_{B, \text{Pu-242}, i}} \right) \right) \\
 &= a_{S, \text{Pu-242}} \cdot k_C \cdot \frac{\lambda_{\text{Pu-239}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \cdot k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{u^2(k_{U, S}) \cdot \left(\frac{r_{S, U-238, i}}{r_{S, \text{Pu-242}, i}} \right)^2 + k_{U, S}^2 \cdot \left(\frac{r_{S, U-238, i}}{r_{S, \text{Pu-242}, i}} \right)^2} \\
 &\quad + u^2 \left(\frac{r_{B, \text{Pu-239}, i}}{r_{S, \text{Pu-242}, i}} \right) + u^2(k_{U, B}) \cdot \left(\frac{r_{B, U-238, i}}{r_{B, \text{Pu-242}, i}} \right)^2 \\
 &\quad + k_{U, B}^2 \cdot \left(\frac{r_{B, U-238, i}}{r_{B, \text{Pu-242}, i}} \right)^2
 \end{aligned} \tag{5.27}$$

Die Nachweisgrenze $a_{S, \text{Pu-239, end}}^\#$ wird wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned}
 a_{S, \text{Pu-239, end}}^\# &= a_{S, \text{Pu-239, end}}^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(a_{S, \text{Pu-239, end}}^\#) \\
 &= a_{S, \text{Pu-239, end}}^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{\tilde{u}(0) \cdot \left(1 - \frac{a_{S, \text{Pu-239, end}}^\#}{a_{S, \text{Pu-239, end}}} \right) + u^2(a_{S, \text{Pu-239, end}}) \cdot \frac{a_{S, \text{Pu-239, end}}^\#}{a_{S, \text{Pu-239, end}}}}
 \end{aligned} \tag{5.28}$$

Beschleunigermassenspektrometrie

Für die Bestimmung der Quelle einer Kontamination mit Plutonium sind die Isotopenverhältnisse von Bedeutung. Als Beispiel ist hier die Berechnung des Isotopenverhältnisses von $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ aufgeführt:

$$\begin{aligned}
 \frac{n_{\text{S,Pu-239}}}{n_{\text{S,Pu-242}}} &= k_{\text{C,Pu-239}} \cdot \frac{\lambda_{\text{Pu-242}}}{\lambda_{\text{Pu-239}}} \cdot \frac{a_{\text{S,Pu-239,end}}}{a_{\text{S,Pu-242}}} \\
 &= k_{\text{C,Pu-239}} \cdot \frac{\lambda_{\text{Pu-242}}}{\lambda_{\text{Pu-239}}} \cdot \frac{1}{a_{\text{S,Pu-242}}} \cdot a_{\text{S,Pu-242}} \cdot \frac{\lambda_{\text{Pu-239}}}{\lambda_{\text{Pu-242}}} \cdot \left[\frac{\overline{\left(\frac{r_{\text{S,Pu-239,i}}}{r_{\text{S,Pu-242,i}}} \right)} - k_{\text{U,S}} \cdot \overline{\left(\frac{r_{\text{S,U-238,i}}}{r_{\text{S,Pu-242,i}}} \right)}}{-\overline{\left(\frac{r_{\text{B,Pu-239,i}}}{r_{\text{B,Pu-242,i}}} \right)} + k_{\text{U,B}} \cdot \overline{\left(\frac{r_{\text{B,U-238,i}}}{r_{\text{B,Pu-242,i}}} \right)}} \right] \\
 &= k_{\text{C,Pu-239}} \cdot \left[\overline{\left(\frac{r_{\text{S,Pu-239,i}}}{r_{\text{S,Pu-242,i}}} \right)} - k_{\text{U,S}} \cdot \overline{\left(\frac{r_{\text{S,U-238,i}}}{r_{\text{S,Pu-242,i}}} \right)} - \overline{\left(\frac{r_{\text{B,Pu-239,i}}}{r_{\text{B,Pu-242,i}}} \right)} + k_{\text{U,B}} \cdot \overline{\left(\frac{r_{\text{B,U-238,i}}}{r_{\text{B,Pu-242,i}}} \right)} \right]
 \end{aligned} \tag{5.29}$$

Als Unsicherheit für dieses Isotopenverhältnis ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 u^2 \left(\frac{n_{\text{S,Pu-239}}}{n_{\text{S,Pu-242}}} \right) &= k_{\text{C,Pu-239}}^2 \cdot \left[u^2 \overline{\left(\frac{r_{\text{S,Pu-239,i}}}{r_{\text{S,Pu-242,i}}} \right)} + u^2 (k_{\text{U,S}})^2 \overline{\left(\frac{r_{\text{S,U-238,i}}}{r_{\text{S,Pu-242,i}}} \right)}^2 + k_{\text{U,S}}^2 \cdot u^2 \overline{\left(\frac{r_{\text{S,U-238,i}}}{r_{\text{S,Pu-242,i}}} \right)} \right. \\
 &\quad \left. + u^2 \overline{\left(\frac{r_{\text{B,Pu-239,i}}}{r_{\text{B,Pu-242,i}}} \right)} + u^2 (k_{\text{U,B}})^2 \overline{\left(\frac{r_{\text{B,U-238,i}}}{r_{\text{B,Pu-242,i}}} \right)}^2 + k_{\text{U,B}}^2 \cdot u^2 \overline{\left(\frac{r_{\text{B,U-238,i}}}{r_{\text{B,Pu-242,i}}} \right)} \right] \\
 &\quad + u^2 (k_{\text{C,Pu-239}})^2 \cdot \left[\overline{\left(\frac{r_{\text{S,Pu-239,i}}}{r_{\text{S,Pu-242,i}}} \right)} - k_{\text{U,S}} \cdot \overline{\left(\frac{r_{\text{S,U-238,i}}}{r_{\text{S,Pu-242,i}}} \right)} - \overline{\left(\frac{r_{\text{B,Pu-239,i}}}{r_{\text{B,Pu-242,i}}} \right)} + k_{\text{U,B}} \cdot \overline{\left(\frac{r_{\text{B,U-238,i}}}{r_{\text{B,Pu-242,i}}} \right)} \right]^2
 \end{aligned} \tag{5.30}$$

Analog zu den aufgeführten Berechnungen können nun auch die Aktivitäten der Isotope ^{240}Pu und ^{241}Pu berechnet werden, indem die Uran-Korrektionsfaktoren vernachlässigt werden.

5.3 Vergleich von Alphaspektrometrie und AMS

Beim Vergleich der Alphaspektrometrie und anderen massenspektrometrischen Methoden mit der AMS bietet die AMS für die Bestimmung von langlebigen Plutonium-Isotopen einige Vorteile:

- Die Nachweisgrenzen der einzelnen Plutonium-Isotope sind erheblich kleiner als die durch die Messung per Alphaspektrometrie erhaltenen Nachweisgrenzen.
- Die Messzeiten der AMS (ca. 40 min/Probe) sind erheblich kürzer als die der Alphaspektrometrie (ca. 7 d/Probe).
- Die AMS ermöglicht die Trennung der Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu , die per Alphaspektrometrie wegen des geringen Energieunterschieds der beiden Isotope nicht getrennt werden können.
- Die AMS ermöglicht die Messung des beta-strahlenden Radionuklids ^{241}Pu . Die direkte Messung von ^{241}Pu gestaltet sich schwierig, da ^{241}Pu nur eine schwache β -Strahlung aussendet (maximal etwa 20 keV). Eine weitere Möglichkeit der Messung von ^{241}Pu stellt die Messung per Flüssigszintillationspektrometrie oder das Einwachsen von ^{241}Am und anschließender Alphaspektrometrie dar. Da die Messungen per Flüssigszintillationsspektrometrie einen zusätzlichen labortechnischen Aufwand darstellen und das Einwachsen von Americium auf dem Plutonium-Edelstahlplättchen mehrere Jahre dauert, eignet sich hierfür hervorragend die Messung per AMS.
- AMS Messungen hängen nicht von der Qualität der elektrodeponierten Alpha-Messpräparate ab, und die Probleme der Selbstabsorption durch hohe Schichtendicken der Präparate sind nicht gegeben.
- Im Gegensatz zu anderen massenspektrometrischen Methoden kommt es bei der AMS nicht zu Problemen durch molekulare Interferenzen. Ein Standard-Massenspektrometer kann Moleküle und Atome, die ähnliche oder gleiche Masse zu Ladungs-Verhältnisse haben (m/q) nicht separieren.
- Wegen der sehr langen Halbwertszeiten einiger Isotope und der damit verbundenen geringen Aktivität ist die direkte Messung der Aktivität ineffizient. Daher eignet sich die Messung der Masse der einzelnen Isotope mit Hilfe der AMS.

Einige wenige Nachteile der AMS gegenüber der Alphaspektrometrie und anderen massenspektrometrischen Methoden sind:

- Die Bestimmung von ^{238}Pu ist durch die Interferenz von ^{238}U zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht möglich.
- Die Kosten für die Messung per AMS sind erheblich höher als die der Alphaspektrometrie, da die Anschaffungs-, Wartungs- und Betriebskosten der Anlage hoch sind.

Vergleich von Alphaspektrometrie und AMS

Die Nachweisgrenzen der einzelnen Plutonium-Isotope sind von verschiedenen Faktoren abhängig. Eine entscheidende Rolle spielt die Qualität der Messung (der Einstellung der Maschine) und die eventuell vorhandenen Cross-Kontaminationen in der Ionenquelle (10^{-4}). Die Nachweisgrenze wird jedoch auch schon von der Arbeitstechnik im Labor bestimmt. Da im radiochemischen Labor Proben mit unterschiedlich hohen Plutoniumkonzentrationen routinemäßig bearbeitet werden, kann es auch dort zu Verschleppungen von Kontaminationen kommen. Aus diesem Grunde ist eine sorgfältige Arbeitsweise im Labor unabdingbar. Die Uranverunreinigungen in der Probe erhöhen durch die Interferenzen der Masse 238 die Zählrate des ^{239}Pu und dadurch ebenso die Nachweisgrenze. Da die verwendete ^{242}Pu -Tracerlösung Spuren anderer Plutonium-Isotope enthält, sollte eine möglichst geringe Aktivität des Tracers zugesetzt werden, um die Verunreinigungen und somit die Nachweisgrenze so gering wie möglich zu halten. Deshalb sind die Nachweisgrenzen von Proben, die mit Alphaspektrometrie gemessen wurden erheblich höher, da hierfür eine Traceraktivität von etwa 50 mBq notwendig war. Für die Messung per AMS genügt eine Traceraktivität von lediglich 5 mBq. In Abbildung 24 sind die Nachweisgrenzen von drei verschiedenen Proben (Flusssediment, Heidelbeer Streu, Algen) dargestellt. Diese Proben wurden jeweils mit Alphaspektrometrie und anschließend mittels Beschleunigermassenspektrometrie gemessen. Die Nachweisgrenze bezieht sich hier auf die jeweilige Probe, d. h. auf 1 mg Eisen. Durch die Anwendung der AMS konnten die einzelnen Nachweisgrenzen um mehr als eine Größenordnung gesenkt werden.

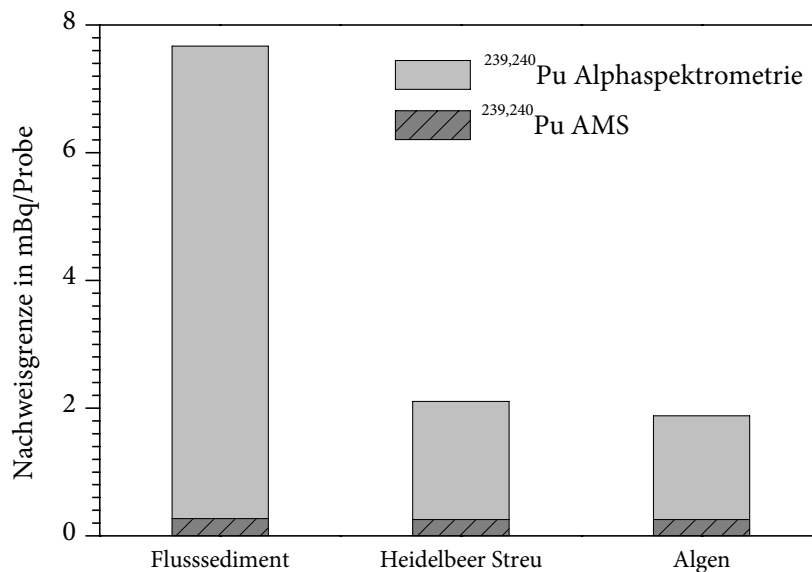


Abbildung 24: Nachweisgrenzen in Abhängigkeit der Meßmethode

Die niedrigsten Nachweisgrenzen, die mittels AMS erhalten werden konnten, sind in Tabelle 24 aufgeführt. Diese Werte wurden für Proben, die eine geringe Aktivitätskonzentration enthalten und lediglich per AMS gemessen wurden, ermittelt.

Tabelle 24: Niedrigste erreichbare Nachweisgrenze pro Probe

	Nachweisgrenze		
	Atome	Masse (fg)	Aktivität (mBq)
²³⁹ Pu	5·10 ⁶	2	5·10 ⁻³
²⁴⁰ Pu	2·10 ⁶	1	8·10 ⁻³
²⁴¹ Pu	5·10 ⁶	2	8

Für Routinemessungen mittels AMS wird eine Nachweisgrenze angegeben, die auch unter ungünstigen Bedingungen zuverlässig erreicht werden kann. Hierfür ergeben sich die in Tabelle 25 aufgeführten Werte.

Tabelle 25: Zuverlässige Nachweisgrenze pro Probe

	Nachweisgrenze		
	Atome	Masse (fg)	Aktivität (mBq)
²³⁹ Pu	3·10 ⁸	104	0,030 ± 0,005
²⁴⁰ Pu	3·10 ⁷	11	0,032 ± 0,013
²⁴¹ Pu	3·10 ⁷	13	0,049 ± 0,021

Diese zuverlässige Nachweisgrenze für ^{239,240}Pu mittels AMS, die sich aus der Summe der Nachweisgrenzen von ²³⁹Pu und ²⁴⁰Pu ergibt, ist etwa zwei Größenordnungen kleiner als die der Alphaspektrometrie.

6 Probenahme und Probenvorbereitung

6.1 Probenahme

6.1.1 Überblick

Um den Einfluss unterschiedlicher anthropogener Plutonium-Quellen zu untersuchen, wurden möglichst verschiedenartig kontaminierte Probenahmeorte ausgewählt. So wurden überwiegend Proben aus der Ukraine, der Nord- bzw. Irischen See und der Elbe untersucht. Um typische Werte für Plutonium zu zeigen, welches aus dem globalen Fallout stammt, und die Grenzen der AMS zu testen, wurden Proben aus Niedersachsen analysiert. Des Weiteren wurden Proben vom Bikini-Atoll (Marshall-Inselgebiet) und eine Probe vom Mono Lake (Kalifornien, USA) analysiert.

6.1.2 Ukraine

Die ukrainischen Proben wurden von der *State University of Agriculture and Ecology* (Zhytomyr, Ukraine) entnommen und für die Analyse am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie bereitgestellt. Als Probenahmeorte wurden unterschiedlich stark kontaminierte Gebiete ausgewählt, um den Einfluss des durch den Reaktorunfall von Tschernobyl freigesetzten Plutoniums deutlich zu machen. So wurde eine Moos-Probe aus der nur wenige Kilometer vom Reaktor entfernten Stadt Pripyat entnommen, Proben aus der hoch kontaminierten zweiten Zone (Christinowka, Nove Scharno) und Proben aus Zone 3 (Kupetsch, Woronow und Tschigiri). Des Weiteren wurden Proben aus einem nicht eingeschränkten, niedrig kontaminierten Gebiet (Lewkow) entnommen und analysiert.

Für die Entnahme von Bodenproben eigneten sich Flächen, die seit dem Reaktorunfall von Tschernobyl unberührt geblieben sind. Um ungestörte Tiefenprofile zu erhalten, wurde der Boden auf einer Fläche von 1 m × 1 m bis zu einer Tiefe von 50 cm ausgehoben, wobei an der Ecke die zu entnehmende Bodensäule mit einer Kantenlänge von 20 cm stehen blieb. Die Kanten der Bodensäule wurden gereinigt und begradigt. Die obersten Bodenschichten wurden vertikal mit einer Schichtdicke von 1 cm abgetragen, tiefer liegendere Schichten jeweils mit zunehmenden Schichtdicken (2 cm, 5 cm, 15 cm). Anschließend wurden die Proben an der Luft getrocknet und in Polyethylen-Beutel verpackt. Ebenso wurde mit der organischen Auflage und dem Boden des Wurzelbereichs der entsprechenden Pflanzenproben verfahren. Die Pflanzenproben und Biomaterialien wurden direkt von den Bewohnern der Beprobungsgebiete bezogen. Die Proben wurden vor Ort gewogen, zerkleinert, getrocknet und in Polyethylen-Beutel luftdicht verpackt. Die tierischen Nahrungsmittel (Haustiere, Wild und Fisch) wurden anschließend tiefgefroren.

In Tabelle 26 sind die einzelnen Probenahme-Stationen aufgeführt mit den jeweiligen Koordinaten und Entfernungen zum Block 4 des Kernkraftwerks Tschernobyl. Abbildung 25 zeigt

Probenahme und Probenvorbereitung

eine Karte der untersuchten Probenahmeorte, die durch den Reaktorunfall von Tschernobyl unterschiedlich stark kontaminiert worden sind.

Tabelle 26: Probenahmeorte in der Ukraine

Ort	Koordinaten	Entfernung zum Reaktor in km	Probenmaterial
Pripyat	51° 24' N; 30° 3' O	3	Moos
Christinowka – Flussufer – Versuchswiese	51° 14' N; 29° 12' O	64	Boden, tierische Produkte, Biomaterialien
Nove Scharno	51° 13' N; 29° 12' O	64	Boden
Kupetsch	51° 01' N; 28° 46' O	102	Boden
Woronow	51° 00' N; 28° 42' O	106	Boden
Tschigiri	51° 00' N; 28° 37' O	112	Boden
Lewkow	50° 14' N; 28° 51' O	156	Boden



Abbildung 25: Probenahmeorte in der Ukraine

6.1.3 Elbe, Nord- und Irische See

Die Proben aus der Irischen See, der Nordsee und der Elbe wurden vom Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) entnommen. Wegen der sehr geringen Konzentrationen im Meerwasser müssen die Radionuklide vor der Messung teils unter hohem Aufwand aus großvolumigen Proben durch chemische Verfahren aus der Matrix abgetrennt und von begleitenden, verhältnismäßig hohen Konzentrationen an natürlichen Radionukliden separiert werden. Daher wurden Wasserproben mit einem Volumen von etwa 100 l entnommen; meist handelte es sich um Oberflächenwasser aus 0–10 m Tiefe.

Die Nordsee befindet sich zwischen 51–61°N und 2°30'W–11°30'O; das Kattegat gehört nicht dazu. Die Oberfläche beträgt $557 \cdot 10^3 \text{ km}^2$ und das Wasservolumen misst $47 \cdot 10^3 \text{ km}^3$. Aus der Nordsee wurden im Jahre 1997 vom BSH an insgesamt 36 Stationen Wasserproben entnommen (Abbildung 26). Im Jahre 1995 wurden an 16 Stationen Proben aus dem Englischen Kanal bis in die Deutsche Bucht hinein entnommen (Abbildung 27).

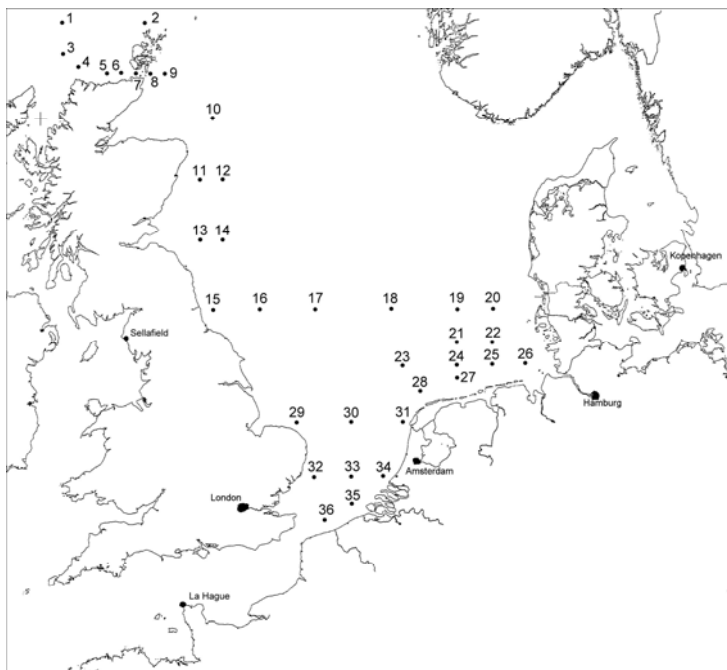


Abbildung 26: Probenahmestationen in der Nordsee 1997 (Stationsnummern)



Abbildung 27: Probenahmestationen in der Nordsee 1995 (Stationsnummern)

Probenahme

Aus der Elbe wurde an insgesamt sieben Stationen in den Jahren 2004 und 2008 auf dem Gebiet der Unterelbe und der Außenelbe Wasser-Proben entnommen. Die Unterelbe verläuft zwischen Geesthacht und der Elbmündung und enthält trotz des Einflusses der Gezeiten hauptsächlich Süßwasser. Die Außenelbe reicht etwa 20 km ins Meer hinaus. Die Station Elbe 1 ist identisch mit der Position des Feuerschiffs in der Nordsee. Diese Position war die äußerste See-Position vor der Elbe und lag zwischen 1816 und 1939 bei 54°Nord und 8°16' Ost. Seit 1945 liegt diese aufgrund des veränderten Fahrwassers bei 54°0' Nord und 8°10'40" Ost.

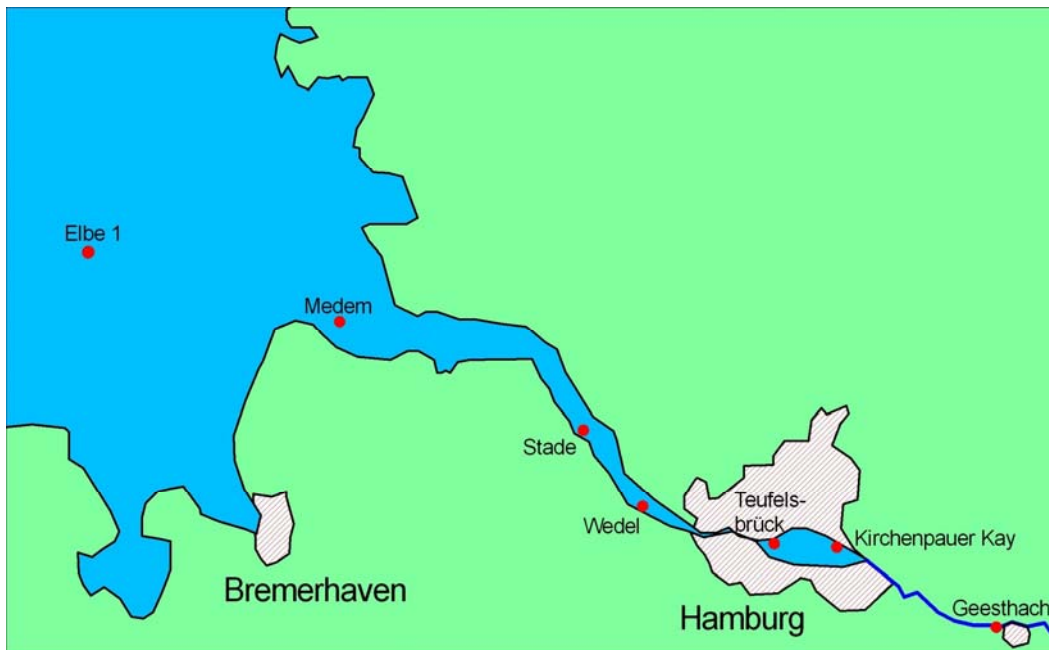


Abbildung 28: Probenahmeorte entlang der Elbe

Aus der Irischen See wurde vom BSH ein Sedimentprofil (0–8 cm) entnommen, welches sich in unmittelbarer Nähe zur Sellafield Wiederaufarbeitungsanlage befand (54,246°N; - 0,338°O). Die Proben unterschiedlicher Tiefe (0–2 cm, 2–4 cm, 4–6 cm, 6–8 cm) wurden zum BSH gebracht, dort gemahlen und anschließend gefriergetrocknet.

6.1.4 Bikini-Atoll

Das Bikini Atoll befindet sich im Pazifischen Ozean (11°35' N; 165°23'S) und gehört mit seinen insgesamt 23 Inseln zu den Marshall-Inseln. Die Landfläche aller zugehörigen Inseln umfasst 6,01 km². Die umschlossene Lagune ist mit einer Länge von 40 km und einer Breite von 24 km insgesamt 549,14 km² groß. Bikini, Eneu, Nam und Enidrik sind die größten Inseln, die mehr als 70 % der Landfläche des Marshall-Insel-Gebiets ausmachen. Betrachtet man das Atoll von der

Luft aus, so scheint es als dünner Ring aus Korallen, der sich nur wenige Meter über der Meeresoberfläche befindet. In Wirklichkeit erheben sich jedoch gewaltige, vulkanische Berge etwa vier Kilometer vom Meeresboden. Diese Berge sind mit mehreren hundert Metern carbonathaltigem Gestein bedeckt. Die mittlere Wassertiefe in der Lagune beträgt 46 m.

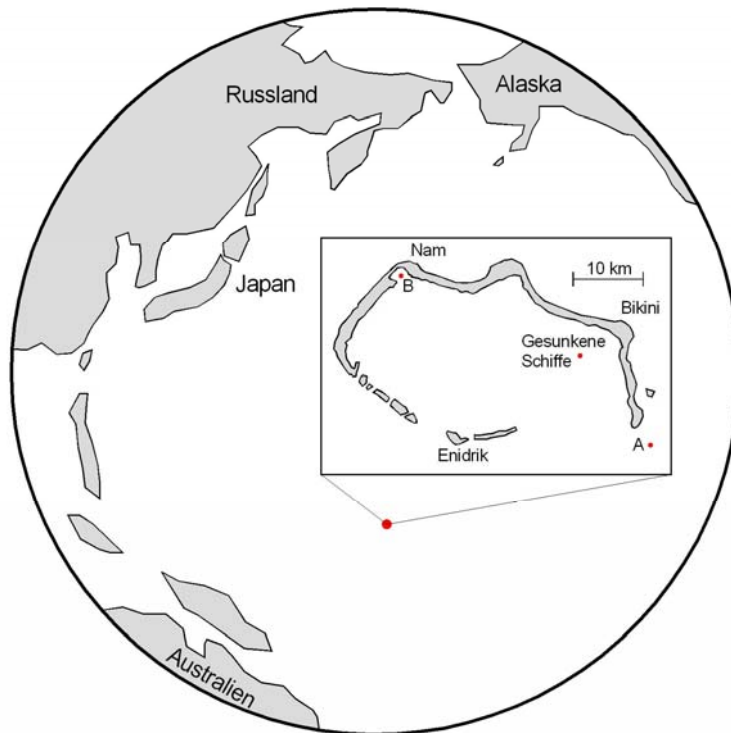


Abbildung 29: Geographische Lage des Bikini-Atolls

Abbildung 29 zeigt die geographische Lage des Bikini-Atolls im Pazifischen Ozean. An Punkt A wurden die Kernwaffentests *Able* und *Baker* durchgeführt, an Punkt B der Test *Bravo* (der Bravo-Krater ist hier zu erkennen). In der Lagune befinden sich die beim Kernwaffentest Baker gesunkenen Schiffe.

Das durch die zwischen 1946 und 1958 auf dem Bikini Atoll durchgeführten 23 Kernwaffentests kontaminierte Gebiet wurde anhand verschiedener Proben untersucht. Insgesamt wurden sechs Proben unterschiedlicher Matrix per Alphaspktrometrie und AMS untersucht. Darunter ein Bodenprofil von der Inselmitte der Bikini-Insel (BL 5, BL 6, BL 7). Bei der Probe BU 1 handelt es sich um Bodenmaterial, welches vor einem Bunker (ebenfalls auf der Bikini-Insel) entnommen wurde. Für diese Probe wurde eine Bodenschicht von 0–2 cm ausgewählt. Bei der Probe BK 9 handelt es sich um eine Sedimentprobe, die vom nord/nordöstlichen Rand des Bravo-Kraters in 15 m Tiefe entnommen wurde. Die Sedimentprobe BS 8 stammt vom Meeres-

boden (40 m Tiefe) auf dem das 1946 beim Kernwaffentest *Baker* gesunkene Schiff *USS Saratoga* liegt.

Tabelle 27: Proben vom Bikini-Atoll

Ort	Probenmaterial	Bezeichnung
Bikini, Inselmitte	Boden 0–2 cm	BL 5
Bikini, Inselmitte	Boden 2–7 cm	BL 6
Bikini, Inselmitte	Boden 7–15 cm	BL 7
Saratoga	Sediment	BS 8
Bravo-Krater	Sediment	BK 9
Bikini, Bunker	Boden	BU 1

6.1.5 Sonstige Proben

Aus Niedersachsen wurden zwei Proben untersucht, um die Grenzen der Methode zu testen und um Proben, die lediglich Kernwaffen-Plutonium enthalten, zu untersuchen. Dazu wurden die Probenahmeorte Twenge (befindet sich im Norden Hannovers) und Barum (befindet sich im nördlichen Niedersachsen in der Nähe von Lüneburg) gewählt.

Aus dem Mono-Lake in Kalifornien wurde am südlichen Ufer eine 1l-Wasserprobe entnommen.

6.2 Probenvorbereitung

6.2.1 Boden-, Pflanzen-, Sedimentproben und Biomaterialien

Alle Proben wurden in einem Umlufttrockenschrank bei etwa 100 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gesiebt (2 mm Maschenweite) und homogenisiert. Die tiefgefrorenen tierischen Produkte wurden aufgetaut und die eventuell anfallende Flüssigkeit verworfen. Anschließend wurden die Boden-, Pflanzenproben und Biomaterialien in eine Porzellanschale eingewogen und in einem Kammerofen zur Zerstörung der organischen Matrix und zur Zerstörung der Probenmatrix verascht. Auch für den nachfolgenden Aufschluss ist eine sorgfältige Veraschung unumgänglich, da selbst geringe Mengen organischer Verbindungen zu einer unvollständigen Auflösung der Plutonium-Isotope im Flusssäure/Salpetersäure-Gemisch führen können. Bei der Veraschung sollte langsam erhitzt werden, um eine eventuelle Entzündung des Probenmaterials

zu verhindern. Aus diesem Grunde wurde ein entsprechendes Temperatur-Zeit-Programm ausgewählt:

1. Temperaturerhöhung auf 260 °C innerhalb von 24 h und Halten dieser Temperatur für 12 h
2. Erhöhung der Temperatur auf 300 °C innerhalb von 4 h und Halten dieser Temperatur für 12 h
3. Erhöhung der Temperatur auf 350 °C innerhalb von 5 h und Halten dieser Temperatur für 12 h
4. Erhöhung der Temperatur auf 410 °C innerhalb von 6 h und Halten dieser Temperatur für 12 h
5. Erhöhung der Temperatur auf 450 °C innerhalb von 4 h und Halten dieser Temperatur für 12 h
- (6. In einigen Fällen war eine zusätzliche Erhöhung der Temperatur auf 750 °C notwendig.)

Nach Abkühlen der Proben auf Raumtemperatur wurde die Asche in ein geeignetes Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA) Becherglas eingewogen und für den Aufschluss vorbereitet.

6.2.2 Wasserproben

Die unfiltrierten Wasserproben des BSH (etwa 100 l) wurden direkt an Bord des Schiffes in großen Fällungsbehältern, die am Boden mit einem Abflusshahn versehen sind, bearbeitet. Das Wasser wurde angesäuert und unter Rühren mit der entsprechenden Tracermenge (30-50 mBq) versetzt. Anschließend wurde FeCl_3 (1 mg Fe pro Liter Probe) zugegeben und bei einem pH-Wert von 9,2 mit Ammoniaklösung das Plutonium enthaltende Eisenhydroxid ausgefällt. Anschließend wurde die überstehende Lösung vorsichtig weitgehend abgesaugt und der Eisenhydroxid-Niederschlag zusammen mit dem restlichen überstehenden Wasser abgelassen. Dadurch wurde das Probenvolumen drastisch reduziert und der Transport ins Labor erleichtert. Diese Probe wurde dann zum BSH Hamburg transportiert und nach dem Zentrifugieren in 7,5 M Salpetersäure aufgenommen [112].

Die Wasserproben, die direkt am ZSR bearbeitet wurden, wurden zunächst mit konzentrierter Salpetersäure auf pH 2 angesäuert und mit Tracer versetzt. Für die alphaspektrometrischen Messungen wurden 50 mBq Pu-242 zugegeben; für Proben, die lediglich per AMS untersucht wurden, genügt eine Tracermenge von 5 mBq. Nach Zugabe von 1 ml Eisenträger ($20 \text{ mg ml}^{-1} \text{ Fe}$) wurde das Becherglas mit einem Uhrglas abgedeckt und für etwa eine Stunde erhitzt. Anschließend wurde das Eisenhydroxid mit konzentrierter Ammoniaklösung ausgefällt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte (meist über Nacht), konnte die überstehende Lösung abdekantiert und der Rückstand in ein Zentrifugenröhrchen überführt werden. Nach dem Zentrifugieren wurde der Niederschlag mit destilliertem Wasser gewaschen und der Rückstand in 10 ml 3 M Salpetersäure aufgenommen.

7 Radiochemische Analyse

7.1 Aufschluss

Die Boden-, Pflanzen-, Sedimentproben und Biomaterialien wurden einem entsprechenden Säure-Aufschluss unterzogen. Für den Aufschluss wurden etwa 5–10 g Asche bzw. 5 g getrocknetes Sediment in ein Perfluoralkoxy-Copolymer-Becherglas (PFA) eingewogen. Dieses Material hat im Gegensatz zu Glasgeräten den Vorteil, dass es leicht dekontaminierbar ist und nach jeder Verwendung mit einem Gemisch aus verdünnter Salz- und Salpetersäure ausgekocht werden kann. Das Probenmaterial wird anschließend mit wenig destilliertem Wasser angefeuchtet und vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure ($c = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$) versetzt. Bei diesem Prozess kam es bei einigen Proben (vor allem bei den Proben vom Bikini-Atoll) zu einer starken Gasentwicklung, aufgrund hoher Carbonat-Gehalte. Es wurde so lange verdünnte Salpetersäure zugegeben, bis die Gasentwicklung nachgelassen hat. Daraufhin wurde sehr langsam 10–20 ml konzentrierte Salpetersäure zugegeben und die Probe darin weitestgehend gelöst.

Um die chemische Ausbeute bestimmen zu können, ist es notwendig, eine bestimmte Menge Tracer zuzugeben. Hierfür eignet sich ^{242}Pu , welches in der Natur nur in verschwindend geringeren Mengen vorkommt und für die Radioökologie somit nicht von Bedeutung ist. Für die alphaspektrometrischen Messungen wurden 50 mBq Pu-242 zugegeben; für Proben, die lediglich per AMS untersucht wurden, genügt eine Tracermenge von 5 mBq. Die Lösung wurde unter der Heizlampe bis zur Trockene eingedampft. Anschließend wurde je nach Probenmaterial ein Flusssäure- bzw. Königswasser-Aufschluss durchgeführt.

