

Strahlenexposition durch anthropogene Actinoide in der nördlichen Ukraine

*Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover*

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

DIPL.-CHEM. SVEN HIPPLER

geboren am 15. April 1976 in Wilhelmshaven

Referentin: Frau Prof. Dr. Carla Vogt
Korreferent: Herr Prof. Dr. Rolf Michel
Tag der Promotion: 31. 10. 2006

Kurzzusammenfassung

Als Folge des Reaktorunfalls von Tschernobyl 4 wurde ein großes Gebiet der nördlichen Ukraine mit verschiedenen radioaktiven Stoffen so stark kontaminiert, dass die betroffene Bevölkerung evakuiert werden musste. Offiziell besteht die Sperrung der kontaminierten Zone auch heute noch. Allerdings sind mittlerweile zahlreiche so genannte Rücksiedler ohne behördliche Genehmigung in die evakuierten Gebiete zurückgekehrt. Es stellen sich daher die Fragen, wie groß die Strahlenbelastung für die illegalen Rücksiedler ist und ob die Sperrung der kontaminierten Zone weiterhin gerechtfertigt ist.

Zurzeit wird die Strahlenbelastung maßgeblich von ^{137}Cs und ^{90}Sr verursacht. Von langfristiger Bedeutung ist dagegen der Einfluss der langlebigen anthropogenen Actinoide. Ihr Anteil an der Kontamination der evakuierten Gebiete und der daraus resultierende Beitrag zur Strahlenbelastung wurden in dieser Arbeit anhand einer detaillierten Untersuchung für das Dorf Christinowka exemplarisch aufgeklärt.

Zu diesem Zweck wurden in Christinowka verschiedene Umweltmedien, wie z. B. Bodenproben und Nahrungsmittel, analysiert. Die Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen der Actinoide erfolgte dabei durch radiochemische Abtrennung und α -spektrometrische Aktivitätsmessung.

Unter den verschiedenen anthropogenen Actinoiden haben sich nur die Nuklide ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu und ^{241}Am als unmittelbar relevant erwiesen. Besonders wichtig ist dabei das Plutonium, da seine Verbindungen im Boden eine sehr langsame Migration zeigen. Die langlebigen Plutonium-Nuklide werden somit auch nach dem weitgehenden Abklingen von ^{90}Sr und ^{137}Cs zur Strahlenbelastung beitragen.

Die in Christinowka festgestellten Plutonium-Depositionsdichten von $(126 \pm 7) \text{ Bq m}^{-2}$ $^{239,240}\text{Pu}$ sowie $(38,7 \pm 3,4) \text{ Bq m}^{-2}$ ^{238}Pu sind mit den offiziellen Angaben für dieses Gebiet vergleichbar. Dabei lassen sich anhand der Aktivitätsverhältnisse Beiträge aus Tschernobyl 4 und aus dem Kernwaffen-Fallout unterscheiden.

Die von den anthropogenen Actinoiden verursachte zusätzliche jährliche Dosis für die allgemeine Bevölkerung von Christinowka lässt sich zu $1,50 \mu\text{Sv}$ abschätzen. Sie ist fast ausschließlich auf die Ingestion mit der Nahrung zurückzuführen, welche alleine $1,47 \mu\text{Sv}$ ausmacht. Etwa ein Drittel der Dosis wird dabei von $^{239,240}\text{Pu}$ verursacht.

Eine besondere Bevölkerungsgruppe stellen die Raucher dar. Sie erfahren eine zusätzliche jährliche Dosis von etwa $43 \mu\text{Sv}$ durch die Inhalation von im Tabakrauch enthaltenen anthropogenen Actinoiden. Ungefähr die Hälfte dieser Dosis entfällt auf $^{239,240}\text{Pu}$. Die Ursache für diese zusätzliche Belastung ist die große Menge (etwa 200 g kg^{-1} Trockenmasse) von kontaminiertem Boden, die fest an den Tabakblättern haftet. Für die Strahlenbelastung durch anthropogene Actinoide sind somit Raucher die kritische Bevölkerungsgruppe.

Schlagworte

Actinoide, Tschernobyl, Dosis

Abstract

As a consequence of the Chernobyl accident, a large area of the northern Ukraine has been contaminated with many different radioactive substances to such an extent that the population had to be evacuated. Officially, this exclusion still persists today. Meanwhile, people started returning to their dwellings without permission, and they continue living today within the contaminated area. This raises the questions of how severe the radiation exposure to the illegal resettlers really is and of whether the restrictions are still justified.

Currently, the radiation exposure is mainly being caused by ^{137}Cs and ^{90}Sr . But in the long-term, the influence of the long-living man-made actinoids will become important. In this study, their portion of the contamination of the evacuated area and the resulting contribution to the radiation exposure were examined in detail by considering the situation of the village Khristinovka as an example.

For these purposes, many different environmental samples from Khristinovka (e.g. soil, food) have been analysed. The determination of the activity concentration of the actinoids was carried out by α -spectrometric measurements after radiochemical separations.

Among the different man-made actinoids, only the nuclides ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu and ^{241}Am are of immediate relevance. The most important actinoid is plutonium because of its slow migration in soil. Therefore, the long-living plutonium nuclides will contribute to the radiation exposure even when ^{90}Sr and ^{137}Cs will have decayed nearly completely.

The observed deposition densities of $(126 \pm 7) \text{ Bq m}^{-2}$ $^{239,240}\text{Pu}$ and $(38.7 \pm 3.4) \text{ Bq m}^{-2}$ ^{238}Pu are comparable to the official statements for this area. Thereby it is possible to distinguish between the contributions which originate from Chernobyl and the nuclear weapons fallout by means of the activity ratios between various radionuclides present.

The additional annual dose to the general public of Khristinovka caused by man-made actinoids is estimated at $1.50 \mu\text{Sv}$. It can be nearly completely attributed to the ingestion from food which amounts to $1.47 \mu\text{Sv}$. About one third of this dose is caused by $^{239,240}\text{Pu}$.

Smokers are a special group of the public. They are exposed to an additional annual dose of approximately $43 \mu\text{Sv}$ from inhalation of man-made actinoids contained in the tobacco smoke. Just about half of this dose is attributed to $^{239,240}\text{Pu}$. The cause of this additional exposure is the large amount (roughly 200 g kg^{-1} dry weight) of contaminated soil which adheres strongly to the tobacco leaves. In respect of the radiation exposure caused by man-made actinoids, smokers represent the critical group of the public.

Keywords

actinoids, Chernobyl, dose

DIPL.-CHEM. SVEN HIPPLER

Strahlenexposition durch anthropogene Actinoide in der nördlichen Ukraine

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

« Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre. »
(»Im Leben muss man nichts fürchten, man kann alles begreifen.«,
Marie Curie [1867–1934])

Inhaltsverzeichnis

- 1 **Vorbemerkung** – 1

- 2 **Der Unfall von Tschernobyl** 4 – 5
 - 2.1 Aufbau der Anlage – 5
 - 2.2 Stärken und Schwächen von RBMK-Reaktoren – 10
 - 2.3 Unfallhergang – 11
 - 2.4 Weiterer Ablauf des Unfalls – 16
 - 2.5 Freisetzung von Radionukliden – 17
 - 2.6 Transport der Radionuklide – 21
 - 2.7 Evakuierungen – 23

- 3 **Aktuelle Situation in den evakuierten Gebieten** – 26
 - 3.1 Psychosoziale und ökonomische Folgen – 26
 - 3.2 Freigabe kontaminierter Gebiete – 28

- 4 **Kernchemie der Actinoide** – 30
 - 4.1 Actinoide in unbestrahltem Kernbrennstoff – 30
 - 4.2 Actinoide in bestrahltem Kernbrennstoff – 32
 - 4.3 Radioaktiver Zerfall der Actinoide – 35
 - 4.4 Sonstige Quellen für Actinoide in der Umwelt – 39

- 5 **Radiochemie der Actinoide** – 51
 - 5.1 Eigenschaften der Elemente – 51
 - 5.2 Redoxverhalten – 52
 - 5.3 Komplexe – 63
 - 5.4 Trägerfreie Radionuklide – 65
 - 5.5 Umweltchemie – 69
 - 5.5.1 Redoxchemie – 69
 - 5.5.2 Anorganische Liganden – 73
 - 5.5.3 Schwer lösliche Verbindungen – 75
 - 5.5.4 Organische Liganden – 77
 - 5.5.5 Kolloide – 79
 - 5.5.6 Sorption – 82
 - 5.5.7 K_D -Modell – 88
 - 5.6 Biologische Verfügbarkeit – 91
 - 5.6.1 Transfer in pflanzliche Produkte – 91
 - 5.6.2 Transfer in tierische Produkte – 93

| | |
|----------|---|
| 5.6.3 | Süßwasserfische – 94 |
| 5.6.4 | Mensch – 95 |
| 6 | Analytik der Actinoide – 104 |
| 6.1 | Überblick – 104 |
| 6.2 | Methodenauswahl – 110 |
| 6.3 | Probennahme – 114 |
| 6.3.1 | Bodenproben – 114 |
| 6.3.2 | Proben pflanzlicher Herkunft – 115 |
| 6.3.3 | Proben tierischer Herkunft – 115 |
| 6.4 | Probenvorbereitung und Aufschluss – 115 |
| 6.4.1 | Veraschung – 115 |
| 6.4.2 | Aufschluss – 117 |
| 6.5 | Chemische Trennung – 119 |
| 6.6 | Wiederverwendbarkeit der Materialien – 129 |
| 6.7 | Alpha-Spektrometrie – 131 |
| 6.7.1 | Alpha-Zerfall – 131 |
| 6.7.2 | Energiespektrum der Alpha-Strahlung – 134 |
| 6.7.3 | Absorption von Alpha-Strahlung – 135 |
| 6.7.4 | Herstellung von Messpräparaten – 137 |
| 6.7.5 | Alpha-Spektrometer – 144 |
| 6.7.6 | Kontaminationskontrolle – 155 |
| 6.7.7 | Gemessene Alpha-Spektren – 165 |
| 6.7.8 | Kalibrierung – 169 |
| 6.7.8.1 | Energiekalibrierung – 169 |
| 6.7.8.2 | Kalibrierung der Peakform – 175 |
| 6.7.8.3 | Kalibrierung der Nachweiswahrscheinlichkeit – 181 |
| 6.7.8.4 | Kalibrierung mit internem Standard – 185 |
| 6.7.9 | Auswertung von Alpha-Spektren – 190 |
| 6.7.9.1 | Allgemeines Verfahren bei Messungen mit internem Standard – 190 |
| 6.7.9.2 | Eingangsgrößen – 191 |
| 6.7.9.3 | Nulleffekt-Korrektur – 192 |
| 6.7.9.4 | Modell der Auswertung für den Fall $n_{x, B, n} > n_{x, B, n}^*$ – 195 |
| 6.7.9.5 | Vertrauensgrenzen für den Fall $n_{x, B, n} > n_{x, B, n}^*$ – 196 |
| 6.7.9.6 | Erkennungsgrenze für den Fall $n_{x, B, n} > n_{x, B, n}^*$ – 198 |
| 6.7.9.7 | Nachweisgrenze für den Fall $n_{x, B, n} > n_{x, B, n}^*$ – 201 |
| 6.7.9.8 | Modell der Auswertung für den Fall $n_{x, B, n} \leq n_{x, B, n}^*$ – 202 |
| 6.7.9.9 | Vertrauensgrenzen für den Fall $n_{x, B, n} \leq n_{x, B, n}^*$ – 203 |
| 6.7.9.10 | Erkennungsgrenze für den Fall $n_{x, B, n} \leq n_{x, B, n}^*$ – 204 |
| 6.7.9.11 | Nachweisgrenze für den Fall $n_{x, B, n} \leq n_{x, B, n}^*$ – 206 |
| 6.7.10 | Qualitätssicherung – 207 |
| 7 | Ergebnisse der Aktivitätsmessungen – 210 |

- 7.1 Bodenprofile – 210
 - 7.1.1 Lewkow – 210
 - 7.1.2 Kupetsch' – 222
 - 7.1.3 Woronowo – 227
 - 7.1.4 Tschigiri – 232
 - 7.1.5 Christinowka Flussufer – 237
 - 7.1.6 Christinowka Wiese – 243
 - 7.1.7 Nowo-Schepelitschi – 248
 - 7.1.8 Depositionsdichten – 257
- 7.2 Andere Bodenproben – 264
 - 7.2.1 Landwirtschaftlich bearbeitete Böden – 264
 - 7.2.2 Unbearbeitete Böden – 267
 - 7.2.3 Vergleich mit natürlicher Alpha-Aktivität – 269
- 7.3 Pflanzliche Produkte – 271
 - 7.3.1 Kulturflanzen – 271
 - 7.3.2 Wildpflanzen und ähnliche Produkte – 272
 - 7.3.3 Transferfaktoren – 274
- 7.4 Tierische Produkte – 280
 - 7.4.1 Fleisch – 280
 - 7.4.2 Fisch – 282

8 **Modellierung der Exposition** – 285

- 8.1 Ingestion – 285
 - 8.1.1 Verzehrsgewohnheiten – 285
 - 8.1.2 Verarbeitung und Zubereitung – 287
 - 8.1.3 Zugeführte Aktivität – 289
 - 8.1.4 Folgedosis – 290
- 8.2 Inhalation – 297
 - 8.2.1 Resuspension – 297
 - 8.2.2 Tabakrauch – 298
- 8.3 Externe Exposition – 300
- 8.4 Gesamtexposition – 304
- 8.5 Gegenmaßnahmen – 306
- 8.6 Aggregierte Transferfaktoren – 308

9 **Zusammenfassung und Ausblick** – 314

- 9.1 Zusammenfassung – 314
- 9.2 Ausblick – 316

10 **Danksagung** – 319

11 **Quellenverzeichnis** – 321

1 Vorbemerkung

Der Unfall im Kernkraftwerk Tschernobyl war der folgenreichste Vorfall in der Geschichte der zivilen Kernenergienutzung. In Deutschland waren die Auswirkungen vornehmlich politischer und psychologischer Natur. Sie dauern teilweise noch heute an – mit nicht absehbaren wirtschaftlichen und ökologischen Schäden. Radiologisch relevante Folgen traten dagegen in der Ukraine, in Weißrussland und in Russland auf. Angesichts des erreichten Ausmaßes der Kontaminationen wurde hier schnell der Entschluss gefasst, die betroffene Bevölkerung zu evakuieren. Umfangreiche Untersuchungen der kontaminierten Gebiete wurden in den Jahren nach dem Unfall durchgeführt, die schließlich zu weiteren Umsiedlungen führten. Ausgedehnte Landstriche sind seitdem offiziell unbewohnt. Weitgehend ungeklärt ist allerdings die Frage, unter welchen Bedingungen – und vor allem wann – eine Rückkehr der Menschen in die evakuierte Zone möglich sein wird.