7.1.1 Boden-, Pflanzenproben und Biomaterialien

Die Boden-, Pflanzenproben und Biomaterialien wurden mit einem Flusssäure-Aufschluss behandelt, um eventuell vorhandene Brennstoffteilchen und die Silikatmatrix aufzuschließen. Dazu wurde der Eindampfrückstand mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure und 10 ml konzentrierter Flusssäure versetzt und erneut unter der Heizlampe bis zur Trockene eingedampft. Nach Zugabe von 20 ml konz. Flusssäure und erneutem Eindampfen wurden noch einmal 10 ml konzentrierte Salpetersäure und 10 ml konzentrierte Flusssäure zugegeben und eingedampft. Die einzelnen Schritte dienen dazu, die Silikate in Siliziumtetrafluorid (SiF_4) und Hexafluorokieselsäure ($\text{H}_2[\text{SiF}_6]$) zu überführen und durch die Eindampfprozesse die Silikate als Siliziumtetrafluorid, welches sehr flüchtig ist, aus der Probelösung zu entfernen. Ein letzter Eindampfprozess wurde mit 20 ml konz. Salpetersäure durchgeführt, um jegliche Fluoridreste zu entfernen.

7.1.2 Sedimentproben

Die Sedimentproben wurden aufgrund des hohen Silikatanteils und der daraus resultierenden Probleme in Verbindung mit Flusssäure mit einem speziellen Aufschluss behandelt. Dadurch wurde die erhöhte Bildung von Kieselgel verhindert, welches Plutonium sehr gut adsorbiert und die Ausbeuten stark vermindert. Da sich Plutonium theoretisch nur oberflächlich an Sedimente anlagert, genügt in diesem Falle ein Aufschluss mit Königswasser. Dazu wird die eingedampfte Probe mit 25 ml Königswasser versetzt und vorsichtig erwärmt. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand in 20 ml konzentrierter Salpetersäure aufgenommen und erneut bis zur Trockene eingedampft.

Nach dem Aufschluss wurde in beiden Fällen die Probe in 10 ml einer Lösung aus Aluminiumnitrat ($c = 1 \text{ mol l}^{-1}$) in verdünnter Salpetersäure ($c = 3 \text{ mol l}^{-1}$) aufgenommen; meist war jedoch zur vollständigen Auflösung eine Zugabe von bis zu 20 ml 3 M HNO_3 notwendig. Die Al^{3+} -Ionen banden einige störend wirkende Liganden wie zum Beispiel Phosphat, Sulfat und unvollständig entferntes Fluorid. Dadurch wird eine verbesserte Retention der Actinide erreicht. Die Probelösung wurde dann durch ein Blaubandfilter in ein 100 ml PFA-Becherglas filtriert, wobei mit bis zu 10 ml 3 M Salpetersäure das Becherglas ausgespült und 10 ml 3 M Salpetersäure zum Spülen des Filterpapiers verwendet wurden.

7.2 Festphasenextraktion

Die Festphasenextraktion ist ein weit verbreitetes Verfahren zur Actiniden-Separation in industriellen als auch in analytischen Anwendungen. Das Verfahren kombiniert das Prinzip der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit den Vorzügen der Säulenchromatographie. Das Extraktionssystem besteht aus drei Einheiten, der inerten (festen) Phase, der stationären Phase und der mobilen Phase. Die inerte Phase besteht aus einem porösen Silikat oder einem organischen Polymer. Als stationäre Phase werden flüssige Extraktionsmittel verwendet. Bei der mobilen Phase handelt es sich meist um eine Säure (Salpetersäure oder Salzsäure), aber auch Komplexbildner wie Oxalsäure oder Flusssäure werden des Öfteren benutzt, um die Selektivität zu erhöhen. Als Maß für die Aufnahme eines Radionuklids auf der Extraktionssäule dient der k' -Wert. Dieser wird definiert als die Anzahl freier Säulenvolumina bis zum Elutionsmaximum. Das Verteilungsverhältnis D in einem System der Flüssig-Flüssig-Extraktion kann als Funktion des k' -Wertes im zugehörigen Extraktionschromatographie-System angegeben werden.

$$k' = D \frac{V_s}{V_m} \quad (7.1)$$

Hierbei sind V_s und V_m die Volumina der stationären, bzw. der mobilen Phase.

7.2.1 TEVA Resin

Das Verfahren beruht auf der extraktionschromatographischen Abtrennung von Plutonium aus einem Radionuklidgemisch unter Verwendung der Chromatographiesäule *TEVA resin cartridges* (TEVA = Tetra Valent Actinides) der Firma Triskem International (Frankreich). Die stationäre Phase des TEVA-Säulenmaterials besteht aus einem aliphatischen quartären Amin (Trialkylmethylammoniumnitrat; Aliquat 336) mit Eigenschaften, die denen eines starken Basen Austauschsystems ähneln.

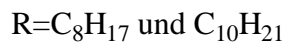
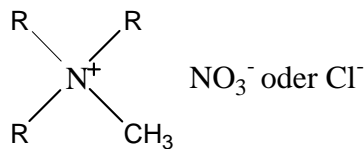
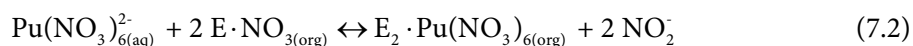
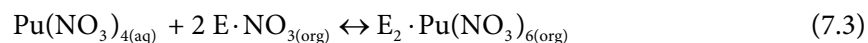


Abbildung 30: Aliquat 336

Die besondere Eigenschaft desamins stellt die hohe Beweglichkeit der funktionellen Gruppen dar, durch die eine sehr gute Koordination an korrespondierende Anionen möglich wird. Die hohe Flexibilität ergibt sich durch das Vorliegen der funktionellen Gruppen in flüssiger Form; und nicht wie bei den klassischen Austauscherharzen in fester Form. Des Weiteren ist die Säulen-Kapazität dank der hohen Dichte der funktionellen Gruppen höher als bei den meisten Austauscherharzen. Aliquat 336 (hier: E) extrahiert vierwertige Actinoid-Komplexe entweder als negativ geladene Komplexe durch Anionenaustausch



oder als elektrisch ungeladene Komplexe [113]:



Die Sorption verschiedener Ionen durch das TEVA-Resin in Salpetersäure und Salzsäure wurde untersucht. Die gemessenen k' -Werte für verschiedene Actinide und Technetium als Funktion der Salpetersäure- und Salzsäurekonzentrationen sind in Abbildung 31 aufgeführt [114]. Vierwertiges Plutonium, Neptunium und Thorium zeigen im Salpetersäure-Milieu eine maximale Retention im Bereich 2–4 M HNO₃. In diesem Konzentrationsbereich werden hexavalentes Uran und dreiwertiges Americium sehr schlecht retardiert. Somit können die vierwertigen Actinide sehr gut von den anderen Actiniden abgetrennt werden. Die Abnahme des k' -Wertes für Salpe-

tersäurekonzentrationen größer 4 M wird auf die zunehmende Konkurrenz um die Komplexe-
 rungsstellen durch vermehrt anwesende Nitrat-Ionen zurückgeführt. Die Unterschiede in den
 Verteilungskurven für Salpetersäure bzw. Salzsäure kann nun verwendet werden, um weitere
 Actinide voneinander zu trennen. So kann durch Zugabe hoher Salzsäurekonzentrationen eine
 Umstellung auf ein Chlorid-System erreicht und somit Thorium eluiert werden. Plutonium(III)
 verhält sich auf den TEVA-Säulen wie Americium(III), da diese Ionen sehr ähnliche Elektronen-
 strukturen und Ionenradien aufweisen. Diese Ähnlichkeit wird ausgenutzt, um Pu(III) von der
 Säule zu eluieren. Da Am(III) keine Retention zeigt, kann durch Reduktion von Pu(IV) zu
 Pu(III) Plutonium von der TEVA-Säule eluiert werden [114].

Die verwendeten TEVA-Patronen sind speziell für die Anwendung im Vakuum geeignet
 und können entsprechend trockenlaufen, ohne die Qualität des Säulenbetts zu beeinträchtigen.
 Dadurch kann bei jedem Wechsel des Elutionsmittel die Säule vom zuvor verwendeten Extrakti-
 onsmittel befreit werden. Das Säulenbett hat ein Volumen von 2 ml, die Partikelgröße des Resins
 beträgt 50–100 μm .

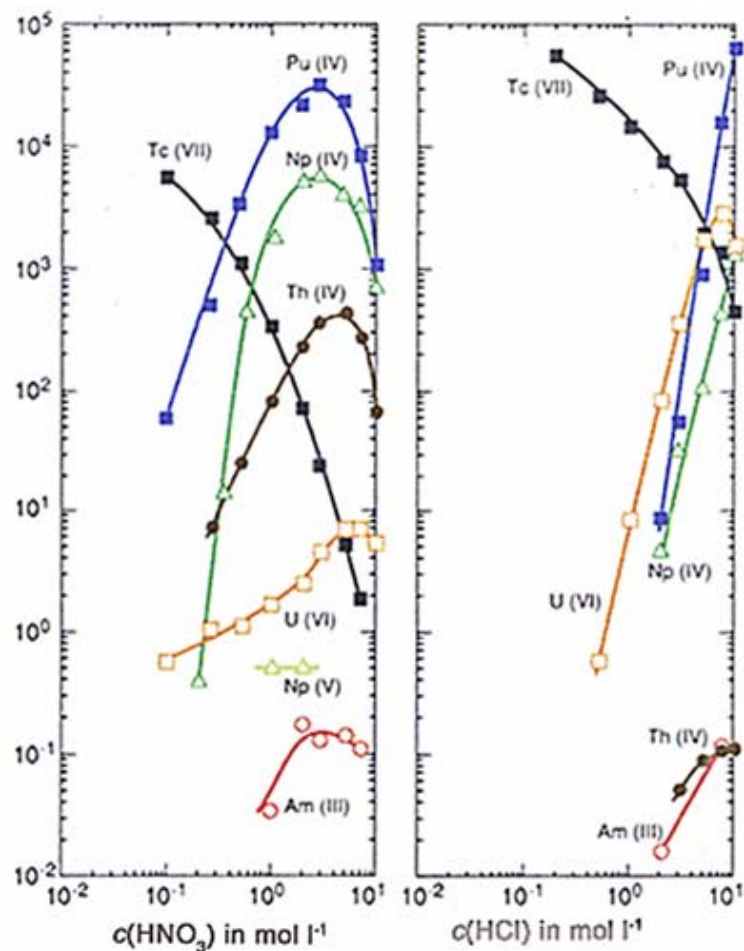
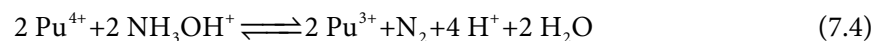


Abbildung 31: Verteilungsdiagramm für das TEVA-Resin [114]

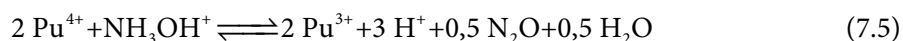
7.2.2 Chemische Trennung

Für die chemische Trennung liegen die Proben unterschiedlicher Matrix in einer Lösung aus Aluminiumnitrat ($c = 1 \text{ mol l}^{-1}$) in verdünnter Salpetersäure ($c = 3 \text{ mol l}^{-1}$) oder in reiner Salpetersäure ($c = 3 \text{ mol l}^{-1}$) vor. Für die chemische Trennung ist eine sorgfältige Einstellung der Oxidationsstufe des Plutoniums notwendig. Damit Plutonium auf der TEVA Säule retardiert wird, muss Plutonium als Pu(IV) vorliegen. Da in einer wässrigen Lösung verschiedene Oxidationsstufen des Plutoniums gleichzeitig existieren können, werden 2 ml Eisensulfamat-Lösung ($c = 0,6 \text{ mol l}^{-1}$) zugegeben, um Pu-Ionen höherer Oxidationsstufen zu Pu(III) zu reduzieren. Nach fünf Minuten wird durch Zugabe von 0,5 ml Natriumnitrit ($c = 3,5 \text{ mol l}^{-1}$) eine Oxidation auf Pu(IV) erreicht. Hierbei muss sehr vorsichtig vorgegangen werden, da es bei dieser Reaktion zu einer starken Entwicklung nitroser Gase kommt. Anschließend wird die Probelösung auf der Heizplatte leicht erhitzt, um die verbliebenen nitrosen Gase zu entfernen; danach lässt man die Probelösung auf Raumtemperatur abkühlen.

Die chemische Trennung mittels Festphasenextraktion wird unter Verwendung eines Vakuum-Box-Systems und der Extraktionssäule TEVA durchgeführt. Vor der Probenaufgabe wird die TEVA Säule mit 5 ml 3 M HNO_3 konditioniert. Gegebenenfalls wurde ein Spritzenvorsatzfilter auf die TEVA Säule aufgesteckt. Dieser enthält eine hydrophile Celluloseacetat-Membran der Porengröße $0,45 \mu\text{m}$ und dient zum Schutz der Extraktionssäulen vor Feststoffen, die eventuell während der Konditionierung der Probelösung entstanden waren. Anschließend wird die Probelösung mit einer Durchflussgeschwindigkeit von $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ auf die Säule gegeben. Die Konzentration der Salpetersäure in der Probelösung wurde so gewählt, dass eine möglichst hohe Retention des vierwertigen Plutoniums auf der TEVA-Säule erreicht wird. Dies wird erreicht unter Verwendung von 3-molarer Salpetersäure, wobei dreiwertiges Americium und hexavalentes Uran keine bzw. eine sehr geringe Retention aufweisen. Im nächsten Schritt wird das verwendete Becherglas mit 5 ml 3 M Salpetersäure gespült und auf die Säule gegeben. Zur weiteren Entfernung von Uran wurde die Säule mit 15 ml 3 M Salpetersäure (3 ml min^{-1}) gespült. Im Anschluss daran wurde durch Zugabe von 5 ml 9 M Salzsäure (3 ml min^{-1}) das System in ein Chloridsystem überführt und eventuell vorhandene Thoriumreste eluiert. Schließlich wurde das Plutonium unter reduktiven Bedingungen und einer Durchflussgeschwindigkeit von $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ mit 5 ml Hydroxylamin ($c = 0,1 \%$) eluiert. Dabei laufen folgende Reaktionen ab:



und



Wenn die Proben mittels Alphaspektrometrie untersucht werden sollen, wird als Auffanggefäß ein 50-ml-PFA-Becherglas verwendet. Für die anschließende Elektrodeposition wurde nach der Elution 1 ml Elektrodepositionslösung zugegeben. Anschließend wird die Probelösung unter der

Heizlampe eingedampft und bis zur Elektrodeposition verwahrt. Wird die Probe lediglich mit AMS gemessen, wird als Auffanggefäß ein 7 ml Schmelztiegel verwendet.

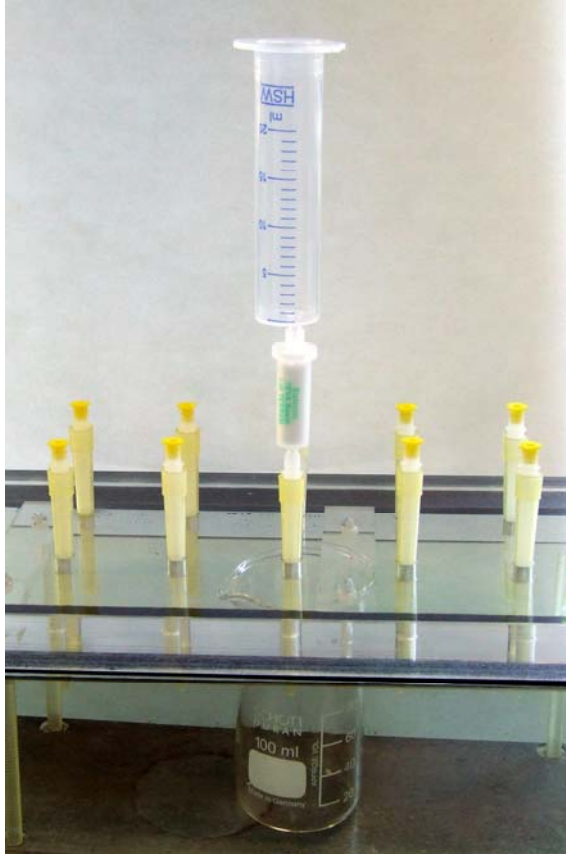


Abbildung 32: Aufbau der Extraktionsapparatur

7.3 Elektrodeposition

Für die Alphaspektrometrie ist es notwendig, ein nahezu masseloses, homogenes Präparat herzustellen, um die Selbstabsorption so gering wie möglich zu halten. Für die Herstellung eines Plutonium-Messpräparates eignet sich daher die Elektrodeposition. Um eine hohe Ausbeute bei diesem Verfahren zu erzielen, ist es notwendig, alle störenden Matrix-Elemente zuvor abzutrennen. Schon ein geringer Anteil von organischem Material vermindert die Elektrodepositionsausbeute drastisch. Aus diesem Grunde wird durch einen gründlichen Aufschluss mit Flußsäure bzw. Königswasser (s. Kapitel 7.1) der Anteil an störenden Matrix-Komponenten reduziert.

Die alphastrahlenden Elemente werden üblicherweise aus Lösungen von Ammoniumchlorid, -sulfat, -oxalat oder -nitrat oder aber aus verdünnten Säuren oder Gemischen von

Elektrodeposition

verdünnten Säurelösungen mit Alkohol elektrochemisch abgeschieden. Für diese Arbeit wurde eine Elektrodepositionslösung verwendet die aus 43 g Ammoniumoxalat, 53 g Ammoniumsulfat, 18 g Hydroxylaminsulfat und 2 g Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) besteht. Die genannten Chemikalien werden in einem Liter Wasser gelöst und der pH-Wert mit konzentrierter Schwefelsäure exakt auf 1,8 eingestellt [115, 116, 117]. DTPA löst sich sehr gut in Säure und verhindert Polymerisation und Hydrolyse während der Elektrodeposition.

Die Elektrodepositionszelle besteht aus einem Boden, in dem eine Aussparung für das Edelstahlplättchen enthalten ist, und einem Gefäß mit einem verschraubbaren Deckel. In das Elektrodepositionsgefäß wird innen ein PP-Trichter eingesetzt und mit Dichtungsringen versehen. Dadurch ist die Gefahr einer Kontamination ausgeschlossen, da nach jeder Elektrodeposition der Trichter und die Ringe ausgetauscht werden. Der Deckel der Elektrodepositionszelle weist kleine Löcher auf, durch die entstehende Gase entweichen und Reagenzien in das Gefäß eingebracht werden können. Als Anode wird hierbei ein zu einem Ring gedrehter Platindraht verwendet, welcher mit dem Deckel der Elektrodepositionszelle verschraubt wird. Als Kathode dient das Edelstahlplättchen. Die Elektrodepositionszelle wird im Abzug aufgebaut, da während der Elektrolyse gasförmiges Chlor entsteht.

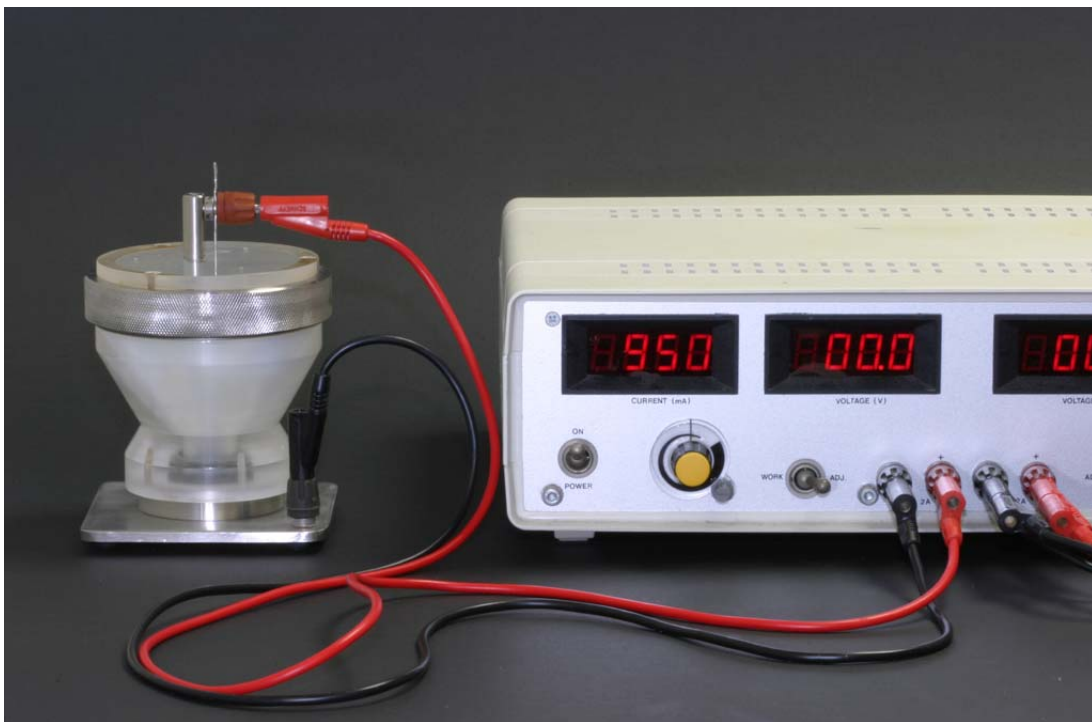


Abbildung 33: Elektrodepositionsapparatur

Der eingedampfte Probenrückstand wird in 10 ml Elektrodepositionslösung aufgenommen und gegebenenfalls auf der Heizplatte leicht erwärmt, bis sich der Rückstand komplett aufgelöst hat. Anschließend wird die Probelösung in die Elektrodepositionszelle eingefüllt und das

Becherglas mit weiteren 2 ml Elektrodepositionslösung ausgespült und ebenfalls in die Elektrodepositionsapparatur eingebracht. Nun wird der Deckel auf die Apparatur aufgeschraubt und die Platin-Elektrode so platziert, dass sie wenige Millimeter über dem Edelstahlplättchen endet. Zuletzt wird die Elektrodepositionsapparatur an eine Spannungsquelle angeschlossen und die Stromstärke auf 950 mA, die Spannung auf etwa 7,5 V eingestellt. Auf diese Weise wird zwei Stunden lang elektrolysiert.

Beim Anlegen einer Spannung fließt zwischen Anode und Kathode ein Strom, der zu einer Reduktion der vorhandenen H^+ -Ionen im Bereich der Kathode führt. Dadurch bildet sich ein pH-Gradient zwischen den beiden Elektroden aus. Um das Edelstahlplättchen bildet sich ein deutlich alkalischeres Milieu und ermöglicht dadurch die bevorzugte Abscheidung der Metallhydroxide. Um ein Auflösen der Hydroxide beim Abschalten der Spannungsvorrichtung zu verhindern, wird etwa eine Minute vor dem Abschalten 1 ml Ammoniaklösung (25 %) zugegeben. Anschließend wird die Apparatur demontiert, die Elektrodepositionslösung verworfen, das Edelstahlplättchen mit 5 %iger Ammoniaklösung, Ethanol und Aceton abgespült und auf einer Heizplatte ausgeheizt. Durch diesen Ausheizprozess werden die abgeschiedenen Hydroxide in Oxide umgewandelt und eventuell vorhandene Verunreinigungen flüchtiger Verbindungen entfernt. Die Ausbeuten für Plutonium bei der Elektrodeposition liegen bei etwa 90 %.

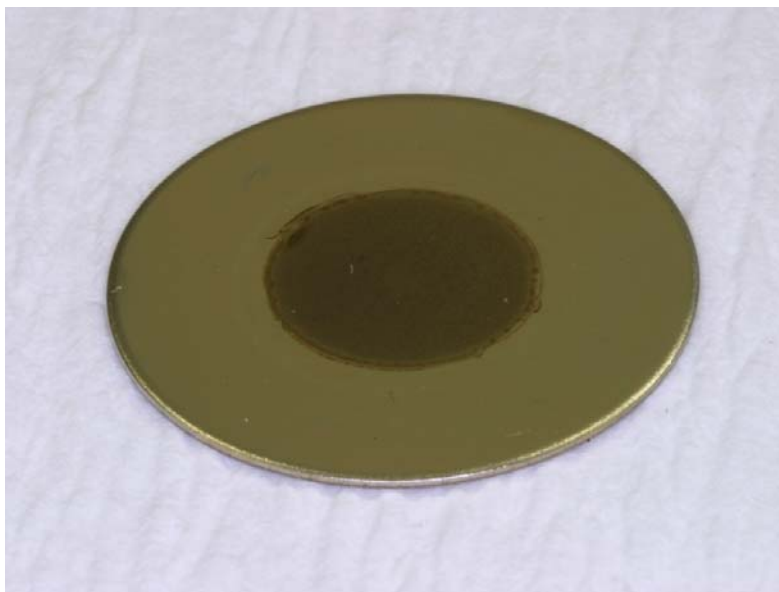


Abbildung 34: Edelstahl-Plättchen mit abgeschiedenem Plutoniumoxid

7.4 Verarbeitung des Alphaplättchen zum AMS-Messpräparat

Um im Anschluss an die Alphaspektrometrie eine Messung per AMS durchführen zu können, wurde das abgeschiedene Plutonium mit 10 ml 3 M Salpetersäure vom Edelstahl-Plättchen abgelöst. Hierzu wurde das Plättchen in ein PFA-Becherglas eingebracht, mit 10 ml 3 M Salpetersäure bedeckt und zwei Stunden lang bei etwa 70 °C erhitzt. In den Fällen, in denen im Alphaspektrum noch Verunreinigungen durch Uran zu sehen waren, wurde eine erneute chemische Trennung per TEVA-Säule durchgeführt. Dies war der Fall, wenn die Alphaplättchen von anderen Einrichtungen zur Verfügung gestellt wurden und Restverunreinigungen von Uran bei der Alphaspektrometrie nicht störten. Im Anschluss an die chemische Trennung, das heißt nach der Elution von Plutonium mithilfe von Hydroxylamin in einen 7-ml-Porzellan-Schmelztiiegel, wurden 0,5 ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung (2 mg Fe/ml) zugegeben. Der die Probelösung enthaltende Schmelztiiegel wurde auf der Heizplatte erhitzt und unter Verwendung von Ammoniaklösung (25 %) das Plutonium mit dem Eisenhydroxid mitgefällt. Nach vorsichtigem Eindampfen der Lösung unter der Heizlampe wurde der Rückstand in einen Muffelofen eingebracht und innerhalb von vier Stunden bei 800 °C in Eisenoxid umgewandelt (Abbildung 35). Nach dem Abkühlen wurde das Eisenoxid, welches das Plutonium enthält, herausgelöst und mit etwa der doppelten Menge Aluminiumpulver (325 mesh, 99,97 % Reinheit) vermengt. Dieser Schritt ist entscheidend für die Qualität der Targets. Auf der einen Seite darf die Verdünnung mit Aluminiumpulver nicht zu groß sein, da dann die Signalstärke zu gering wird und die Unsicherheiten erhöht werden. Auf der anderen Seite führt eine zu geringe Menge an Probenmaterial zu einem sehr schnellen Verbrauch der Probe während der Messung. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Homogenität; um Aussagen über die gesamte Probe zu treffen, muss die Probe möglichst homogen sein. Die Probe wurde in ein Aluminium-Target (Abbildung 36) eingebracht und mit einer Spatelspitze Aluminiumpulver bedeckt, welche das Durchbrennen der Probe in der AMS Anlage verhindern soll. Zuletzt wurde die Probe gepresst und bis zur Messung per AMS möglichst trocken gelagert.



Abbildung 35: Eisenoxid nach Brennen der Probe

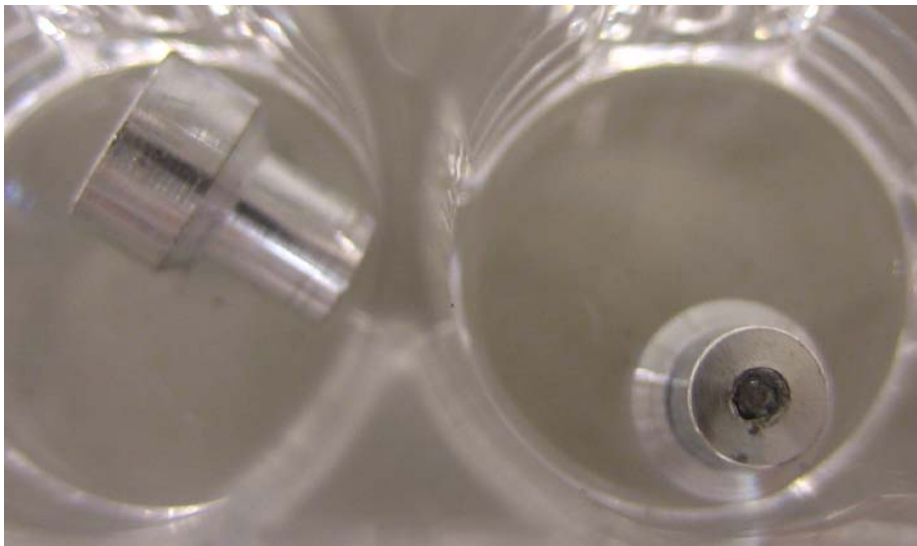


Abbildung 36: Aluminium-Target

8 Ergebnisse und Diskussion

8.1 Methodenvalidierung

Die Analyse von verschiedenen Referenzmaterialien dient der Validierung der Methode. Hierfür wurden Referenzmaterialien der *International Atomic Energy Agency* (IAEA) untersucht, die verschiedene Plutonium-Isotope enthalten und zum Teil zertifizierte $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse angeben. Um die verschiedenen Matrices zu untersuchen, wurden zwei Bodenproben und eine Wasserprobe analysiert. Hierbei handelt es sich um die Bodenproben IAEA-375 (Russland), IAEA-Soil-6 (Österreich) und die Wasserprobe IAEA-381 (Irische See). Diese Proben wurden ausgewählt um für verschiedene Quellen des Plutoniums eine entsprechende Probe zu untersuchen. So wurde die Probe IAEA-381 durch die Wiederaufarbeitungsanlage Sellafield kontaminiert, die Probe IAEA-375 durch den Unfall von Tschernobyl und die Probe IAEA-Soil-6 stellt eine typische Fallout-Probe dar.

Bei der Probe IAEA-381 handelt es sich um eine Wasserprobe, die im September 1993 vom Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) in der Irischen See genommen wurde. Dabei wurde eine Wassertiefe von 5 m ausgewählt, die Probe in einem 600-l-Behälter eingebracht und sofort auf $\text{pH} < 1$ angesäuert ohne vorherige Filtration. Der genaue Probeentnahmeort liegt zwischen zwei untiefen Stationen mit den Koordinaten $54^{\circ}24.89'\text{N}$, $003^{\circ}33.62'\text{W}$ und $54^{\circ}23.2'\text{N}$, $003^{\circ}33.45'\text{W}$. Für die Analyse im Labor des Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie (ZSR) wurden 0,75 kg eingesetzt, per Eisenhydroxid-Fällung aufkonzentriert, chemisch getrennt per TEVA-Resin und letztendlich per AMS gemessen. Die Ergebnisse dieser Messung der einzelnen Plutonium-Isotope und die entsprechenden Referenzwerte inklusive des 95%-Konfidenzintervalls (KI) sind in Tabelle 28 aufgeführt [118]. Als Bezugsdatum für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration des Isotops ^{241}Pu wurde Februar 2008 ausgewählt. Diese Wasser-Probe eignet sich besonders für die Validierung des Analyse- und Messverfahrens des Plutonium-Isotops ^{241}Pu . Die Messung der Isotops ^{241}Pu wurde erstmals im Rahmen dieser Arbeit an der ETH Zürich durchgeführt. Da hierfür keine Erfahrungswerte bezüglich der Probenpräparation, der Präparation des Standards und der Einstellungen der Maschine vorlagen, waren die Zählraten bei den ersten Messungen sehr gering und dadurch die Unsicherheiten sehr hoch. Aus diesem Grunde sind teilweise Unsicherheiten von 50 % angegeben, die sich im Laufe der Arbeit reduziert haben und dann bei etwa 10 % lagen. Bei Messungen von Proben mit ^{241}Pu -Aktivitäten im Bereich der Erkennungsgrenze lagen die Unsicherheiten bei etwa 100 %.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 28: IAEA-381

	Aktivitätskonzentration in Bq kg ⁻¹				Isotopen- verhältnis
	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu (Feb'08)	^{239,240} Pu	²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu
AMS	0,007 ± 0,001	0,0067 ± 0,0003	0,097 ± 0,064	0,014 ± 0,001	0,247 ± 0,002
Referenzwert	0,0081	0,0067	0,0946	0,0135	0,22
95 % KI	0,0077–0,0085	0,0065–0,0070	0,0896–0,149	0,0131–0,0145	0,19–0,25

Für die Bodenprobe IAEA-375 wurden im Juli 1990 in Brjansk (Russland) die obersten 20 cm Bodenschicht entnommen. Für die Analyse am ZSR wurden 14 g Probenmaterial eingesetzt, einem Flusssäure-Aufschluss unterzogen, per TEVA-Resin chemisch getrennt und per AMS gemessen. Die Ergebnisse dieser Messung der einzelnen Plutonium-Isotope und die entsprechenden Referenzwerte sind in Tabelle 29 aufgeführt [119]. Die Messung des ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnisses ergab einen Wert von 0,260 ± 0,018. Für dieses Verhältnis existiert kein Referenzwert, die Messungen wurden nicht mit massenspektrometrischen Methoden durchgeführt. Das ermittelte Verhältnis zeigt jedoch, dass es sich hierbei um eine durch Plutonium aus dem Reaktor von Tschernobyl kontaminierte Bodenprobe handelt.

Tabelle 29: IAEA-375

	Aktivitätskonzentration in Bq kg ⁻¹		
	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	^{239,240} Pu
AMS	0,174 ± 0,012	0,167 ± 0,008	0,341 ± 0,019
Referenzwert	–	–	0,3
95 % KI	–	–	0,26–0,34

Die Bodenprobe IAEA-Soil-6 stammt aus der Nähe von Ebensee (Österreich). In einer Höhe von 1100 m über dem Meeresspiegel wurde Boden bis zu einer Tiefe von 10 cm entnommen. Für die Analyse am ZSR wurden 10 g Probenmaterial eingesetzt, einem Flusssäure-Aufschluss unterzogen, per TEVA chemisch getrennt und per AMS gemessen. Die Ergebnisse der Messung der einzelnen Plutonium-Isotope und die entsprechenden Referenzwerte sind in Tabelle 30 aufgeführt [120]. Für das ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnis wurde ein Wert von 0,185 ± 0,007 ermittelt, welcher typisch ist für eine durch den globalen Fallout kontaminierte Bodenprobe.

Tabelle 30: IAEA-Soil-6

	Aktivitätskonzentration in Bq kg ⁻¹		
	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	^{239,240} Pu
AMS	0,676 ± 0,038	0,460 ± 0,009	1,136 ± 0,047
Referenzwert	–	–	1,04
95 % KI	–	–	0,96–1,11

8.1.1 Ringversuch

Im Rahmen des Ringversuchs *IAEA-CU-2007-03 World-wide open proficiency test* wurde die Aktivitätskonzentration der verschiedenen Plutonium-Isotope in Spinat bestimmt.

Die Probe wurde in der Umgebung von Tschernobyl entnommen, getrocknet, zerkleinert, gesiebt (0,35 mm), homogenisiert und verschickt. Für die Analyse am ZSR wurden 4 g Asche eingesetzt, 48,8 mBq ²⁴²Pu zugesetzt, radiochemisch per TEVA Resin getrennt und auf Edelstahlplättchen elektrochemisch abgeschieden. Die Messdauer für die alphaspektrometrischen Messungen betrug 90 h. Anschließend wurde die Probe in ein AMS-Präparat umgewandelt und an der ETH Zürich gemessen. Diese Messung per AMS erfolgte nach dem Einsendeschluss der Messergebnisse an die IAEA, sind hier jedoch zur Vollständigkeit mit aufgeführt. Für das ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnis wurde ein Wert von $0,257 \pm 0,02$ ermittelt, was auf Plutonium aus dem Reaktor Tschernobyl hindeutet.

Die Ergebnisse wurden von der IAEA ausgewertet unter Verwendung eines *Upper Limit of Evaluation* (ULE). Die Wertung *accepted* (A) wird vergeben wenn gilt [121]:

$$\text{Lab Value} - \text{Lab Uncertainty} < \text{ULE} \quad (8.1)$$

Tabelle 31: Ringversuch IAEA-330

	Aktivitätskonzentration in Bq kg ⁻¹				Isotopen- verhältnis
	^{239,240} Pu	²³⁸ Pu	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu
Alphaspek./AMS	0,063 ± 0,023	0,046 ± 0,015	0,03 ± 0,002	0,028 ± 0,002	0,257 ± 0,02
ULE	0,11	0,05	-	-	-
Final score	A	A	-	-	-

8.2 Vergleich AMS und Alphaspektrometrie

Um die Vereinbarkeit der beiden Messmethoden untereinander zu vergleichen, wurden verschiedene Probenmaterialien zunächst per Alphaspektrometrie und anschließend per AMS gemessen. Die Ergebnisse für die Untersuchung von Boden, Sediment und Wasser sind in Abbildung 37, 38, 39 dargestellt.

In Abbildung 37 sind die Ergebnisse der ^{239,240}Pu Aktivitätskonzentrationen (in Bq kg⁻¹) für Bodenproben aus Christinowka, die mittels Alphaspektrometrie [1] und AMS untersucht wurden, dargestellt. Die mit den beiden Messmethoden erhaltenen Messwerte stimmen sehr gut überein, der Korrelationskoeffizient R² beträgt 0,999. Abbildung 38 zeigt die Übereinstimmung (R²=0,999) der Messergebnisse für die Untersuchung von Sedimentproben (in Bq kg⁻¹) vom Bikini-Atoll und der Irischen See. Die Messergebnisse für die Untersuchung von Wasserproben aus der Nordsee und der Elbe sind in Abbildung 39 dargestellt (in mBq m⁻³). Die alphaspektrometrischen Messergebnisse der Wasserproben und der durch die Messungen per AMS erhaltenen Ergebnisse weichen leicht voneinander ab. Die alphaspektrometrischen Messungen wurden am BSH Hamburg durchgeführt, und nicht wie bei den Bodenproben am ZSR. Der Korrelationskoeffizient für die Wasserproben beträgt 0,977. Bei den Pflanzenproben konnten lediglich bei der Moos-Probe aus Pripyat und bei der Spinat-Probe die ^{239,240}Pu-Aktivitätskonzentrationen verglichen werden (Abbildung 40), da bei den anderen Pflanzenproben bei der Messung per AMS nur die Nachweisgrenze angegeben werden konnte.

Vergleich AMS und Alphaspektrometrie

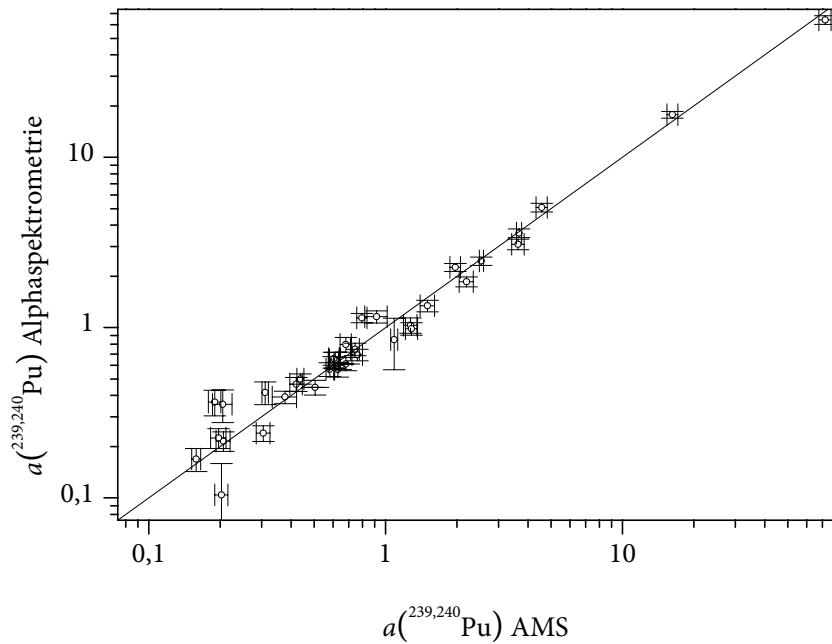


Abbildung 37: Vergleich der $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in Bq kg⁻¹ gemessen per AMS bzw. Alphaspektrometrie für Boden-Proben aus der Ukraine

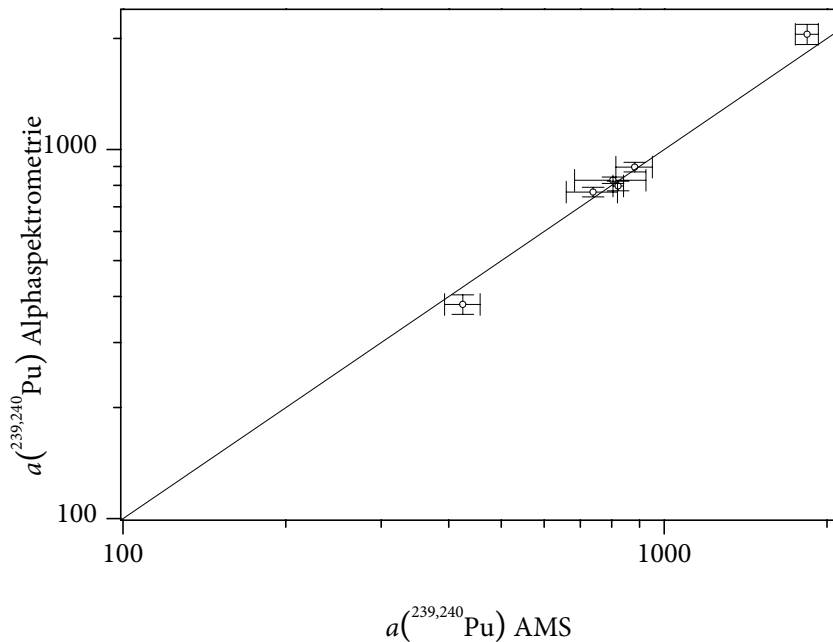


Abbildung 38: Vergleich der $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in Bq kg⁻¹ gemessen per AMS bzw. Alphaspektrometrie für Sediment-Proben aus der Irischen See und dem Bikini-Atoll

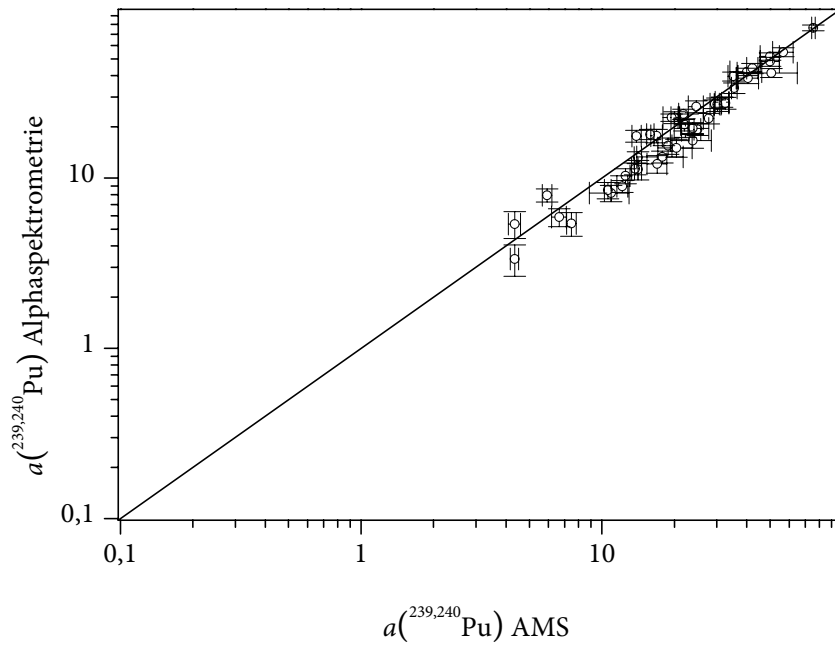


Abbildung 39: Vergleich der $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in mBq m^{-3} gemessen per AMS bzw. Alphaspktrometrie für Wasser-Proben aus der Nordsee und der Elbe

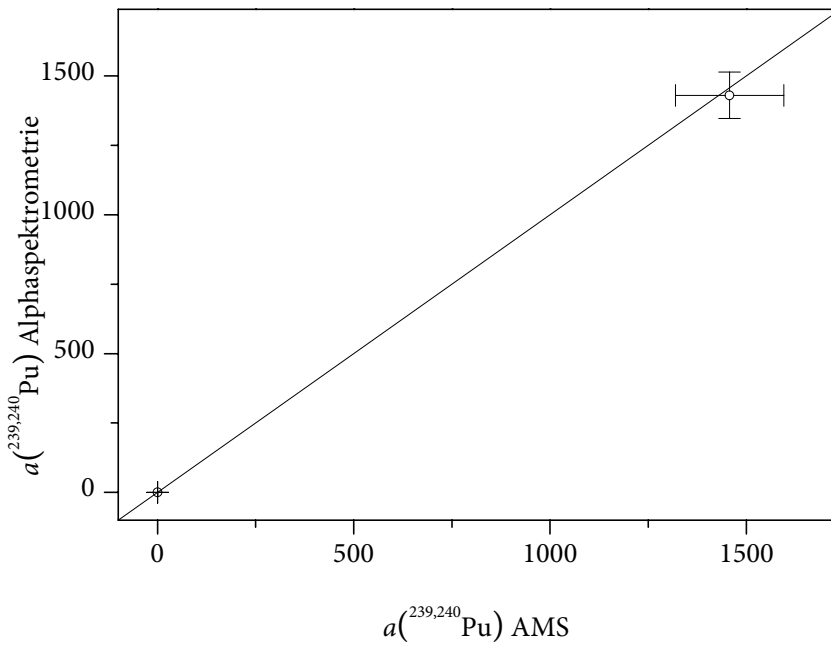


Abbildung 40: Vergleich der $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in Bq kg^{-1} gemessen per AMS bzw. Alphaspktrometrie für Pflanzen-Proben

8.3 Ukraine

8.3.1 Pripyat

Die Stadt Pripyat befindet sich nur wenige Kilometer vom Kernkraftwerk Tschernobyl entfernt und liegt somit in der hoch kontaminierten Zone 1. Von einer Betonfläche im Stadtzentrum wurde Moos entnommen und analysiert. Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen zweier nahe beieinander entnommenen Proben sind in Tabelle 32 aufgeführt. Bei den angegebenen Aktivitätskonzentrationen bezieht sich die Angabe auf die Trockenmasse (TM).

Die $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentrationen der beiden Proben sind gleich groß (1457 Bq kg^{-1}). Die Plutonium-Aktivitätskonzentrationen der beiden analysierten Proben sind sehr hoch, wie es für hoch kontaminierte Moos-Proben aus unmittelbarer Entfernung zum Tschernobyl Reaktor zu erwarten war. Das ermittelte $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis von $0,485 \pm 0,001$ bzw. $0,347 \pm 0,026$ ist typisch für Plutonium aus dem Reaktor von Tschernobyl. Das Material weist starke Inhomogenitäten in einer makroskopischen Probe auf. Die starken Abweichungen des $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisses der unmittelbar nebeneinander genommenen Proben sind dadurch zu erklären, dass es sich bei der ursprünglichen Kontamination um diskrete Brennstoffpartikel handelte. Da Plutonium sehr immobil ist, kann auch viele Jahre später nicht ausgeschlossen werden, dass nahe beieinander entnommene Proben unterschiedliche Isotopenverhältnisse aufweisen. Die Kontamination der Stadt Pripyat erfolgte zu verschiedenen Zeitpunkten und daher auch mit unterschiedlichem Material aus dem inhomogenen Reaktor (s. Kapitel 4.2.5). Bei der ersten Explosion wurden überwiegend Core-Fragmente freigesetzt, die einen geringeren Abbrand ($0\text{--}10 \text{ MWd/kg}$) und damit ein geringeres $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis aufweisen [122]. Die beim anschließenden Graphit-Brand aus der entstandenen Lava freigesetzten Plutonium-Partikel zeigen ein höheres Isotopenverhältnis, was auf den höheren Abbrand ($10\text{--}15 \text{ MWd/kg}$) der Lava zurückzuführen ist.

Die Messung per AMS ermöglicht nun die Bestimmung der Aktivitätskonzentration des Isotops ^{241}Pu . Besonders relevant ist dieses Isotop im Zusammenhang mit der radiologischen Überwachung der Ukraine, da ^{241}Pu mit einer Halbwertszeit von $14,41 \text{ a}$ in das Tochternuklid ^{241}Am zerfällt und somit die Aktivität des dosis-relevanten Isotops ^{241}Am mit der Zeit zunimmt. Im Jahre 2058 wird sich die ursprüngliche ^{241}Am -Aktivität auf den sechsfachen Wert erhöht haben und somit die Aktivität der Plutonium-Isotope um den Faktor 2 überschritten haben [123].

Tabelle 32: Plutonium Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse in Moos aus Pripjat (in Bq kg⁻¹ TM)

	Aktivitätskonzentration in Bq kg ⁻¹				Isotopen- verhältnis
	²³⁸ Pu	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu (Juli 06)	²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu
Probe 1	648 ± 8	524 ± 79	933 ± 59	36000 ± 4000	0,485 ± 0,001
Probe 2		641 ± 52	817 ± 18	33500 ± 5800	0,347 ± 0,026

8.3.2 Christinowka Flussufer

Der Ort Christinowka befindet sich in der hoch kontaminierten zweiten Zone. Das Bodenprofil *Christinowka Flussufer* wurde aus einem an das Ufer des Flusses Uż angrenzenden Wald entnommen. Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der einzelnen Plutonium-Isotope und das entsprechende Plutonium-Isotopenverhältnis sind in Tabelle 33 angegeben. Die oberste Auflage des Bodens (Humus) besteht hauptsächlich aus Überresten der von Bäumen herabgefallenen Blättern oder Nadeln.

Ukraine

Tabelle 33: Plutonium Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse im Bodenprofil Christinowka Flussufer (in Bq kg⁻¹ TM)

Tiefe (cm)	Aktivitätskonzentration in Bq kg ⁻¹			Isotopenverhältnis
	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu (Juli 06)	²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu
Humus	0,753 ± 0,040	1,218 ± 0,062	87,33 ± 10,52	0,441 ± 0,022
0–1	0,982 ± 0,039	1,557 ± 0,013		0,431 ± 0,004
1–2	1,639 ± 0,064	2,023 ± 0,024	553 ± 31	0,336 ± 0,004
2–3	6,509 ± 0,346	9,785 ± 0,494	132 ± 5	0,411 ± 0,020
3–5	1,677 ± 0,093	2,888 ± 0,153		0,469 ± 0,025
5–10	0,107 ± 0,008	0,096 ± 0,005		0,244 ± 0,018
10–15	0,090 ± 0,010	0,075 ± 0,001		0,214 ± 0,005
15–20	0,157 ± 0,017	0,165 ± 0,003		0,269 ± 0,008
20–25	0,072 ± 0,008	0,048 ± 0,001		0,173 ± 0,005
25–40	0,122 ± 0,014	0,084 ± 0,003		0,178 ± 0,008

Der tiefenabhängige Verlauf der ²³⁹Pu- bzw. ²⁴⁰Pu-Aktivitätskonzentration ist in Abbildung 41 und Abbildung 42 dargestellt. Hier erfolgte eine deutliche Kontamination mit Plutonium, speziell in der Tiefe von 2–3 cm ist eine hohe ²³⁹Pu-Aktivitätskonzentration von (6,509 ± 0,346) Bq kg⁻¹ und eine ebenso hohe ²⁴⁰Pu-Aktivitätskonzentration von (9,785 ± 0,494) Bq kg⁻¹ ermittelt worden. Ein Großteil des aus Tschernobyl 4 deponierten Plutoniums befindet sich in den oberen 0–5 cm des Bodenprofils. In den darunter liegenden Bodenschichten bis zur Tiefe von 40 cm ist nur noch eine geringe Plutonium-Aktivität nachweisbar. Da zum Zeitpunkt des Unfalls im Frühjahr 1986 bereits eine Bedeckung der Baumkronen mit Blättern stattgefunden hat, lagerte sich der Fallout bevorzugt in den Baumkronen ab und wurde im Herbst durch herabfallendes Laub auf der Bodenoberfläche abgelagert. Die hohen Aktivitätskonzentrationen in Bodentiefen von 2–3 cm erklären sich durch direkte Deposition brennstoffhaltiger Partikel bis in diese Tiefe.

Durch die Messung per AMS steht nun auch das aussagekräftige ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnis zu Verfügung. Der Verlauf des Isotopenverhältnisses mit zunehmender Tiefe ist in Abbildung 43 dargestellt. In den oberen 5 cm des Bodens wurden hohe Isotopenverhältnisse ermittelt, hier dominiert das Plutonium aus Block 4 des Kernkraftwerks Tschernobyl. In den tieferen Bodenschichten (5–40 cm) liegt ein deutlich geringeres Isotopenverhältnis vor, das ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnis nähert sich hier dem Literaturwert von (0,176 ± 0,014) des globalen Fallouts an.

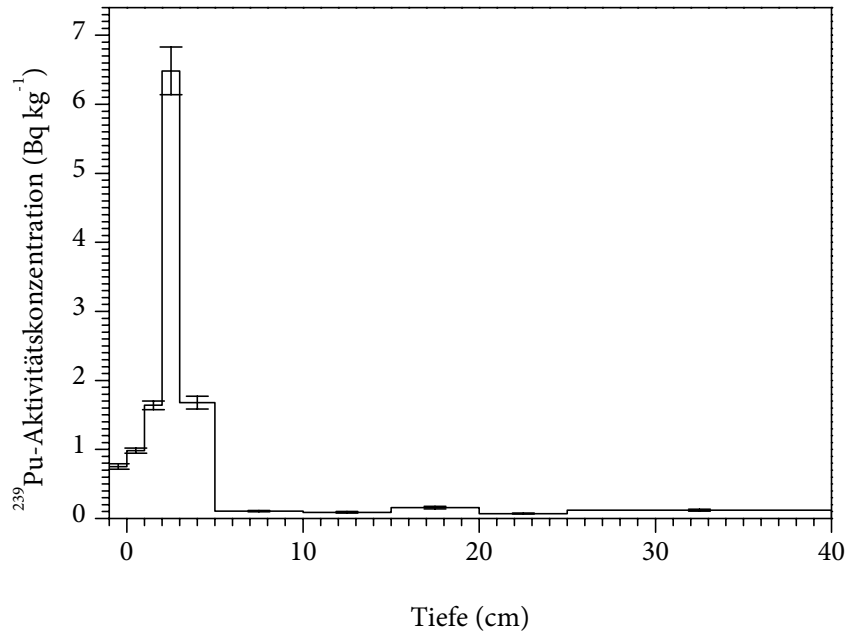


Abbildung 41: ^{239}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil Christinowka Flussufer

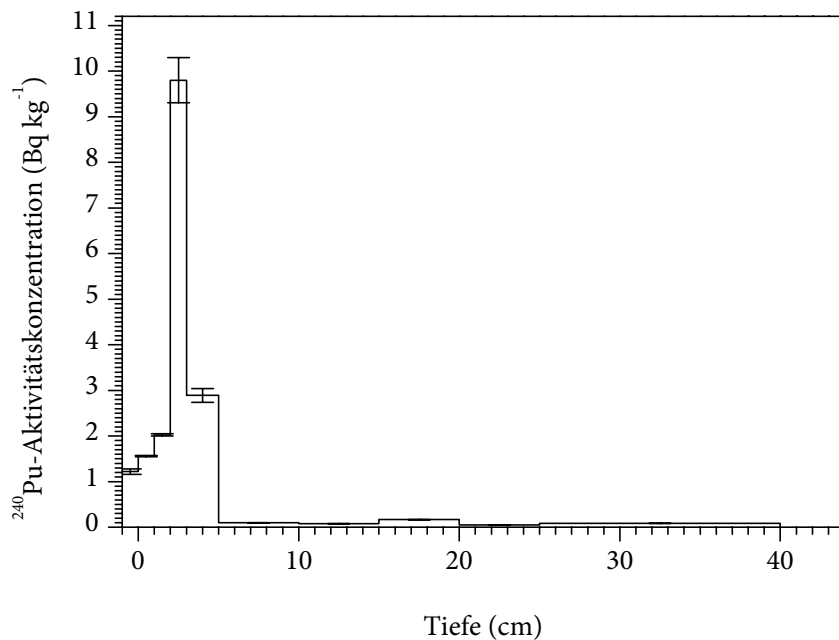


Abbildung 42: ^{240}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil Christinowka Flussufer

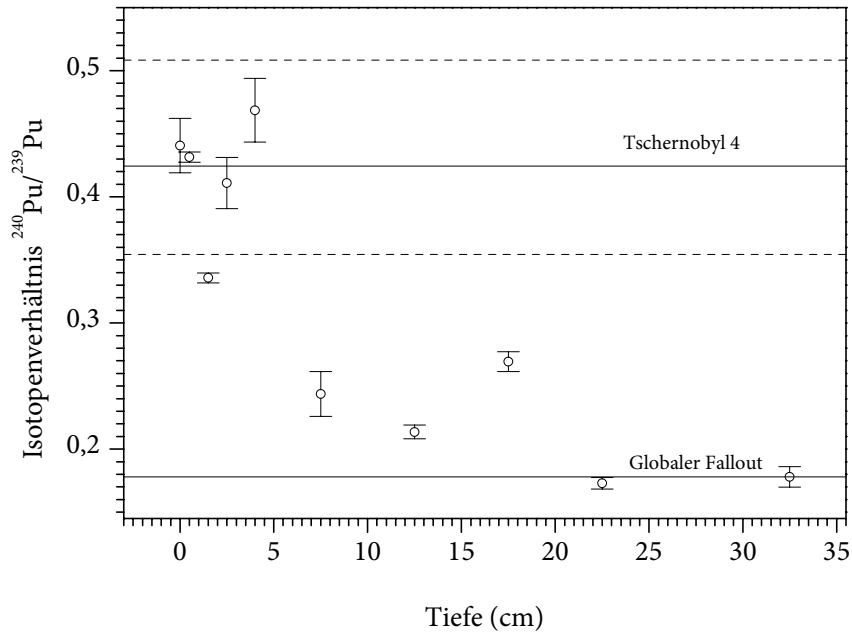


Abbildung 43: Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil *Christinowka Flussufer*

8.3.3 Christinowka Wiese

Bei diesem Probenahmeort handelt es sich um eine Wiese in der Nähe des Ortes Christinowka, die sich wenige hundert Meter entfernt von der Probenahmestelle *Christinowka Flussufer* befindet. Die ermittelten ^{239}Pu - bzw. ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen der einzelnen Plutonium-Isotope des analysierten Bodenprofils und das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis sind in Tabelle 34 aufgeführt. Da das Bodenmaterial der Schicht 3–5 cm für frühere Analysen komplett verbraucht wurde, konnten für diese Bodenschicht keine Ergebnisse geliefert werden.

Tabelle 34: ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse im Bodenprofil Christinowka Wiese (in Bq kg^{-1} TM)

Tiefe (cm)	Aktivitätskonzentration in Bq kg^{-1}		Isotopenverhältnis
	^{239}Pu	^{240}Pu	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
Humus	$0,304 \pm 0,012$	$0,375 \pm 0,007$	$0,335 \pm 0,006$
0–1	$0,305 \pm 0,012$	$0,323 \pm 0,006$	$0,288 \pm 0,006$
1–2	$0,273 \pm 0,012$	$0,309 \pm 0,009$	$0,308 \pm 0,012$
2–3	$0,258 \pm 0,011$	$0,246 \pm 0,003$	$0,259 \pm 0,006$
5–10	$0,248 \pm 0,010$	$0,266 \pm 0,004$	$0,292 \pm 0,005$
10–15	$0,202 \pm 0,008$	$0,232 \pm 0,003$	$0,313 \pm 0,006$
15–20	$0,243 \pm 0,010$	$0,334 \pm 0,004$	$0,374 \pm 0,004$
20–25	$0,213 \pm 0,009$	$0,277 \pm 0,005$	$0,354 \pm 0,007$
25–40	$0,021 \pm 0,001$	$0,036 \pm 0,001$	$0,398 \pm 0,022$

Die Analyse des Bodenprofils *Christinowka Wiese* ergab den in Abbildung 44 und Abbildung 45 dargestellten tiefenabhängigen Verlauf der ^{239}Pu - bzw. ^{240}Pu -Aktivitätskonzentration. Die ermittelten Aktivitätskonzentrationen sind um etwa eine Größenordnung geringer als die in dem Bodenprofil *Christinowka Flussufer* erhaltenen Aktivitätskonzentrationen. Dies ist auf die unterschiedliche Lage der beiden Probenahmeorte zurückzuführen. Das Bodenprofil *Christinowka Flussufer* wurde aus einem Waldstück entnommen; dort ist die Kontamination aufgrund der filternden Wirkung des Baumbestandes höher als im Bodenprofil *Christinowka Wiese*. Die höchsten Aktivitätskonzentrationen sind in den oberen 25 cm des Bodenprofils vorzufinden. In Bodenschichten tiefer als 25 cm ist kaum noch Plutonium vorzufinden; die Aktivitätskonzentrationen liegen in diesem Bereich bei $0,021 \pm 0,001 \text{ Bq kg}^{-1}$ für ^{239}Pu bzw. $0,036 \pm 0,001 \text{ Bq kg}^{-1}$ für ^{240}Pu . Das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis für verschiedene Tiefen in diesem Bodenprofil ist in Abbildung 46 dargestellt. Hierbei ist ein deutlicher Einfluss des Plutonium aus dem Reaktor von Tschernobyl zu erkennen, die $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse

sind jedoch geringer als im Bodenprofil Christinowka Flussufer. Die Kontamination erfolgte hier mit Plutonium aus geringeren Abbränden, wie es auch in der Moos-Probe aus Pripjat zu finden war. Dort wurde ein $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis von $0,347 \pm 0,026$ ermittelt. In der Bodenschicht 25-40 cm wurden die geringsten Aktivitätskonzentrationen jedoch die höchsten $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse ermittelt. Hier handelt es sich um sehr geringe Kontaminationen mit Plutonium, die lediglich aus dem Reaktor von Tschernobyl stammen und keinerlei Fallout-Plutonium aufweisen. Die oberen Bodenschichten (0–10 cm) stellen ein Gemisch von Plutonium aus dem Kernreaktor von Tschernobyl und Plutonium aus dem globalen-Fallout dar, daher sind die Isotopenverhältnisse geringer. Bei Betrachtung der $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass die Probenahme fläche nach dem Unfall von Tschernobyl als Acker genutzt und somit umgepflügt wurde. Es gibt keine Informationen darüber, ab wann diese Fläche als Wiese belassen wurde. Durch das Umpflügen können Isotopenverhältnisse wie diese erklärt werden.

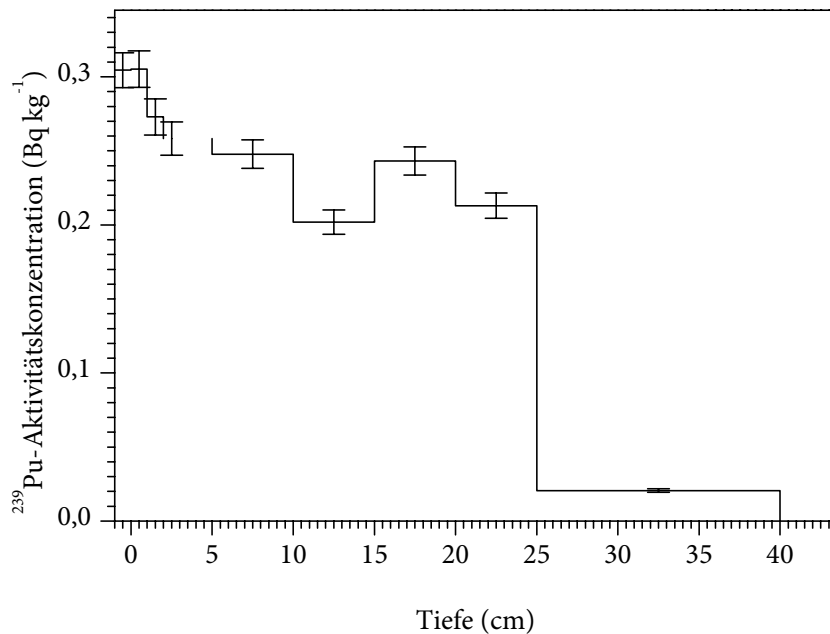


Abbildung 44: ^{239}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil Christinowka Wiese

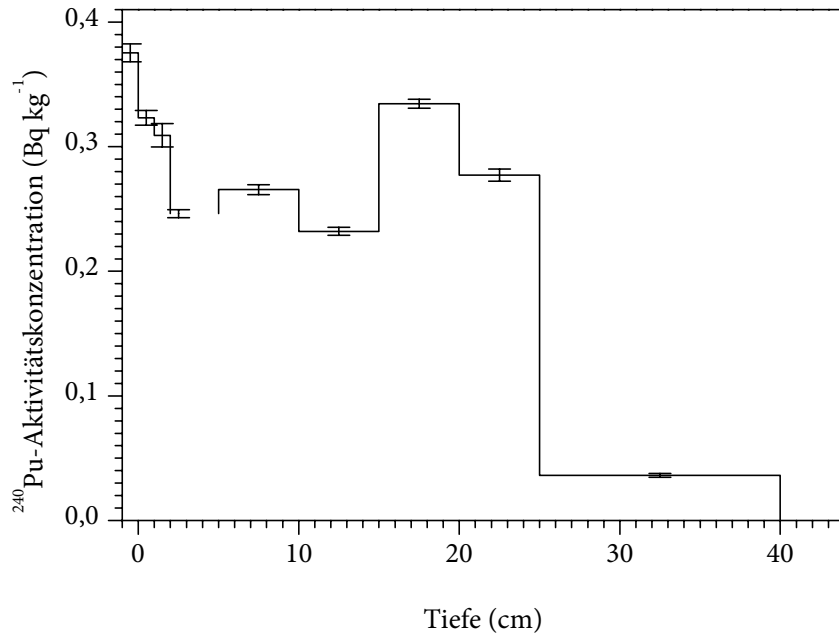


Abbildung 45: ^{240}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil *Christinowka Wiese*

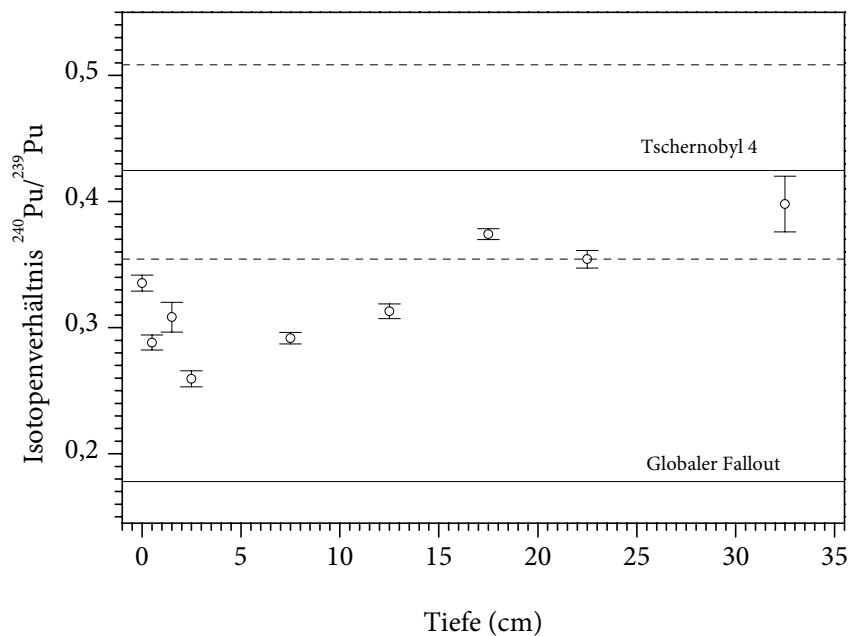


Abbildung 46: Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil *Christinowka Wiese*

8.3.4 Nove Scharno

Das Probenahmegebiet Nove Scharno befindet sich ebenfalls in der hoch kontaminierten zweiten Zone, in der Nähe von Christinowka. Hier wurde ein Bodenprofil entnommen und analysiert, wobei sich herausstellte, dass im ersten Analysengang ein Hot Particle vorhanden war. Die Bodenschicht der Tiefe 3–5 cm wies sehr hohe Aktivitätskonzentrationen (z. B. $47,1 \pm 0,7 \text{ Bq kg}^{-1}$ für ^{240}Pu) für alle Plutonium-Isotope auf. Aus diesem Grunde wurde eine zweite Analyse durchgeführt, in der erneut ein Aliquot des bereits veraschten Bodens eingesetzt wurde. Daher sind im Folgenden jeweils Diagramme mit Hot Particle (HP) und ohne Hot Particle (HP) dargestellt. Die Bodenschichten 20–25 cm und 25–40 cm wurden lediglich per AMS gemessen um eine möglichst niedrige Nachweisgrenze zu gewährleisten. Dies ist nur möglich durch Verzicht auf die Alphaspektrometrie, denn für die alphaspektrometrischen Messungen ist eine höhere Tracer-Aktivität notwendig und somit werden in der Tracerlösung vorhandene Verunreinigungen eingebracht. Da die Bestimmung von ^{238}Pu per AMS derzeit noch nicht möglich ist, kann bei den tiefsten Bodenschichten keine Aktivitätskonzentration für ^{238}Pu angegeben werden.

Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der einzelnen Plutonium-Isotope sind in Tabelle 35 aufgeführt. Die ermittelten Aktivitätskonzentrationen sind in etwa derselben Größenordnung wie die in Christinowka Flussufer gemessenen Aktivitätskonzentrationen.