Dessen ungeachtet besteht aus verschiedenen Gründen ein großes Interesse an einer Heimkehr oder Wiederbesiedelung der verlassenen Regionen. Offenkundig wird dies vor allem dadurch, dass viele so genannte Rücksiedler längst in die evakuierte Zone zurückgekehrt sind. Diese Entwicklung ist zwar offiziell noch illegal, wird allerdings von den Behörden weitgehend geduldet. Die Untersuchung der Strahlenbelastung für die Bewohner der kontaminierten Gebiete betrachtet somit keinen hypothetischen Fall, sondern ein Problem, von dem bereits viele Menschen betroffen sind.

Die Freigabe der gesperrten Gebiete entspricht allerdings nicht einfach einer Umkehrung der durchgeführten Festlegung von Evakuierungen. Dies liegt zum einen daran, dass sich die radiologische Situation seit dem Unfall bereits deutlich geändert hat und sich auch noch weiterhin verändern wird. Noch wichtiger ist aber die unterschiedliche Vorgehensweise bei einer realistischen Beurteilung der Exposition im Vergleich zu den Messungen, Modellen und Maßnahmen, die dem Strahlenschutz dienen. Die Letzteren sind grundsätzlich sehr konservativ ausgelegt und überschätzen daher prinzipiell die Exposition. Aus diesem Grund ist es vorstellbar, dass die Wiederbesiedelung in kritischen Fällen unnötig verwehrt wird.

Die International Atomic Energy Agency (IAEA) empfiehlt für derartige Grenzfälle eine detaillierte Neubewertung der Strahlenexposition für die kritische Bevölkerungsgruppe [1]:

If the revised calculations remain above the reference level (...), a more detailed site specific assessment of the dose to members of the critical group should be considered. Such an assessment should be performed by qualified professionals who are able to calculate hypothetical doses using both more accurate models and more realistic estimates of parameter values. The models, assumptions and parameter values used in the assessment should be documented and made available for review by competent authorities.

Hauptsächlich unter dem letztgenannten Punkt leidet in vielen Fällen der Wert des umfangreichen Datenmaterials über die radioaktive Kontamination der Ukraine, Weißrusslands und Russlands. Die Dokumentation der Messungen und Modellierungen ist für Außenstehende häufig nicht verfügbar, sodass nicht nachvollzogen werden kann, wie die verschiedenen Ergebnisse zustande gekommen sind und auf welchen Annahmen sie beruhen. Insbesondere

ist teilweise unklar, ob die berichteten Daten tatsächlich gemessen wurden oder lediglich aus Modellierungen resultieren. Sie können daher auch nicht ohne weiteres als belastbare Grundlage für die notwendigen weiterführenden Untersuchungen dienen.

An dieser Stelle setzt die Arbeit eines gemeinsamen Projekts des Zentrums für Strahlenschutz und Radioökologie (ZSR) der Universität Hannover und der staatlichen agroökologischen Universität Shitomir (Державний агроекологічний університет) ein. Dabei soll am Beispiel des ukrainischen Dorfs Christinowka untersucht werden, wie groß die Strahlenbelastung für die Rücksiedler tatsächlich ist. In diesem Zusammenhang wird zunächst die Kontamination des Siedlungsgebiets analysiert, um einen Vergleich mit den offiziellen Angaben zu ermöglichen. Durch diese unabhängige Überprüfung soll auch gezeigt werden, ob zukünftige weiterführende Untersuchungen gegebenenfalls auf die offiziellen Daten zurückgreifen können, um den großen Messaufwand zu vermindern. Im zweiten Schritt wird exemplarisch die Exposition für die Bewohner von Christinowka betrachtet. Dabei ist vorgesehen, dass mithilfe von genaueren Modellen und realistischeren Parametern ein möglichst detailliertes Bild erhalten wird – also so, wie es auch die IAEA empfiehlt.

Nachdem viele der aus Tschernobyl 4 stammenden kurzlebigen Radionuklide, wie zum Beispiel ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{103}Ru , ^{131}I , ^{140}Ba und ^{141}Ce , mittlerweile abgeklungen sind, sind bei den Kontaminationen aus radioökologischer Sicht noch drei relevante Gruppen verblieben: $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$, $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ sowie die anthropogenen Actinoide. Diese unterscheiden sich nicht nur grundlegend in ihren kernphysikalischen Eigenschaften und ihrem radiochemischen Verhalten, sondern auch in den zu ihrer Bestimmung erforderlichen radioanalytischen Methoden. Es ist daher zweckmäßig, auch die umfangreichen Untersuchungen des Projekts in drei entsprechende Gruppen zu unterteilen.

Die vorliegende Arbeit konzentriert dabei ihr Augenmerk auf die Gruppe der anthropogenen Actinoide. Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist das ^{239}Pu . Zu seinen charakteristischen Eigenschaften zählen eine lange Halbwertszeit von $2,41 \cdot 10^4$ a sowie eine geringe Mobilität in den meisten Ökosystemen. Das ^{239}Pu wird somit noch zur Strahlenbelastung beitragen, wenn viele andere Radionuklide längst abgeklungen sind, weshalb es vor allem für langfristige Betrachtungen von Bedeutung ist. Zur Gruppe der anthropogenen Actinoide zählen allerdings noch über zwanzig weitere Radionuklide, die teilweise unterschiedliche Zerfallsarten, Halbwertszeiten und chemische Eigenschaften zeigen.

In dieser Arbeit ist daher zunächst zu klären, welche anthropogenen Actinoide bei den aus Tschernobyl 4 stammenden Kontaminationen relevant sind. Für diese ausgewählten Nuklide sind dann analytische Methoden zu realisieren, die eine Bestimmung in den verschiedenen Umweltmedien ermöglichen. Zum Teil kann hierbei auf bekannte Arbeitsschritte zurückgegriffen werden; viele radiochemische und mathematische Verfahren müssen jedoch speziell für diesen Zweck neu entwickelt werden. Nach der Validierung der Methoden sind diese auf Realproben aus Christinowka sowie Vergleichsproben anzuwenden, um die örtliche radiologische Situation zu erfassen. Bei der Auswertung der Ergebnisse dieser Messungen sind zum einen Werte zu ermitteln, die Vergleiche mit den offiziellen Angaben über die Kontaminationen zulassen. Zum anderen sind die Daten zu erfassen, die zur Abschätzung der Strahlenbelastung der Bevölkerung benötigt werden. Auf der Grundlage dieser Eingangsdaten und mithilfe zusätzlicher Parameter soll dann schließlich die Exposition

realistisch modelliert werden. Dabei sind etwaige kritische Radionuklide, Lebensweisen und Bevölkerungsgruppen zu identifizieren, um mögliche Gegenmaßnahmen ableiten zu können. Darüber hinaus ist die langfristige Entwicklung der Strahlenexposition zu prognostizieren, da dieser Aspekt bei den anthropogenen Actinoiden von besonderer Bedeutung ist.

Die Ausführung und die Ergebnisse der einzelnen Arbeitsschritte werden in der vorliegenden schriftlichen Arbeit beschrieben. Auf diese Weise wird auch die erwähnte Forderung der IAEA nach einer Dokumentation und Veröffentlichung der Modelle, Annahmen und Werte erfüllt.

2 Der Unfall von Tschernobyl 4

Am 26. April 1986 ereignete sich im Block 4 des sowjetischen Kernkraftwerks Tschernobyl* (bei 51° 23' N 30° 6' E; etwa 110 km nördlich von Kiew) der bis heute folgenschwerste Unfall in der Geschichte der zivilen Nutzung der Kernenergie. Um abschätzen zu können, welche Radionuklide in welchen Mengen und in welcher chemischen Form als Folge des Ereignisses freigesetzt worden sind, ist es erforderlich, den Aufbau des Reaktorblocks zu betrachten und den Ablauf des Unfalls zu rekonstruieren. Auf diese Weise können unabhängig von Aktivitätsmessungen in der Umwelt die Quellterme der verschiedenen Radionuklide formuliert werden, was es erlaubt, die teilweise aufwendigen Untersuchungen auf bestimmte Radionuklide, Gebiete und Probenmaterialien zu beschränken und die Exhaustivität von Bilanzierungen zu verifizieren [2].

2.1 Aufbau der Anlage

Die Wiedergabe der zum Verständnis der Funktionsweise eines Kernreaktors notwendigen physikalischen [3], radiochemischen [4] und konventionellen chemischen [5] Grundlagen würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Eine Zusammenfassung findet sich in [6], einzelne Begriffe werden in [7] erklärt.

Der Block 4 des Kernkraftwerks Tschernobyl war seit April 1984 in Betrieb und besaß wie die benachbarten Blöcke 1–3 einen heterogenen, graphitmoderierten und siedewassergekühlten Druckröhrenreaktor. Die Einsatzgeschichte von Druckröhrenreaktoren in der Sowjetunion war bis zu dem Unfall von Tschernobyl 4 überwiegend erfolgreich. Bei allen wurde das Ziel verfolgt, die Produktion von waffenfähigem Plutonium und elektrischer Energie zu kombinieren. Der erste Reaktor dieser Art und der erste sowjetische Reaktor überhaupt war 1954 in Obninsk (südwestlich von Moskau) mit einer Leistung von 5 MW_e in Betrieb gegangen. Dieser so genannte Typ UGR-5 hatte wegen ungünstiger Dampfkonditionen einen Wirkungsgrad von nur 17 %. Ihm folgten verschiedene weitere kleine Versionen, die in den Blöcken Beloyarsk 1–2 und Bilibino 1–4 sowie dem sibirischen Chemiekombinat in Tomsk-7 verwendet wurden. Ihre Leistung betrug 100 MW_e (Typ UGR-100) bzw. 200 MW_e (Typ UGR-200); der Wirkungsgrad war durch nukleare Überhitzung auf bis zu 38 % erhöht worden. Es war zunächst beabsichtigt, diese Entwicklungslinie mit einem 1000-MW_e-Reaktor fortzuführen [8]; doch es folgte mit dem Typ RBMK-1000[†] direkt die Entwicklung

* ukrainisch: Чорнобиль (wissenschaftliche Transliteration: *Čornobyl*); deutsch: *Tschornobyl*; englisch: *Chornobyl*), im deutschen Sprachraum bekannter unter dem russischen Namen Чернобыль (wissenschaftliche Transliteration: *Černobyl*); deutsch: *Tschernobyl*; englisch: *Chernobyl*), da Russisch in der früheren UdSSR die Hauptverkehrssprache war.

[†] russisch: РБМК-1000, für реактор большой мощности канальный (*reaktor bolschoj moschtschnosti kanalnyj*), etwa: Reaktor großer Leistung mit Kanälen, sinngemäß: Hochleistungs-Druckröhrenreaktor; die Zahl 1000 steht für die elektrische Leistung des Reaktors von 1000 MW_e.

von Anlagen im großen Maßstab mit einer Leistung von 1000 MW_e (3200 MW_{th}) ohne nukleare Überhitzung. Der erste Reaktor dieses Typs war 1974 in Leningrad fertig gestellt worden. Zum Zeitpunkt des Unfalls waren 15 derartige Kraftwerksblöcke in Betrieb: Leningrad 1–4, Smolensk 1–3, Kursk 1–4 und Tschernobyl 1–4. Die ersten zwei leistungsstärkeren (1500 MW_e, 4800 MW_{th}) Reaktoren des Typs RBMK-1500 waren 1984 mit den Blöcken Ignalina 1–2 in Dienst gestellt worden. Weitere sechs RBMK-Blöcke befanden sich im Bau: Kursk 5–6, Smolensk 4, Tschernobyl 5–6 und Ignalina 3 [9, 10, 11]. Allgemein werden drei Generationen von RBMK-Kernkraftwerken unterschieden, wobei jedoch auch innerhalb einer Generation Unterschiede zwischen einzelnen Anlagen bestehen können [12].

Die folgende Beschreibung der Anlage fasst Darstellungen aus [11, 13, 14, 15] zusammen. Bei dem Reaktor von Tschernobyl 4 (wie auch bei den nachfolgenden in Smolensk und Kursk) handelte es sich um einen RBMK-1000 der zweiten Generation, die gegenüber der ersten (Leningrad 1–2) eine verbesserte Sicherheitstechnik aufwies. Er hatte einen großvolumigen, zylindrischen Kern mit einer Höhe von 7,0 m und einem Durchmesser von 11,8 m. Dieser bestand aus dicht gepackten Graphitblöcken (hauptsächlich mit einer Grundfläche von 250 mm × 250 mm und einer Höhe von 600 mm), welche als Moderator und Reflektor dienten. Bis auf die vier äußeren Reihen, die den radialen Reflektor bildeten, besaß jeder Block eine vertikale, 114 mm durchmessende Durchbohrung als Freiraum für eine Druckröhre, wodurch ein Raster von 250 mm × 250 mm gebildet wurde. Die Gesamtmasse des Graphits betrug etwa 1700 t.

1661 Druckröhren dienten als Brennstoffkanäle. Der Brennstoff, in Form von 11,5 mm durchmessenden und 15 mm langen UO₂-Pellets, war von einem Hüllrohr aus Zr-1Nb umgeben, welches einen inneren Durchmesser von 11,95 mm und eine Wandstärke von 0,825 besaß. Achtzehn solche Brennstäbe mit einer aktiven Länge von 3,4 m waren zu einem Cluster-Brennelementsegment zusammengefügt, von denen jeweils zwei übereinander in einen Brennstoffkanal passten. Ein Brennelement aus zwei Segmenten war insgesamt 10,015 m lang (aktive Länge: 6,86 m) und enthielt 114,7 kg schwach angereichertes (Anfangsanreicherung: 2,0 % ²³⁵U) Uran. Der vollständig beladene Reaktor enthielt somit etwa 190 t Uran. Der Brennstoff war für einen Zielabbrand von etwa 18 MWd kg⁻¹ ausgelegt (zur Definition vgl. Abschn. 4.2). Die Brennelemente konnten während des Leistungsbetriebs mithilfe einer Brennelementwechselmaschine mit beweglicher Abschirmung ausgetauscht werden. Typischerweise wurden täglich ein bis zwei abgebrannte Brennelemente in ein Abklingbecken überführt und durch neue ersetzt.

Der Reaktorkern wurde durch das Traggestell, die zylindrische Ummantelung und die obere Stahlabdeckung leckdicht abgeschlossen. Dieser Bereich wurde mit einem Gasgemisch aus 40 % Helium und 60 % Stickstoff inertisiert, um eine Graphitkorrosion zu verhindern und die Wärmeleitfähigkeit zwischen den Graphitblöcken und den Druckröhren zu verbessern. Die Temperatur im Graphit, in dem durch Neutronenabbremung etwa 5 % der thermischen Leistung erzeugt wurden, wurde hierdurch typischerweise auf 650 °C begrenzt.

Die 22 m langen Druckröhren bestanden im Kernbereich (8 m) aus Zr-2.5Nb, im oberen (9 m) und unteren (5 m) Teil aus dem austenitischen Edelstahl 08X18H10T (entspricht etwa WNr. 1.4541 [16] bzw. X6CrNiTi18-10 [17]) [18, 19]. Sie waren in die oberen und unteren Stahl-Abschirmplatten eingeschweißt, führten durch die untere und obere Stahlstruktur und

waren zu zwei getrennten Umwälzschleifen verbunden, wodurch der Reaktorkern thermo-hydraulisch in zwei identische Hälften aufgeteilt wurde. Das mit einer Temperatur von 270 °C und einem Druck von 8,3 MPa unterkühlte Kühlmittel trat bei Volllast von unten in die Druckröhren ein, wurde beim Durchgang durch den Reaktorkern bis zum Blasensieden erwärmt und verließ den Kern als durchschnittlich 14,5%iges (maximal 20,1%iges) Dampf-Wasser-Gemisch mit einer Temperatur von etwa 284,5 °C bei einem Druck von etwa 7 MPa. Der gesamte Kühlmittelmassenstrom durch den Kern betrug $10\,400\text{ kg s}^{-1}$. Das Gemisch wurde in vier großen Dampfabscheidern zusammengeführt, wo sich die beiden Phasen trennten. Der Frischdampf wurde getrocknet (Restfeuchtigkeit $< 0,1\%$) und über kreuzweise verbundene Dampfleitungen zu zwei zweiteiligen Sattdampfturbinen mit Zwischenüberhitzer geleitet, die jeweils einen Generator mit einer Leistung von 500 MW_e antrieben. Der gesamte Massenstrom zu den Turbinen betrug bis zu 1600 kg s^{-1} bei 6,5 MPa und 280 °C. Anschließend wurde der Abdampf in Turbinenkondensatoren niedergeschlagen, das Kondensat durch eine Vorwärmstrecke geführt und von fünf Speisewasserpumpen in die Dampfabscheider gefördert. In jeder der beiden Umwälzschleifen waren vier Umwälzpumpen installiert, um das flüssige Kühlmittel aus den Dampfabscheidern über Sammel- und Verteilerleitungen wieder in die Druckröhren einzuspeisen. Bei Volllast waren jedoch normalerweise nur jeweils drei dieser Pumpen mit einem Nenndurchsatz von etwa 1740 kg s^{-1} in Betrieb, die vierte blieb in Bereitschaft.

Neben den Brennstoffkanälen besaß der Reaktorkern weitere 211 wassergekühlte Kanäle, in die verschiedene Absorberstäbe zur Steuerung und Abschaltung des Reaktors eingeführt werden konnten. Diese teilten sich in 24 automatische Steuerstäbe, 139 manuelle Steuerstäbe, 24 ausgewählte Notfall-Abschaltstäbe und 24 verkürzte Absorberstäbe auf. Sie wurden von oben in die Kanäle herabgelassen, mit Ausnahme der verkürzten Absorberstäbe, welche von unten in den Kern gezogen wurden, um die axiale Leistungsverteilung zu regulieren. Bei einer Reaktorschnellabschaltung benötigte ein Absorberstab von seiner oberen Abschaltposition bis zum vollständigen Einfahren in den Kern eine Zeit von 18 s. Dieses im Vergleich zu anderen Reaktoren langsame Einfahren ($v = 0,4\text{ m s}^{-1}$) wurde hauptsächlich durch den Strömungswiderstand des entgegenströmenden Kühlmittels im engen Kanal verursacht und stand nicht ohne weiteres im Einklang mit dem neutronenphysikalisch instabilen Verhalten des Reaktors (s. Abschn. 2.2). Der eigentliche Neutronenabsorber eines Steuerstabs war 620 cm lang und enthielt Borcarbid (B_4C). Unterhalb des Absorbers befanden sich eine 140 cm lange Verlängerung und daran ein 455 cm langer Platzhalter aus Graphit. Bei voll ausgefahrenem Steuerstab befand sich dieser Platzhalter etwa in der Mitte des 700 cm hohen Reaktorkerns, wo er das stärker Neutronen absorbierende Kühlmittel verdrängte, wobei unterhalb des Platzhalters eine 125 cm hohe und oberhalb eine 120 cm hohe Kühlmittelsäule verblieben. Zweck dieser Anordnung war die Verbesserung der gesamten Neutronenbilanz sowie die Erhöhung des Stabwerts, d. h. des Reaktivitätsunterschieds zwischen eingefahrenem und ausgefahrenem Steuerstab.

Ein automatisches Kontroll- und Schutzsystem (система управления и защиты – СУЗ) überwachte die Leistungsdichteverteilung im Reaktor mithilfe von Spaltkammern und regelte die Reaktorleistung selbsttätig unter Verwendung der Steuerstäbe. Die Stabilisierung der radialen Leistungsdichteverteilung in dem relativ großen Reaktorkern wurde durch lokale automatische Regulatoren (ЛАР) erreicht. Hierzu war der Kern in zwölf lokale

Zonen unterteilt, in denen mithilfe jeweils eines automatischen Steuerstabs die Leistung unabhängig von den anderen Zonen geregelt werden konnte. Unterhalb von etwa 20 % der vollen Leistung oder bei Ausfall der lokalen automatischen Regulatoren wurde die Regelung mittels der übrigen zwölf automatischen Steuerstäbe von einem globalen automatischen Steuerungssystem (AP) übernommen. Die automatischen Systeme konnten im Bereich von 20–100 % der vollen Leistung eine eingestellte Leistung auf $\pm 1\%$ und im Bereich von 3,5–20 % auf $\pm 3\%$ genau einhalten.

Im Fall, dass bestimmte Anlagenparameter festgelegte Grenzwerte überschritten, nahm das Reaktorschutzsystem (A3) eine kontrollierte Reduzierung der Leistung auf einen sicheren Wert vor. Um aus energiewirtschaftlichen Gründen die Anzahl der Reaktorabschaltungen auf ein Minimum zu beschränken, sahen hierbei die ersten drei Schutzstufen

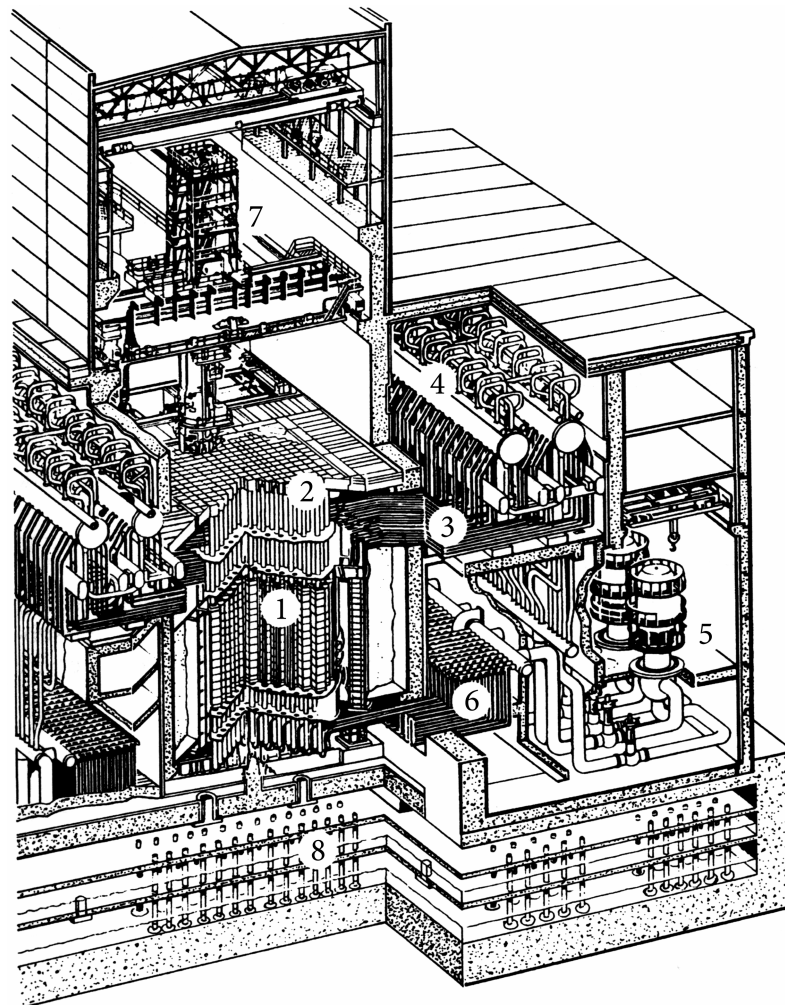


Abb. 1: Schematische Darstellung eines RBMK-Reaktors:
 1) Reaktorkern, 2) obere Deckplatte, 3) Kühlmittel/Dampf-
 Leitungen, 4) Dampfabscheider, 5) Hauptumwälzpumpen,
 6) Kühlmittelleitungen, 7) Brennelementwechsellaschine,
 8) Kondensationskammer

lediglich eine Leistungsreduzierung auf 60 %, 50 % oder 20 % vor. Nur die fünfte und höchste Schutzstufe (A3-5) löste eine Reaktorschnellabschaltung mithilfe der Absorberstäbe aus. Bei lokaler Leistungsregulierung konnte dies auch durch Anregung eines der unabhängigen lokalen Schutzsysteme (ЛАЗ) geschehen. Hierbei führen alle Absorberstäbe bis auf die verkürzten Stäbe vollständig in den Kern ein. Zu den Parametern, die eine solche Schnellabschaltung auslösen konnten, gehörten neutronenbezogene, wie hohe Leistung ($> 110 \%$) und kurze Reaktorperiode ($\leq 10 \text{ s}$), sowie verschiedene anlagenbezogene, wie zum Beispiel hoher oder niedriger Füllstand in den Dampfabscheidern, hoher Dampfdruck in den Dampfabscheidern oder Ausfall von beiden Turbinen.