Tabelle 35: Aktivitätskonzentrationen der einzelnen Plutonium-Isotope und $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis im Bodenprofil Nove Scharno (in $\text{Bq kg}^{-1} \text{ TM}$)

Tiefe (cm)	Aktivitätskonzentration in Bq kg^{-1}				Isotopenverhältnis
	^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu (Juli'06)	
Humus	$0,492 \pm 0,077$	$0,476 \pm 0,027$	$0,614 \pm 0,009$	$22,1 \pm 4,9$	$0,351 \pm 0,016$
0–1	$0,572 \pm 0,035$	$0,543 \pm 0,028$	$0,917 \pm 0,021$	$40,5 \pm 2,6$	$0,460 \pm 0,019$
1–2	$1,360 \pm 0,074$	$1,352 \pm 0,062$	$2,277 \pm 0,031$	$94,3 \pm 8,9$	$0,458 \pm 0,013$
2–3	$0,579 \pm 0,035$	$0,619 \pm 0,030$	$0,886 \pm 0,019$	$31,1 \pm 2,5$	$0,389 \pm 0,014$
3–5 HP	$34,18 \pm 1,21$	$24,80 \pm 1,14$	$47,1 \pm 0,7$	1843 ± 121	$0,517 \pm 0,015$
3–5 ohne HP	$2,037 \pm 0,100$	$1,540 \pm 0,125$	$2,217 \pm 0,032$	$94,0 \pm 21,1$	$0,392 \pm 0,029$
5–10	$0,629 \pm 0,048$	$0,521 \pm 0,025$	$0,752 \pm 0,008$	$25,9 \pm 2,8$	$0,393 \pm 0,012$
10–15	$0,643 \pm 0,037$	$0,914 \pm 0,037$	$1,284 \pm 0,020$	$48,9 \pm 4,6$	$0,383 \pm 0,008$
15–20	$0,633 \pm 0,035$	$0,483 \pm 0,019$	$0,806 \pm 0,009$	$26,9 \pm 1,8$	$0,454 \pm 0,005$
20–25	-	$0,495 \pm 0,020$	$0,481 \pm 0,008$	-	$0,264 \pm 0,005$
25–40	-	$0,032 \pm 0,002$	$0,034 \pm 0,001$	-	$0,290 \pm 0,014$

Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 47–52 ist der tiefenabhängige Verlauf der ^{239}Pu -, ^{240}Pu und ^{241}Pu -Aktivitätskonzentration dargestellt, wobei sich die Graphen in der Bodentiefe 3–5 cm deutlich durch die Anwesenheit des Hot Particles unterscheiden. Die höchsten Kontaminationen an ^{239}Pu und ^{240}Pu treten in den obersten 15 cm auf, tiefere Bodenschichten sind weit weniger kontaminiert worden.

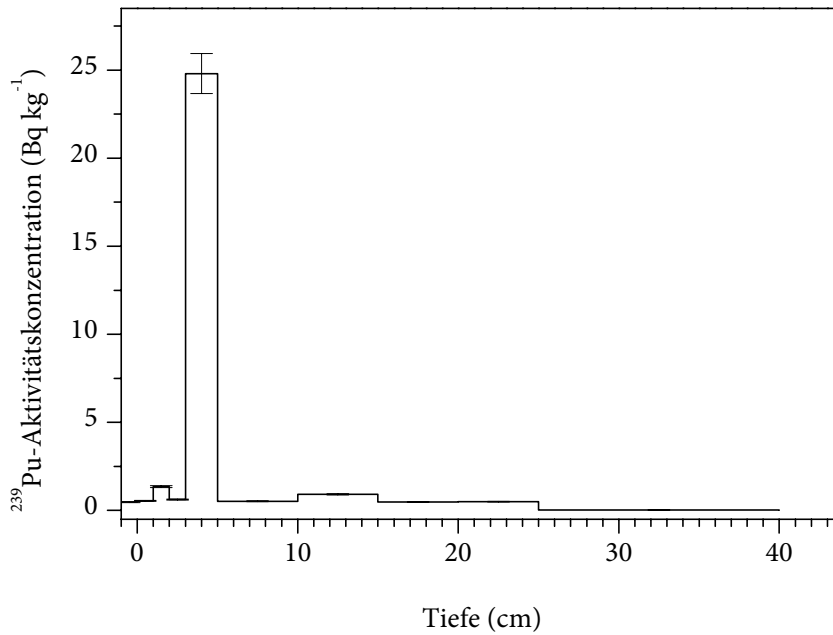


Abbildung 47: ^{239}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil *Nove Scharno* mit Hot Particle

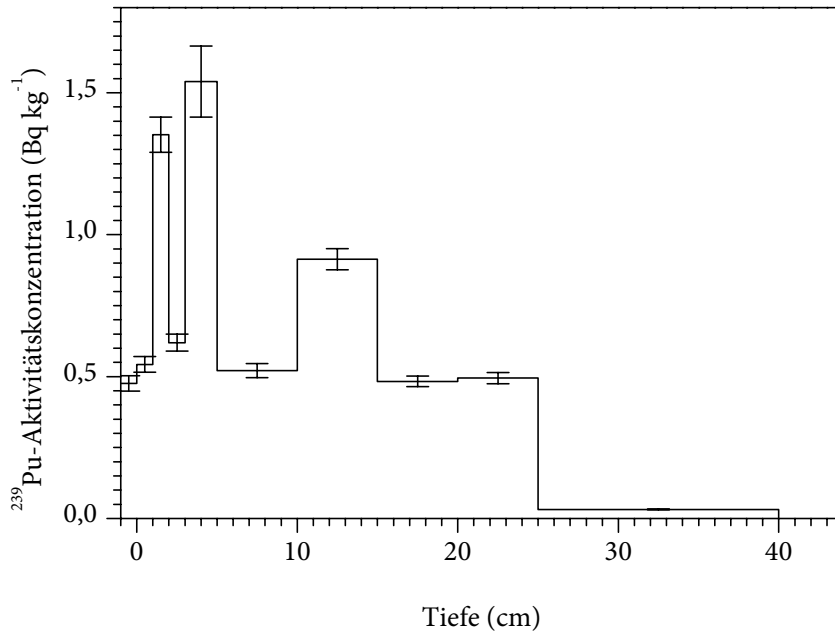


Abbildung 48: ^{239}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil *Nove Scharno* ohne HP

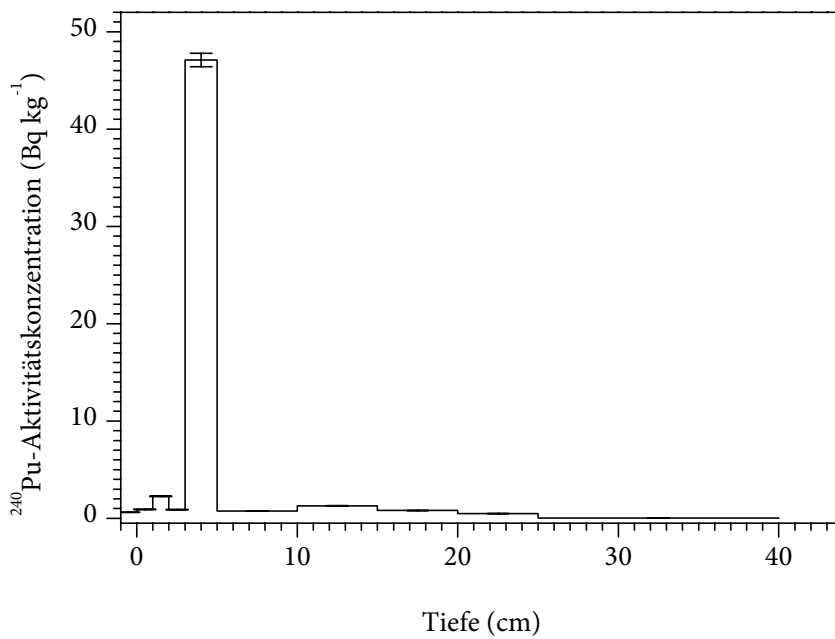


Abbildung 49: ^{240}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil *Nove Scharno* mit Hot Particle

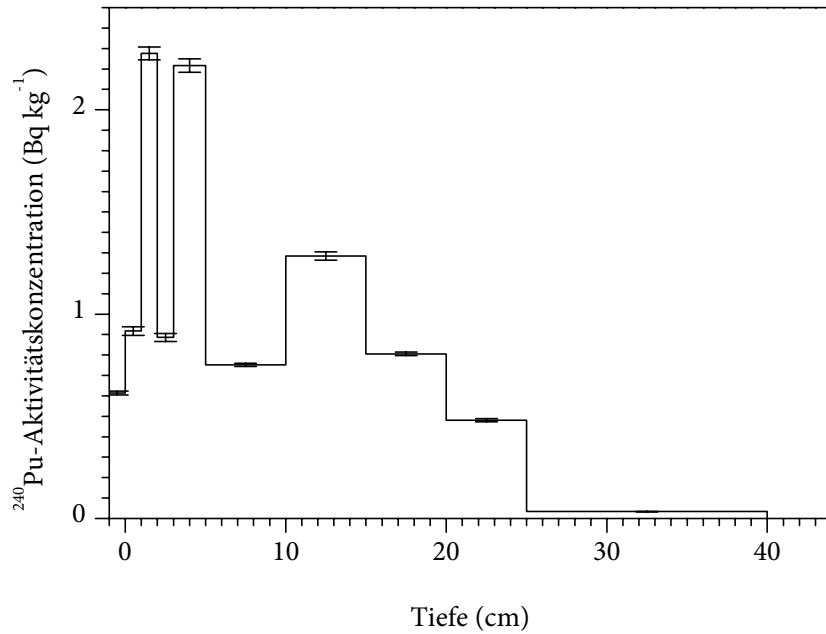


Abbildung 50: ^{240}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil *Nove Scharno* ohne HP

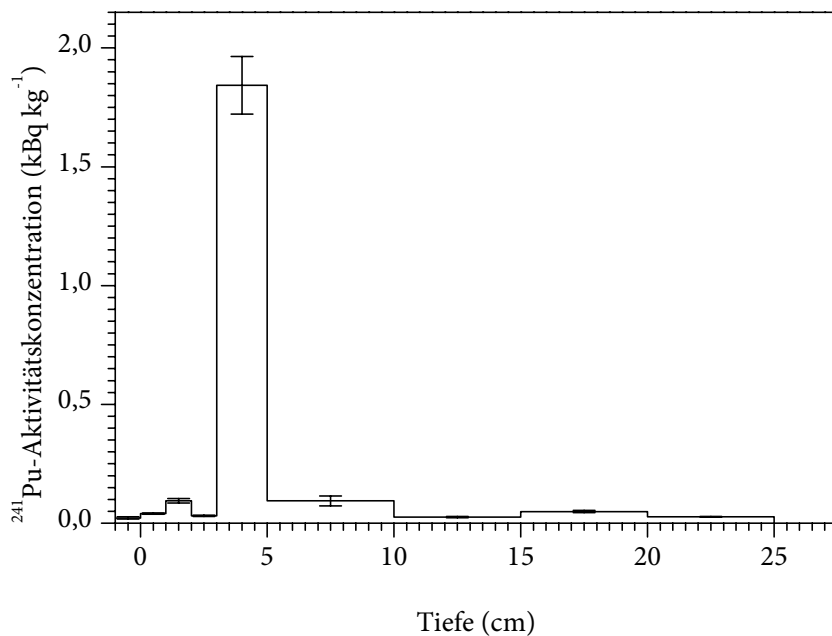


Abbildung 51: ^{241}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil *Nove Scharno* mit HP

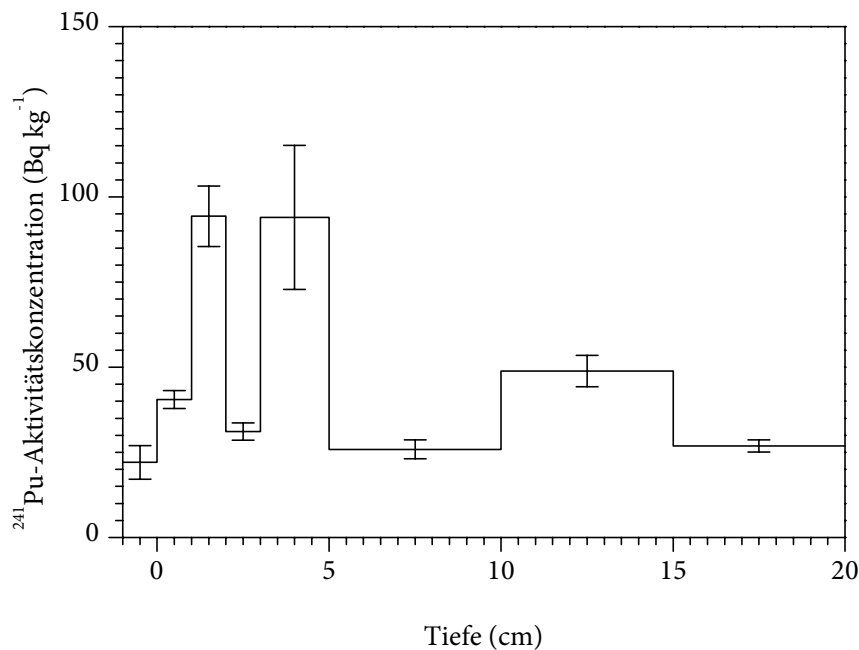


Abbildung 52: ^{241}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil *Nove Scharno* ohne HP

Der tiefenabhängige Verlauf des $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisses ist in Abbildung 53 und in Abbildung 54 dargestellt. Auch hierbei erkennt man deutlich den Einfluss des Hot Particles in der Bodenschicht 3–5 cm. Das hohe $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis ($0,517 \pm 0,015$) ist typisch für direkt aus dem Reaktor stammendes Brennmaterial mit einem hohen Abbrand. *Clatcher* und *Kutkov* ermittelten ebenfalls ein $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis für Material aus dem Kernreaktor im Bereich von 0,45–0,52 [54, 124]. In den Abbildungen lässt sich erkennen, dass in diesem Bodenprofil das durch den Unfall von Tschernobyl freigesetzte Plutonium in den oberen 20 cm des Bodenprofils dominiert. Hierbei fand eine starke Kontamination durch den Eintrag von brennstoffhaltigen Partikeln bis in tiefe Bodenschichten statt. Selbst in Tiefen von bis zu 40 cm lässt sich noch ein deutliches Tschernobyl-Signal erkennen.

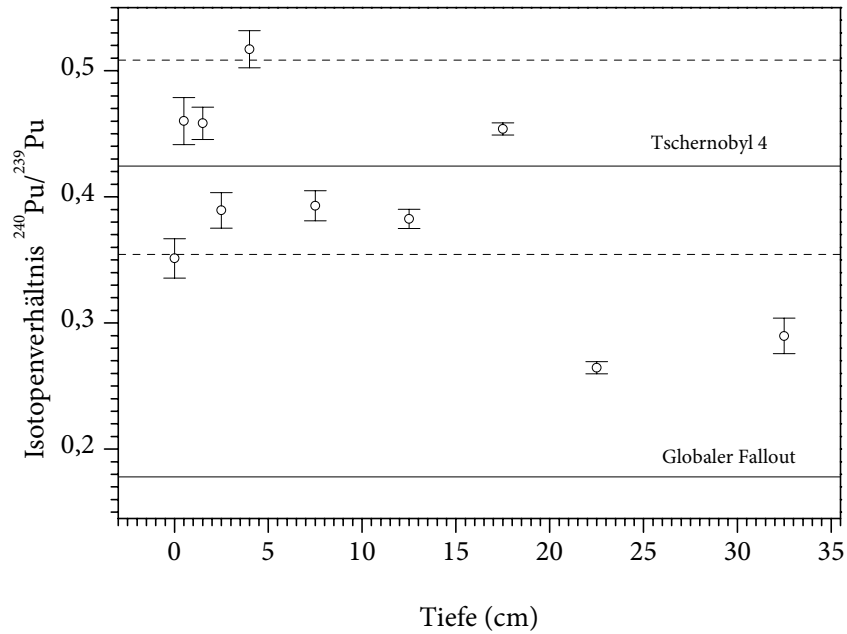


Abbildung 53: Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil *Nove Scharno* mit Hot Particle

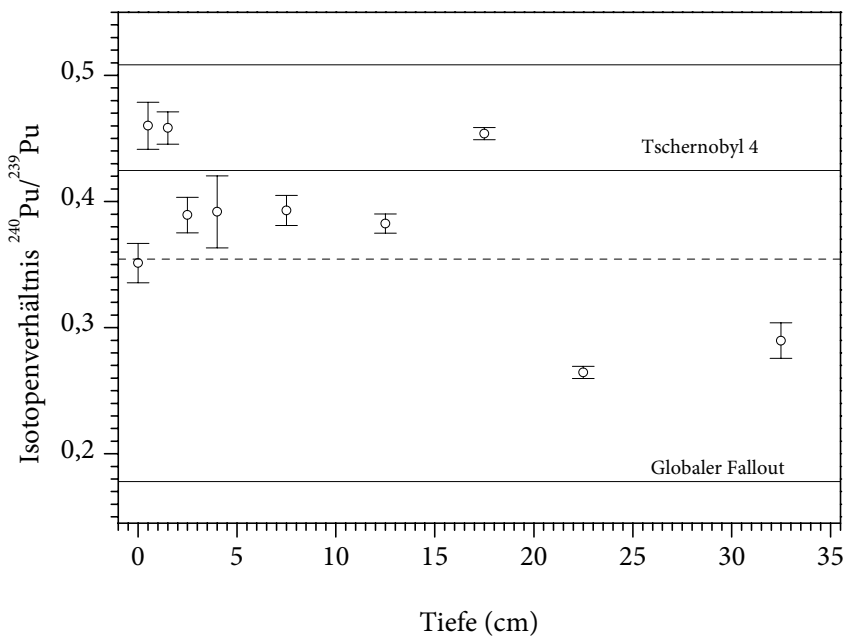


Abbildung 54: Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil *Nove Scharno* ohne HP

8.3.5 Lewkow

Lewkow befindet sich im niedrig kontaminierten Gebiet in der Umgebung von Zhitomir. Die tiefenabhängigen Verläufe der ^{239}Pu -Aktivitätskonzentration und der ^{240}Pu -Aktivitätskonzentration im Bodenprofil Lewkow sind in Abbildung 55 und Abbildung 56 dargestellt. Die ermittelten Aktivitätskonzentrationen sind recht gering, was auf die große Entfernung zum Reaktor (156 km) zurückzuführen ist. Die höchsten Aktivitätskonzentrationen wurden in den obersten Bodenschichten (0–5 cm) ermittelt.

Der Verlauf des $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisses mit zunehmender Tiefe ist in Abbildung 57 dargestellt. Insgesamt sind die ermittelten Isotopenverhältnisse gering und nähern sich mit zunehmender Tiefe dem Wert für den globalen Fallout an. Hierbei ist der Anteil des Plutoniums aus dem Kernreaktor Tschernobyl gering, der größte Teil des vorgefundenen Plutoniums stammt aus dem globalen Fallout der Kernwaffentests.

Tabelle 36: ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse im Bodenprofil Lewkow (in $\text{Bq kg}^{-1} \text{ TM}$)

Tiefe (cm)	Aktivitätskonzentration in Bq kg^{-1}		Isotopenverhältnis
	^{239}Pu	^{240}Pu	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
1–2	$0,191 \pm 0,009$	$0,187 \pm 0,007$	$0,266 \pm 0,016$
2–3	$0,194 \pm 0,013$	$0,244 \pm 0,002$	$0,344 \pm 0,019$
3–5	$0,175 \pm 0,008$	$0,136 \pm 0,002$	$0,213 \pm 0,005$
5–10	$0,089 \pm 0,006$	$0,070 \pm 0,001$	$0,212 \pm 0,012$
10–15	$0,105 \pm 0,009$	$0,085 \pm 0,003$	$0,219 \pm 0,018$
15–20	$0,099 \pm 0,016$	$0,107 \pm 0,004$	$0,293 \pm 0,047$
20–25	$0,093 \pm 0,005$	$0,069 \pm 0,003$	$0,201 \pm 0,012$
25–40	$0,032 \pm 0,007$	$0,052 \pm 0,004$	$0,156 \pm 0,016$

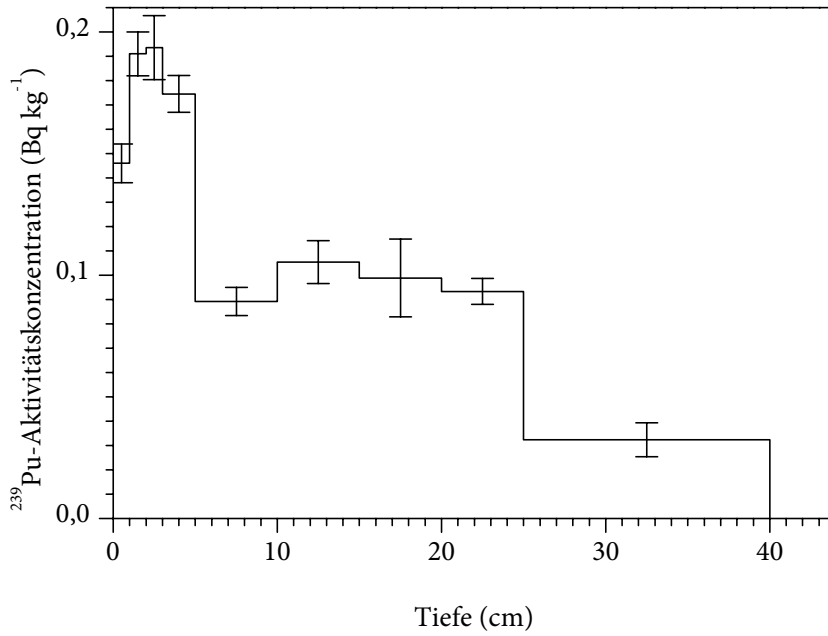


Abbildung 55: ^{239}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil *Lewkow*

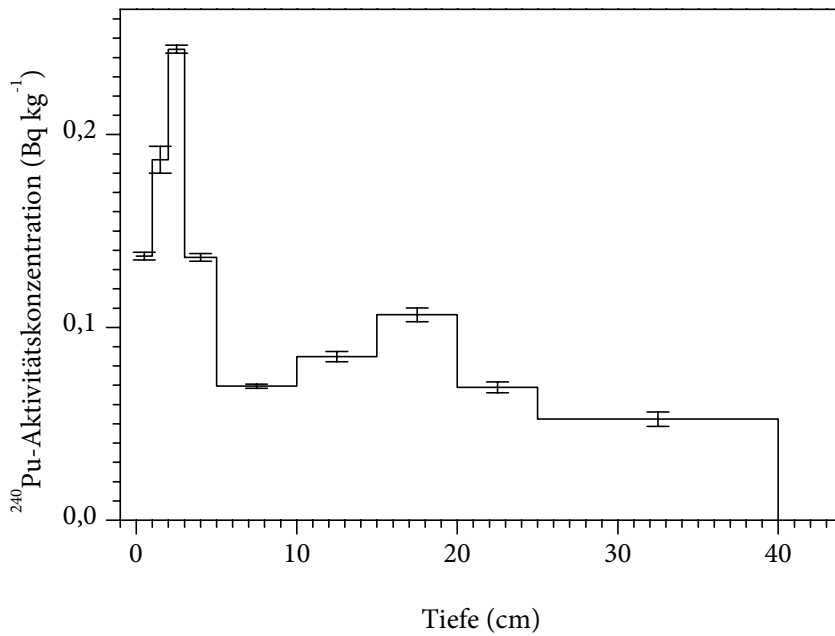


Abbildung 56: ^{240}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil *Lewkow*

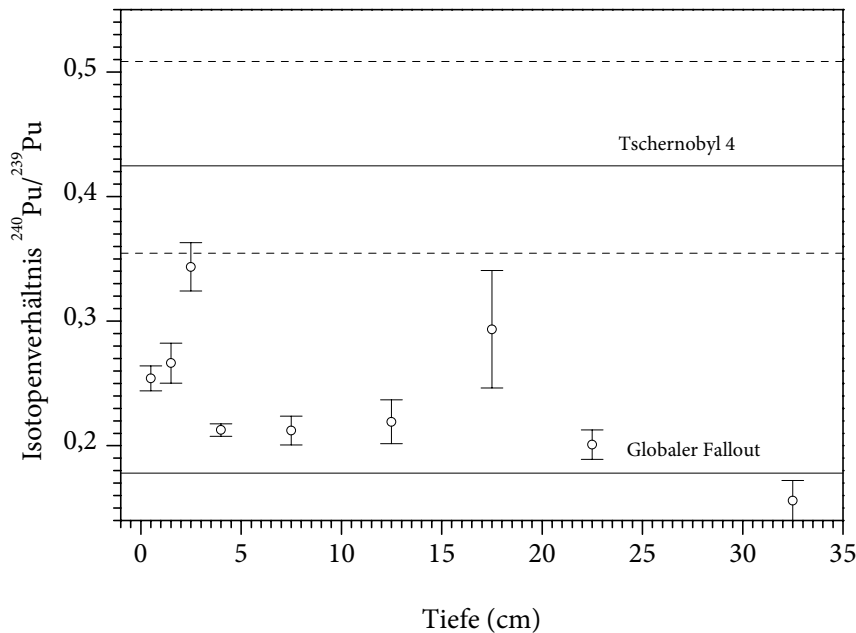


Abbildung 57: Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil *Lewkow*

8.3.6 Weitere Proben aus Christinowka

Aus Christinowka wurden neben den beiden Bodenprofilen noch landwirtschaftlich bearbeitete Böden entnommen. Hierbei wurde der Wurzelbereich (0–20 cm) der Pflanzen entnommen und analysiert. Des Weiteren wurden Böden aus nicht landwirtschaftlich bearbeiteten Flächen (Pilze, Heidelbeeren, Himbeeren) und eine Sedimentprobe aus einem nahe gelegenen Fluss untersucht. Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen und die Isotopenverhältnisse sind in Tabelle 37 angegeben. Um die Ergebnisse der Bestimmung der $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentrationen durch zwei verschiedene Meßmethoden (AMS und Alphaspektrometrie) vergleichen zu können, sind diese Ergebnisse hier aufgeführt. Dabei zeigen sich bei den Proben „Flusssediment“ und „Heidelbeer Streu“ die Vorteile der AMS. Bei Messung dieser Proben per AMS können wegen der verbesserten Empfindlichkeit gegenüber der Alphaspektrometrie die geringen Aktivitätskonzentrationen ermittelt werden, wohingegen bei der Messung per Alphaspektrometrie lediglich die Nachweisgrenze (NWG) angegeben werden kann.

Die ermittelten $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse zeigen einen deutlichen Einfluss des durch den Reaktorunfall von Tschernobyl freigesetzten Plutoniums. Lediglich das Flusssediment weist ein geringes $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis von $0,158 \pm 0,027$ auf, hier liegt Plutonium aus dem globalen Fallout vor.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 37: ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse in verschiedenen Böden aus Christinowka (in Bq kg^{-1} TM). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als „< Nachweisgrenze“ aufgeführt.

Nutzung	a (^{239}Pu) (Bq kg^{-1})	a (^{240}Pu) (Bq kg^{-1})	a ($^{239,240}\text{Pu}$) (Bq kg^{-1})		Isotopenverhältnis ($^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$)
			AMS	Alphaspek.	
Erbsen	$0,316 \pm 0,013$	$0,344 \pm 0,007$	$0,660 \pm 0,020$	$0,673 \pm 0,05$	$0,296 \pm 0,008$
Weizen	$0,353 \pm 0,014$	$0,404 \pm 0,005$	$0,757 \pm 0,019$	$0,712 \pm 0,06$	$0,311 \pm 0,005$
Kohl	$0,337 \pm 0,014$	$0,352 \pm 0,005$	$0,689 \pm 0,019$	$0,636 \pm 0,04$	$0,284 \pm 0,005$
Roggen	$0,509 \pm 0,023$	$0,500 \pm 0,016$	$1,009 \pm 0,039$	$0,897 \pm 0,09$	$0,267 \pm 0,015$
Kartoffeln	$0,800 \pm 0,031$	$1,229 \pm 0,011$	$2,028 \pm 0,043$	$1,112 \pm 0,09$	$0,418 \pm 0,005$
Hafer	$0,696 \pm 0,033$	$0,867 \pm 0,013$	$1,563 \pm 0,046$	$1,250 \pm 0,09$	$0,339 \pm 0,011$
Tomaten	$0,214 \pm 0,010$	$0,214 \pm 0,004$	$0,428 \pm 0,014$	$0,336 \pm 0,06$	$0,272 \pm 0,009$
Sauerampfer	$0,249 \pm 0,010$	$0,278 \pm 0,004$	$0,527 \pm 0,014$	$0,488 \pm 0,039$	$0,304 \pm 0,005$
Gurken	$0,330 \pm 0,013$	$0,326 \pm 0,004$	$0,657 \pm 0,017$	$0,607 \pm 0,059$	$0,269 \pm 0,004$
Karotten	$1,385 \pm 0,054$	$1,075 \pm 0,011$	$2,460 \pm 0,065$	$0,966 \pm 0,080$	$0,211 \pm 0,002$
Kopfsalat	$0,276 \pm 0,013$	$0,211 \pm 0,005$	$0,487 \pm 0,018$	$0,548 \pm 0,059$	$0,209 \pm 0,008$
Rote Rüben	$0,319 \pm 0,013$	$0,299 \pm 0,009$	$0,618 \pm 0,021$	$0,559 \pm 0,059$	$0,255 \pm 0,008$
Erdbeeren	$0,327 \pm 0,023$	$0,275 \pm 0,022$	$0,602 \pm 0,045$	$0,673 \pm 0,065$	$0,229 \pm 0,021$
Heidelbeeren*	$0,084 \pm 0,010$	$0,078 \pm 0,012$	$0,162 \pm 0,022$	< 0,74	$0,252 \pm 0,048$
Himbeeren*	$0,225 \pm 0,015$	$0,243 \pm 0,020$	$0,467 \pm 0,036$	$0,66 \pm 0,12$	$0,294 \pm 0,028$
Pilze	$0,017 \pm 0,001$	$0,018 \pm 0,003$	$0,035 \pm 0,005$	$0,020 \pm 0,009$	$0,283 \pm 0,055$
Flusssediment	$0,054 \pm 0,005$	$0,031 \pm 0,005$	$0,086 \pm 0,009$	< 0,19	$0,158 \pm 0,027$

*Streu

8.3.7 Sonstige Proben

8.3.7.1 Kupetsch, Woronow und Tschigiri

Die Orte Kupetsch, Woronow und Tschigiri befinden sich in der Nähe von Korosten und somit in der mittelmäßig kontaminierten dritten Zone. Aus diesem Gebiet wurden einzelne Bodenschichten eines Bodenprofils untersucht. Die Ergebnisse der ^{239}Pu - bzw. ^{240}Pu -Aktivitätsmessungen und die $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse sind in Tabelle 38, Tabelle 39 und Tabelle 40 aufgeführt. Der tiefenabhängige Verlauf des $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis ist in Abbildung 58 dargestellt. Die drei Probenahmeorte befinden sich in der dritten Zone und sind etwa 100 km vom Reaktor entfernt. Die ermittelten ^{239}Pu - bzw. ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen sind ähnlich groß wie die in *Christinowka Wiese* vorliegenden Aktivitätskonzentrationen. Die $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse sind jedoch gering, der größte Beitrag an Plutonium aus dem Reaktor von Tschernobyl ist bei den Proben aus Tschigiri zu erkennen.

Ukraine

Tabelle 38: ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse im Bodenprofil Woronow (in $\text{Bq kg}^{-1}\text{ TM}$)

Tiefe (cm)	Aktivitätskonzentration in Bq kg^{-1}		Isotopenverhältnis
	^{239}Pu	^{240}Pu	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
1–2	$0,441 \pm 0,028$	$0,321 \pm 0,011$	$0,198 \pm 0,012$
2–3	$0,344 \pm 0,024$	$0,260 \pm 0,006$	$0,206 \pm 0,013$
3–5	$0,243 \pm 0,016$	$0,177 \pm 0,010$	$0,199 \pm 0,015$

Tabelle 39: ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse im Bodenprofil Kupetsch (in $\text{Bq kg}^{-1}\text{ TM}$)

Tiefe (cm)	Aktivitätskonzentration in Bq kg^{-1}		Isotopenverhältnis
	^{239}Pu	^{240}Pu	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
Humus	$0,349 \pm 0,023$	$0,264 \pm 0,010$	$0,206 \pm 0,013$
0–1	$0,343 \pm 0,022$	$0,263 \pm 0,009$	$0,209 \pm 0,013$
2–3	$0,483 \pm 0,030$	$0,313 \pm 0,010$	$0,176 \pm 0,010$

Tabelle 40: ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse im Bodenprofil Tschigiri (in $\text{Bq kg}^{-1}\text{ TM}$)

Tiefe (cm)	Aktivitätskonzentration in Bq kg^{-1}		Isotopenverhältnis
	^{239}Pu	^{240}Pu	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
Humus	$0,329 \pm 0,022$	$0,351 \pm 0,014$	$0,291 \pm 0,020$
0–1	$0,335 \pm 0,021$	$0,408 \pm 0,010$	$0,331 \pm 0,018$
1–2	$0,167 \pm 0,013$	$0,138 \pm 0,007$	$0,224 \pm 0,019$
2–3	$0,123 \pm 0,009$	$0,084 \pm 0,005$	$0,185 \pm 0,016$
3–5	$0,116 \pm 0,008$	$0,081 \pm 0,006$	$0,191 \pm 0,019$

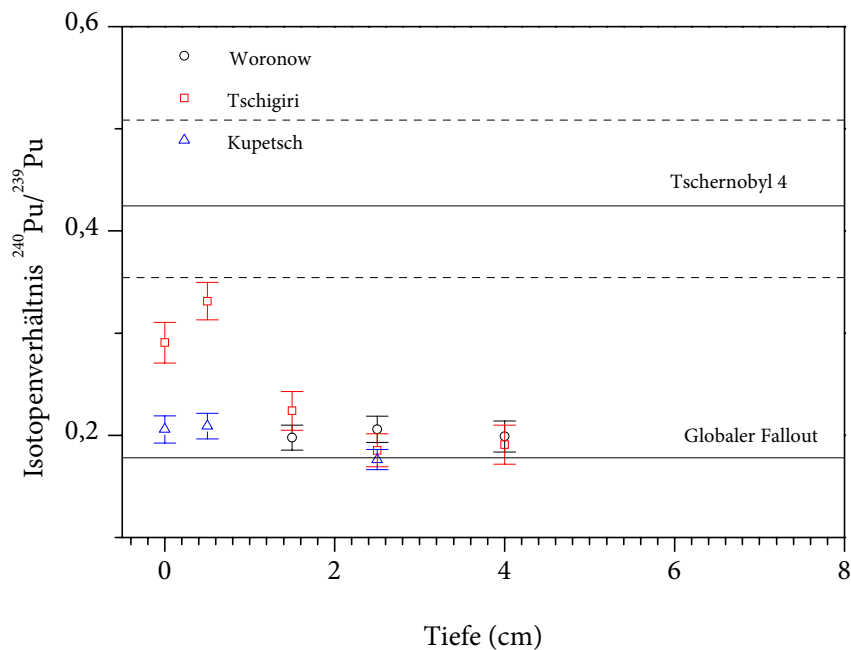


Abbildung 58: Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in Abhängigkeit von der Tiefe in den Bodenprofilen Woronow, Tschigiri und Kupetsch

8.3.7.2 Tierische Produkte

Aus der Umgebung von Christinowka wurden mehrere tierische Produkte zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen und die $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse sind in Tabelle 41 aufgeführt. Die höchsten ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen wurden in der Leber eines Wildschweins ermittelt mit $(45,2 \pm 1,9)$ mBq kg^{-1} für ^{239}Pu bzw. $(63,0 \pm 0,6)$ mBq kg^{-1} für ^{240}Pu . Diese hohen Aktivitätskonzentrationen sind auf das Fressverhalten dieser Tiere zurückzuführen. Da Wildschweine vorwiegend Pilze und Wurzeln fressen, die eine hohe Aktivitätskonzentration an Plutonium-Isotopen enthalten, und unweigerlich etwas kontaminierten Boden fressen, reichert sich das Plutonium in der Leber des Wildschweins an. Auch das in der Leber ermittelte $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis von $0,379 \pm 0,007$ deutet auf Plutonium aus dem Tschernobyl-Kernreaktor.