Zur Bewältigung von Kühlmittelverluststörfällen besaß der Reaktor ein Notkühlsystem (система аварийного охлаждения реактора – САОР), welches eine schnelle Notkühlung und eine langfristige Abfuhr der Nachzerfallswärme sicherstellen sollte. Als Auslegungstörfall wurde hierbei der spontane Querbruch einer der 900 mm durchmessenden Sammelleitungen betrachtet. Da sich ein solcher Bruch einer Kühlmittleitung nur auf eine der beiden Kühlkreislaufschleifen auswirken konnte, war das System in der Lage, zwischen der intakten und der gebrochenen Schleife zu unterscheiden. Zur Notkühlung konnte Wasser aus Druckspeichern ($p = 10 \text{ MPa}$) in den beschädigten Kühlkreislauf entleert werden. Zur weiteren Kühlung konnte Wasser aus dem unter dem Reaktor als Kondensationskammer gestaltetem Sumpf mit redundant ausgelegten ($3 \cdot 50 \%$) Notkühlpumpen eingespeist werden. Zur langfristigen Abfuhr der Nachzerfallswärme konnte das Wasser in der Kondensationskammer über Wärmetauscher gekühlt werden. Die Wasserversorgung des intakten Kühlkreislaufs wurde durch redundant ausgelegte ($3 \cdot 50 \%$) Notspeisepumpen gewährleistet.

Als RBMK-1000 der zweiten Generation verfügte der Reaktor von Tschernobyl 4 über verschiedene druckdichte Abteilungen zur Lokalisierung und Eingrenzung von Störfällen, jedoch nicht über einen vollständig umschließenden, gasdichten Sicherheitsbehälter (sog. *Containment*). Der Auslegungsüberdruck der Umschließung des Reaktorkerns betrug 0,08 MPa. Eine Abteilung für jeden der beiden Kühlkreisläufe beinhaltete die von den Dampfabscheidern zu den Hauptkühlmittelpumpen führenden Fallleitungen, den Pumpenteil der Hauptkühlmittelpumpen, die Hochdrucksammelleitungen und die Hauptabsperrentile. Diese Abteilungen waren für einen höheren Überdruck von 0,45 MPa ausgelegt. Jeweils eine weitere Abteilung schloss die Verteiler- und Verbindungsleitungen der getrennten Kühlkreisläufe unterhalb des Reaktorkerns ein. Der Auslegungsüberdruck betrug hierbei 0,08 MPa. Die einzelnen Abteilungen waren durch Überströmklappen, welche bei einem Überdruck von 0,002 MPa öffneten, mit dem Dampfverteilungsraum oberhalb der Kondensationskammer verbunden. Im Fall eines Leitungsbruchs innerhalb des Reaktorkerns konnten hierdurch Dampf, Wasser, Stickstoff, Helium und eventueller Wasserstoff entweichen und durch Kondensationsrohre in die Kondensationskammer gelangen, wo der Dampf niedergeschlagen wurde. Alle Kühlmittleitungen, die durch Abteilungsgrenzen oder die Reaktorkernumschließung führten, hatten Absperrventile, mit Ausnahme der Leitungen, die aus dem Reaktorkern zu den Dampfabscheidern führten.

2.2 Stärken und Schwächen von RBMK-Reaktoren

Der grundsätzliche Vorteil von heterogenen, graphitmoderierten Reaktoren liegt in ihrer hohen Bremsnutzung (Resonanz-Durchlasswahrscheinlichkeit) [6]. In Verbindung mit niedrigen Neutronenleckverlusten, die durch die Größe des Reaktorkerns und die Verwendung eines Graphitreflektors erreicht werden, ergibt sich so eine sehr gute Neutronenökonomie [3]. Unter optimierten Bedingungen ist hierdurch sogar die Verwendung von Natururan als Brennstoff möglich. Bei RBMK-Reaktoren ist die Situation jedoch nicht ideal, zumal durch die zahlreichen Rohrleitungen, die durch den Kern führen, zusätzliche Absorptionsverluste auftreten. Demzufolge kommt hier schwach angereichertes Uran (1,8–2,4 % ^{235}U) zum Einsatz.

Ein besonderer Vorteil der RBMK-Reaktoren ist die Möglichkeit, Brennelemente während des Leistungsbetriebs zu wechseln. Auf diese Weise wird eine hohe Anlagenverfügbarkeit erreicht und darüber hinaus ein hoher Brennstoffdurchsatz bei kurzen Brennstoffzyklen ermöglicht. Die Kombination aus niedrig angereichertem Uran-Brennstoff, hohem Durchsatz und insbesondere kurzer Bestrahlungszeit befähigt den Reaktor zur Erzeugung von waffenfähigem Plutonium.

Wegen der teilweisen Aufteilung der Kühlmittelkreisläufe in viele kleinere Leitungen gelten größere Leckagen bei Druckröhrenreaktoren im Vergleich zu Druck- oder Siedewasserreaktoren als weniger wahrscheinlich. Die Wärmekapazität des Graphitmoderators und die geringe Leistungsdichte des RBMK-1000-Typs (4 MW m^{-3}) machen ihn darüber hinaus weniger empfindlich gegenüber Kühlmittelverluststörfällen.

Aus Sicht der sowjetischen Fertigungstechnik bieten RBMK-Blöcke den Vorteil eines einfachen modularen Aufbaus aus mehreren baugleichen Konstruktionselementen. Großschmiedestücke wie z. B. Reaktordruckbehälter sind nicht erforderlich. Eine solche Konstruktion lässt sich darüber hinaus leicht verändern und an andere Gesamtleistungen anpassen. RBMK-Anlagen sind hierdurch auch besonders für Mehrblockanlagen geeignet, bei denen sich zwei oder mehr Reaktoren gemeinsame Hilfsanlagen teilen.

Die Nachteile der Verwendung von Graphit als Moderator liegen zum einen in dessen positivem Moderatortemperaturkoeffizienten (bei Tschernobyl 4: $\Delta k/k = 6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$). Darüber hinaus kann durch die Kombination mit leichtem Wasser als Kühlmittel ein positiver Dampfblasenkoeffizient entstehen (bei Tschernobyl 4 zum Zeitpunkt des Unfalls: $\Delta k/k = 2,0 \cdot 10^{-4} \%^{-1}$), da in einer graphitmoderierten Anordnung leichtes Wasser hauptsächlich als Absorber wirkt. Siedewassergekühlte graphitmoderierte Reaktoren besitzen daher bei einigen Veränderungen der Kühlmittleigenschaften kein stabilisierendes Selbstregelverhalten und sind somit in diesem Bereich nicht inhärent sicher. Bei RBMK-Reaktoren kann dies unter bestimmten Umständen so weit gehen, dass der Leistungskoeffizient positiv wird, was einen gefährlichen instabilen Anlagenzustand darstellt. Die aktive Beeinflussung von Massenstrom, Temperatur und Druck des Kühlmittels wird dabei zusätzlich erschwert, da sie für die zahlreichen Druckröhren separat geschehen muss.

Bei Reaktoren mit großvolumigen Kernen bestehen besondere Schwierigkeiten bei der Regelung der Leistungsverteilung. In Graphit beträgt die Reichweite der Neutronen nur etwa 60 cm, weshalb die Neutronenflussdichten in voneinander entfernten Bereichen des Kerns

nur schwach miteinander gekoppelt sind. Im Kern können daher gleichzeitig nebeneinander verschiedene Betriebszustände vorliegen. Der Kern wird hierdurch unter anderem besonders empfindlich für räumlich oszillierende Xenonvergiftungen [3, 6].

Vom Standpunkt der westeuropäischen Sicherheitsphilosophie aus betrachtet, kommen zu den grundlegenden Nachteilen noch Sicherheitsmängel bei der Ausführung von RBMK-Reaktoren hinzu. Auffällig sind hierbei das Fehlen eines gasdichten Sicherheitsbehälters (sog. *Containment*), unzureichende Redundanzen bei verschiedenen Sicherheitseinrichtungen sowie die starke Verknüpfung verschiedener Systeme.

2.3 Unfallhergang

Der Block Tschernobyl 4 war im Dezember 1983 in Betrieb gegangen. Für den 25. April 1986 war ein Abfahren der Anlage zur Revision und für Wartungsarbeiten angesetzt. Zu diesem Zeitpunkt enthielt der Reaktorkern 1659 Brennelemente mit einem durchschnittlichen Abbrand von $10,9 \text{ MWd kg}^{-1}$, einen zusätzlichen Absorber und einen leeren Brennstoffkanal. Die meisten Brennelemente (75 %) stammten aus der ersten Kernbeladung und besaßen einen Abbrand von $10\text{--}15 \text{ MWd kg}^{-1}$.

In Verbindung mit dem Abfahren des Reaktors war unter anderem ein Versuch mit einem Turbosatz (Nr. 8 des Kraftwerks) vorgesehen. Dieser Versuch war notwendig, da ein besonderer Betriebszustand der Anlage vor der Aufnahme des kommerziellen Betriebs nicht erfolgreich erprobt werden konnte: Im Fall eines vollständigen Ausfalls des Netzes während des Verlaufs eines Auslegungsstörfalls (welcher ein Abfangen auf Eigenbedarf wegen der Reaktorschnellabschaltung verhindern würde) sollte die Eigenbedarfsversorgung des Blocks durch einen auslaufenden Turbosatz vorübergehend sichergestellt werden, wobei die Restenergie des ausdampfenden Kondensats ausgenutzt würde, bis die Notstromdieselaggregate hochgelaufen wären, wofür 40 bis 50 Sekunden benötigt würden. Entsprechende Versuche waren 1982 mit dem Block Tschernobyl 3 durchgeführt worden, wobei sich jedoch gezeigt hatte, dass die Anforderungen an die Stromerzeugung nicht lang genug eingehalten werden konnten. Weitere Versuche waren 1984 und 1985 mit einem verbesserten Spannungsregler durchgeführt worden.

Um die Last der Notspeisepumpen zu simulieren, war bei den Versuchen von 1982 und 1984 jeweils eine Umwälzpumpe von jeder Seite des Reaktors mit dem auslaufenden Turbosatz verbunden worden, 1985 und 1986 waren es jeweils zwei von jeder Seite. Wegen der elektrotechnischen Problemstellung wurde fälschlicherweise angenommen, dass es sich um ausschließlich elektrische Versuche handele, die keinen Einfluss auf die nuklearen Abläufe hätten. Entsprechend wenig Aufmerksamkeit wurde auf die Reaktorsicherheit gerichtet, was maßgeblich zu dem Unfall beitragen sollte.

Zum Verständnis des Unfallhergangs ist es erforderlich, einige bedeutende Ereignisse herauszustellen [11, 13, 14, 15, 20, 21, 22]. Am 25. April um 01:06 Uhr wurde mit der Verminderung der Reaktorleistung von Volllast ausgehend begonnen. Der Wert der zur Kompensation der Überschussreaktivität in den Kern eingefahrenen Absorberstäbe entsprach zu diesem Zeitpunkt einem Äquivalent von 31 voll eingefahrenen manuellen Steuerstäben.

Durch eine langsame Leistungsverringerung wurde das Ausmaß des Aufbaus der Xenonvergiftung begrenzt. Um 03:47 Uhr erreichte die Reaktorleistung 1600 MW_{th} (50 % der vollen Leistung) und wurde auf diesem Wert gehalten. Zur Vorbereitung des Versuchs wurde die Stromversorgung der Umwälzpumpen und anderer Systeme neu konfiguriert. Vier Umwälzpumpen wurden vom Turbosatz Nr. 8 und zwei vom Netz versorgt. Die zwei übrigen Pumpen blieben in Bereitschaft und waren an das Netz angeschlossen. Der nicht länger als Wärmesenke oder zur Eigenbedarfsversorgung benötigte Turbosatz Nr. 7 wurde um 13:05 Uhr abgeschaltet.

Vor der geplanten weiteren Leistungsreduzierung wurde um 14:00 Uhr das Notkühlsystem durch manuelle Abschlussarmaturen vom Reaktor getrennt. Wie bei den Versuchen von 1984 und 1985 war diese Maßnahme vorgesehen worden, um eine plötzliche Auslösung des Notkühlsystems im Verlauf des Versuchs zu verhindern. Spätere Untersuchungen zeigten jedoch, dass dies für den Versuch nicht erforderlich gewesen war. Diese genehmigte Übertretung von Sicherheitsbestimmungen offenbart, wie einfach Sicherheitssysteme umgangen werden konnten, und drückt die allgemein niedrige Sicherheitskultur in dem Kernkraftwerk aus. Auf den Hergang des Unfalls bis zur Zerstörung des Reaktorkerns hatte die Nichtverfügbarkeit des Notkühlsystems allerdings keinen Einfluss. Es wäre hingegen bei der Schadensbegrenzung im weiteren Verlauf hilfreich gewesen. In diesem Zusammenhang ist besonders bemerkenswert, dass mehrere Schichtmitarbeiter hohe und teilweise fatale Strahlendosen erhielten, als sie nach der Zerstörung des Reaktorkerns versuchten, das Notkühlsystem zu aktivieren oder eine ersatzweise Kühlwasserversorgung herzustellen.