Die Unterschiede in den Aktivitätskonzentrationen der Fische werden durch die verschiedenen Lebensweisen der Tiere hervorgerufen. Zum einen gibt es Fische im benthonischen Bereich, das heißt Fische, die an der Bodenzone eines Gewässers leben. Zum anderen existieren Fische, die im pelagialen Bereich leben, also im uferfernen Frischwasserbereich oberhalb der Bodenzone. Die Fische im benthonischen Bereich ernähren sich überwiegend von Tieren, die auf dem Grund leben und dadurch vermehrt Sediment aufnehmen. Da sich Plutonium bevorzugt an Sediment anlagert und im Wasser nur ein kleiner Anteil des Plutoniums gelöst ist, nehmen benthonische Fische vermehrt Plutonium mit dem Sediment auf. Die Aktivitätskonzentrationen

Ukraine

trationen im Sediment liegen für ^{239}Pu bei $(0,054 \pm 0,005) \text{ Bq kg}^{-1}$ und für ^{240}Pu bei $(0,031 \pm 0,005) \text{ Bq kg}^{-1}$. Die ermittelten Aktivitätskonzentrationen der Fische sind alle gering, die entsprechenden Unsicherheiten sind sehr groß, da hier in einem Bereich nahe der Erkennungsgrenze gemessen wurde.

Tabelle 41: ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse in tierischen Produkten und in Algen (in mBq kg^{-1} Frischmasse)

Produkt	Aktivitätskonzentration in mBq kg^{-1}		Isotopenverhältnis
	^{239}Pu	^{240}Pu	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
Barsch	$5,5 \pm 0,35$	$2,5 \pm 0,18$	$0,126 \pm 0,010$
Karpfen	$2,1 \pm 0,13$	$1,0 \pm 0,1$	$0,126 \pm 0,015$
Schleie	$4,3 \pm 0,38$	$0,6 \pm 0,15$	$0,041 \pm 0,010$
Rotfeder	$1,1 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,45$	$0,075 \pm 0,113$
Karausche	$2,14 \pm 0,29$	$0,52 \pm 0,3$	$0,066 \pm 0,039$
Algen	$24,3 \pm 7,5$	$28,5 \pm 2,78$	$0,319 \pm 0,103$
Schwein Muskeln	$8,5 \pm 0,5$	$3,7 \pm 0,3$	$0,120 \pm 0,011$
Schwein Knochen	$4,6 \pm 0,9$	$1,3 \pm 0,6$	$0,076 \pm 0,037$
Wildschwein Leber	$45,2 \pm 1,9$	$63,0 \pm 0,6$	$0,379 \pm 0,007$
Reh Muskeln	$0,4 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$0,059 \pm 0,076$
Reh Leber	$0,826 \pm 0,205$	$0,086 \pm 0,217$	$0,028 \pm 0,072$

8.3.8 Depositionsdichte

Die Depositionsdichte a_F dient der Bestimmung des flächenbezogenen Aktivitätseintrags und wird daher mit der Einheit Bq m^{-2} angegeben. Die Depositionsdichte ergibt sich aus der gesamten Aktivität A einer Bodensäule und der zugehörigen Grundfläche F :

$$a_F = \frac{A}{F} \quad (8.2)$$

Da bei der Bestimmung der Aktivität im Boden die Bodensäule meist in einzelne Bodenschichten unterteilt wird, ergibt sich die gesamte Aktivität A in der Bodensäule aus der Summe der einzelnen Aktivitäten A_i in den einzelnen Bodenschichten:

$$A = \sum_i A_i \quad (8.3)$$

Daraus ergibt sich die Depositionsdichte:

$$a_F = \sum_i \frac{A_i}{F} \quad (8.4)$$

Um die Depositionsdichte zu berechnen, muss darauf geachtet werden, dass die Bodenschichten bis in eine ausreichende Tiefe hinabreichen, um das gesuchte Plutonium-Isotop vollständig zu erfassen. Aufgrund der geringen Migration von Plutonium ist eine Entnahmetiefe von 40 cm ausreichend.

Mit Hilfe der einzelnen Flächengewichte m_i (in kg m^{-2}) der einzelnen Bodenschichten können zur Berechnung der Depositionsdichte die mittleren Aktivitätskonzentrationen a_i (in Bq kg^{-1}) verwendet werden:

$$a_F = \sum_i a_i \cdot m_i \quad (8.5)$$

Die einzelnen Flächengewichte ergeben sich aus den mittleren Dichten ρ_i und den Höhen h_i der einzelnen Bodenschichten. Die berechneten Flächengewichte sind in Tabelle 42 aufgeführt [125].

Tabelle 42: Flächengewichte der Bodenschichten (kg m^{-2})

Tiefe (cm)	Lewkow	Christinowka Wiese	Christinowka Flussufer	Nove Scharno
Streu	1,39	7,54	4,76	12
0-1	4,18	13,18	11,27	13,9
1-2	9,93	14,06	13,09	13,9
2-3	10,91	14,6	13,4	14,6
3-5	25,07	29,37	26,96	29,4
5-10	63,46	76,43	73,85	81
10-15	58,60	72,97	74,6	78,5
15-20	67,89	80,64	83,01	86
20-25	64,73	76,38	79,87	88
25-40	217,2	267,0	235,1	282

Für die analysierten Bodenprofile aus der Umgebung von Tschernobyl ergeben sich die in Tabelle 43 aufgeführten Depositionsdichten. Die Erwartungswerte für die Depositionsdichten des Kernwaffenfallouts (berechnet in [1]) für die geographische Breite 50–60° sind ebenfalls

Ukraine

angegeben. Die höchsten Depositionsdichten wurden in den Bodenprofilen *Christinowka Flussufer* und *Nove Scharno* ermittelt. Diese beiden Probenahmeorte befinden sich nur etwa 64 km vom Reaktor Tschernobyl entfernt und erfuhren daher eine hohe Kontamination mit Plutonium. Im Gegensatz dazu weist das Bodenprofil aus dem 164 km entfernten *Lewkow* geringe Depositionsdichten auf, die sich den Werten des durch den globalen Fallout deponierten Plutoniums annähern. Des Weiteren wurde der Probenahmeort *Christinowka Wiese* deutlich weniger stark kontaminiert als das nahe liegende Waldstück *Christinowka Flussufer*. Auch hier zeigt sich wieder die Filtereigenschaft der Bäume des Waldes. Bei der Betrachtung der Plutonium-Depositionsdichten des Ortes Nove Scharno muss wieder berücksichtigt werden, dass in der Bodenschicht 3–5 cm ein Hot Particle (HP) enthalten war. Daher sind für dieses Bodenprofil zwei Depositionsdichten angegeben. Bei der Einbeziehung des Hot Particle in die Berechnungen der Depositionsdichten ergeben sich 3–5 mal höhere Werte als bei der Berechnung der Depositionsdichte ohne Hot Particle.

Tabelle 43: Depositionsdichten (Bq m⁻²) in ukrainischen Bodenprofilen

Bodenprofil	$a_F(^{238}\text{Pu})$	$a_F(^{239}\text{Pu})$	$a_F(^{240}\text{Pu})$	$a_F(^{241}\text{Pu})$ (Juli'06)
Lewkow	$(11,9 \pm 1,6)^*$	$40,0 \pm 3,3$	$40,4 \pm 0,9$	
Christinowka Wiese	$(37,6 \pm 3,3)^*$	$89,7 \pm 1,5$	110 ± 1	
Christinowka Flussufer	$(234 \pm 9)^*$	234 ± 7	313 ± 8	
Nove Scharno mit HP	1202	978 ± 34	1732 ± 21	65000 ± 3600
Nove Scharno ohne HP	257 ± 7	294 ± 6	412 ± 2	13600 ± 800
Globaler Fallout (50–60°N)	$1,3^*$	32^*	21^*	198^*

*[1]

8.4 Nordsee und Irische See

8.4.1 Wasserproben

In der Nordsee wurden während zwei verschiedenen Probenahmekampagnen in den Jahren 1995 und 1997 Wasserproben entnommen. Die an mehreren Probenahmestationen (Kampagne 1997) in der Nordsee ermittelten ²³⁹Pu- bzw. ²⁴⁰Pu-Aktivitätskonzentrationen und die ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnisse sind in Abbildung 59, Abbildung 61 und Abbildung 60 dargestellt.

Die ²³⁹Pu- und ²⁴⁰Pu-Aktivitätskonzentrationen sind am Pentland Firth (Meerenge zwischen Schottland und den Orkney-Inseln) am höchsten und in der Deutschen Bucht am geringsten. Durch die Strömung werden die aus Sellafield emittierten Plutonium-Isotope durch den Pent-

land Firth in die Nordsee eingebracht. Daher sind die am Pentland Firth vorgefundenen Plutonium-Aktivitätskonzentrationen am höchsten und werden durch den verdünnenden Effekt des Meerwassers bis zur Station Elbe 1 ($a(^{239}\text{Pu}) = 6,1 \text{ mBq m}^{-3}$ bzw. $a(^{240}\text{Pu}) = 4,5 \text{ mBq m}^{-3}$) hin kleiner. Am Pentland Firth wurden außerdem leicht erhöhte $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse nachgewiesen. Dies deutet ebenfalls auf Plutonium aus der Wiederaufarbeitungsanlage Sellafield hin. In einer Probe vom Pentland Firth wurden das niedrigste Isotopenverhältnis (0,8) und die höchste Aktivitätskonzentration ($39,5 \text{ mBq/m}^3$) gemessen; hier wurde Plutonium von der nahe gelegenen Wiederaufarbeitungsanlage Dounreay freigesetzt. Die $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse in der Deutschen Bucht vor den Westfriesischen Inseln sind erhöht. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass Plutonium aus dem Kernreaktor von Tschernobyl vom Kontinent mit den Flüssen ins Meer transportiert wurde. Zum Anderen kann es sich um Plutonium aus der Wiederaufarbeitungsanlage La Hague handeln, das durch den anschließenden Transport mit der Strömung entlang der Küste in die Deutsche Bucht eingebracht wurde (Kapitel 4.10.2). Ein $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis für die Emission aus La Hague wurde bislang nur von *Oughton et al.* angegeben ($0,34 \pm 0,03$) [65].

Nordsee und Irische See

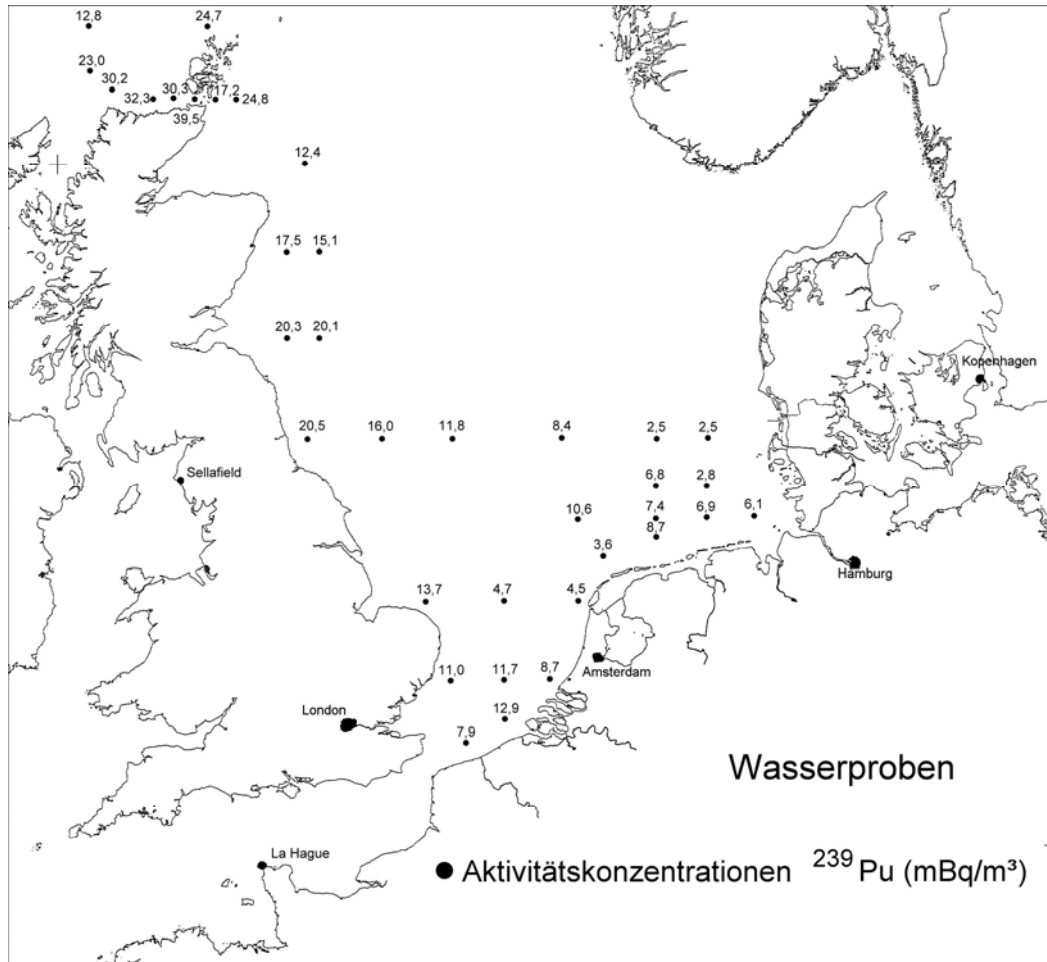


Abbildung 59: ^{239}Pu -Aktivitätskonzentrationen in der Nordsee 1997

Ergebnisse und Diskussion

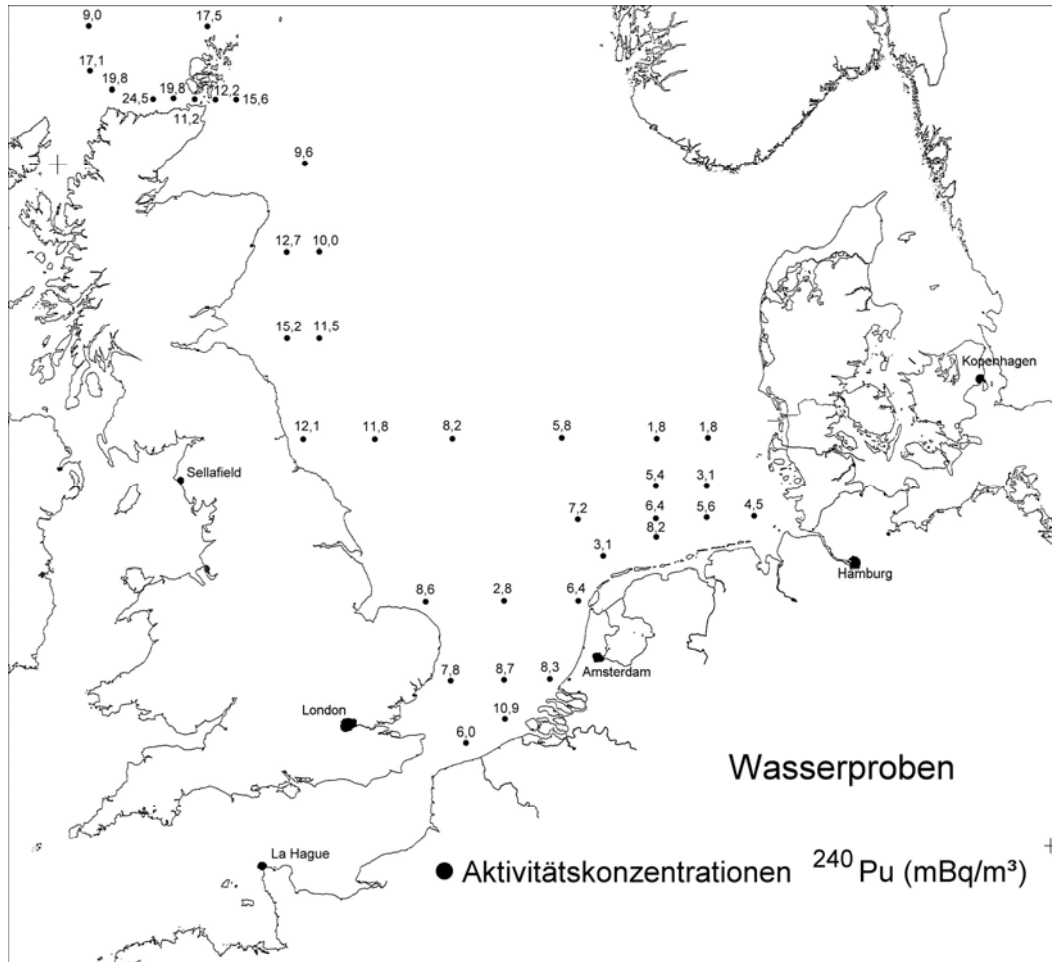


Abbildung 60: ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen in der Nordsee 1997

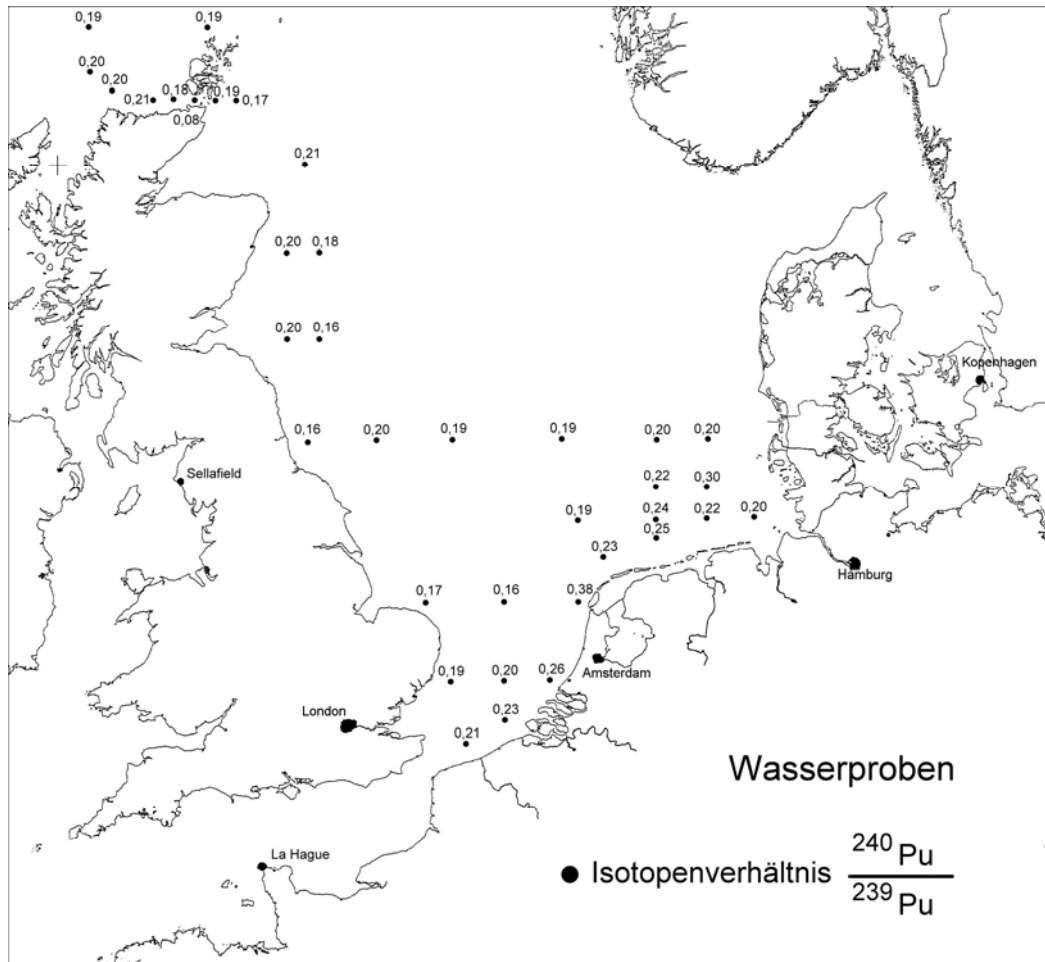


Abbildung 61: $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse in der Nordsee 1997

Um den Einfluss der Wiederaufarbeitungsanlage La Hague untersuchen zu können, wurden daraufhin Proben aus dem Englischen Kanal analysiert. Die Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse der im Jahre 1995 überwiegend aus dem Englischen Kanal entnommenen Proben sind in Abbildung 62, Abbildung 63 und Abbildung 64 dargestellt. Die ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen sind am östlichen Abstrom von La Hague am höchsten ($17,7 \text{ mBq m}^{-3}$ bzw. $20,1 \text{ mBq m}^{-3}$). Die Strömung geht von der Wiederaufarbeitungsanlage La Hague direkt in östliche Richtung, daher werden durch den Effekt der Verdünnung die Aktivitätskonzentrationen nach Osten hin kleiner. Für den Probenahmeort im äußersten Osten konnte lediglich ein Isotopenverhältnis angegeben werden, da bei dieser Probe kein Tracer zugesetzt wurde. Die niedrigsten Aktivitätskonzentrationen treten an der Südküste Englands auf und im zentralen Becken des Englischen Kanals. Ähnlich verhält es sich mit den Isotopenverhältnissen; die

Ergebnisse und Diskussion

höchsten $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse treten im Abstrom von La Hague auf und bleiben bis in die Deutsche Bucht hoch. Diese $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse liegen deutlich über den Literaturwerten des globalen Fallouts ($0,176 \pm 0,014$). Die höchsten ermittelten $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse (0,31 und 0,34) stimmen gut mit dem bislang einzig angegebenen Literaturwert von *Oughton et al* ($0,34 \pm 0,03$) überein. Dieser Wert wurde in einer Probe aus dem Jahre 1996 ermittelt.

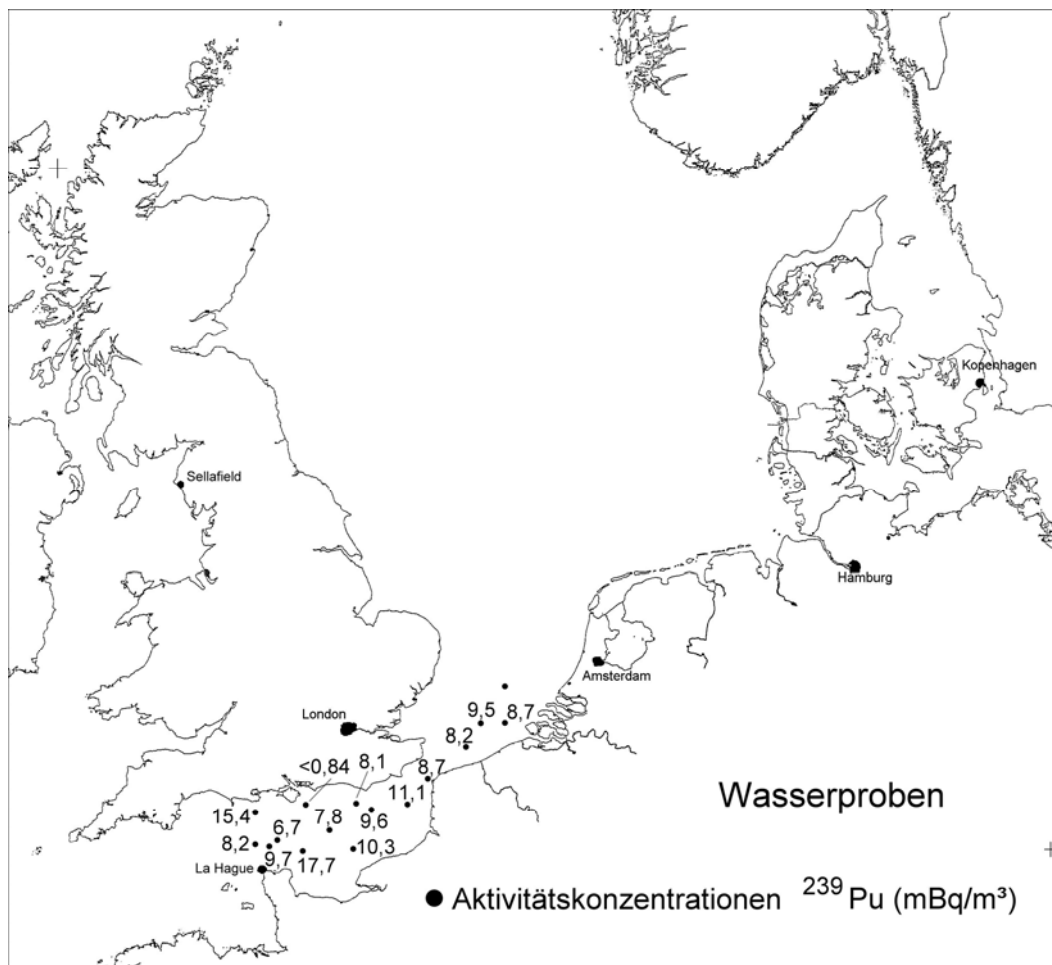


Abbildung 62: ^{239}Pu -Aktivitätskonzentrationen in der Nordsee (1995). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als „< Nachweisgrenze“ aufgeführt.

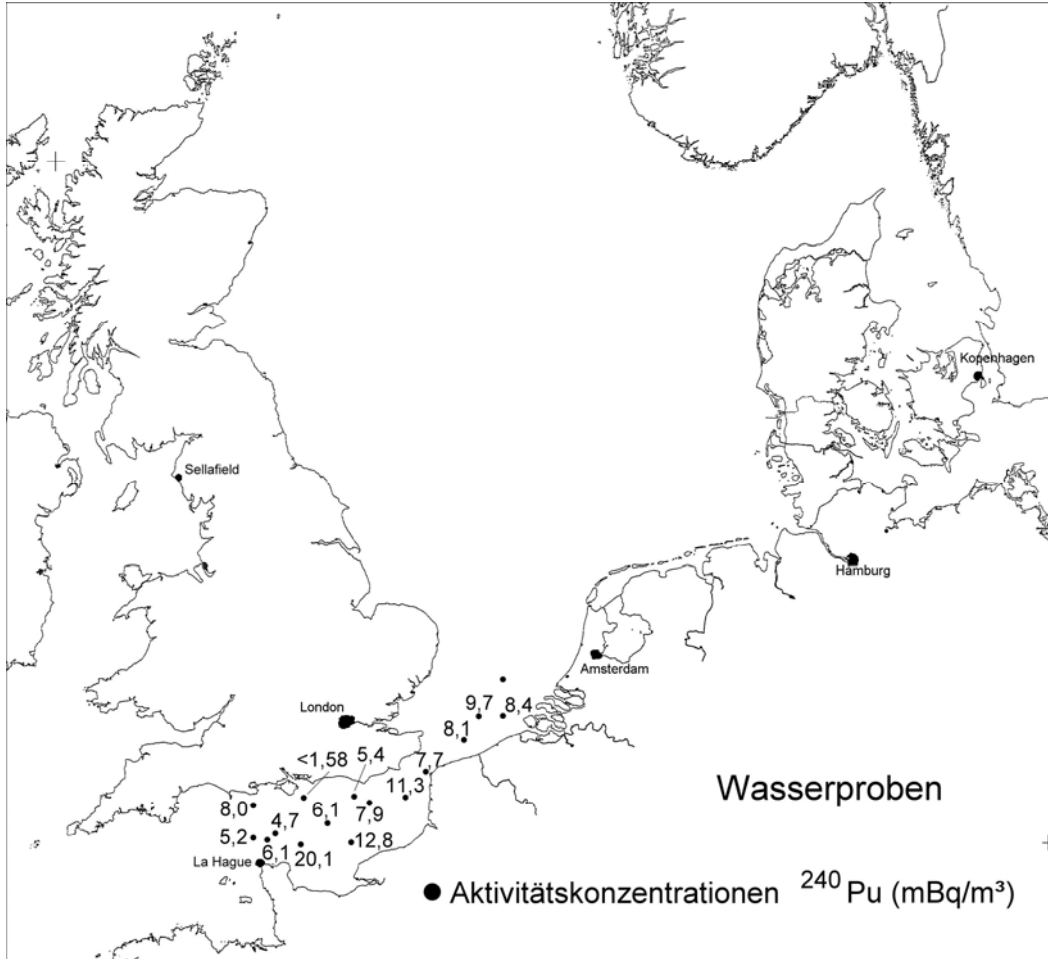


Abbildung 63: ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen in der Nordsee (1995). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als „< Nachweisgrenze“ aufgeführt.

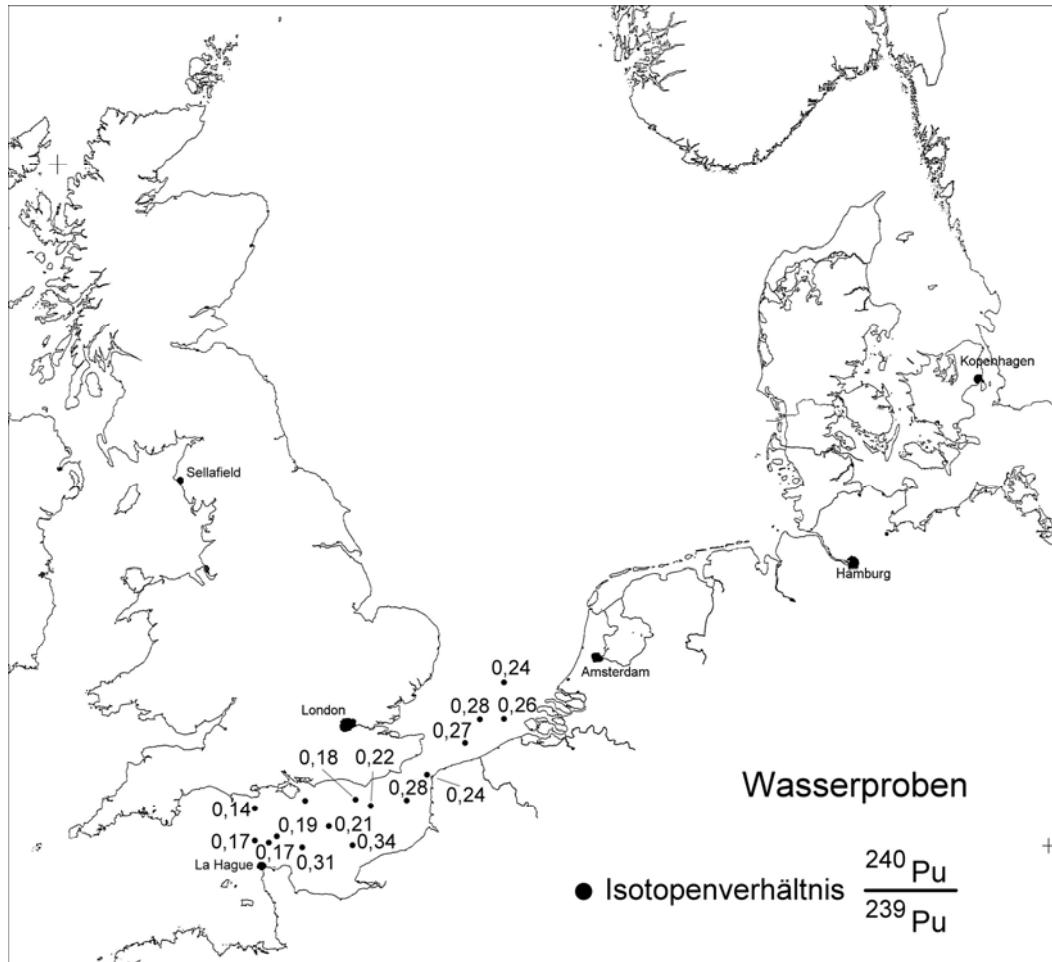


Abbildung 64: $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse in der Nordsee (1995)

8.4.2 Sedimentproben

Die gemessenen Aktivitätskonzentrationen der einzelnen Plutonium-Isotope sowie das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis für ein in der Nähe von Sellafield entnommenes Sedimentprofil sind in Tabelle 44 aufgeführt. Die ermittelten Plutonium-Aktivitätskonzentrationen sind hoch, da das Sediment vor der Küste Sellafields direkt mit Plutonium aus der Wiederaufarbeitungsanlage kontaminiert worden ist. Die starke Kontamination des Sedimentprofils erklärt sich durch die bevorzugte Anlagerung von Plutonium an Sedimente. Wie bereits in Kapitel 4.7 erwähnt, werden 90 % der freigesetzten Aktinide innerhalb von 10 km nach Auslass aus dem Pipelinesystem ans Sediment gebunden. Die Aktivitätskonzentrationen der einzelnen Plutonium-Isotope sind in allen Sedimentschichten ähnlich. Da es sich hierbei um oberflächennahe Sediment-

schichten handelt und an dieser Stelle um die Isle of Man starke Strömungen herrschen, ist eine Vermischung der einzelnen Sedimentschichten leicht möglich. Aus diesem Grunde sind auch Bestimmungen der Sedimentationsraten nur schwer durchführbar. Um genauere Aussagen über den tiefenabhängigen Verlauf der Plutonium-Aktivitätskonzentration machen zu können, müsste ein gesamtes Tiefenprofil bis in eine Tiefe von mindestens 60 cm untersucht werden.

Das im Sedimentprofil ermittelte $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis liegt deutlich über dem Wert für den globalen Fallout ($0,176 \pm 0,014$); hier handelt es sich vor allem um Plutonium aus der Wiederaufarbeitungsanlage Sellafield. Die ermittelten $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse stimmen gut mit den Literaturwerten überein, die sich für oberflächennahes Sediment im Bereich von 0,22–0,25 bewegen [62, 63, 64].

Tabelle 44: Aktivitätskonzentrationen im Sedimentprofil Sellafield (in Bq kg^{-1} TM)

Tiefe (cm)	Aktivitätskonzentration in Bq kg^{-1}			Isotopenverhältnis
	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu (Juli 06)	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
0–2	476 ± 11	449 ± 9	9430 ± 1469	$0,257 \pm 0,006$
2–4	446 ± 8	389 ± 4	7610 ± 730	$0,237 \pm 0,002$
4–6	440 ± 11	382 ± 7	9470 ± 1820	$0,236 \pm 0,006$
6–8	508 ± 10	449 ± 8	8400 ± 820	$0,241 \pm 0,004$

8.5 Elbe

Die Elbe wurde in ihrem Verlauf von Geesthacht bis zur Elbmündung (Station Elbe 1) in Hinblick auf die Plutonium-Aktivitätskonzentration untersucht. Die ermittelten ^{239}Pu - bzw. ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und die $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse sind in Tabelle 45 aufgeführt. Die Proben Stade 1 und Stade 2 unterscheiden sich lediglich im Datum der Probenahme, ebenso wurden die Proben Medem 1 und Medem 2 zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommen.

Im Folgenden werden die flussabwärts ermittelten Plutonium-Aktivitätskonzentrationen und die $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse diskutiert. Die ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen für die Stationen Geesthacht, Kirchenpauer Kay und Teufelsbrück liegen jeweils unter der Erkennungsgrenze, aus diesem Grunde ist hier die Nachweisgrenze angegeben. Dort konnte kein Plutonium nachgewiesen werden. In Wedel konnte Plutonium nachgewiesen werden; das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis zeigt hier das typische, zu erwartende Fallout-Verhältnis von $0,19 \pm 0,02$. Ab der Station Stade jedoch treten flussabwärts erhöhte $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse auf. Diese ermittelten $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse liegen leicht über dem zu erwartenden typischen Fallout-Verhältnis von $0,176 \pm 0,014$. Die erhöhten $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -

Ergebnisse und Diskussion

Isotopenverhältnisse könnten durch den Eintrag von Sediment aus der Deutschen Bucht flussaufwärts erklärt werden, Sedimentationsraten in diesem Bereich werden momentan vom BSH untersucht. Wenn sich dadurch herausstellt, dass eine Bewegung des Sediments aus der Nordsee in Richtung Stade möglich ist, kann Plutonium im Bereich Stade aus dem Sediment in die Wassersäule abgegeben werden und zu erhöhten $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnissen führen. Die höchsten Plutonium-Aktivitätskonzentrationen ($12,52 \text{ mBq m}^{-3}$ bzw. $42,04 \text{ mBq m}^{-3}$ für ^{239}Pu) wurden in einer Wasserprobe an der Station Stade gemessen. Die hohen ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen können durch die Sedimentbewegung jedoch nicht erklärt werden, da die Aktivitätskonzentrationen in der Deutschen Bucht um Größenordnungen kleiner sind. In der Elbmündung wurden an den Probenahmestationen Medem und Elbe 1 geringe Aktivitätskonzentrationen ermittelt, ebenso sind die $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse geringer und weisen auf Plutonium aus dem globalen Fallout hin.

Tabelle 45: ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse in der Elbe (Reihenfolge: flussabwärts). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als „< Nachweisgrenze“ aufgeführt.

Station	$a (^{239}\text{Pu}) \text{ (mBq m}^{-3}\text{)}$	$a (^{240}\text{Pu}) \text{ (mBq m}^{-3}\text{)}$	IV ($^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$)
Geesthacht	< 8,5	< 2,1	
Kirchenpauer Kay	< 1,3	< 5,6	
Teufelsbrück	< 8,04	< 2,93	
Wedel	$11,46 \pm 0,83$	$8,01 \pm 0,72$	$0,19 \pm 0,02$
Stade 1	$12,52 \pm 1,94$	$11,31 \pm 1,96$	$0,25 \pm 0,05$
Stade 2	$42,04 \pm 0,77$	$33,55 \pm 0,5$	$0,22 \pm 0,004$
Medem 1	$13,81 \pm 0,53$	$10,8 \pm 1,25$	$0,21 \pm 0,03$
Medem 2	$8,71 \pm 0,31$	$5,40 \pm 0,17$	$0,17 \pm 0,01$
Elbe 1	$9,20 \pm 0,29$	$6,69 \pm 0,26$	$0,20 \pm 0,01$

8.6 Bikini-Atoll

Der Boden des Bikini-Atolls besteht hauptsächlich aus Calciumcarbonat und geringen Mengen an Magnesiumcarbonat. Daher sind die Böden alkalisch mit einem pH-Wert von 7,7–9. Die Oberfläche des Bodens ist aus einer Schicht organischer Materie zusammengesetzt. Die Konzentrationen an Transuranen ($^{239,240}\text{Pu}$ und ^{241}Am) sind im Boden der Insel Nam erheblich größer als auf der Insel Bikini, während die Konzentrationen auf Enidrik-Inseln geringer sind als auf der Insel Bikini [126].

Die anhand verschiedener Proben ermittelten ^{238}Pu -, ^{239}Pu -, ^{240}Pu - und ^{241}Pu -Aktivitätskonzentrationen und die $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse sind in Tabelle 46 aufgeführt. Betrachtet man das Bodenprofil (BL 5–7), so zeigt sich, dass sich das meiste Plutonium an Land in der tiefsten Bodenschicht BL 7 befindet, was auf die relativ großen Regenmengen auf den Atollen zurückzuführen ist. Durch starke und häufige Regenfälle wird die vertikale Migration begünstigt (Kapitel 4.10.3). Auffällig hoch ist die ^{241}Pu -Aktivitätskonzentration in der tiefsten Bodenschicht BL 7. Die Aktivitätskonzentrationen des Isotops ^{238}Pu sind gering, da waffenfähiges Plutonium nur einen sehr geringen Anteil an ^{238}Pu aufweist und auch nach der Detonation keine nennenswerten Mengen an ^{238}Pu entstehen. Lediglich der Alphazerfall des ^{242}Cm führt zur Bildung geringer Mengen ^{238}Pu .

Die $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse der Bodenproben (BL 5–7 und BU 1) und der Sedi-mentprobe aus dem Bravo-Krater (BK 9) sind typisch für die auf dem Bikini-Atoll durchgeführten Kernwaffentests. Durch den Kernwaffentest Castle/Bravo im Jahre 1954 auf dem Bikini-Atoll wurden hohe $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse von $0,32 \pm 0,03$ gebildet [66]. Ein auffällig niedriges $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis zeigt die Sedimentprobe BS 8 mit einem Wert von 0,062. Diese Probe wurde nicht durch einen der energiereichen Kernwaffentests kontaminiert, sondern vielmehr durch einen misslungenen Test oder durch einen Test mit niedrigerer Sprengkraft (Baker, Able). In beiden Fällen liegt nach der Detonation ein charakteristisches niedriges $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis vor, das der Zusammensetzung des ursprünglichen Kernwaffenmaterials ähnelt. Die Kernwaffe *Baker* detonierte in der Nähe der Probenahmestelle BS 8, etwa 25 m über dem Meeresboden und etwa 25 m unter der Wasseroberfläche, mit einer Sprengkraft von 20 kt. Durch die Detonation unter Wasser kam es beim Kernwaffentest *Baker* zu einer größeren Kontamination der Lagune als beim Kernwaffentest *Able*, der in einer Höhe von 160 m über der Wasseroberfläche durchgeführt wurde. Die bei den Kernwaffentests *Able* und *Baker* verwendeten Kernwaffen waren identisch mit der über Nagasaki abgeworfenen Plutonium-Bombe [127]. Die nach der Detonation in Nagasaki vorgefundenen $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse sind ebenfalls sehr gering ($\sim 0,03$). Dieses bestätigt das niedrige $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis in der Probe BS 8 durch die Verwendung baugleicher Bomben in Nagasaki und beim Test *Able* und *Baker*. Das im Vergleich zu dem in Nagasaki ermittelten, leicht erhöhte Isotopenverhältnis, kommt durch den zusätzlichen Eintrag aus Kernwaffentests mit einer großen Sprengkraft wie beispielsweise *Bravo* zustande [66]. Die höchsten ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen wurden in der Probe aus dem Bravo-Krater (BK 9) ermittelt, was sich durch die unmittelbare Nähe zum Ort der Detonation ergibt. Auch die Probe BS 8 zeigt hohe Aktivitätskonzentrationen für alle Plutonium-Isotope; da es sich bei dieser Probe und bei der Probe BK 9 um Sediment handelt sind dort durch die hohe Sorptionsfähigkeit die höchsten Aktivitätskonzentrationen vorzufinden. Die Analysen von Sediment, die von *Schell et al.* durchgeführt wurden, ergaben $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentrationen im Bravo-Krater von 1480–2660 Bq kg⁻¹ [128] und sind somit von vergleichbarer Größenordnung wie die in dieser Arbeit analysierte Probe aus dem Bravo-Krater.

Tabelle 46: Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse verschiedener Plutonium-Isotope (in Bq kg⁻¹ TM). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als „< Nachweisgrenze“ aufgeführt.

Probe	Aktivitätskonzentration(Bq kg ⁻¹)				Isotopen- verhältnis
	²³⁸ Pu	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu (Juni'09)	
BL 5	0,099 ± 0,053	14,0 ± 1,5	15,4 ± 0,7	< 315	0,30 ± 0,03
BL 6	0,048 ± 0,019	12,9 ± 0,6	14,2 ± 0,2	38 ± 3	0,31 ± 0,004
BL 7	< 0,001	19,5 ± 1,5	20,3 ± 0,2	171 ± 44	0,28 ± 0,02
BU 1	< 0,002	41,0 ± 4,4	42,4 ± 1,5	0,02 ± 0,03	0,28 ± 0,03
BS 8	11,1 ± 0,3	346 ± 28	78,9 ± 5	249 ± 240	0,062 ± 0,006
BK 9	19,4 ± 0,6	919 ± 75	917 ± 15	3650 ± 465	0,27 ± 0,02

8.7 Mono Lake

Die aus dem Mono Lake entnommenen Wasser-Probe wurde analysiert und die Ergebnisse in Tabelle 47 aufgeführt. Vergleicht man die im Mono Lake gemessenen ^{239,240}Pu-Aktivitätskonzentrationen mit den typischen gemessenen ^{239,240}Pu-Aktivitätskonzentrationen im Wasser der Nordsee (< 40 mBq m⁻³), so weisen die Proben aus dem Mono Lake eine deutlich erhöhte Aktivitätskonzentration auf. Der Grund hierfür liegt in der begünstigten Löslichkeit von Plutonium durch die außergewöhnlichen Eigenschaften des Sees, wodurch es nicht zu einer vorwiegenden Anlagerung ans Sediment kommt wie es bei natürlichen Gewässern üblich ist. Das alkalische Wasser (pH 10) des Mono Lake enthält eine hohe Konzentration an Carbonat-Ionen und Fluorid, wodurch die Löslichkeit von Plutonium erhöht wird. Das ermittelte ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnis von 0,167 ist etwas kleiner als der Literaturwert des globalen Fallouts. Hierbei spielen eventuell auch die in den Jahren 1951–1961 im nahe liegenden Nevada-Testgebiet durchgeführten Kernwaffentests eine Rolle. Diese dort getesteten Kernwaffen enthielten weniger als 5% ²⁴⁰Pu und führten nach der Detonation zu ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnissen von 0,028 bzw. 0,054 (s. Kapitel 4.6), die unter dem Wert des globalen Fallouts (0,18–0,19) lagen.

Die Probe aus dem Mono Lake, die für diese Arbeit im Oktober 2008 entnommen wurde, weist eine erhöhte Plutonium-Aktivitätskonzentration auf im Vergleich mit den Proben aus früheren Untersuchungen[79, 80]. Die Untersuchungen von *Simpson* und *Anderson* wurden in den Jahren 1978–1980 durchgeführt; durch die großen Variationen im Wasserspiegel des Mono Lakes können die einzelnen Messwerte jedoch unzureichend verglichen werden.

Tabelle 47: Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnis im Mono Lake

Aktivitätskonzentration (Bq m ⁻³)			Isotopenverhältnis	
$a(^{239}\text{Pu})$	$a(^{240}\text{Pu})$	$a(^{239,240}\text{Pu})$	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	Referenz
1,3 ± 0,2	0,873 ± 0,055	2,20 ± 0,20	0,167 ± 0,019	diese Arbeit
		0,41 ± 0,04		[79]
		0,52 ± 0,15		[80]

8.8 Niedersachsen

Die ermittelten ²³⁹Pu- bzw. ²⁴⁰Pu-Aktivitätskonzentrationen in den Bodenproben aus Niedersachsen und das ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnis sind in Tabelle 48 aufgeführt. Die in Barum und Twenge ermittelten ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnisse sind typisch für Plutonium, welches als globaler Fallout infolge der Kernwaffentests freigesetzt wurde. Hier sind keine weiteren Quellen erkennbar, das Plutonium stammt rein aus dem globalen Fallout der Kernwaffentests. Die Aktivitätskonzentrationen von ²³⁹Pu und ²⁴⁰Pu sind gering, wie es für Kontaminationen in nördlichen Breiten zu erwarten war.

Tabelle 48: Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnis im Niedersachsen (in Bq kg⁻¹ TM)

Ort	$a(^{239}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹)	$a(^{240}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹)	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
Barum	0,063 ± 0,003	0,046 ± 0,0008	0,188 ± 0,004
Twenge	0,088 ± 0,004	0,063 ± 0,003	0,194 ± 0,010

8.9 Isotopenplots

In Abbildung 65 sind die ²⁴¹Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnisse und die ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu-Isotopenverhältnisse für Proben aus unterschiedlichen Orten aufgetragen. Als Referenzdatum wurde Juli 2006 gewählt. Hierbei lässt sich für die unterschiedliche Probenahmeorte der Einfluss der jeweiligen Plutonium-Quelle zuordnen. Die Proben aus der Ukraine (Pripyat, Nove Scharo und

Christinowka) stellen ein Gemisch aus Plutonium dar, welches durch den Unfall von Tschernobyl und durch den globalen Fallout der Kernwaffentests freigesetzt wurde. Die Isotopenverhältnisse der Sedimentproben aus Sellafield sind typisch für die emittierten Ableitungen von Plutonium aus der Wiederaufarbeitungsanlage. Die Proben vom Bikini-Atoll zeigen bis auf die Ausnahme der Probe BS 8 typische Isotopenverhältnisse für die auf der Insel durchgeführten Kernwaffentests. Die Probe BS 8 hat ein sehr geringes $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ - und $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis, welches durch einen misslungenen Test oder durch einen Test mit geringer Sprengkraft zustande gekommen ist.

Die Korrelation der $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse und der $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse für Wasser- und Sedimentproben aus der Nord- und der Irischen See sind in Abbildung 66 graphisch dargestellt. Hier zeigt sich bei den Proben aus der Deutschen Bucht ebenfalls der Einfluss des durch die Flüsse transportierten Tschernobyl-Plutoniums oder der Wiederaufarbeitungsanlage La Hague. Daten über die $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse gibt es für die Emissionen aus La Hague nicht. Am Pentland Firth erkennt man den Einfluss von Plutonium aus der Wiederaufarbeitungsanlage Sellafield. Die geringsten Isotopenverhältnisse zeigt die durch die Wiederaufarbeitungsanlage Dounreay kontaminierte Probe. Die Proben aus der Nordsee (exklusive Deutsche Bucht, Ärmelkanal und Pentland Firth) enthalten Plutonium aus dem globalen Fallout und aus der Wiederaufarbeitungsanlage Sellafield. Auch die Proben aus der Elbe zeigen kein reines Fallout-Verhältnis, sondern einen weiteren Beitrag einer bislang ungeklärten Plutonium-Quelle.

In Abbildung 67 ist das $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse gegen das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse für Bodenproben und eine Moos-Probe aus der Ukraine aufgetragen. Die einzelnen dargestellten Werte für die Isotopenverhältnisse setzen sich aus dem Mittelwert der oberen 5 cm des jeweiligen Bodenprofils zusammen. Der größte Beitrag von Plutonium aus dem Reaktor von Tschernobyl ist bei den Proben Nowe Scharno, Christinowka Flussufer und Pripjat zu sehen. Diese Proben weisen die höchsten Isotopenverhältnisse auf. Die Bodenprobe aus Lewkow hat einen niedrigen Wert für das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis von $(0,274 \pm 0,013) \text{ Bq kg}^{-1}$ jedoch ein hohes $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis von $(0,00436 \pm 0,00086) \text{ Bq kg}^{-1}$. Hierbei spielt die Neubildung von ^{238}Pu aus ^{242}Cm eine Rolle und täuscht somit ein hohes $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis vor.

Insgesamt liegen für die Proben aus der Nordsee und für die Proben aus der Ukraine die $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse meist etwas über den Literaturwerten, was auf die Neubildung von ^{238}Pu durch den Alphazerfall von ^{242}Cm zurückzuführen ist. Hierbei zeigt sich, dass die Verwendung des Isotops ^{238}Pu zur Bildung von Isotopenverhältnissen und der anschließenden Rückschlüsse auf die Herkunft der Kontamination nicht die Methode der Wahl ist.

Isotopenplots

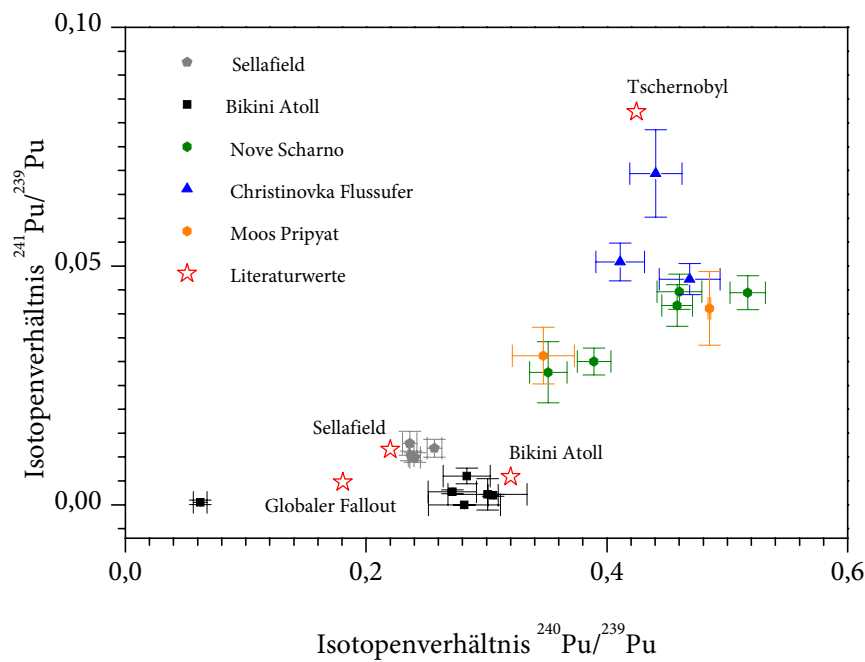


Abbildung 65: $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ - und $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis für verschiedene Quellen (Referenzdatum: Juli 2006)

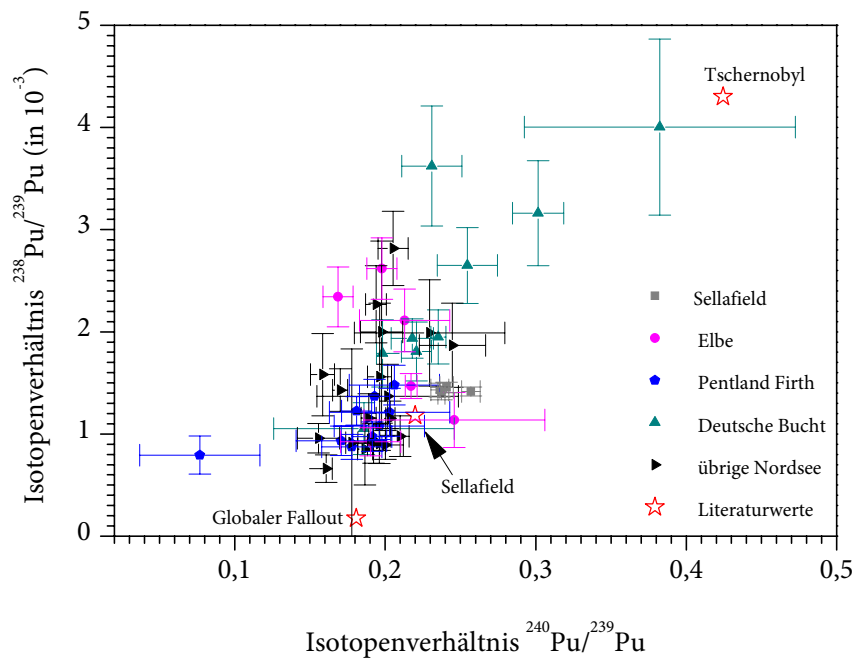


Abbildung 66: $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ - und $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis in Wasser und Sediment für verschiedene Quellen

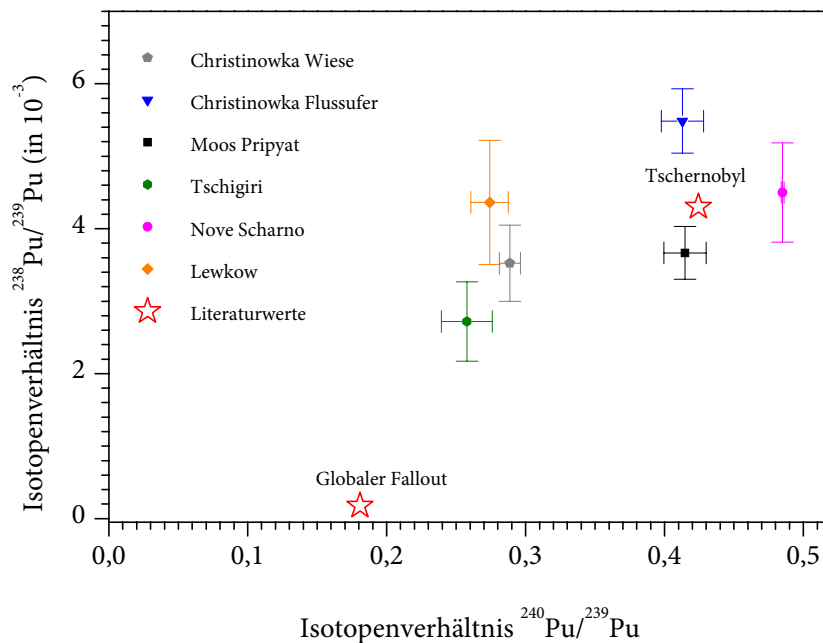


Abbildung 67: $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ - und $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis für verschiedene Quellen in Böden und Moos aus der Ukraine

8.10 Vergleich der $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse

Die ermittelten $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ Isotopenverhältnisse unterschiedlich kontaminierter Proben sind in Abbildung 68 dargestellt und variieren über einen großen Bereich. Bei den Proben aus Niedersachsen, Lewkow und Nove Scharno und Christinowka handelt es sich um die oberen 5 cm des Bodens. Die Proben vom Pentland Firth und die Proben aus der Deutschen Bucht sind Wasserproben. Bei den Proben von Sellafield handelt es sich um ein Sedimentprofil und bei den Proben vom Bikini-Atoll um Sediment und Bodenmaterial.

Niedrige Isotopenverhältnisse treten bei den Proben aus Niedersachsen auf. Da dort weder ein Einfluss der Wiederaufarbeitungsanlagen möglich ist noch ein Eintrag von Plutonium aus Tschernobyl stattgefunden hat liegt ein reines Fallout-Plutonium-Isotopenverhältnis vor. Bei den Proben vom Pentland Firth ist ein leichter Einfluss der Wiederaufarbeitungsanlage Sellafield zu erkennen, die Isotopenverhältnisse liegen etwas über den Werten des globalen Fallouts. Das geringste Isotopenverhältnis (0,8) dieser Proben zeigt die durch die Wiederaufarbeitungsanlage Dounreay kontaminierte Probe. Proben aus der Deutschen Bucht zeigen erhöhte Isotopenverhältnisse. Dies kann unterschiedliche Ursachen haben, wovon eine der Eintrag von Plutonium aus der Wiederaufarbeitungsanlage La Hague darstellt, Literaturwerte hierzu sind rar. Bisher wurde lediglich ein per AMS gemessener Wert für das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis von

Vergleich der $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse

$0,34 \pm 0,03$ von *Oughton* angegeben [65]. Dies würde die erhöhten Isotopenverhältnisse an der Küste erklären, da die Strömung von La Hague direkt an der Küste entlang bis nach Hamburg führt. Eine andere Möglichkeit ist der Eintrag von kontinentalem Plutonium durch die Flüsse in die Nordsee. Hierbei handelt es sich um Plutonium aus dem Kernkraftwerk Tschernobyl.

Die in der Irischen See in der Nähe von Sellafield entnommenen Sedimentproben weisen ein erhöhtes Isotopenverhältnis auf. Dies ist jedoch wenig aussagekräftig, da sich die Zusammensetzung der emittierten Abwässer laufend ändert. Die durch die auf dem Bikini-Atoll durchgeführten Kernwaffentests mit hoher Sprengkraft kontaminierten Proben weisen ein typisch hohes Isotopenverhältnis auf (0,28–0,31). Lediglich die Probe BS 8 hat ein sehr niedriges Isotopenverhältnis (0,062), sie wurde durch einen Test mit niedrigerer Sprengkraft kontaminiert (*Baker*). Die beiden Probenahmeorte in der Ukraine (Lewkow, Christinowka und Nove Scharno) zeigen ein deutliches Tschernobyl-Signal, sie unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Kontamination mit Plutonium lediglich in der Zusammensetzung des Plutoniums. Da Lewkow einige Kilometer weiter entfernt vom Reaktor liegt (156 km), ist hier der Anteil an Plutonium aus Tschernobyl geringer als bei den Proben aus Nove Scharno und Christinowka Flussufer (64 km).

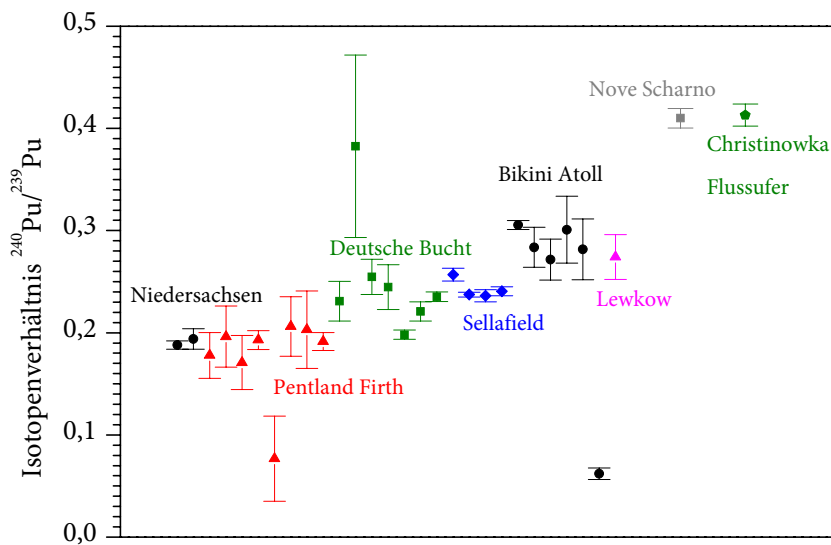


Abbildung 68: $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse unterschiedlich kontaminierter Proben

9 Zusammenfassung und Ausblick

Eine neue Methode für die Bestimmung aller dosisrelevanten Plutonium-Isotope in verschiedenen Umweltmedien wurde entwickelt und validiert. Die Kombination der beiden Messmethoden Alphaspektrometrie und AMS liefert die meisten Informationen über den Ursprung des in der Umwelt vorgefundenen Plutoniums. Zunächst wurden verschiedene Bodenproben aus der Ukraine mittels Alphaspektrometrie untersucht [1] und anschließend dieselbe Probe per AMS gemessen. Hierbei konnte die Vereinbarkeit der Meßmethoden anhand verschiedener Probenmaterialien bestätigt werden. Des Weiteren gelang durch die Anwendung der AMS die Reduzierung der Nachweisgrenze um mehrere Größenordnungen gegenüber der Alphaspektrometrie. Durch die hohe Empfindlichkeit sind nun Bestimmungen der einzelnen Plutonium-Isotope in Bodentiefen möglich, die der Alphaspektrometrie bislang nicht zugänglich waren. So kann nun global verteiltes Plutonium aus den Kernwaffentests nachgewiesen und können Aussagen über die Aktivitätskonzentrationen gemacht werden.

Um eine besonders hohe Empfindlichkeit zu gewährleisten, müssen sämtliche störenden Nuklide sorgfältig abgetrennt werden. Daher wurde bei der radiochemischen Analyse besonders großen Wert auf die chemische Trennung des Plutoniums von der Probenmatrix und den enthaltenen Radionuklide gelegt. Die chemische Trennung per Festphasenextraktion eignet sich sowohl für die Probenpräparation der AMS als auch für die der Alphaspektrometrie. Hierbei wurden die besten Resultate für die chemische Trennung und die Uran-Dekontamination unter Verwendung von TEVA®-Resin erzielt. Anschließend wurden Optimierungen der Methode wie Verminderung des Elutionsvolumens und Reduzierung der Durchflussgeschwindigkeit durchgeführt. Um die Proben per Alphaspektrometrie messen zu können und somit die Bestimmung der Nuklids ^{238}Pu zu gewährleisten, wurden die Proben nach der chemischen Trennung per Elektrodeposition auf einem Edelstahlplättchen abgeschieden. Die Messung der Präparate erfolgte mittels eines kommerziellen Alphaspektrometers. Um die Proben im Anschluss an die Alphaspektrometrie für die Messungen per AMS zugänglich zu machen, wurde das abgeschiedene Plutonium-Oxid vom Plättchen abgelöst und in ein für die AMS geeignetes Target überführt.

Die Messungen mittels Beschleunigermassenspektrometrie erfolgten an der 600 kV-AMS-Anlage der ETH Zürich. Der instrumentelle Aufwand der für die Messungen per AMS betrieben wird, ist erheblich größer als der für die Alphaspektrometrie; doch die Möglichkeit der Unterscheidung der beiden Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu und die Bestimmung des Betastrahlers ^{241}Pu rechtfertigen diesen Aufwand.

Anhand verschiedener Referenzmaterialien und der Teilnahme an einem Ringversuch der IAEA wurde die Methode validiert und konnte anschließend auf sämtliche Probenmaterialien angewendet werden. Mit dieser entwickelten Methode wurden Wasserproben aus der Nord- bzw. Irischen See, aus der Elbe und Sedimentproben aus der Irischen See und vom Bikini-Atoll untersucht. Des Weiteren wurden Boden- und Pflanzenproben aus der Umgebung von Tschernobyl in Hinblick auf alle relevanten Plutonium-Isotope analysiert. Durch die Analyse der einzelnen Plutonium-Isotope können Isotopenverhältnisse gebildet werden, die Aussagen über die Quelle der Kontamination ermöglichen.

Mithilfe der ermittelten Aktivitätskonzentrationen der einzelnen Schichten eines Bodenprofils konnten die Depositionsdichten für unterschiedlich kontaminierte Gebiete der Ukraine berechnet und verglichen werden.

Die ermittelten Isotopenverhältnisse erlauben Aussagen über die Herkunft des Plutoniums und die Transportvorgänge im Boden oder die Verteilung des Plutoniums im Wasser. Außerdem kann der tiefenabhängige Verlauf der Isotopenverhältnisse in einem Bodenprofil betrachtet werden und das Plutonium in den einzelnen Schichten der entsprechenden Quelle zugeordnet werden. So findet sich in Bodenprofilen in der Nähe des Tschernobyl-Reaktors in den obersten Zentimetern häufig Plutonium, das durch das Reaktorunglück emittiert wurde, in tieferen Bodenschichten überwiegt meist Plutonium aus dem globalen Fallout. Dies zeigt anschaulich das Beispiel des Bodenprofils *Christinowka Flussufer*. Dort befindet sich in den obersten 5 cm Plutonium, welches durch den Reaktorunfall von Tschernobyl freigesetzt wurde, während in den tiefer liegenden Bodenschichten das Plutonium aus dem globalen Fallout dominiert. Mit zunehmender Distanz zum Reaktor (Lewkow, 156 km) wird der Anteil des durch den Reaktorunfall eingetragenen Plutoniums in allen Bodenschichten geringer, bis man letztlich in den tiefsten Schichten reines Fallout-Plutonium vorfindet. Das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis eignet sich für diese Zwecke hervorragend, da es von keinen störenden Nukliden beeinflusst wird und die beiden Isotope eine ausreichend lange Halbwertszeit haben, um den Zerfall der Isotope praktisch vernachlässigen zu können.

Aufgrund der sehr geringen Nachweisgrenzen eignet sich die Messung per AMS hervorragend für die Bestimmung von Plutonium im Meerwasser und in Flüssen, wo sehr geringe Aktivitätskonzentrationen vorliegen. So konnte eine Kartierung von Teilen der Nordsee erstellt werden, bei der die Aktivitätskonzentrationen der Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu einzeln aufgeführt werden. Diese Ergebnisse erleichtern die Identifikation der Quelle des Plutoniums und der Transportwege des im Meerwasser gelösten Plutoniums. Anhand der Ergebnisse der Untersuchung des Sedimentprofils aus Sellafeld konnte gezeigt werden, dass der größte Teil des ins Wasser emittierten Plutoniums unmittelbar an das Sediment gebunden wird.

In Böden aus Niedersachsen konnten typische durch den globalen Fallout der Kernwaffentests gebildete $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse nachgewiesen werden. Jeder Kernwaffentest hat sein eigenes Isotopenmuster, daher unterscheiden sich die $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse lokal. Die Proben vom Bikini-Atoll sind ein Beispiel für Kernwaffentests, die mit einer hohen Sprengkraft abgelaufen sind. Diese Proben zeigen ein hohes $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis, welches typisch für ebensolche Kernwaffentests ist. Es konnten jedoch auch lokale Variationen der Isotopenverhältnisse gezeigt werden, wie die Probe BS 8 beweist, die in der Nähe des gesunkenen Schiffs *Saratoga* entnommen wurde. Diese Probe wurde durch einen Test mit geringer Sprengkraft (Able, Baker) kontaminiert, was zu sehr geringen $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnissen geführt hat.

In Zukunft lässt sich die entwickelte Methode auf sämtliche Umweltmedien anwenden. Aufgrund der nun sehr geringen Nachweisgrenze bei Messung der Proben mittels AMS können speziell Pflanzen und die entsprechenden Böden aus dem Wurzelbereich untersucht werden. Dadurch ist eine Bestimmung der Transferfaktoren möglich. Außerdem können nun die einzelnen Komponenten der Pflanzen untersucht werden und kann die genaue Verteilung des Plutoniums in der Pflanze bestimmt werden. In den Weltmeeren eignet sich diese Methode für die Bestimmung der Plutonium-Isotope in Sedimentkernen. Da sich in Meerwasser das Plutonium

hauptsächlich an Sedimente anlagert, ist deren Analyse von großem Interesse für die Untersuchung von Plutonium in Ozeanen.

Des Weiteren ist hier als Ausblick eine Verbesserung der instrumentellen Analytik zu nennen. So konnte durch den im April 2009 eingebauten zusätzlichen Magneten an der 600 kV-Anlage der ETH Zürich die störende Interferenz von ^{238}U eliminiert werden. Dadurch können die Nachweisgrenzen noch weiter reduziert werden und eventuell die Bestimmung von ^{238}Pu ermöglicht werden. Damit wären die Messungen per Alphaspktrometrie überflüssig, und der Zeitfaktor der Probenpräparation könnte erheblich gesteigert werden, da in diesem Falle Arbeitsschritte wie Elektrodeposition und anschließendes Ablösen vom Edelstahlplättchen nicht mehr notwendig sind.

10 Danksagung

Mein Dank gilt vor allem Herrn Prof. Dr. R. Michel für die interessante Themenstellung und für seine freundliche und stets hilfsbereite Unterstützung.

Ganz besonders möchte ich mich bei Dr. Sven Hippler bedanken für seine immerwährende Hilfsbereitschaft und sein grenzenloses Wissen.

Für alle erstellten Zeichnungen in dieser Arbeit möchte ich mich bei Karl-Heinz Iwannek ganz herzlich bedanken.

Der Arbeitsgruppe Ionenstrahlphysik der ETH Zürich möchte ich an dieser Stelle für die harmonische Zusammenarbeit danken; besonders Dr. Lukas Wacker und Dr. Marcus Christl für die Messungen am Tandy.

Ingo Goroncy bin ich zu Dank verpflichtet für die Bereitstellung der marinen Proben und der anregenden Diskussionen über die Radioökologie in den Ozeanen.

Mein besonderer Dank an die Herren der Werkstatt Michael Senft, Frank Koepke, Hans-Georg Hannibal und Carsten Borchering für sämtliche labortechnische Bastelarbeiten und vor allem für die Versorgung mit Wasser-Eis!

Für die Hilfe bei der Literatursuche möchte ich mich bei Monika Gorny ganz herzlich bedanken.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. C. Bunnenberg für die Probennahme auf dem Bikini-Atoll.

Für die Durchsicht meiner Arbeit bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. D. Cansier und bei Familie Fromme.

Schließlich möchte ich meinen Eltern von ganzem Herzen danken, die mir alles ermöglicht haben.

11 Anhang

11.1 Chemikalien und Materialien

Alle Säuren wurden mit dem Grad „Analysen-rein“ verwendet. Die Anwendung von „suprapuren“ Säuren, um die Uran-Kontaminationen so gering wie möglich zu halten, erwies sich als nicht effizient. Die Konzentrationen an Uran in den Proben, die Kontaminationen mit Uran während des Pressens der Proben und während der AMS-Messung sind dominierend für die Störungen von ^{238}U auf dem Peak von ^{239}Pu . Aufgrund der um mehrere Größenordnungen höheren Preise der „suprapuren“ Säuren wurde auf deren Einsatz verzichtet.