Die weitere Leistungsverminderung wurde aufgrund einer Anforderung des Netzbetreibers *Kievenergo* um etwa neun Stunden verschoben, was die weitere Versuchsdurchführung zur Aufgabe der nachfolgenden Schicht machte und insgesamt den Zeitdruck erhöhte. Trotz der Verzögerung blieb das Notkühlsystem vom Reaktor getrennt. Die lange Wartezeit bei konstanter Leistung reduzierte deutlich die Xenonvergiftung. Um etwa 07:10 Uhr hatte sie ihr Maximum erreicht, weswegen die Überschussreaktivität nur noch 13,2 Steuerstäben entsprach. Anschließend sank die ¹³⁵Xe-Konzentration im Kern wieder langsam, wodurch sich die Überschussreaktivität erhöhte. Als um 23:10 Uhr die Leistungsreduzierung wieder aufgenommen wurde, entsprach sie 26 Steuerstäben.

Für den Versuch war eine Reaktorleistung von 700–1000 MW_{th} vorgesehen, da sie oberhalb der minimalen zulässigen Leistung für den Leistungsbetrieb (700 MW_{th}) liegen sollte. Am 26. April um 00:05 Uhr erreichte die Leistung 720 MW_{th} und fiel stetig weiter. Bei der anschließenden Umschaltung der Leistungskontrolle von den lokalen Regulatoren (JIAP) auf das globale Steuerungssystem (AP) konnte die Leistung wegen eines Bedienungsfehlers oder einer Fehlfunktion nicht auf dem vorgesehenen Wert gehalten werden. Wegen der sinkenden Leistung ging der Dampfblasengehalt in den Druckröhren zurück, was wegen des positiven Dampfblasenkoeffizienten zu einer Beschleunigung des Leistungsrückgangs führte. Auf diese Weise fiel die Leistung um 00:28 Uhr bis auf 30 MW_{th}. Diese Transiente demonstriert die Schwierigkeiten bei der Reaktorsteuerung im Leistungsbereich unterhalb von 700 MW_{th}, da hier kleine Änderungen der Leistung und damit des Dampfmassenstroms zu großen Änderungen des Dampfolumens und damit der Reaktivität führten.

Das Blasensieden war weitgehend zum Erliegen gekommen, wodurch in den Druckröhren die Absorberwirkung des Kühlmittels maximal wurde. Gleichzeitig nahm die

Xenonvergiftung durch den plötzlichen Leistungsrückgang schnell zu, sodass die Überschussreaktivität des Reaktors nahezu völlig aufgezehrt wurde. Erst nach einer Verzögerung von vier bis fünf Minuten konnte durch manuelles Ausfahren von Steuerstäben wieder ein langsamer Leistungsanstieg erreicht werden. Um 01:03 Uhr war die Reaktorleistung bei 200 MW_{th} stabilisiert.

Im Widerspruch zu den Betriebsvorschriften und der Versuchsplanung wurde der Versuch weiter fortgesetzt. Die siebente Umwälzpumpe wurde in Betrieb genommen, um 01:07 Uhr folgte die achte. Der Einsatz aller acht Pumpen bei gleichzeitig niedrigem thermohydraulischem Widerstand in den Kühlkreisläufen erhöhte den Kühlmittelmassenstrom über das Maß unter normalen Vollastbedingungen, was den Dampfblasengehalt und damit den Reibungswiderstand im Reaktorkern weiter verminderte. Der Massenstrom durch die Pumpen ließ sich durch die Drosselklappen nicht weit genug einschränken und überschritt zum Teil Grenzwerte, die zum Schutz vor Kavitation festgelegt worden waren. Um ein Absinken des Wasserstands in den Dampfabscheidern zu kompensieren, wurde um 01:19:00 Uhr der Speisewasserfluss erhöht. Etwa zu dieser Zeit wurden die Reaktorschutzsignale, die mit dem Wasserstand und dem Druck in den Dampfabscheidern verbunden waren, blockiert. Das zusätzliche kältere Kühlmittel führte zu einer weiteren Abkühlung und Verringerung der Dampfbildung. Zum Ausgleich mussten weitere Steuerstäbe aus dem Kern gefahren werden. Um 01:19:30 Uhr übertraf der Speisewasserzufluss den Gleichgewichtswert um das Dreifache, sodass der Wasserstand in den Dampfabscheidern wieder anstieg. Der Dampfdruck begann dagegen zu sinken. Um 01:21:50 Uhr wurde viermal mehr Speisewasser in die Dampfabscheider gespeist, als gleichzeitig Dampf erzeugt wurde. Wegen des weiterhin steigenden Wasserstands und fallenden Drucks wurde die Speisewasserzufuhr weitgehend abgesperrt. Ab 01:22:10 Uhr erhöhte sich die Dampfbildung, da nun wärmeres Wasser den Kern erreichte. Zur Kompensation fuhren wieder Steuerstäbe in den Kern ein. Um 01:22:45 Uhr war der Speisewasserfluss notdürftig stabilisiert. Auch die Dampfbildung stabilisierte sich und der Druck begann zu steigen.

Die Überschussreaktivität entsprach jetzt nur noch etwa 6–8 Steuerstäben und nicht wie gefordert mindestens 15. Die Absorberwirkung beruhte nun hauptsächlich auf dem Kühlmittel in den Druckröhren und kaum noch auf den Steuerstäben. Demzufolge war der Beitrag des positiven Dampfblasenkoeffizienten des Kühlmittels zum Leistungskoeffizienten des Reaktors besonders groß. Darüber hinaus wurde der Reaktor weiterhin mit einer Leistung von 200 MW_{th} gefahren und nicht wie vorgeschrieben mit mindestens 700 MW_{th}. Der Dampfblasengehalt reagierte in diesem Leistungsbereich sehr empfindlich auf Änderungen der Leistung und war nur schwer zu kontrollieren. Wegen der niedrigen Leistung bei gleichzeitig hohem Kühlmittelmassenstrom durch den Einsatz aller acht Umwälzpumpen waren die Temperaturdifferenzen in den Kühlkreisläufen zudem relativ gering. Das in den Kern eintretende Kühlmittel war demzufolge nur wenig unterkühlt, sodass es bereits im unteren Teil der Druckröhren zu sieden begann, was den Dampfblasengehalt im Kern erhöhte und die axiale Leistungsverteilung nach unten verschob. Insgesamt befand sich der Reaktor daher in einem gefährlich instabilen Zustand, weswegen der Versuch unter diesen Bedingungen nicht hätte fortgesetzt werden dürfen.

Dessen ungeachtet wurde um 01:23:04 Uhr mit dem Schließen der Schnellschlussventile von Turbosatz Nr. 8 der eigentliche Versuch begonnen. Zuvor (00:43:27 Uhr) war das mit

dem Ausfall beider Turbinen verbundene Reaktorschutzsignal blockiert worden, um den Versuch gegebenenfalls wiederholen zu können. Allerdings erscheint es zweifelhaft, ob durch die hierdurch unterdrückte Reaktorschnellabschaltung zu diesem Zeitpunkt ein Unfall noch vollständig zu verhindern gewesen wäre.

Nach dem Abschluss der Dampfzufuhr zur Turbine stieg der Druck in den Kühlkreisläufen zunächst an, was zu einer Verminderung des Dampfvolumens führte. Zur Stabilisierung begannen um 01:23:10 Uhr Steuerstäbe damit, aus dem Kern auszufahren. Der Kühlmittelmassenstrom durch den Reaktorkern nahm nun stetig ab, da vier Umwälzpumpen zusammen mit dem Turbinengenerator ausliefen. Ab 01:23:21 Uhr erhöhte sich daher wieder der Dampfblasengehalt im Reaktorkern. Zum Ausgleich führen Steuerstäbe in den Kern ein, jedoch konnten sie ab 01:23:31 Uhr die steigende Reaktivität nicht länger kompensieren, sodass nun eine durch die Betriebssysteme nicht beherrschte Transiente eintrat, bei der die Reaktorleistung langsam anwuchs. Aus diesem Grund wurde um 01:23:40 Uhr manuell die Reaktorschnellabschaltung (A3-5) durch alle Absorberstäbe bis auf die verkürzten Stäbe ausgelöst. Die meisten dieser Stäbe waren zu diesem Zeitpunkt vollständig aus dem Kern gefahren. Ihre langsame Abwärtsbewegung ($v = 0,4 \text{ m s}^{-1}$) führte im oberen Teil des Reaktorkerns zum Abbruch der nuklearen Kettenreaktion. Dagegen wurde am unteren Ende des Kerns die 125 cm hohe Kühlmittelsäule durch den Platzhalter aus Graphit verdrängt, was während der hierfür erforderlichen Zeitdauer von drei Sekunden eine lokale Erhöhung der Reaktivität verursachte. Dies führte zu einer nicht beherrschten Leistungsexkursion. Innerhalb von vier Sekunden erreichte die Leistung das Hundertfache des Volllastwerts.

Durch die starke Leistungssteigerung im Reaktor kam es zum Aufheizen des Brennstoffs auf bis zu 3000 °C. Die Aufheizung von eingeschlossenen Gasen und teilweise auch die Verdampfung von Brennstoff führten zu einem Druckaufbau, zum Versagen der Brennelementhüllrohre und zur begrenzten Fragmentierung des Brennstoffs. Der direkte Kontakt des Brennstoffs mit dem Kühlmittel verursachte zwischen 01:23:43 Uhr und 01:23:49 Uhr eine verstärkte Bildung von Dampf und einen Druckanstieg in den angeschlossenen Teilen des Brennstoffkanals [23]. Dies erzeugte eine Druckwelle im Kühlmittel, die die unteren Verbindungen zwischen den Druckröhren aus Zr-2.5Nb und den Zuleitungen aus dem Edelstahl 08X18H10T, die durch die vorhergegangenen schnellen Temperaturwechsel bereits geschwächt worden waren, nicht standhielten. Als Folge des Versagens dieser Verbindungen wurde am unteren Ende des Reaktorkerns Kühlmittel freigesetzt, welches sofort verdampfte.

Das Ergebnis war eine Dampfexplosion, die um 01:23:49 Uhr stattfand und den gesamten Reaktorkern einschließlich der schweren Reaktordeckplatte anhub. Dabei rissen alle mit der Platte verbundenen Rohre ab, sodass weiteres Kühlmittel freigesetzt wurde, was die Dampfbildung weiter verstärkte. Zudem wurden die horizontalen Leitungen abgeschert und die Regelstäbe mit der Platte herausgezogen. Gleichzeitig setzte an allen Oberflächen aus Zr-1Nb oder Zr-2.5Nb, bei denen Temperaturen oberhalb von 900 °C herrschten, die exotherme Zirkonium-Wasser-Reaktion ein, durch die große Mengen Wasserstoff gebildet wurden [4].

Durch das Anheben der Reaktordeckplatte konnten das gesamte Kühlmittel und der erzeugte Wasserstoff aus dem Reaktorkern entweichen. Wahrscheinlich folgte nur wenige Sekunden nach der einleitenden Dampfexplosion eine Explosion des Wasserstoff-Luft-Gemischs über dem Reaktor. Eventuell ermöglichte auch das Entweichen des Kühlmittels aus dem Reaktorkern eine zweite Leistungsexkursion, welche das explosionsartige teilweise

Verdampfen des Brennstoffs in der Mitte einiger Brennelemente zur Folge hatte. Spätestens diese zweite Explosion zerlegte den Reaktorkern soweit, dass die Leistungsexkursion beendet wurde. Der obere Teil des 71,5 m hohen Reaktorgebäudes wurde dabei zerstört. Brennstoff, Kernkomponenten und Anlagenteile wurden aus der Reaktorhalle auf die Dächer der benachbarten Gebäude und in die Umgebung geschleudert. Die Reaktordeckplatte befindet sich seitdem in einer nahezu aufrechten Position (vgl. Abb. 2). Die Brennelementlademaschine fiel auf den Reaktorkern und zerstörte dabei weitere Kühlmittleitungen. Zwei Arbeiter kamen unmittelbar durch die Explosionen ums Leben.

Zu der Ursache des Unfalls ist anzumerken, dass der durch die Konstruktion der Absorberstäbe verursachte Abschalteneffekt bereits 1983 im Kernkraftwerk Ignalina beobachtet worden war. Darüber hinaus hatte bereits 1975 ein Störfall im Kernkraftwerk Leningrad gezeigt, dass lokale Reaktivitätsrückkopplungen zu einer Beschädigung des Reaktors führen konnten.* Jedoch waren diese wichtigen Informationen nicht in adäquater Weise genauer untersucht und an andere Anlagen übermittelt worden.

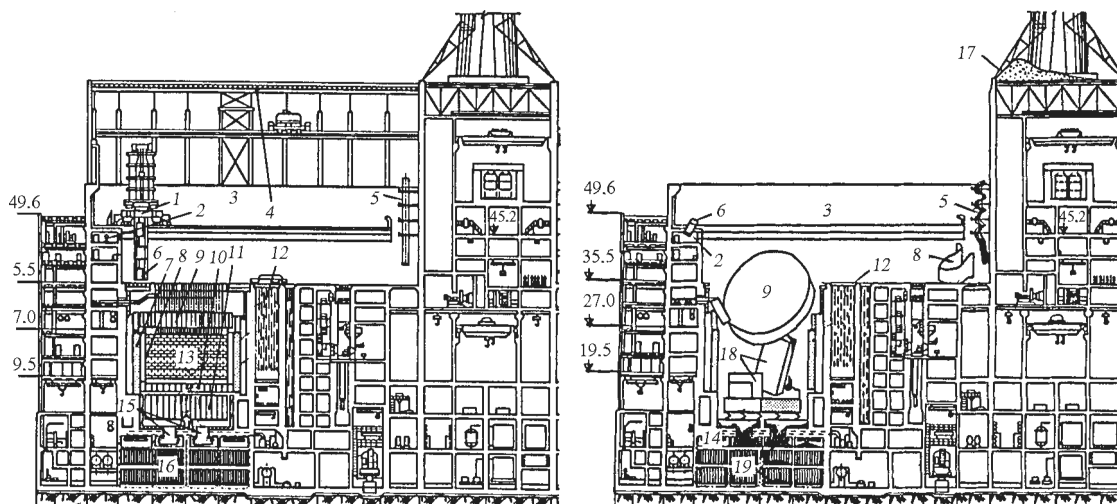


Abb. 2: Tschernobyl 4 vor und nach dem Unfall: 1) Brennelementwechsellmaschine, 2) Steuerungsraum der Brennelementwechsellmaschine, 3) zentrale Halle, 4) Dach, 5) unbestrahlte Brennelemente, 6) Unterteil des Brennelementbehälters, 7) Abschirmtank, 8) Reaktormantel (KЖ), 9) Deckplatte (E), 10) Bodenplatte (OP), 11) Reaktortraggestell, 12) Abklingbecken, 13) Reaktorkern, 14) Dampfverteilerkorridor, 15) Abblaseventile, 16) Kondensationskammer, 17) Kernfragmente, 18) Stahlbetonplatten, 19) lavaähnliche Masse [24]

* Am 30. November 1975 kam es während der Leistungserhöhung des zuvor abgefahrenen und noch vergifteten RBMK-Reaktors von Leningrad 1 zu einem lokalen Umkippen der Leistungsverteilung, welche zum Bruch eines der wassergekühlten Kanäle führte. Für diesen Störfall wurde ein Bedienungs-

fehler verantwortlich gemacht, obwohl eine Untersuchung ergeben hatte, dass die Ursache in den konstruktionsbedingten Eigenschaften des RBMK-Reaktors zu suchen war. Offiziell wurde ein Defekt in dem betroffenen Kanal als Ursache angegeben.

2.4 Weiterer Ablauf des Unfalls

Die durch die Explosion verteilten Kerntrümmer lösten auf den teergedeckten Dächern des Reaktorgebäudes und der Maschinenhalle mehr als 30 Brände aus. Einige dieser Feuer breiteten sich bis zum Maschinenhaus und durch Kabeltunnel in Richtung des Reaktors von Block 3 aus. Eine erste Gruppe aus 14 Feuerwehrleuten erreichte die Einsatzstelle um 01:28 Uhr. Weitere Verstärkungen wurden bis etwa 04:00 Uhr herangeführt, sodass eine Stärke von 250 Einsatzkräften verfügbar war. Die Löscharbeiten wurden teilweise in über 70 m Höhe, bei hohen Ortsdosisleistungen und in dichtem Rauch durchgeführt. Um 02:10 Uhr waren die größten Brände auf dem Dach des Maschinenhauses gelöscht; die Feuer auf dem Dach des Reaktorgebäudes waren um 02:30 Uhr unter Kontrolle. Gegen 04:50 Uhr waren schließlich die meisten Brände gelöscht.

Da alle normalen Mittel zur Überwachung der Reaktorparameter ausgefallen waren, war den Mitarbeitern des Kraftwerks das tatsächliche Ausmaß der Beschädigung des Reaktors zunächst nicht bekannt. Als erste Sofortmaßnahme versuchten sie deshalb, eine Notkühlung des Reaktorkerns herzustellen. Angesichts der Zerstörung vieler Kühlmittleitungen, der Absperrung des Notkühlsystems und des Speisewassersystems sowie der Unzugänglichkeit verschiedener Anlagenbereiche musste hierzu eine improvisierte Einspeisung hergestellt werden. Wasser konnte aus dem Kondensatbehälter entnommen werden, der im Fall eines Auslegungsstörfalls das Wasser für die Einspeisung in den unbeschädigten Kühlkreislauf bereitgestellt hätte. Mit den Hilfsspeisewasserpumpen wurden $200\text{--}300\text{ t h}^{-1}$ in die Dampfabscheider und in die Sammelleitungen zu den Hauptumwälzpumpen eingespeist. Nach zehn Stunden beendete man die Einspeisung, da die beabsichtigte Kühlung des durch die Nachzerfallswärme weiterhin erhitzten Reaktorkerns nicht gelang. Zudem floss kontaminiertes Wasser aus der Anlage heraus und drohte die Blöcke 1 und 2 zu überfluten.

Um 21:41 Uhr, 20 Stunden nach der Explosion, entstand unter zunächst starker Geräusentwicklung und hellem Feuerschein ein großer Brand im Bereich des zerstörten Reaktors, als sich brennbare Gase entzündeten. Hierbei handelte es sich hauptsächlich um Wasserstoff und Kohlenmonoxid aus der heterogenen Wassergasreaktion von heißem Graphit mit Dampf sowie der Zirconium-Wasser-Reaktion. Als erste Maßnahme zur Eindämmung des Feuers und der Freisetzung von radioaktiven Stoffen wurden verschiedene Materialien in den Krater eingebracht, der durch die Zerstörung des Reaktors entstanden war. Hierbei handelte es sich um etwa 40 t Bor-Verbindungen (um eine erneute Kettenreaktion zu verhindern), 2 400 t Blei (um durch den Schmelzvorgang Wärme zu absorbieren und eine gewisse Abschirmung der γ -Strahlung zu erreichen), 1 800 t Sand und Ton (als Filtermaterial für die aus dem Brennstoff freigesetzten radioaktiven Stoffe), 600 t Dolomit (um durch die endotherme Zersetzung Wärme zu absorbieren und erstickendes Kohlendioxid zu erzeugen) sowie Natriumphosphat und polymere Flüssigkeiten. Die Stoffe wurden von über 30 Hubschraubern abgeworfen, wofür zirka 1 800 Anflüge erforderlich waren. Ungefähr 150 t Material wurden am 27. April deponiert, gefolgt von 300 t am 28. April, 750 t am 29. April, 1 500 t am 30. April, 1 900 t am 1. Mai und 400 t am 2. Mai. Während der ersten Flüge blieben die Helikopter zum Abwurf des Materials stationär über dem Reaktor. Als jedoch die Dosisleistungen für die Piloten während dieses Manövers für zu groß befunden

worden waren, wurde dazu übergegangen, das Material während des Überflugs abzuwerfen. Diese wenig genaue Prozedur verursachte weitere Schäden an Anlagenteilen und eine zusätzliche Ausbreitung der Kontamination. Ein Großteil des Materials wurde wirkungslos auf dem Dach des Reaktorgebäudes deponiert, da der Reaktorkern teilweise vom oberen biologischen Schild, zerstörten Rohrleitungen sowie anderen Trümmern verdeckt war und Rauch die Sicht erschwerte. Der Materialabwurf wurde am 2. Mai bis zum 5. Mai eingestellt, da befürchtet wurde, die Tragfähigkeit von Gebäudeteilen zu überschreiten und somit einen Durchbruch von geschmolzenem Brennstoff zur wassergefüllten Kondensationskammer zu ermöglichen, was eine Dampfexplosion zur Folge gehabt hätte.

Durch die Schäden an den Gebäuden war ein Luftstrom durch den zerstörten Reaktorkern möglich geworden, welcher durch die dort herrschenden Temperaturen verstärkt wurde und den Brand des Graphitmoderators weiter anfachte. Die aus der Luft abgeworfene Abdeckung verminderte zwar den Luftstrom, führte aber durch ihre isolierende Wirkung zu einer Erhöhung der Temperatur und somit zur Mobilisierung von weiteren radioaktiven Stoffen. Ab dem 5. Mai wurde gasförmiger Stickstoff in den unteren Bereich der Anlage eingeblasen und am 6. Mai konnte ein Kühlsystem unterhalb des Reaktors installiert werden, dass mit flüssigem Stickstoff aus Block 3 versorgt wurde. Durch diese aktive Kühlung und den fortgeschrittenen Verbrauch von Brennstoff stabilisierten sich die Temperatur und der Luftstrom, sodass der Graphitbrand schließlich erstickt werden konnte [22, 25, 26].

Im Zusammenhang mit dem Unfallablauf sind auch die unmittelbaren radiologischen Auswirkungen zu betrachten. Insbesondere erhielten sechs Feuerwehrleute und 22 Mitarbeiter des Kernkraftwerks während des Unfalls oder den anschließenden Lösch- und Schadensbekämpfungsarbeiten eine fatale Strahlendosis. Weitere 106 Personen trugen Strahlendosen davon, die zu einer nicht tödlich verlaufenden akuten Strahlenkrankheit führten [27, 28].

2.5 Freisetzung von Radionukliden

Zum Zeitpunkt des Unfalls enthielt der Reaktorkern 190 t Uranbrennstoff mit einer ursprünglichen Anreicherung von 2,0 % ^{235}U und einem durchschnittlichen Abbrand von $10,9 \text{ MWd kg}^{-1}$. Das gesamte radioaktive Inventar, welches hauptsächlich aus Spaltprodukten und Aktivierungsprodukten des Kernbrennstoffs bestand, umfasste demzufolge einige 10^{19} Bq (vgl. Tab. 1). Allerdings war der Reaktorkern wegen des ständigen Auswechslens der Brennelemente nicht einheitlich zusammengesetzt. Der Abbrand der einzelnen Brennelemente reichte von nahezu unbestrahlt bis zu 15 MWd kg^{-1} . Diese Verteilung und der nicht vollständig bekannte Zustand des havarierten Reaktors erschweren die Abschätzung der freigesetzten Aktivität.

Vom Moment der Zerstörung des Reaktors durch die beiden Explosionen an war der Reaktorkern offen zur Umwelt. Da auch die Hüllrohre vielfach beschädigt worden waren, verblieb die UO_2 -Matrix des Kernbrennstoffs als einzige technische Barriere zum Einschluss der radioaktiven Stoffe. Bereits während der Leistungsexkursionen waren einige Regionen des Brennstoffs kurzzeitig ($< 3 \text{ s}$) auf Temperaturen von bis zu etwa 3000 °C aufgeheizt

worden, wobei ein Teil des Brennstoffs durch expandierende Gase verteilt wurde. Diese mechanische Freisetzung der chemisch weitgehend unveränderten Brennstoffpartikel wurde durch den anschließenden Brand des Graphitmoderators fortgeführt, da die aufsteigenden Verbrennungsgase auch Feststoffe mitrissen. Im Allgemeinen wird hierfür eine Freisetzung von etwa $(3,0 \pm 1,5)$ % des radioaktiven Inventars angenommen (vgl. Tab. 1) [13, 27]. Eine jüngere Abschätzung kam allerdings zu dem Schluss, dass lediglich $(1,4 \pm 0,5)$ % außerhalb des Kraftwerksgeländes gelangt sind [29, 30, 31]. Zusätzlich zu dieser undifferenzierten Freisetzung kam es bereits unmittelbar nach den Explosionen zum Entweichen eines Großteils der gasförmigen Verbindungen. Insbesondere waren dies die Spaltedelgase ^{85}Kr , $^{85\text{m}}\text{Kr}$, ^{87}Kr , ^{88}Kr , ^{133}Xe , ^{135}Xe , $^{135\text{m}}\text{Xe}$ und ^{138}Xe [13, 27, 31].

In begrenzten, durch die Leistungsexkursionen kurzzeitig besonders heißen (> 2600 °C) Regionen war der Brennstoff geschmolzen und hatte eine mit Zirkonium verunreinigte UO_x -Phase gebildet. Da zunächst keine Kühlung des durch die Nachzerfallswärme und exotherme chemische Reaktionen aufgeheizten Reaktors hergestellt werden konnte, herrschten während des weiteren Verlaufs in großen Teilen des Reaktorkerns Temperaturen von bis zu 2000 °C. Bereits oberhalb von 1200 °C begann eine örtlich begrenzte Reaktion der Zirkoniumlegierungen mit Edelstahl. Die dabei entstandene Schmelze war in der Lage, die Hüllrohre und den UO_2 -Brennstoff deutlich unterhalb ihrer Schmelzpunkte aufzulösen. Ab etwa 1800 °C schmolzen die bisher nicht umgesetzten Zirkoniumlegierungen und beschleunigten so die Auflösung des Kernbrennstoffs unter Bildung einer Zr-U-O-Phase mit variabler chemischer Zusammensetzung und einem Urananteil von bis zu 20 % [32, 33]. Verbindungen, die unter diesen Bedingungen flüchtig waren, konnten als Gas oder Aerosol aus der Schmelze entweichen. Die hierdurch freigesetzten Radionuklide waren vor allem ^{129}I , ^{131}I , ^{132}I , ^{133}I , ^{134}I , ^{135}I , $^{129\text{m}}\text{Te}$, ^{132}Te , ^{134}Cs , ^{136}Cs , ^{137}Cs und ^{138}Cs .