Aus einer Reinstwasseranlage ($18 \Omega \text{ cm}^{-1}$) wurde deionisiertes Wasser verwendet.

Der für die Vorversuche verwendete Szintillationscocktail UltimaGold AB wurde von der Firma Perkin Elmer Life and Analytical Science (Boston, USA) bezogen.

Als Uran-Standard für die Korrekturen bei der Messung per AMS wurde die „*Uranium atomic standard solution*“ der Firma Aldrich mit $999 \mu\text{g ml}^{-1}$ Uran in 1 Gew.% HNO_3 verwendet.

11.2 Vorversuche

11.2.1 Urandekontamination

Um Uran möglichst vollständig aus den Proben zu entfernen, wurden mehrere Dekontaminationsversuche durchgeführt. Dafür wurden verschiedene Extraktionssäulen verwendet wie TRU, TEVA und eine Kombination aus UTEVA/TRU. Nach Zugabe von $4,5 \text{ Bq}$ Uran wurden die bei der Festphasenextraktion anfallenden einzelnen Fraktionen aufgefangen und jeweils per LSC untersucht. Dabei haben sich folgende Dekontaminationsfaktoren für Uran ergeben:

TEVA:	4600
TRU:	10
UTEVA/TRU:	3000

Eine gute Dekontamination wird bei Verwendung von TEVA oder der Kombination aus UTEVA/TRU erreicht. Da die Dekontamination unter Verwendung von TEVA die besten Resultate liefert und hierbei lediglich Kosten für eine Säule entstehen, wird das TEVA-Resin favorisiert.

11.2.2 Elution des Plutoniums von TEVA und TRU

Die chemische Trennung mittels TRU- und TEVA-Resin wurde in Hinblick auf verschiedene Elutionsmittel untersucht. In Abbildung 69 ist die chemische Ausbeute bei Verwendung von TRU- und TEVA-Resin mit verschiedenen Elutionsmitteln aufgetragen. Hierbei wurden unterschiedliche Substanzen verwendet, um Plutonium mit möglichst hoher Ausbeute von der Säule

zu eluieren. Hierfür bieten sich Komplexbildner wie Ammoniumhydrogenoxalat an oder die Elution unter reduzierenden Bedingungen (Hydrochinon, Hydroxylamin). Die besten Ergebnisse wurden durch Elution des Plutoniums mit 0,1 % Hydroxylamin erzielt. Noch bessere Ausbeuten bei der Elution werden bei Verwendung von TRU-Säulen erreicht. Da hierbei jedoch eine erheblich schlechtere Uran-Dekontamination erfolgt wird auf die Verwendung von TRU-Säulen verzichtet.

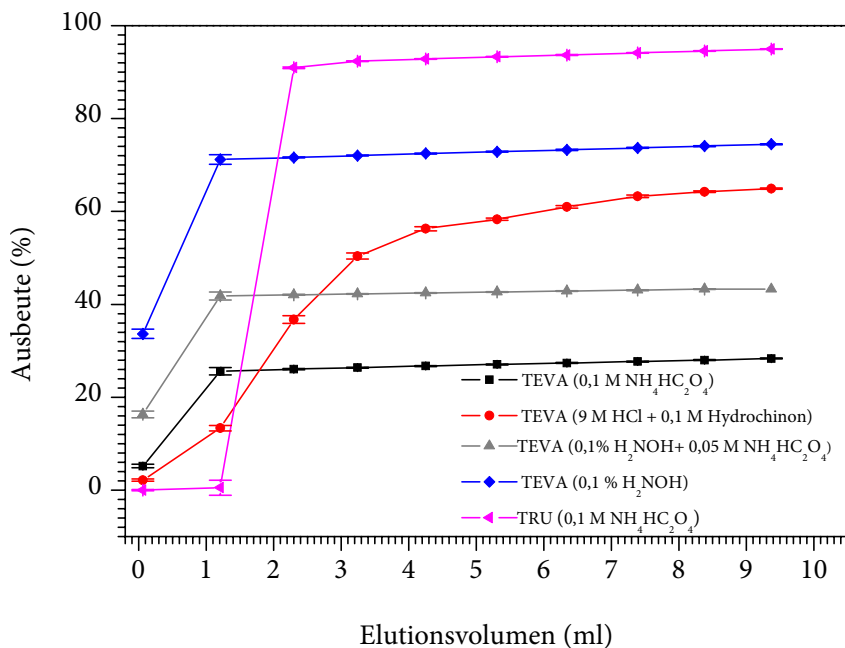


Abbildung 69: Chemische Ausbeute bei Verwendung von TEVA- und TRU-Resin mit unterschiedlichen Elutionsmitteln

11.2.3 Durchflussgeschwindigkeit

Da die chemische Ausbeute des eluierten Plutoniums auch von der Durchflussgeschwindigkeit des Elutionsmittels abhängt, wurden verschiedene Experimente durchgeführt. In Abbildung 70 ist die chemische Ausbeute für verschiedene Elutionsgeschwindigkeiten aufgetragen. Dabei zeigte sich, dass eine Durchflussgeschwindigkeit von $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ für die Elution eine akzeptable Ausbeute ergibt, ohne dass dabei der Zeitfaktor der Trennung erheblich gesteigert wird.

Vorversuche

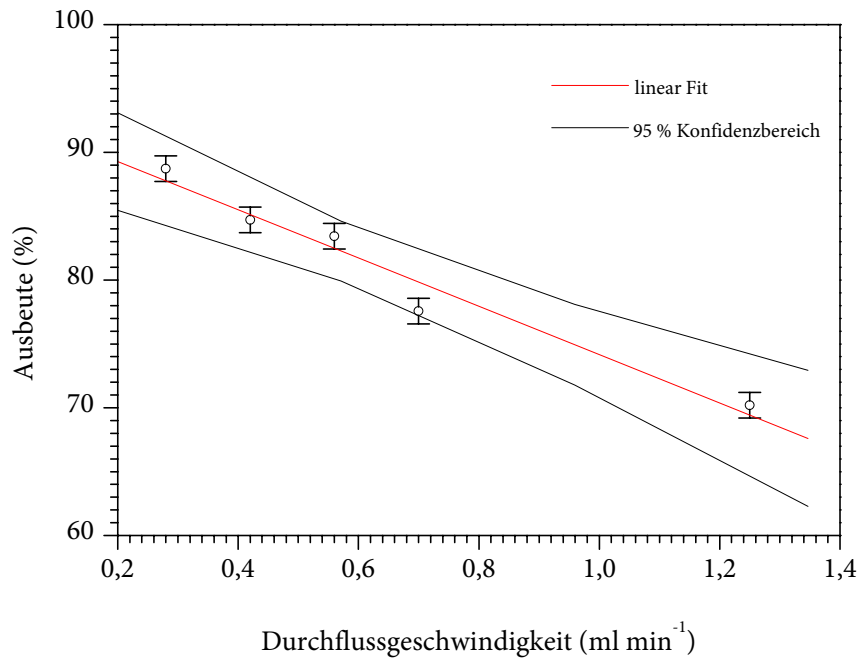


Abbildung 70: Chemische Ausbeute bei Verwendung von TEVA-Resin in Abhängigkeit der Durchflussgeschwindigkeit

11.3 Methode

Plutonium in Wasser

- 1 Probenvorbereitung
 - 1.1 Wenn notwendig, Wasserprobe durch ein 0.45 µm Filter filtrieren.
 - 1.2 1000 ml der Probe werden in ein 1 l Becherglas aliquotiert.
 - 1.3 Ansäuern der Probe auf pH 2, mit konz. HNO₃ (0,6 ml pro 1000 ml).
 - 1.4 Zugabe einer bestimmten Aktivität von Pu-242 als Tracer.

- 2 Eisenhydroxid-Fällung
 - 2.1 Zugabe von 1 ml Eisenträger (20 mg Fe pro ml) zu der Probe. Becherglas mit einem Uhrglas abdecken und für eine Stunde erhitzen.
 - 2.2 Uhrglas entfernen. 12 ml konz. Ammoniaklösung zugeben um das Eisenhydroxid auszufällen. Becherglas auf der ausgeschalteten Heizplatte für weitere 30 Minuten stehen lassen.
 - 2.3 Niederschlag für mindestens 2 Stunden (vorzugsweise über Nacht) stehen lassen. Überstehende Flüssigkeit abdekantieren. Rückstand in ein 50 ml Zentrifugenröhrchen überführen.
 - 2.4 Zentrifugieren und überstehende Flüssigkeit verwerfen.
 - 2.5 Niederschlag mit 10 ml Wasser waschen. Zentrifugieren und überstehende Flüssigkeit verwerfen. Zweimal wiederholen.
 - 2.6 Rückstand in 10 ml 3 M HNO₃ lösen.

- 3 Chemische Trennung
 - 3.1 Zugabe von 2 ml 0,6 M Eisensulfamat-Lösung. 5 min warten.

Methode

- 3.2 Zugabe von 0,5 ml Natriumnitrit (3,5 M).
 - 3.3 Probelösung bei 90 °C für 20 min erhitzen und anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen.
 - 3.4 50 ml Bechergläser dienen als Auffanggefäße. Deckel auf die Box setzen.
 - 3.5 Die gelben Pipettenspitzen in die Öffnungen der Vakuumbox stecken. Die weißen Pipettenspitzen in die gelben Pipettenspitzen stecken.
 - 3.6 Auf die weiße Pipettenspitze wird je eine TEVA Säule gesteckt.
 - 3.7 Falls notwendig wird auf das obere Ende der TEVA Säule noch ein Spritzenvorsatzfilter gesteckt.
 - 3.8 Spritze als Vorratsgefäß aufsetzen.
 - 3.9 Konditionierung der Triskem TEVA-Säule mit 5 ml 3 M HNO₃.
 - 3.10 Aufbringen der Probelösung aus Schritt 3.2 auf die Säule. Eluierte Fraktion verwerfen.
 - 3.11 Zugabe von 20 ml 3 M HNO₃ um Uran zu entfernen.
 - 3.12 Zugabe von 5 ml 9 M HCl um das System in ein Chlorid-System zu überführen und um Th(IV) zu entfernen.
 - 3.13 Einen sauberen 7 ml Porzellan-Schmelztiegel unter den Auslauf der Säule stellen und 5 ml 0,1 % Hydroxylamin zugeben (Elutionsgeschwindigkeit: 0,5 ml min⁻¹) um das Plutonium zu eluieren.
- 4 Eisenhydroxid-Fällung
- 4.1 Porzellan-Schmelztiegel auf eine Heizplatte stellen.
 - 4.2 Zugabe von 0,5 ml Eisennitratlösung (2 mg Fe/ml), Probelösung erwärmen.
 - 4.3 Zugabe von 1 ml 8 M Ammoniak-Lösung um das Eisenhydroxid auszufällen.

4.4 Eindampfen unter der Heizlampe bis zur Trockene.

Plutonium im Boden und in Pflanzen

- 1 Probenvorbereitung
 - 1.1 Proben mit entsprechendem Temperaturprogramm im Ofen veraschen.
 - 1.2 Asche in PFA-Becherglas einwiegen und mit wenig Wasser versetzen.
 - 1.3 Wenig verdünnte HNO_3 zugeben.
 - 1.4 20 ml konz. HNO_3 zugeben.
 - 1.5 Zugabe einer bestimmten Aktivität von Pu-242 als Tracer.
 - 1.6 Probe eindampfen.

- 2 Aufschluss
 - 2.1 10 ml konz. HNO_3 und 10 ml konz. HF zugeben. Abrauchen.
 - 2.2 20 ml konz. HF zugeben. Abrauchen.
 - 2.3 10 ml konz. HNO_3 und 10 ml konz. HF zugeben. Abrauchen.
 - 2.4 20 ml konz. HNO_3 zugeben. Abrauchen.
 - 2.5 Rückstand in 10 ml Lösung aus Aluminiumnitrat ($c = 1 \text{ mol l}^{-1}$) in verdünnter Salpetersäure ($c = 3 \text{ mol l}^{-1}$) aufnehmen; evtl. bis zu 20 ml 3 M HNO_3 zugeben.
 - 2.6 Filtration durch Blaubandfilter.

- 3 Chemische Trennung
 - 3.1 Zugabe von 2 ml 0,6 M Eisensulfamat-Lösung. 5 min warten.
 - 3.2 Zugabe von 0,5 ml Natriumnitrit (3,5 M).
 - 3.3 Probelösung bei 90 °C für 20 min erhitzen und anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen.

Anhang

- 3.4 50 ml Bechergläser dienen als Auffanggefäße. Deckel auf die Box setzen.
 - 3.5 Die gelben Pipettenspitzen in die Öffnungen der Vakuumbox stecken. Die weißen Pipettenspitzen in die gelben Pipettenspitzen stecken.
 - 3.6 Auf die weiße Pipettenspitze wird je eine TEVA Säule gesteckt.
 - 3.7 Falls notwendig wird auf das obere Ende der TEVA Säule noch ein Spritzenvorsatzfilter gesteckt.
 - 3.8 Spritze als Vorratsgefäß aufsetzen.
 - 3.9 Konditionierung der Triskem TEVA-Säule mit 5 ml 3 M HNO₃.
 - 3.10 Aufbringen der Probelösung aus Schritt 3.2 auf die Säule. Eluierte Fraktion werfen.
 - 3.11 Zugabe von 20 ml 3 M HNO₃ um Uran zu entfernen.
 - 3.12 Zugabe von 5 ml 9 M HCl um das System in ein Chlorid-System zu überführen und um Th(IV) zu entfernen.
 - 3.13 Einen sauberen 7 ml Porzellan-Schmelztiegel unter den Auslauf der Säule stellen und 5 ml 0,1 % Hydroxylamin zugeben (Elutionsgeschwindigkeit: 0,5 ml min⁻¹) um das Plutonium zu eluieren.
- 4 Eisenhydroxid-Fällung
- 4.1 Porzellan-Schmelztiegel auf eine Heizplatte stellen.
 - 4.2 Zugabe von 0,5 ml Eisennitratlösung (2 mg Fe/ml), Probelösung erwärmen.
 - 4.3 Zugabe von 1 ml 8 M Ammoniak-Lösung um das Eisenhydroxid auszufällen.
 - 4.4 Eindampfen unter der Heizlampe bis zur Trockene.

Plutonium in Sediment

- 1 Probenvorbereitung
 - 1.1. Sediment mahlen und (gefrier)trocknen.
 - 1.2. Sediment in PFA-Becherglas einwiegen und mit wenig Wasser versetzen.
 - 1.3. Wenig verdünnte HNO₃ zugeben.
 - 1.4. 20 ml konz. HNO₃ zugeben.
 - 1.5. Zugabe einer bestimmten Aktivität von Pu-242 als Tracer.
 - 1.6. Eindampfen der Probe.

- 2 Aufschluss
 - 2.1 25 ml Königswasser zugeben. Erhitzen. Abrauchen.
 - 2.2 20 ml konz. HNO₃ zugeben. Abrauchen.
 - 2.3 Rückstand in 10 ml Lösung aus Aluminiumnitrat ($c = 1 \text{ mol l}^{-1}$) in verdünnter Salpetersäure ($c = 3 \text{ mol l}^{-1}$) aufnehmen; evtl. bis zu 20 ml 3 M HNO₃ zugeben.
 - 2.4 Filtration durch Blaubandfilter.

- 3 Chemische Trennung
 - 3.1 Zugabe von 2 ml 0,6 M Eisensulfamat-Lösung. 5 min warten.
 - 3.2 Zugabe von 0,5 ml Natriumnitrit (3,5 M).
 - 3.3 Probelösung bei 90 °C für 20 min erhitzen und anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen.
 - 3.4 50 ml Bechergläser dienen als Auffanggefäße. Deckel auf die Box setzen.
 - 3.5 Die gelben Pipettenspitzen in die Öffnungen der Vakuumbox stecken. Die weißen Pipettenspitzen in die gelben Pipettenspitzen stecken.

- 3.6 Auf die weiße Pipettenspitze wird je eine TEVA Säule gesteckt.
 - 3.7 Falls notwendig wird auf das obere Ende der TEVA Säule noch ein Spritzenvorsatzfilter gesteckt.
 - 3.8 Spritze als Vorratsgefäß aufsetzen.
 - 3.9 Konditionierung der Triskem TEVA-Säule mit 5 ml 3 M HNO₃
 - 3.10 Aufbringen der Probelösung aus Schritt 3.2 auf die Säule. Eluierte Fraktion werfen.
 - 3.11 Zugabe von 20 ml 3 M HNO₃ um Uran zu entfernen.
 - 3.12 Zugabe von 5 ml 9 M HCl um das System in ein Chlorid-System zu überführen und um Th(IV) zu entfernen.
 - 3.13 Einen sauberen 7 ml Porzellan-Schmelztiegel unter den Auslauf der Säule stellen und 5 ml 0,1 % Hydroxylamin zugeben (Elutionsgeschwindigkeit: 0,5 ml min⁻¹) um das Plutonium zu eluieren.
- 4 Eisenhydroxid-Fällung
 - 4.1 Porzellan-Schmelztiegel auf eine Heizplatte stellen.
 - 4.2 Zugabe von 0,5 ml Eisennitratlösung (2 mg Fe/ml), Probelösung erwärmen.
 - 4.3 Zugabe von 1 ml 8 M Ammoniak-Lösung um das Eisenhydroxid auszufällen.
 - 4.4 Eindampfen unter der Heizlampe bis zur Trockene.

11.4 Probenahmeprotokolle

Die genauen Angaben zu den jeweiligen Probenahmestationen sind in Tabelle 49 und Tabelle 51 aufgeführt. Dazu gehören das Datum der Probenahme, die genaue geographische Lage, die Wassertiefe am Ort der Probenahme und das entnommene Wasser-Volumen. Bei Proben aus der Elbe ist zusätzlich (so weit bekannt) der tidenabhängige Zeitpunkt der Probenahme aufgeführt.

Tabelle 49: RV Gauss-Cruise #306 Nordsee 1997 [129]

Station	Datum	Geograph. Breite	Geograph. Länge	Wassertiefe (m)	Volumen (l)
1	04.11.1997	59,3000	-05,0000	105	106
2	03.11.1997	59,2850	-03,0000	75	110
3	04.11.1997	59,0000	-05,3000	101	110
4	04.11.1997	58,4500	-05,0000	88	110
5	04.11.1997	58,4000	-04,1500	95	111
6	04.11.1997	58,4000	-03,4500	82	110
7	04.11.1997	58,4300	-03,2000	92	110
8	04.11.1997	58,4265	-02,5430	58	110
9	04.11.1997	58,4150	-02,3000	73	110
10	02.11.1997	58,0000	-01,0000	113	110
11	06.11.1997	57,0000	-01,3000	73	110
12	02.11.1997	57,0000	-00,3000	76	110
13	06.11.1997	56,0000	-01,3000	88	110
14	02.11.1997	56,0000	-00,3000	78	110
15	01.11.1997	55,0000	02,0000	27	110
16	01.11.1997	55,0000	04,0000	48	110
17	01.11.1997	55,0000	06,0000	40	110
18	01.11.1997	55,0000	07,0000	33	110
19	10.11.1997	54,3000	06,0000	41	110
20	10.11.1997	54,3000	07,0000	38	110

Anhang

21	10.11.1997	54,0000	04,4000	43	110
22	10.11.1997	54,0000	06,0000	35	110
23	11.11.1997	54,0000	07,0000	31	110
24	11.11.1997	54,0000	08,0000	31	110
25	10.11.1997	53,5000	06,0000	30	110
26	10.11.1997	53,3000	04,4500	24	110
27	08.11.1997	53,0000	01,3000	29	110
28	07.11.1997	53,0000	03,0000	44	110
29	10.11.1997	53,0000	04,3000	29	110
30	08.11.1997	52,0220	02,0630	47	102
31	09.11.1997	51,5940	03,5000	23	105
32	09.11.1997	51,3000	02,0000	48	100
33	09.11.1997	51,3000	03,0000	27	100
34	09.11.1997	51,1600	02,1500	36	100
35	08.11.1997	53,0000	01,3000	29	110

Ergebnisse BSH

Tabelle 50: RV Gauss-Cruise #255 Nordsee 1995 [129]

Station	Datum	Geograph. Breite	Geograph. Länge	Wassertiefe (m)	Volumen (l)
1	17.02.1995	49,5600	-02,0000	80	106
2	17.02.1995	49,5400	-01,4000	67	108
3	17.02.1995	49,5960	-01,3040	70	113
4	17.02.1995	49,5000	-01,0000	48	105
5	18.02.1995	49,5200	00,0000	38	105
6	17.02.1995	50,2500	-02,0000	38	105
7	17.02.1995	50,3000	-01,0000	32	107
8	18.02.1995	50,1000	-00,3000	49	105
9	17.02.1995	50,3100	00,0000	47	105
10	18.02.1995	50,2500	00,2000	32	101
11	18.02.1995	50,3050	01,0070	48	105
12	18.02.1995	50,5200	01,2900	50	100
13	18.02.1995	51,1600	02,1500	38	106
14	18.02.1995	51,3000	02,3000	37	107
15	18.02.1995	51,3000	03,0000	27	107
16	18.02.1995	52,0000	03,0000	31	107

Tabelle 51: Elbe [129]

Station	Datum	Tiede	Geograph. Breite	Geograph. Länge	Entnahmetiefe (m)	Volumen (l)
Geesthacht	30.11.2008	0,5hvNW	53,2500	10,2000	0	100
Kirchenpauer Kay	04.12.2008	3hnHW	53,3200	10,1500	0	109
Teufelsbrück	11.12.2008	3hnHW	53,3300	09,5200	0	110
Wedel	31.10.2008	3hnHW	53,3400	09,4200	0	99
Stade 1	28.10.2008	0,5hvNW	53,3800	09,3200	0	114
Stade 2	19.11.2004		53,3800	09,3200	0	100
Medem 1	28.10.2008	1hnNW	53,5300	08,4300	0	110
Medem 2	19.11.2004				0	100
Elbe 1	20.11.2004		54,0010	08,0650	0	100

11.5 Ergebnisse BSH

Die Wasserproben aus der Nordsee und der Elbe bzw. die Sedimentproben aus der Irischen See wurden am BSH Hamburg per Alphaspektrometrie untersucht. Da es derzeit per AMS nicht möglich ist das Isotop ^{238}Pu zu bestimmen, werden hier die in den Isotopenplots verwendeten Messergebnisse des BSH aufgeführt. In Tabelle 52 und Tabelle 53 sind die ^{238}Pu -Aktivitätskonzentrationen des BSH, die per AMS gemessenen ^{239}Pu - bzw. ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis aufgeführt.

Tabelle 52: Ergebnisse Wasserproben Nordsee 1997

Station	$a (^{238}\text{Pu})^*$ (mBq m ⁻³)	$a (^{239}\text{Pu})$ (mBq m ⁻³)	$a (^{240}\text{Pu})$ (mBq m ⁻³)	Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
1	3,42 ± 0,48	12,78 ± 0,64	9,0 ± 0,32	0,19 ± 0,01
2	6,73 ± 0,93	24,7 ± 1,23	17,5 ± 1,03	0,19 ± 0,01
3	7,66 ± 0,69	23,0 ± 3,9	17,1 ± 2,2	0,20 ± 0,04
4	8,95 ± 0,81	30,2 ± 2,6	19,8 ± 2,0	0,20 ± 0,03
5	13,11 ± 1,44	32,3 ± 2,3	24,5 ± 3,2	0,21 ± 0,03

Ergebnisse BSH

6	7,27 ± 0,8	30,3 ± 2,6	19,8 ± 2,0	0,18 ± 0,02
7	8,61 ± 0,86	39,5 ± 8,4	11,2 ± 5,8	0,08 ± 0,04
8	6,48 ± 0,71	17,22 ± 0,80	12,2 ± 0,52	0,19 ± 0,01
9	6,37 ± 0,83	24,84 ± 2,13	15,6 ± 2,13	0,17 ± 0,03
10	3,34 ± 0,67	12,42 ± 0,54	9,58 ± 0,22	0,21 ± 0,01
11	4,37 ± 0,92	17,54 ± 0,74	12,66 ± 0,21	0,20 ± 0,004
12	3,79 ± 0,64	15,06 ± 0,63	10,0 ± 0,18	0,18 ± 0,004
13	6,44 ± 0,9	20,31 ± 0,83	15,20 ± 0,18	0,20 ± 0,003
14	5,3 ± 0,74	20,12 ± 1,16	11,51 ± 0,92	0,16 ± 0,01
15	3,72 ± 0,74	20,47 ± 0,85	12,11 ± 0,30	0,16 ± 0,004
16	3,92 ± 0,59	15,99 ± 0,78	11,77 ± 0,60	0,20 ± 0,012
17	3,75 ± 0,75	11,80 ± 0,50	8,20 ± 0,17	0,19 ± 0,005
18	1,96 ± 0,8	8,37 ± 0,39	5,75 ± 0,08	0,19 ± 0,01
19	1,38 ± 0,61	2,51 ± 0,19	1,83 ± 0,06	0,20 ± 0,01
20	1,08 ± 0,5	2,52 ± 0,12	1,82 ± 0,06	0,20 ± 0,01
21	3,59 ± 0,43	6,75 ± 0,34	5,42 ± 0,31	0,22 ± 0,01
22	2,44 ± 0,37	2,81 ± 0,18	3,12 ± 0,09	0,30 ± 0,02
23	3,06 ± 0,49	10,59 ± 1,91	7,23 ± 1,98	0,19 ± 0,06
24	3,94 ± 0,51	7,35 ± 0,30	6,36 ± 0,12	0,24 ± 0,005
25	3,44 ± 0,52	6,93 ± 0,37	5,63 ± 0,14	0,22 ± 0,01
26	3,01 ± 0,54	6,13 ± 0,26	4,46 ± 0,09	0,20 ± 0,004
27	6,35 ± 0,83	8,72 ± 0,46	8,16 ± 0,49	0,25 ± 0,02
28	3,58 ± 0,54	3,60 ± 0,22	3,05 ± 0,25	0,23 ± 0,02
29	5,37 ± 0,75	13,67 ± 0,58	8,55 ± 0,23	0,17 ± 0,01
30	2,05 ± 0,51	4,72 ± 0,22	2,75 ± 0,12	0,16 ± 0,01
31	4,99 ± 0,65	4,54 ± 0,78	6,38 ± 1,27	0,38 ± 0,09
32	6,85 ± 1,1	10,99 ± 0,49	7,84 ± 0,24	0,19 ± 0,01
33	4,4 ± 0,88	11,71 ± 1,33	8,68 ± 1,98	0,20 ± 0,05
34	4,46 ± 0,8	8,69 ± 1,11	8,29 ± 0,50	0,26 ± 0,02
35	7,07 ± 1,06	12,93 ± 2,78	10,91 ± 1,82	0,23 ± 0,05
36	6,14 ± 0,74	7,93 ± 0,37	5,99 ± 0,25	0,21 ± 0,01

*[130]

Anhang

Tabelle 53: Ergebnisse Wasserproben Nordsee 1995

Station	$a (^{238}\text{Pu})^*$ (mBq m ⁻³)	$a (^{239}\text{Pu})$ (mBq m ⁻³)	$a (^{240}\text{Pu})$ (mBq m ⁻³)	Isotopenverhältnis ²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu
1	2,50 ± 0,53	8,16 ± 0,96	5,20 ± 0,80	0,17 ± 0,03
2	5,85 ± 0,70	9,70 ± 0,40	6,12 ± 0,50	0,17 ± 0,02
3	6,16 ± 0,74	6,70 ± 0,35	4,69 ± 0,09	0,19 ± 0,01
4	21,92 ± 1,75	17,7 ± 0,72	20,07 ± 0,66	0,31 ± 0,01
5	10,71 ± 1,07	10,27 ± 0,39	12,76 ± 0,29	0,34 ± 0,01
6	3,43 ± 0,58	15,44 ± 0,66	7,98 ± 0,28	0,14 ± 0,01
7	4,09 ± 0,57	< 0,84	< 1,58	
8	5,65 ± 0,73	7,77 ± 0,35	6,06 ± 0,17	0,21 ± 0,01
9	2,26 ± 0,43	8,1 ± 0,56	5,36 ± 0,53	0,18 ± 0,02
10	6,30 ± 0,82	9,63 ± 0,33	7,86 ± 0,20	0,22 ± 0,01
11	8,61 ± 0,86	11,14 ± 0,35	11,33 ± 0,30	0,28 ± 0,01
12	7,94 ± 0,95	8,70 ± 0,32	7,75 ± 0,26	0,24 ± 0,01
13	7,51 ± 0,98	8,21 ± 0,24	8,09 ± 0,12	0,27 ± 0,01
14	9,85 ± 1,08	9,51 ± 0,35	9,67 ± 0,25	0,28 ± 0,01
15	11,27 ± 1,01	8,74 ± 0,28	8,41 ± 0,29	0,26 ± 0,01
16	11,18 ± 1,01	k. A.	k. A.	0,24 ± 0,005

*[130]

Die ²³⁸Pu-Aktivitätskonzentrationen in der Irischen See und in der Elbe sind in Tabelle 54 und Tabelle 55 angegeben.

Tabelle 54: ²³⁸Pu-Aktivitätskonzentration Sedimentprofil Irische See [130]

	$a (^{238}\text{Pu})$ in mBq m ⁻³
0–2	185 ± 3,7
2–4	171 ± 6,84
4–6	173 ± 6,92
6–8	203 ± 6,09

Tabelle 55: ^{238}Pu -Aktivitätskonzentration in der Elbe [130]

	$a (^{238}\text{Pu})$ in mBq m^{-3}
Geesthacht	$0,46 \pm 0,21$
Kirchenpauer Kay	$0,86 \pm 0,28$
Teufelsbrück	$2,72 \pm 0,27$
Wedel	$2,91 \pm 0,38$
Stade 1	$3,91 \pm 0,70$
Stade 2	$16,97 \pm 1,36$
Medem 1	$8,01 \pm 1,12$
Medem 2	$5,61 \pm 0,67$
Elbe 1	$6,62 \pm 0,73$

11.6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bildung von Aqua-Komplexen	21
Abbildung 2: Bildung von Hydroxo-Komplexen.....	22
Abbildung 3: Bildung von Polymeren	23
Abbildung 4: Global verteilte Depositionsdichten für Plutonium aus dem Fallout von Kernwaffentests und von SNAP 9A.....	36
Abbildung 5: Ableitungen von Plutonium aus Sellafield in die Irische See	38
Abbildung 6: Ableitungen von Plutonium aus La Hague in den Englischen Kanal	38
Abbildung 7: Plutonium-Depositionsdichten in der Ukraine.....	43
Abbildung 8: Transmutationsreaktionen, die zur Bildung von Plutonium führen.....	46
Abbildung 9: $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis in Abhängigkeit vom Abbrand.....	47
Abbildung 10: $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis in Abhängigkeit vom Abbrand.....	47
Abbildung 11: $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis in Abhängigkeit vom Abbrand.....	48
Abbildung 12: $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse verschiedener Quellen	51
Abbildung 13: Veröffentlichte $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse für Plutonium aus dem Reaktor von Tschernobyl.....	53
Abbildung 14: Pourbaix-Diagramm für Plutonium in Wasser, das Hydroxid-, Carbonat- und Fluorid-Ionen enthält	58
Abbildung 15: Strömungsverlauf in der Nord- und Irischen See	67
Abbildung 16: Atmosphärische Regionen und darin dominierende Transport-Prozesse.....	71
Abbildung 17: Geöffnete Alphakammer mit Edelstahl-Plättchen und Detektor	78
Abbildung 18: Alphaspektrum einer Probe aus der Ukraine	79
Abbildung 19: Simuliertes Alphaspektrum	80
Abbildung 20: Aufgenommenes Alphaspektrum des Kalibrierpräparats.....	82
Abbildung 21: Schematischer Aufbau der 600 kV-AMS-Anlage an der ETH Zürich	84
Abbildung 22: Störungen bei der AMS-Messungen durch Interferenz von ^{238}U	87
Abbildung 23: Reduzierung der ^{238}U -Zählrate im Laufe dieser Arbeit	88
Abbildung 24: Nachweisgrenzen in Abhängigkeit der Meßmethode.....	104
Abbildung 25: Probenahmeorte in der Ukraine.....	109
Abbildung 26: Probenahmestationen in der Nordsee 1997	110
Abbildung 27: Probenahmestationen in der Nordsee 1995	110
Abbildung 28: Probenahmeorte entlang der Elbe	111
Abbildung 29: Geographische Lage des Bikini-Atolls	112
Abbildung 30: Aliquat 336	117
Abbildung 31: Verteilungsdiagramm für das TEVA-Resin	118
Abbildung 32: Aufbau der Extraktionsapparatur	120
Abbildung 33: Elektrodepositionsapparatur	121
Abbildung 34: Edelstahl-Plättchen mit abgeschiedenem Plutoniumoxid	122
Abbildung 35: Eisenoxid nach Brennen der Probe	124
Abbildung 36: Aluminium-Target.....	124

Quellenverzeichnis

Abbildung 37: Vergleich der $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in Bq kg^{-1} gemessen per AMS bzw. Alphaspektrometrie für Boden-Proben aus der Ukraine	129
Abbildung 38: Vergleich der $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in Bq kg^{-1} gemessen per AMS bzw. Alphaspektrometrie für Sediment-Proben aus der Irischen See und dem Bikini-Atoll	129
Abbildung 39: Vergleich der $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in mBq m^{-3} gemessen per AMS bzw. Alphaspektrometrie für Wasser-Proben aus der Nordsee und der Elbe	130
Abbildung 40: Vergleich der $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in Bq kg^{-1} gemessen per AMS bzw. Alphaspektrometrie für Pflanzen-Proben	130
Abbildung 41: ^{239}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Christinowka Flussufer</i>	134
Abbildung 42: ^{240}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Christinowka Flussufer</i>	134
Abbildung 43: Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Christinowka Flussufer</i>	135
Abbildung 44: ^{239}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Christinowka Wiese</i>	137
Abbildung 45: ^{240}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Christinowka Wiese</i>	137
Abbildung 46: Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Christinowka Wiese</i>	138
Abbildung 47: ^{239}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Nove Scharno</i> mit Hot Particle	140
Abbildung 48: ^{239}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Nove Scharno</i> ohne HP	140
Abbildung 49: ^{240}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Nove Scharno</i> mit Hot Particle	141
Abbildung 50: ^{240}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Nove Scharno</i> ohne HP	141
Abbildung 51: ^{241}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Nove Scharno</i> mit HP	142
Abbildung 52: ^{241}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Nove Scharno</i> ohne HP	142
Abbildung 53: Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Nove Scharno</i> mit Hot Particle	143
Abbildung 54: Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Nove Scharno</i> ohne HP	144
Abbildung 55: ^{239}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Lewkow</i>	146
Abbildung 56: ^{240}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Lewkow</i>	146
Abbildung 57: Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil <i>Lewkow</i>	147
Abbildung 58: Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ in Abhängigkeit von der Tiefe in den Bodenprofilen <i>Woronow, Tschigiri und Kupetsch</i>	150

Anhang

Abbildung 59: ^{239}Pu -Aktivitätskonzentrationen in der Nordsee 1997	155
Abbildung 60: ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen in der Nordsee 1997	156
Abbildung 61: $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse in der Nordsee 1997	157
Abbildung 62: ^{239}Pu -Aktivitätskonzentrationen in der Nordsee (1995).....	158
Abbildung 63: ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen in der Nordsee (1995).....	159
Abbildung 64: $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse in der Nordsee (1995)	160
Abbildung 65: $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ - und $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis für verschiedene Quellen	167
Abbildung 66: $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ - und $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis in Wasser und Sediment für verschiedene Quellen	167
Abbildung 67: $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ - und $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis für verschiedene Quellen in Böden und Moos aus der Ukraine	168
Abbildung 68: $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse unterschiedlich kontaminierter Proben.....	169
Abbildung 69: Chemische Ausbeute bei Verwendung von TEVA- und TRU-Resin mit unterschiedlichen Elutionsmitteln	178
Abbildung 70: Chemische Ausbeute bei Verwendung von TEVA-Resin in Abhängigkeit der Durchflussgeschwindigkeit.....	179