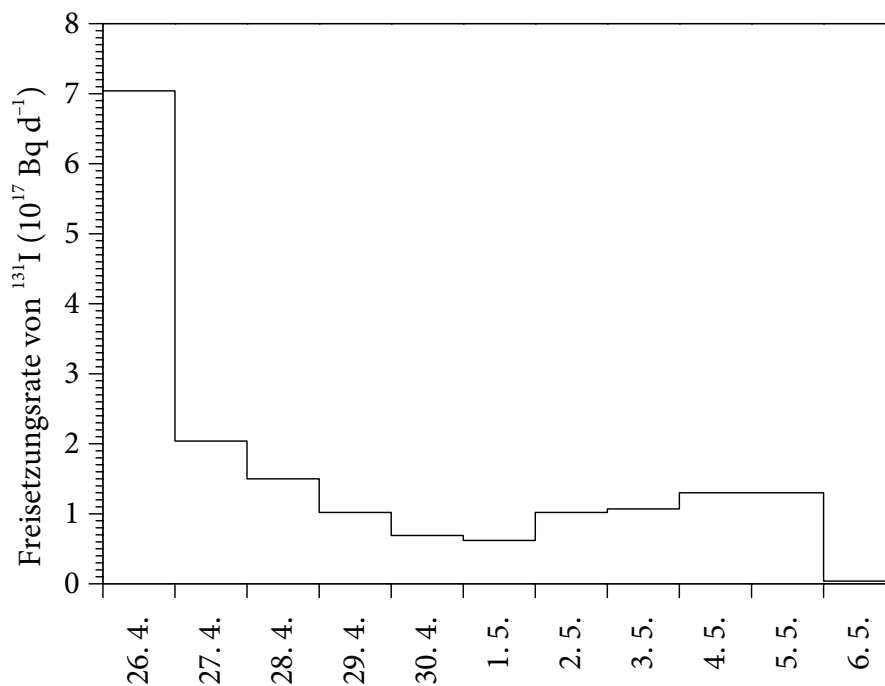
Die geschmolzenen Materialien aus dem Reaktorkern (das so genannte Corium) sammelten sich am Boden der Reaktorgrube. Durch Reaktion mit dem Beton bildete sich hier eine weitere Phase in Form einer $(\text{Zr}, \text{U})\text{SiO}_4$ -Schmelze. Der darüber liegende Graphitmoderator hatte eine Filterwirkung auf die flüchtigen Radionuklide. Die anfänglich hohe Freisetzungsrates ging daher nach etwa einem Tag deutlich zurück. Ungefähr am 1. Mai war die abdeckende Graphitschicht weitgehend abgebrannt, sodass die Emission von flüchtigen Radionukliden wieder zunahm. Der durch die abgeworfenen Materialien verursachte Wärmestau verstärkte diesen Vorgang zusätzlich. Am 3. Mai war das lavaähnliche Corium durch den unteren biologischen Schild geschmolzen und breitete sich nun horizontal im Dampfverteilerkorridor unterhalb des Reaktors aus (vgl. Abb. 2). Die hierbei neu geschaffene, vergrößerte Oberfläche der Schmelze begünstigte eine weitere Freisetzung von flüchtigen Radionukliden. Das Corium konnte teilweise bis in die Kondensationskammer vordringen. Beim Kontakt mit der Schmelze verdampfte das dort verbliebene Wasser, wodurch eine erhöhte Erzeugung von Aerosolen verursacht wurde. Etwa am 4. Mai hatte das Corium genügend zusätzliche Stoffe aufgeschmolzen (etwa 400 t Material aus dem unteren biologischen Schild), um die Fähigkeit zu verlieren, mit den umgebenden Materialien zu reagieren [34]. Durch die Ausbreitung und das Abklingen der Nachzerfallswärme kühlte die Schmelze ab und verfestigte sich schließlich. Aus diesem Grund, wegen der teilweisen Abdichtung sowie verbesserten Kühlung des zerstörten Reaktors und als Folge des

Tab. 1: Abschätzung des Aktivitätsinventars von Tschernobyl 4 und des davon freigesetzten Anteils (zerfallskorrigiert zum 26. April 1986) [27]

| Radionuklid | Halbwertszeit | Aktivitätsinventar am 26. April 1986 (Bq) | freigesetzte Aktivität (Bq) | freigesetzter Anteil des Inventars |
|--------------------|---------------------|--|--------------------------------|---------------------------------------|
| ³ H | 12,3 a | $1,4 \cdot 10^{15}$ | $1,4 \cdot 10^{15}$ | 100 % |
| ¹⁴ C | $5,7 \cdot 10^3$ a | $1 \cdot 10^{14}$ | | |
| ⁸⁵ Kr | 10,7 a | $2,8 \cdot 10^{14}$ | $2,8 \cdot 10^{14}$ | 100 % |
| ⁸⁹ Sr | 50,5 d | $3,96 \cdot 10^{18}$ | $1,6 \cdot 10^{17}$ | 4 % |
| ⁹⁰ Sr | 29,1 a | $2,2 \cdot 10^{17}$ | $8,8 \cdot 10^{15}$ | 4 % |
| ⁹⁵ Zr | 64,0 d | $5,85 \cdot 10^{18}$ | $1,8 \cdot 10^{17}$ | 3 % |
| ⁹⁵ Nb | 35,2 d | $5,66 \cdot 10^{18}$ | | |
| ⁹⁹ Mo | 2,75 d | $6,11 \cdot 10^{18}$ | $1,8 \cdot 10^{17}$ | 3 % |
| ¹⁰³ Ru | 39,4 d | $3,77 \cdot 10^{18}$ | $1,7 \cdot 10^{17}$ | 5 % |
| ¹⁰⁶ Ru | 1,01 a | $8,5 \cdot 10^{17}$ | $7,3 \cdot 10^{16}$ | 9 % |
| ^{110m} Ag | 249,9 d | $1,3 \cdot 10^{15}$ | | |
| ¹²⁵ Sb | 2,7 a | $1,5 \cdot 10^{16}$ | | |
| ^{129m} Te | 33,6 d | $1,04 \cdot 10^{18}$ | $2,4 \cdot 10^{17}$ | 23 % |
| ¹³² Te | 3,3 d | $4,2 \cdot 10^{18}$ | $1,0 \cdot 10^{18}$ | 25 % |
| ¹²⁹ I | $1,6 \cdot 10^7$ a | $8,1 \cdot 10^{10}$ | | |
| ¹³¹ I | 8,04 d | $3,2 \cdot 10^{18}$ | $1,8 \cdot 10^{18}$ | 55 % |
| ¹³² I | 2,3 h | $4,2 \cdot 10^{18}$ | $1,0 \cdot 10^{18}$ | 25 % |
| ¹³³ I | 20,8 h | $4,8 \cdot 10^{18}$ | $9,1 \cdot 10^{17}$ | 19 % |
| ¹³⁴ I | 52,6 min | $2,05 \cdot 10^{18}$ | $2,5 \cdot 10^{16}$ | 1 % |
| ¹³⁵ I | 6,6 h | $2,9 \cdot 10^{18}$ | $2,5 \cdot 10^{17}$ | 9 % |
| ¹³³ Xe | 5,25 d | $6,51 \cdot 10^{18}$ | $6,5 \cdot 10^{18}$ | 100 % |
| ¹³⁴ Cs | 2,06 a | $1,5 \cdot 10^{17}$ | $5,4 \cdot 10^{16}$ | 36 % |
| ¹³⁶ Cs | 13,2 d | $1,1 \cdot 10^{17}$ | | |
| ¹³⁷ Cs | 30,0 a | $2,6 \cdot 10^{17}$ | $8,5 \cdot 10^{16}$ | 33 % |
| ¹³⁸ Cs | 32,2 min | $6,55 \cdot 10^{18}$ | | |
| ¹⁴⁰ Ba | 12,7 d | $6,07 \cdot 10^{18}$ | $2,4 \cdot 10^{17}$ | 4 % |
| ¹⁴⁰ La | 1,678 d | $6,07 \cdot 10^{18}$ | $2,4 \cdot 10^{17}$ | 4 % |
| ¹⁴¹ Ce | 32,5 d | $5,55 \cdot 10^{18}$ | $1,7 \cdot 10^{17}$ | 3 % |
| ¹⁴⁴ Ce | 285 d | $3,92 \cdot 10^{18}$ | $1,2 \cdot 10^{17}$ | 3 % |
| ¹⁴⁷ Nd | 11,0 d | $2,16 \cdot 10^{18}$ | $6,5 \cdot 10^{16}$ | 3 % |
| ¹⁵⁴ Eu | 8,6 a | $1,4 \cdot 10^{16}$ | $4,2 \cdot 10^{14}$ | 3 % |
| ²³⁵ U | $7,04 \cdot 10^8$ a | $9,6 \cdot 10^{10}$ | $2,9 \cdot 10^9$ | 3 % |
| ²³⁶ U | $2,34 \cdot 10^7$ a | $8,5 \cdot 10^{12}$ | $2,6 \cdot 10^{11}$ | 3 % |
| ²³⁸ U | $4,47 \cdot 10^9$ a | $2,3 \cdot 10^{12}$ | $6,9 \cdot 10^{10}$ | 3 % |
| ²³⁷ Np | $2,14 \cdot 10^6$ a | $2,6 \cdot 10^{11}$ | $7,8 \cdot 10^9$ | 3 % |
| ²³⁹ Np | 2,36 d | $5,81 \cdot 10^{19}$ | $1,7 \cdot 10^{18}$ | 3 % |
| ²³⁶ Pu | 2,9 a | $1 \cdot 10^{11}$ | $3 \cdot 10^9$ | 3 % |

Tab. 1 (Fortsetzung)

| Radionuklid | Halbwertszeit | Aktivitätsinventar am 26. April 1986 (Bq) | freigesetzte Aktivität (Bq) | freigesetzter Anteil des Inventars |
|-------------------|---------------------|--|--------------------------------|---------------------------------------|
| ^{238}Pu | 88 a | $9,3 \cdot 10^{14}$ | $2,8 \cdot 10^{13}$ | 3 % |
| ^{239}Pu | $2,41 \cdot 10^4$ a | $9,6 \cdot 10^{14}$ | $2,9 \cdot 10^{13}$ | 3 % |
| ^{240}Pu | $6,57 \cdot 10^3$ a | $1,5 \cdot 10^{15}$ | $4,5 \cdot 10^{13}$ | 3 % |
| ^{241}Pu | 14,4 a | $1,9 \cdot 10^{17}$ | $5,7 \cdot 10^{15}$ | 3 % |
| ^{242}Pu | $3,74 \cdot 10^5$ a | $2,1 \cdot 10^{12}$ | $6,3 \cdot 10^{10}$ | 3 % |
| ^{241}Am | 433 a | $1,4 \cdot 10^{14}$ | $4,2 \cdot 10^{12}$ | 3 % |
| ^{243}Am | $7,4 \cdot 10^3$ a | $5,6 \cdot 10^{12}$ | $1,7 \cdot 10^{11}$ | 3 % |
| ^{242}Cm | 162,9 d | $3,1 \cdot 10^{16}$ | $9,3 \cdot 10^{14}$ | 3 % |
| ^{244}Cm | 18,1 a | $1,8 \cdot 10^{14}$ | $5,4 \cdot 10^{12}$ | 3 % |

Abb. 3: Tägliche Freisetzung von ^{131}I im Verlauf des Unfalls [27]

weitgehenden Verlöschens des Graphitbrands nahm am 6. Mai die Emission von Radionukliden stark ab [21, 35].

Als Beispiel für die Entwicklung der Emission der flüchtigen Radionuklide ist in Abb. 3 der zeitliche Verlauf der Freisetzung von ^{131}I dargestellt. Eine Abschätzung des gesamten radioaktiven Inventars von Tschernobyl 4 am 26. April 1986 und des davon freigesetzten Anteils ist in Tab. 1 zusammengestellt. Auffällige Abweichungen bei den relativen Emissionen chemisch weitgehend identischer Nuklide (z. B. der verschiedenen Iod-Isotope) sind durch das Abklingen kurzlebiger Radionuklide innerhalb des Reaktors entstanden.

2.6 Transport der Radionuklide

Die bereits bei der Freisetzung erfolgte physikalische und chemische Differenzierung der Radionuklide setzte sich bei dem atmosphärischen Transport und der anschließenden Deposition weiter fort. Die Verteilung größerer Trümmer des Reaktors beschränkte sich auf das Betriebsgelände des Kernkraftwerks. Zum Teil wurde dieses Material bei den Aufräumarbeiten zurück in das Reaktorgebäude geworfen.