11.7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Modifikationen des Plutoniums	16
Tabelle 2: Farben von Pu-Ionen in wässriger Lösung.....	16
Tabelle 3: Relevante Plutonium-Isotope	17
Tabelle 4: Letale Inhalationsdosen, die jährlich in den USA produziert werden.....	20
Tabelle 5: Charakteristische Reaktionen von Pu-Ionen mit wichtigen Anionen	25
Tabelle 6: Uran- und Plutonium-Gehalte in Uranerzen	30
Tabelle 7: Einige der Kernwaffentests der USA	32
Tabelle 8: Freigesetzte Aktivität an ^{239,240} Pu und ²³⁸ Pu durch den globalen Fallout	34
Tabelle 9: Aktivitätskonzentration ^{239,240} Pu und ²³⁸ Pu in oberflächennahen Böden	34
Tabelle 10: Aktivitätskonzentrationen von ^{239,240} Pu im Meer	35
Tabelle 11: Freigesetzte Plutonium-Isotope während des Reaktorunfalls in Tschernobyl.....	40
Tabelle 12: Einteilung in 4 Kontaminationsklassen	42
Tabelle 13: Wirkungsquerschnitte für die Kernspaltung mit thermischen Neutronen.....	45
Tabelle 14: Bestimmung von Pu-Isotopenverhältnissen mit unterschiedlichen Messmethoden.....	50
Tabelle 15: Isotopenverhältnisse verschiedener Plutonium-Quellen.....	52
Tabelle 16: Reduktionspotentiale von Plutonium.....	57
Tabelle 17: Plutonium Oxidationszustände in natürlichen Gewässern	57
Tabelle 18: Quellen und Eigenschaften von Plutonium-haltigen Partikeln	65
Tabelle 19: Verteilungskoeffizient K_D von Pu in verschiedenen Böden	72
Tabelle 20: Kalibrierpräparat	81
Tabelle 21: Eigenschaften verschiedener Komponenten der AMS	85
Tabelle 22: Isotopenverhältnisse zertifizierter Referenzmaterialien	89
Tabelle 23: Eingehende Größen.....	89
Tabelle 24: Niedrigste erreichbare Nachweisgrenze pro Probe.....	102
Tabelle 25: Zuverlässige Nachweisgrenze pro Probe.....	102
Tabelle 26: Probenahmeorte in der Ukraine.....	104
Tabelle 27: Proben vom Bikini-Atoll	109
Tabelle 28: IAEA-381	122
Tabelle 29: IAEA-375.....	122
Tabelle 30: IAEA-Soil-6	123
Tabelle 31: Ringversuch IAEA-330.....	124
Tabelle 32: Plutonium Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse in Moos aus Pripyat	128
Tabelle 33: Plutonium Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse im Bodenprofil Christinowka Flussufer	129
Tabelle 34: ²³⁹ Pu- und ²⁴⁰ Pu-Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse im Bodenprofil Christinowka Wiese	132
Tabelle 35: Aktivitätskonzentrationen der einzelnen Plutonium-Isotope und ²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu- Isotopenverhältnis im Bodenprofil Nove Scharno	135

Anhang

Tabelle 36: ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse im Bodenprofil Lewkow	141
Tabelle 37: ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse in verschiedenen Böden aus Christinowka	144
Tabelle 38: ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse im Bodenprofil Woronow.....	145
Tabelle 39: ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse im Bodenprofil Kupetsch	145
Tabelle 40: ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse im Bodenprofil Tschigiri	145
Tabelle 41: ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse in tierischen Produkten und in Algen.....	147
Tabelle 42: Flächengewichte der Bodenschichte.....	148
Tabelle 43: Depositionsdichten in ukrainischen Bodenprofilen.....	149
Tabelle 44: Aktivitätskonzentrationen im Sedimentprofil Sellafield.....	157
Tabelle 45: ^{239}Pu - und ^{240}Pu -Aktivitätskonzentrationen und $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse in der Elbe	158
Tabelle 46: Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnisse verschiedener Plutonium- Isotope.....	160
Tabelle 47: Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnis im Mono Lake.....	161
Tabelle 48: Aktivitätskonzentrationen und Isotopenverhältnis im Niedersachsen.....	161
Tabelle 49: RV Gauss-Cruise #306 Nordsee 1997	183
Tabelle 50: RV Gauss-Cruise #255 Nordsee 1995	185
Tabelle 51: Elbe.....	186
Tabelle 52: Ergebnisse Wasserproben Nordsee 1997.....	186
Tabelle 53: Ergebnisse Wasserproben Nordsee 1995.....	188
Tabelle 54: ^{238}Pu -Aktivitätskonzentration Sedimentprofil Irische See.....	188
Tabelle 55: ^{238}Pu -Aktivitätskonzentration in der Elbe	189

11.8 Quellenverzeichnis

- [1] HIPPLER, S.: *Strahlenexposition durch anthropogene Actinoide in der nördlichen Ukraine*. Hannover, Universität, Fachbereich Chemie, Dissertation 2006
- [2] LIESER, K. H.: *Einführung in die Kernchemie*, 3. Aufl., Weinheim, New York, Basel, Cambridge: VCH, 1991. – ISBN 3-527-28329-3
- [3] MAGILL, J.; PFENNIG, G.; GALY, J.: *Karlsruher Nuklidkarte*. 7. Auflage, Forschungszentrum Karlsruhe (2006)
- [4] FIRESTONE, R. B.; SHIRLEY, V. S.; BAGLIN, C. M.; FRANK CHU, S. Y.; ZIPKIN, J.: *Table of Isotopes, Eight Edition*, Lawrence Berkeley National Laboratory University of California, John Wiley & Sons
- [5] CHOPPIN, G. R.; LILJENZIN, J.-O.; RYDBERG, J.: *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. 3. Aufl. Boston: Butterworth-Heinemann, 2001. – ISBN 0-750-67463-6
- [6] ALLARD, B.; KIPATSI, H.; LILJENZIN, J. O.: Expected species of uranium neptunium and plutonium in neutral aqueous solutions. In: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42 (1980), S. 1015
- [7] CHOPPIN, G. R.; STOUT, B. E.: Actinide behavior in natural waters. In *The science of the Total Environment*, 83 (1989), S. 203–216
- [8] TAUBE, M.: *Plutonium, a general survey*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, ISBN 3-527-25455-2
- [9] COHEN, B. L.: *The Myth of Plutonium Toxicity*. In: Nuclear energy, K. O. Ott and B. I. Spinard (Hrsg.), Plenum Press, New York, S. 355–365 (1985)
- [10] NASH, K.; FRIED, S.; FRIEDMAN, A. M.; SULLIVAN, J. C.: Redox Behaviour, Complexing, and Adsorption of Hexavalent Actinides by Humic Acid and Selected Clays. In: *Environ. Sci. Technol.* 15 (1981), S. 834–837
- [11] HOLLEMANN, A. F.; WIBERG, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1995)
- [12] KIM, J. I.: Actinide colloid generation in groundwater. In: *Radiochim. Acta*, 52/53, S. 71–81
- [13] KIM, J. I.; BUCKAU, G.; BAUMGAERTNER, F.; MOON, H. C.; LUX, D.: Colloid generation and the actinide migration in Gorleben groundwaters. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 26, 31
- [14] ORLANDINI, K. A.; PENROSE, W. R.; HARVEY, B. R.; LOVETT, M. B.; FINDLAY, M. W.: Colloidal behavior of actinides in an oligotrophic lake. In: *Environ. Sci. Technol.*, 24 (5), S. 706–712
- [15] SILVA, R. J.; NITSCHKE, H.: Actinide Environmental chemistry. In: *Radiochimica Acta* 70/71 (1995), S. 377–396

- [16] ALLARD, B.; RYDBERG, J.: Behavior of Plutonium in Natural Waters. In: *American Chemical Society, Symp. 216* (1982), S. 275–295
- [17] SIEGEL, M. D.; BRYAN, C. R.: Environmental Geochemistry of Radioactive Contamination. In *Environmental geochemistry* (ed. B. S. Lollar) Vol 9 Elsevier-Pergamon Oxford
- [18] RUNDE, W.; CONRADSON, S. D.; EFURD, D. W.; LU, NP; VANPELT, C. E.; TAIT, C. D.: Solubility and sorption of redox-sensitive radionuclides (Np, Pu) in J-13 water from the Yucca Mountain site: comparison between experiment and theory. In *Applied Geochemistry 17* (2002), S. 837–853
- [19] SEABORG, G. T.; MCMILLAN, E. M.; KENNEDY, J. W.; WAHL, A. C.: Radioactive Element 94 from Deuterons on Uranium. In: *Phys. Rev.* 69 (1946), Nr. 7/8, S. 366–367
- [20] SEABORG, G. T.; WAHL, A. C.; KENNEDY, J. W.: Radioactive Element 94 from Deuterons on Uranium. In: *Phys. Rev.* 69 (1946), Nr. 7/8, S. 367
- [21] SEABORG, G. T.; PERLMAN, M. L.: Search for Elements 94 and 93 in Nature. Presence of 94^{239} in Pitchblende. In: *Am. Chem. Soc. J.* 70 (1948), S. 1571–1573
- [22] LEVINE, C. A.; SEABORG, G. T.: The occurrence of Plutonium in Nature. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951), S. 3278–3283
- [23] LIESER, K. H.: Radionuclides in the Geosphere: Sources, Mobility, Reactions in Natural Waters and Interactions with Solids. In: *Radiochim. Acta* 70/71 (1995), S. 355–375
- [24] WATTERS, R. L.; EDGINGTON, D. N.; HAKONSON, T. E.; HANSON, W. C.; SMITH, M. H.; WHICKER, F. W.; WILDUNG, R. E.: *Synthesis of Research Literature*. Transuranic Elements in the Environment, DOE/TIC–22800, S. 1–44
- [25] UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR) (Hrsg.): *Sources and Effects of Ionizing Radiation: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation: UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes*. Bd. 1: Sources. New York, NY: UNSCEAR, 2002
- [26] HARDY, E. P.; KREY, P. W.; VOLCHOK, H. L.: Global inventory and distribution of fallout plutonium. *Nature*, Vol. 241, S. 444–445
- [27] REITER, E. R.: Stratospheric-Tropospheric Exchange Processes. In: *Rev. Geophys. Space Phys.* 13, S. 459–474 (1975)
- [28] UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR) (Hrsg.): *Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation: 1982 Report to the General Assembly, with annexes*. New York, NY: UNSCEAR, 1982
- [29] OSPAR: *Annual meeting of the Radioactive Substance committee*, www.ospar.org
- [30] CHAMIZO, E.; GARCÍA-LEÓN, M.; SYNAL, H.-A.; SUTER, M.; WACKER, L.: Determination of the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomic ratio in soils from Palomares (Spain) by low-energy accelerator mass spectrometry. In: *Nucl. Instr. and Meth. B* 249 (2006), S. 768–771

Quellenverzeichnis

- [31] MITCHELL, P. I.; LEÓN VINTRÓ, L.; DAHLGAARD, H.; GASCÓ, C.; SÁNCHEZ-CABEZA, J. A.: Perturbation in the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ global fallout ratio in local sediments following the nuclear accidents at Thule (Greenland) and Palomares (Spain). In: *The Sci. of the tot. Envir.* 202 (1997), S. 147–153
- [32] IKÄHEIMONEN, T. K.; ILUS, E.; KLEMOLA, S.; DAHLGAARD, H.; RYAN, T.; ERIKSSON, M.: Plutonium and americium in the sediments off the Thule air base, Greenland. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 252, S. 339–344 (2001)
- [33] MORING, M.; IKÄHEIMONEN, T. K.; PÖLLÄNEN, R.; ILUS, E.; KLEMOLA, S.; JUHANOJA, J.; ERIKSSON, M.: Uranium and plutonium containing particles in a sea sediment sample from Thule, Greenland. In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 248, Nr. 3, S. 623–627 (2001)
- [34] UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR) (Hrsg.): *Sources and Effects of Ionizing Radiation: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation: UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes*. Bd. 2: Effects. New York, NY: UNSCEAR, 2000
- [35] IZRAEL, YU. A.: *Chernobyl: Radioactive contamination of natural environments*, Leningrad: Gidrometeoizdat, S 296 (1990)
- [36] BARYAKHTAR, V. G.: *Chornobyl catastrophe*, Kiev, S. 576 (1997)
- [37] REPIN, V. S.: *Radiological-hygienic importance of radiation sources and doses for population of 30-km zone after the accident on ChNPP. Problem of reconstruction, assessment of risks. Dissertation, Insitute of epidemiology and prophylaxis of radiation injury*, National Academy of Medicine (1995)
- [38] SSK: *20 Jahre nach Tschernobyl–Eine Bilanz aus Sicht des Strahlenschutzes*. In: Berichte der Strahlenschutzkommission (SSK) des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Heft 50 (2006)
- [39] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *The International Chernobyl Project – Assessment of Radiological Consequences and Evaluation of Protective Measures*. Technical Report, IAEA (1991)
- [40] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *Present and future environmental impact of the Chernobyl accident*. Wien, 2001 (IAEA-TECDOC-1240)
- [41] NASVIT, O.: Legislation in Ukraine about the Radiological Consequences of the Chernobyl accident. In: NSRG (Hrsg.): *Research activities about the Radiological Consequences of the Chernobyl NPS Accident and Social Activities to Assist the Sufferers by the Accident*. Kyoto: KURRI, 1998, S. 51–57. – KURRI-KR-21
- [42] Атлас: Україна. Радіоактивне забруднення Міністерство України з питань надзвичайних ситуацій та у справах захисту населення від наслідків Чорнобильської катастрофи (2002)

- [43] HIPPLER, S.: *Reaktorchemie*: Skript zur Vorlesung. Hannover: Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie, Universität Hannover, 2004
- [44] WALLENIUS, M.; PEERANI, P.; KOCH, L.: Origin determination of plutonium material in nuclear forensics. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246, Nr. 2, S. 317–321 (2000)
- [45] CARLSON, J.; BARDSLEY, J.; BRAGIN, V.; HILL, J.: *Plutonium Isotopes-Non-Proliferation and Safeguard Issues*. In: IAEA-SM-350/64
- [46] STACEY, W. M.: *Nuclear reactor physics*. New York, NY: John Wiley & Sons, 2001. ISBN 0–471–39127–1
- [47] KREY, P. W.; HARDY, E. P.; PACHUCHI, C.; ROURKE, F.; COLUZZA, J.; BENSON, W. K.: Mass isotopic composition of global fall-out plutonium in soil. In: *Transuranium nuclides in the environment*. Wien: IAEA, 1976, S. 671–678. – IAEA-SM-199/39
- [48] KELLEY, J. M.; BOND, L. A.; BEASLEY, T. M.: Global distribution of Pu isotopes and ^{237}Np . In: *Sci. Total Environ.* 237/238 (1999), S. 483–500
- [49] HICKS, H. G.; BARR, D. W.: *Nevada Test Site Fallout Atom Ratios: $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ and $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$* . Livermore, CA: Lawrence Livermore National Laboratory 1984 (UCRL–53499/1)
- [50] KOIDE, M.; BERTINE, K. K.; CHOW, T. J.; GOLDBERG, E. D.: The $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio, a potential geochronometer. In: *Earth Sci. Lett.* 72 (1985), S. 1–8
- [51] MICHOLOS, M.J.; COOP, K.L.; ESTEP, R.J.: *Capability and limitation study of DDT passive-active neutron waste assay instrument*. LA-12237-MS. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (1992)
- [52] YAMAMOTO, M.; TSUMURA, A.; KATAYAMA, Y.; TSUKATANI, T.: Plutonium Isotopic Composition in Soil from the Former Semipalatinsk Nuclear Test Site. In *Radiochim. Acta* 72, S. 209–215 (1996)
- [53] BUESSELER, K. O.; SHOLKOVITZ, E. R.: The geochemistry of fallout plutonium in the North Atlantic: $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratios and their significance In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, S. 2623–2637 (1987)
- [54] KUTKOV, V. A.: Unique form of airborne radioactivity: nuclear fuel ‘hot particles’ released during the Chernobyl accident. In: *Environmental impact of Radioactive Releases*, IAEA Vienna 1995, S. 625–630
- [55] KIRCHNER, G.; NOACK, C. C.: Sediment history and nuclide inventory of the Chernobyl sediment at the time of accident. In: *Nucl. Saf.* 29, S. 1–5 (1988)
- [56] BEGICHEV, S. N.; BOROVOJ, A. A.; BURLAKOV, E. V.; GAGARINSKY, A. J.; DEMIN, V. F.; KHRULEV, A. A.; KHODAKOVSKY, I. L.: *Radioactive releases due to the Chernobyl accident*. In: Rogers, J. T. (Ed.), *Fission Product Transport Processes in Reactor Accidents*. Hemisphere Publishing Co., New York, S. 717–734 (1990)

Quellenverzeichnis

- [57] BOULYGA, S. F.; ERDMANN, N.; FUNK, H.; KIEVETS, M. K.; LOMONOSOVA, E. M.; MANSSEL, A.; TRAUTMANN, N.; YAROSHEVICH, O. I.; ZHUK, I. V.: Determination of isotopic composition of plutonium in hot particles of the Chernobyl area. In: *Radiation Measurements* 28, S. 349–352 (1997)
- [58] NUNNEMANN, M.; ERDMANN, N.; HASSE, H.-U.; HUBER, G.; KRATZ, J. V.; KUNZ, P.; MANSSEL, A.; PASSLER, G.; STETZER, O.; TRAUTMANN, N.; WALDEK, A.: Trace analysis of plutonium in environmental samples by resonance ionization mass spectrometry (RIMS). In: *Journal of Alloys and Compounds* 271–273, S. 45–48 (1998)
- [59] WENDT, K.; BLAUM, K.; BUSHAW, B. A.; GRÜNING, C.; HORN, R.; HUBER, G.; KRATZ, J. V.; KUNZ, P.; MÜLLER, P.; NÖRTERHÄUSER, W.; NUNNEMANN, M.; PASSLER, SCHMITT, A.; TRAUTMANN, N.; WALDEK, A.: Recent developments in and applications of resonance ionization mass spectrometry. In: *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 364, S. 471–477 (1999)
- [60] MURAMATSU, Y.; RÜHM, W.; YOSHIDA, S.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S.; WIRTH, E.: Concentrations of ^{239}Pu and ^{240}Pu and their isotopic ratios determined by ICP-MS in soils collected from the Chernobyl 30-km zone. In: *Environmental Science and Technology* 34, S. 2913–2917 (2000)
- [61] BOULYGA, S. F.; BECKER, J. S.: Isotopic analysis of uranium and plutonium using ICP-MS and estimation of burn-up of spent uranium in contaminated environmental sample. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17, S. 1143–1147 (2002)
- [62] KERSHAW, P. J.; SAMPSON, K. E.; MCCARTHY, W.; SCOTT, R. D.: The measurement of the isotopic composition of plutonium in an Irish Sea sediment by mass spectrometry. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 198, 1, S. 113–124 (1995)
- [63] KERSHAW, P. J.; BAXTER, A.: The transfer of reprocessing wastes from north-west Europe to the Arctic. In: *Deep-Sea Res.* II, 42 (1995), 1413–1448
- [64] KERSHAW, P. J.; WOODHEAD, D. S.; MALCOLM, S. J.; ALLINGTON, D. J.; LOVETT, M. P.: A sediment history of Sellafield discharges. In: *J. Environ. Radioact.* 12 (1990), S. 201–241
- [65] OUGHTON, D. H.; FIFIELD, L. K.; DAY, J. P.; CRESSWELL, R. C.; SKIPPERUD, L.; SALBU, B.: Determination of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratios in Kara Sea and Novaya Zemlya sediments using Accelerator Mass Spectrometry. In: *Symposium on Marine Pollution*, IAEA-SM-354, S. 123–128, IAEA, Wien (1999)
- [66] YAMAMOTO, M.; ISHIGURO, T.; TAZAKI, K.; KOMURA, K.; UENO, K.: ^{237}Np in hemp-palm leaf of bontenchiku for fishing gear used by the fifth fukuryu-maru: 40 years after “Bravo”. In: *Health Physics* 70, Nr. 5, S. 744–748 (1996)
- [67] PERKINS, R. W.; THOMAS, C. W.: *Transuranic elements in the Environment Worldwide Fallout*. NTIS, Springfield. S. 53–82
- [68] CHOPPIN, G. R., ALLARD, B.: In: FREEMAN, A. J., KELLER, C. (Eds.): *Handbook of the Physics and Chemistry of the Actinides*, Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1984

-
- [69] DOZOL, M.; HAGEMANN, R.: Radionuclide migration in groundwaters: Review of the behaviour of actinides. In: *Pure Appl. Chem.* 65 (1993), S. 1081–1102
- [70] CHOPPIN, G. R.: Aspects of Plutonium Solution Chemistry. In: CARNALL, T.; CHOPPIN, G. R.: *Plutonium Chemistry*, ACS Symposium Series 216 (1983), S. 213–230, Washington D. C.: American Chemical Society
- [71] KATZ, J. J.; SEABORG, G. T.; MORSS, L. R.: *The Chemistry of the Actinide Elements*. Band 1. 2. Aufl., London: Chapman and Hall, 1986. – ISBN 0-412-10550-0
- [72] RUNDE, W.: The chemical interactions of Actinides in the environment. In: *Los Alamos Science* 26 (2001)
- [73] COOK, G. T.; MACKENZIE, A. B.: Remobilization of Sellafield-derived Radionuclides and Transport from the North-east Irish Sea. In: *J. Environ. Radioactivity*, Band 35, Nr. 3, S. 227–241 (1997)
- [74] KAPLAN, D. I.; POWELL, B. A.; GUMAPAS, L.; COATES, J. T.; FJELD, R. A.; DIPRETE, D. P.: Influence of pH on Plutonium Desorption/Solubilization from Sediment. In: *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, S. 5937–5942
- [75] HETHERINGTON, J. A.: The uptake of plutonium nuclides by marine sediments. In: *Mar. Sci. Comm.* 4 (1978) 239–274
- [76] HETHERINGTON, J. A.; JEFFERIES, D. F.; MITCHELL, N. T.; PENTREATH, R. J.; WOODHEAD, D. S.: Environmental and public health consequence of the controlled disposal of transuranic elements to the marine environment. In: *Impacts of Nuclear Releases into the Aquatic Environment*. Wien: IAEA 1976, S. 139–75 (IAEA-SM-199)
- [77] HETHERINGTON, J. A.: The behaviour of plutonium nuclides in the Irish Sea. In: MILLER, M. W.; STANNARD, J. N. (Hrsg.): *Environmental Toxicity of Aquatic Radionuclides: Models and Mechanisms*. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Sci. 1976, S. 81–106
- [78] ASTON, S. R.; STANNERS, D. A.: The determination of estuarine sedimentation rates by $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ and other artificial radionuclide profiles. In: *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 9 (1979), S. 529–541
- [79] ANDERSON, R. F.; BACON, M. P.; BREWER, P. G.: Elevated Concentrations of Actinides in Mono Lake. In: *Science* 216, Nr. 4545 (1982), S. 514–516
- [80] SIMPSON, H. J.; TRIER, R. M.; TOGGWEILER, J. R. ; MATHIEU, G. ; DECK, B. L. ; OLSEN, C. R. ; HAMMOND, D. E. ; FULLER, C.; KU, T. L.: Radionuclides in Mono Lake, California. In: *Science* 216, Nr. 4545 (1982), S. 512–514
- [81] ENGELMANN, R. J.: Scavenging predictions using ratios of concentrations in air and precipitation. In: *J. Appl. Meteorol.* 10, S. 493–497 (1971)
- [82] EDVARSON, K.: Fallout over Sweden from the Chernobyl accident. In: *The Chernobyl fallout in Sweden*. Swedish Radiation Protection Institute, Stockholm S. 47–65 (1991)

Quellenverzeichnis

- [83] SANDALLS, F. J.; SEGAL, M. G.; VICTOROVA, N.: Hot Particles from Chernobyl: A Review. In: *J. Environ. Radioactivity* 18, S. 5–22 (1993)
- [84] BRAMMAN, J. I.; SHARPE, R. M.; THOM, D.; YATES, G.: Metallic Fission-Product Inclusions in Irradiated Oxide Fuels. In: *J. of Nucl. Mat.* 25, S. 201–215 (1968)
- [85] SALBU, B.; KREKKLING, T.; OUGHTON, D. H.; ØSTBY, G.: Hot Particles in Accidental Releases From Chernobyl and Windscale Nuclear Installations. In: *Analyt.* Band 119 (1994), S. 125–130
- [86] BEREHNS, H.: In: Hot Particles from the Chernobyl Fallout, ed. Von Philipsborn, H.; Steinhäuser, F., Bergbau- und Industriemuseum, Theuern, 1988, Band 16, S. 35
- [87] KRITIDES, P.; CATSAROS, N.; PROBONAS, M.: In Hot Particles from the Chernobyl Fallout, ed. Von Philipsborn, H.; Steinhäuser, F., Bergbau- und Industriemuseum, Theuern, 1988, Band 16, S. 115
- [88] KONOPLEV, A. V.; BULGAKOV, A. A.: Kinetics of the leaching of ^{90}Sr from fuel particles in soil in the near zone of the Chernobyl Nuclear power plant. In: *Atomic Energy*, Band 86, Nr. 2 (1999)
- [89] KASHPAROV, V. A.; OUGHTON, D. H.; ZVARICH, S. I.; PROTSAK, V. P.; LEVCHUK, S. E.: Kinetics of fuel particle weathering and ^{90}Sr mobility in the Chernobyl 30-km exclusion zone. In: *Health Physics* 76, Nr. 3 (1999), S. 251–259
- [90] HAUNHOLD, E.; HORAK, O.; GERZABECK, M.: *Umwelt-radioaktivität und ihre Auswirkungen auf die Landwirtschaft. I. Das Verhalten von Radionukliden in Boden und Pflanze*, OEFZS 4369 LA 163/86 (1986)
- [91] KÖNIG, L.; SCHUTTELKOPE, H.; ERAT, S.; FESSLER, H.; HEMPELMANN, S.; MAURER, K.; PIMPL, M.; RADZIWILL, A.: *Der Reaktorunfall von Tschernobyl. Messergebnisse des Kernforschungszentrums Karlsruhe* (1986)
- [92] PAPASTEFANOU, C.; MANOLOPOULOU, M.; CHARALAMBOUS, S.: Radiation measurements and radioecological aspects from fallout of Chernobyl reactor accident. In: *Environm. Radioactivity* 7, S. 49–64 (1988)
- [93] SMITH, J. T.; VOITSEKHOVITCH, O. V.; KUDEL'SKY K.; KUDEL'SKY, A. V.: *Radioactivity in aquatic systems*. In: Chernobyl-Catastrophe and Consequences, Springer, ISBN-978-3-540-23866-9 (2005)
- [94] SIMPSON, H. J.; TRIER, R. M.; OLSEN, C. R.: *Transport of Plutonium by Rivers*. In: Transuranic Elements in the Environment, DOE/TIC-22800, S. 684–690
- [95] KAUSKY, H.: The Distribution of the Radio Nuclide Caesium 137 as an Indicator for North Sea Watermass Transport. In: *Deutsche Hydrographische Zeitschrift* 26 (1973), Heft 6
- [96] KAUSKY, H.: Investigations on the Distribution of ^{137}Cs , ^{134}Cs , and ^{90}Sr and the Water Mass Transport Times in the Northern North Atlantic and North sea. In: *Deutsche Hydrographische Zeitschrift* 40 (1987) Heft 2, S. 49–69

- [97] BEKS, J. P.: Storage and distribution of plutonium, ^{241}Am , ^{137}Cs and $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ in North Sea sediments. In: *Continental Shelf Research* 20 (2002), S. 1941–1964
- [98] BOUST, D.; MITCHELL, P. I.; GARCIA, K.; CONDREN, O.; LEON-VINTRO, L.; LECLERE, G.: A comparative Study of the Speciation and Behavior of Plutonium in the Marine Environment of Two Reprocessing Plants. In: *Radiochim. Acta* 74 (1996), S. 203–210
- [99] LIESER, K. H.: Nuclear and Radiochemistry. 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. – ISBN 3-527-30317-0
- [100] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Temperate Environments*. Wien: IAEA 1994 (Technical Reports Series No. 364). – ISBN 92-0-101049-X
- [101] SHEPPARD, M. E.; Thibault, D. H.: Default soil soil/liquid partition coefficients, k_{d} , for four major soil types: A compendium. In: *Health Phys.* 59 4 (1990), S. 471–482
- [102] MITCHELL, P. I.; BATTLE, J. V.; DOWNES, A. B.; CONDREN, O. M.; LEÓN VINTRÓ, L.; SÁNCHEZ-CABEZA, J. A.: Recent Observations on the Physico-chemical Speciation of Plutonium in the Irish Sea and the Western Mediterranean. In: *Appl. Radiat. Isot.* 46, Nr. 11 (1995), S. 1175–1190
- [103] KNOLL, G. F.: *Radiation detection and measurement*. 3. Aufl. New York, NY: John Wiley & Sons, 2000
- [104] JEROME, S. M.; SMITH, D.; WOODS, S. A.: Metrology of Plutonium for Environmental Measurements. In: *Appl. Radiat. Isot.* 46, Nr. 11 (1995), S. 1145–1150
- [105] WACKER, L.; CHAMIZO, E.; FIFIELD L. K.; STOCKER, M.; SUTER, M.; SYNAL H.-A.: Measurement of Actinides on a compact AMS system working at 300 kV. In: *Nucl. Instr. and Meth. B* 240 (2005), S. 452–457
- [106] STOCKER, M.; BERTSCHINGER R.; DÖBELI, M.; GRAJCAR, M.; JACOB, S.; SCHEER, J.; SUTER, M.; SYNAL, H.-A.: Status of the PSI/ETH compact AMS facility. In: *Nucl. Instr. and Meth. B* 223–224 (2004), S. 104–108
- [107] VOCKENHUBER, C.; AHMAD, I.; GOLSER, R.; KUTSCHERA, W.; LIECHTENSTEIN, V.; PRILLER, A.; STEIER, P.; WINKLER, S.: Accelerator mass spectrometry of heavy long-lived radionuclides. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 223–224 (2003), S. 713–732
- [108] LITHERLAND, A. E.: Accelerator Mass Spectrometry. In: *Nucl. Instr. and Meth. B* 5 (1984), S. 100–108
- [109] SYNAL, H.-A.; JACOB, S.; SUTER, M.: The PSI/ETH small radiocarbon dating system. In: *Nucl. Instr. and Meth. B* 172 (2000), S. 1–7
- [110] DÖBELI, M.; KOTTLER, C.; STOCKER, M.; WEINMANN, S.; SYNAL, H.-A.; GRAJCAR, M.; SUTER, M.: Gas ionisation chambers with silicon nitride windows for the detection and identification of low energy ions. In: *Nucl. Instr. and Meth. B* 219–220 (2004), S. 415–419

Quellenverzeichnis

- [111] FIFIELD, L. K.; CRESSWELL, R. G.; DI TADA, M. L.; OPHEL, T. R.; DAY, J. P.; CLACHER, A. P.; KING, S. J.; PRIEST, N. D.: Accelerator mass spectrometry of plutonium isotopes. In: *Nucl. Instr. and Meth. B* 117 (1996), S. 295–303
- [112] HERRMANN, J.; NIES H.; GORONCY, I.: Plutonium in the deep layers of the Norwegian and Greenland Seas. In: *Radiation Protection Dosimetry*, Band 75, 1–4, S. 237–245 (1998)
- [113] SHABANA, R.; RUF, H.: On the use of quaternary ammonium nitrates, II. Separation of actinides and some fission products. In: *Radiochim. Acta* 24, S. 15–18 (1977)
- [114] HORWITZ, E. P.; DIETZ, M. L.; CHIARIZIA, R.; DIAMOND, H.; MAXWELL, S. L.; NELSON, M.: Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: Application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. In: *Anal. Chim. Acta* 310 (1995), S. 63–78
- [115] LEE, M. H.; PIMPL, M.: Development of a new electrodeposition method for Pu-determination in environmental samples. In: *Appl. Radiat. Isot.* 50 (1999), S. 851–857
- [116] TALVITIE, N. A.: Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectrometric Determination, In: *Analytical chemistry*, Band 44, No. 2 (1972), S. 280–283
- [117] LEE, M. H.; KIM, C. J.; BOO, B. H.: Electrodeposition of Alpha-Emitting Nuclides from Ammonium Oxalate-Ammonium Sulfate Electrolyte. In: *Bull. Korean Chem. Soc.* 2000, Band 21, No. 2, S. 175–179
- [118] POVINEC, P. P.; PHAM, M. K.; BALLESTRA, S.: *Report on the intercomparison run IAEA-381: Radionuclides in Irish Sea Water*. Monaco: IAEA, 1999 (IAEA/AL/118, IAEA/MEL/66)
- [119] STRACHNOV, V.; LAROSA, J.; DEKNER, R.; ZEISLER, R.; FAJGELI, A.: *Report on the intercomparison run IAEA-375: Radionuclides in Soil*. Wien: IAEA, 1996 (IAEA/AL/075)
- [120] PSZONICKI, L.; HANNA, A. N.; REICHL, F.; SUSCHNY, O.: *Report on the intercomparison run IAEA-Soil-6: Radionuclides in Soil*. Wien: IAEA, 1984 (IAEA/RL/111)
- [121] KIM, C. K.; KIS-BENEDEK, G.; SANSONE, U.; SHAKHASHIRO, A.; TRINKL, A.; YONEZAWA, C.: *World wide open Proficiency Test: Determination of Radionuclides in Spinach, Soil and Water*, Draft, IAEA-CU-2007-03 (2008)
- [122] INTERNATIONAL SCIENCE & TECHNOLOGY CENTER: *Development of the Models for Nuclear Fuel Behavior during Active Phase of Chernobyl Accident*. Final Report on the Project No 2916 (2007)
- [123] SOKOLIK, G. A.; OVSIANNIKOVA, S. V.; IVANOVA, T. G.; LEINOVA, S. L.: Soil-plant transfer of plutonium and americium in contaminated regions of Belarus after the Chernobyl catastrophe. In: *Environment International* 30 (2004), S. 939–947
- [124] CLATCHER, A. P.: *Development and Application of Analytical Methods for Environmental Radioactivity*. Dissertation, University of Manchester, UK (1995)

- [125] BOTSCH, W.: *Untersuchungen zur Strahlenexposition von Einwohnern kontaminierter Ortschaften der nördlichen Ukraine*. Hannover, Universität, Fachbereich Physik, Dissertation 1999
- [126] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA): Radiological conditions at Bikini Atoll: Prospects for Resettlement, *Radiological Assessment Report Series*, Wien 1998
- [127] UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY: *United States Nuclear Tests July 1945 through September 1992*, DOE/NV-209-Rev 15 (2000)
- [128] SCHELL, W. R.; LOWMAN, F. G.; MARSHALL, R. P.: *Geochemistry of Transuranic Elements at Bikini Atoll*. In: *Transuranic Elements in the Environment*, DOE/TIC-22800
- [129] GORONCY, I.: persönliche Mitteilung
- [130] DER BUNDESMINISTER FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (Hrsg.): *Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung Jahresbericht*, S. 86 (1995)