Eine weitere Verteilung erfuhren dagegen verschiedene brennstoffhaltige Teilchen (sog. *hot particles*), die durch die Explosionen und den anschließenden Brand des Graphitmoderators freigesetzt worden waren. Die zuerst ausgeworfenen Partikel besaßen einen aerodynamischen Durchmesser von bis zu einigen 10 μm und enthielten zu einem großen Teil die ursprüngliche UO_2 -Brennstoffmatrix. Dagegen wurde in später freigesetzten Teilchen der Brennstoff durch die Luft zum Teil oxidiert (UO_{2+x}). Darüber hinaus traten Teilchen auf, die aus der Zr-U-O-Phase bestanden, die bei dem Schmelzen des Reaktorkerns gebildet worden war und auch in den lavaähnlichen Massen gefunden wurde. Kleinere Mengen enthielten die mit Zirkonium verunreinigte UO_x -Phase, die unmittelbar bei der Leistungsexkursion unter hohen Temperaturen entstanden war. In den Partikeln waren die Konzentrationsverhältnisse der nichtflüchtigen Radionuklide, insbesondere von ^{140}La , ^{141}Ce , ^{144}Ce und der Actinoide, denen im ursprünglichen Brennstoff sehr ähnlich. Da in diesem Fall keine Freisetzung aus dem geschmolzenen Corium stattgefunden hatte, lag nahezu die gesamte freigesetzte Aktivität dieser Nuklide in Form der beschriebenen Partikel vor, davon etwa 80–90 % in größeren Teilchen mit mehr als 10 μm Durchmesser. Dies galt auch für ^{95}Zr und ^{95}Nb , die jedoch wechselnde Aktivitäten im Vergleich zu den übrigen nichtflüchtigen Radionukliden aufwiesen, je nachdem wie groß der Anteil von Hüllrohr- und Druckröhrenmaterialien (in denen diese Nuklide als Aktivierungsprodukte auftraten) an der jeweiligen Schmelze waren [21, 27, 31, 36, 37, 38].

Die relativen Konzentrationen der flüchtigen Radionuklide, wie die des Iods, Tellurs, und Cäsiums, stellenweise auch die des Rutheniums oder Bariums, waren in den brennstoffhaltigen Partikeln teilweise stark vermindert. Die betroffenen Nuklide waren bei hohen Temperaturen aus dem geschmolzenen Corium oder den durch Oxidation aufgebrochenen Kristallgittern der UO_{2+x} -Partikel (vgl. auch Abschn. 5.5.3) entwichen und breiteten sich danach in Form von flüchtigen Verbindungen oder getragen von Aerosolen aus. Vermutlich durch Kondensation auf verschiedenen Oberflächen bildeten sie zum Teil metallische

Partikel (häufig auch als Ruthenium-Partikel* bezeichnet), welche nahezu kein Uran enthielten und mit Durchmessern von maximal $0,7 \mu\text{m}$ im Allgemeinen kleiner als die brennstoffhaltigen Teilchen waren [21, 37, 38, 39]. Möglicherweise handelte es sich hierbei auch um ein Produkt der metallischen ϵ -Phase, welche sich mit zunehmendem Abbrand in allen UO_2 -Brennstoffen bildet und Molybdän (24–43 %), Technetium (8–16 %), Ruthenium (27–52 %), Rhodium (4–10 %) sowie Palladium (3–15 %) in variablen Anteilen enthält [4].

Veränderliche meteorologische Bedingungen, mit Winden in verschiedenen Richtungen und unterschiedlichen Höhen, sowie eine kontinuierliche Freisetzung über eine Dauer von zehn Tagen führten zu einem sehr komplexen Verteilungsmuster der Radionuklide. Die ersten, hauptsächlich durch die Explosionen freigesetzten Partikel bildeten eine nur 1–1,5 km breite Wolke, die sich in einer relativ niedrigen Höhe von 300–500 m fortbewegte. In der hier vorliegenden ruhigen Nachtluft konnte sich diese so genannte Westfahne etwa 100 km vom Reaktor nach Westen erstrecken [40]. Die leichteren Partikel, Aerosole und gasförmigen Verbindungen wurden mit den Rauchgasen des brennenden Graphitmoderators bis in eine Höhe von etwa 1500 m getragen und von hier teilweise über weite Strecken transportiert. Gasförmige und flüchtige Verbindungen, speziell des Iods und Cäsiums, gelangten auch in größere Höhen (6–9 km). Durch den am 26. April in 1500 m Höhe vorherrschenden Südostwind ($v = 8\text{--}10 \text{ m s}^{-1}$) gelangten die ersten Emissionen über Weißrussland in den skandinavischen Raum und erreichten am 28. April das Baltikum, Schweden und Finnland. Die am 27. April freigesetzten Radionuklide zogen zunächst über Polen, von wo sie nach Süd- und Westdeutschland umgelenkt wurden. Im weiteren Verlauf überquerte diese Wolke dann Nordfrankreich und Großbritannien. Am 28. April drehte der Wind auf West. Die Emissionen zogen somit über das südliche Weißrussland und gelangten bis über Russland. Ab dem 29. April zogen die freigesetzten Radionuklide zunehmend in südliche Richtungen und erreichten den Balkan sowie Vorderasien. Am 3. Mai wurde die Wolke in Japan, ab dem 5. Mai in Kanada und in den USA festgestellt. Auf die südliche Erdhalbkugel gelangten keine nennenswerten radioaktiven Stoffe aus Tschernobyl 4. In den Folgemonaten sank die Aktivitätskonzentration in der Luft kontinuierlich und war in Deutschland zum Jahresende 1986 auf einem Niveau wie vor dem Unfall [31, 41].

Bei der Deposition von Fallout aus den Ausbreitungswolken traten bedingt durch verschiedene Wettersituationen, Geländeprofile und Vegetationsformen lokal höchst unterschiedliche Aktivitätskonzentrationen auf. Vor allem, wo Niederschlag zeitlich mit der Ankunft der radioaktiven Emissionen aus Tschernobyl zusammenfiel, kam es zu verstärkten Ablagerungen von Radionukliden. Brennstoffhaltige Teilchen und andere partikelgetragene Radionuklide setzten sich überwiegend im Nahbereich um Tschernobyl 4 ab. So entstanden Kontaminationen mit $^{239,240}\text{Pu}$ von über 4 kBq m^{-2} ausschließlich in weniger als 30 km Entfernung zum Reaktor. In dem weißrussischen Gebiet um Gomel und Mogilev (mittlere Entfernung: 200 km) lagen die Depositionsdichten dagegen im Bereich von 0,07 bis $0,7 \text{ kBq m}^{-2}$. Ähnlich verhielt es sich mit der Kontamination mit ^{90}Sr : Flächen mit Depositionsdichten von

* Dieser irreführende Name rührt von der anfänglichen Ausnutzung der γ -Strahlung zur Suche und Analyse von radioaktiven Partikeln her, wobei oft die intensive γ -Strahlung des ^{103}Ru ($t_{1/2} = 39,4 \text{ d}$) und des

$^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$ ($t_{1/2} = 1,01 \text{ a}$) herausragte. Neben Ru enthielten diese Partikel jedoch auch andere Übergangsmetalle, wie Mo, Tc, Rh, Fe, Ni und Pd [37, 42].

mehr als 100 kBq m^{-2} lagen beinahe ausschließlich innerhalb von 30 km um den Reaktor. Kontaminationen über 37 kBq m^{-2} (1 Ci km^{-2}) traten mit wenigen Ausnahmen in höchstens 100 km Entfernung auf.

Im Vergleich zu den nicht flüchtigen Radionukliden entstanden hohe Kontaminationen mit ^{137}Cs auch in deutlich größeren Entfernungen. Jedoch traten auch hierbei die größten Depositionsdichten in der Nähe des Reaktors auf. In bis zu etwa 30 km Entfernung lagen die Werte über $1,5 \text{ MBq m}^{-2}$. Ein ähnlich hoch kontaminierter Bereich war das Gebiet Gomel-Mogilev-Bryansk. Im etwa 500 km entfernten Gebiet Kaluga-Tula-Orel wurden mit bis zu $0,5 \text{ MBq m}^{-2}$ ebenfalls lokal erhöhte Depositionsdichten erreicht. Allgemein überstieg in weiten Gebieten der ukrainischen Regionen um Kiew, Shitomir, Tschernigow, Rowno und Lutsk sowie den südlichen Teilen der weißrussischen Regionen um Gomel und Brest die Kontamination mit ^{137}Cs 37 kBq m^{-2} [21, 22, 25, 26, 27, 43, 44, 45, 46, 47]. Außerhalb der Sowjetunion traten auch in Schweden, Finnland, Österreich, Norwegen, Bulgarien, der Schweiz, Griechenland, Slowenien, Italien und Moldawien lokale Depositionsdichten über 37 kBq m^{-2} auf [27, 31].

2.7 Evakuierungen

Die Bevölkerung in der Umgebung des Kernkraftwerks wurde entsprechend der Strahlenbelastung und der Nähe zum zerstörten Reaktor schrittweise evakuiert. Detaillierte Angaben hierzu finden sich in [21, 25, 26, 27, 31, 43, 48]. Die dabei für diese Arbeit wichtigen Aspekte werden im Folgenden zusammengefasst.

Die Evakuierungsmaßnahmen wurden in der Ukraine am 27. April mit der drei Kilometer entfernten Stadt Pripjat' (49 360 Personen) und der benachbarten Bahnstation von Janow (254 Personen) begonnen. Vom 30. April bis zum 3. Mai folgte die Evakuierung des ukrainischen Gebiets im Umkreis von 10 km um das Kernkraftwerk (10 090 Personen). Vom 3. bis zum 7. Mai wurde diese Sperrzone auf einen Umkreis von 30 km ausgeweitet, wovon 28 133 Personen betroffen waren. Aufgrund der erwarteten Strahlenbelastung (über 100 mSv im ersten Jahr nach dem Unfall) wurden nach entsprechenden Entscheidungsmessungen (Grenzwert: 5 mR h^{-1} am 10. Mai 1986) vom 14. Mai bis zum 16. August 2 858 weitere Bewohner der umliegenden Gebiete umgesiedelt. Als letzte ukrainische Siedlung wurde im September 1986 Bober (711 Einwohner) evakuiert. Somit wurden in der Ukraine 91 406 Personen aus 75 Siedlungen umgesiedelt.

In Weißrussland wurde die Evakuierung der 30-km-Zone vom 2. bis zum 7. Mai durchgeführt, wovon 51 Dörfer mit 11 358 Einwohnern betroffen waren. In einer zweiten Phase vom 3. bis zum 10. Juni wurden 6 017 Personen aus 28 Dörfern außerhalb der 30-km-Zone evakuiert, für die eine Strahlenbelastung von mehr als 100 mSv im ersten Jahr erwartet wurde. Ihnen folgten im August und September 7 350 weitere Bewohner von 29 Dörfern. Zusammengefasst wurden in Weißrussland 24 725 Personen aus 108 überwiegend ländlichen Siedlungen umgesiedelt.

In Russland wurden nur 186 Einwohner aus vier Dörfern umgesiedelt, sodass bis zum Herbst 1986 insgesamt etwa 116 000 Personen aus 187 Siedlungen evakuiert wurden. Im

selben Zeitraum wurden etwa 50 000 Rinder, 13 000 Schweine, 3 300 Schafe und 700 Pferde aus der zu evakuierenden Zone gebracht.

Eine detaillierte Untersuchung der Strahlenbelastung führte im Juni 1986 zur Wiederbesiedelung von zwei ukrainischen Dörfern (Tscheremoshnija und Nivetskoe) durch 279 Einwohner. Die geänderte Gefährdungssituation durch die Fertigstellung des Shelters zum Einschluss von Tschernobyl 4 erlaubte die Empfehlung, die Einwohner von 15 anderen ukrainischen und 12 weißrussischen Siedlungen zurückkehren zu lassen. Dementsprechend wurden die 12 weißrussischen Dörfer durch 1612 Einwohner wiederbesiedelt. Dagegen entschieden die ukrainischen Behörden, dass eine Wiederbesiedelung innerhalb der evakuierten Zone wirtschaftlich und sozial nicht erstrebenswert sei. Dessen ungeachtet kehrten einige, hauptsächlich ältere Einwohner zu 15 Dörfern innerhalb der evakuierten Zone selbstständig zurück. Die geschätzte Einwohnerzahl dieser Siedlungen betrug im Frühjahr 1987 etwa 900, im September 1988 etwa 1 200 und 1990 etwa 1 000. 1996–1997 wurde die Zahl auf 600–800 geschätzt. Der Rückgang ist hauptsächlich auf Abwanderungen zurückzuführen und nicht auf Todesfälle.

Neben dem für das erste Jahr nach dem Unfall (26. April 1986 bis 25. April 1987) für Evakuierungen festgelegten Grenzwert von 100 mSv (nur durch externe Bestrahlung) wurden auch vorübergehende Werte für die Folgejahre festgeschrieben: 30 mSv für 1987 und jeweils 25 mSv für 1988 und 1989 (Summe aller Beiträge zur Strahlenbelastung). 1988 wurde ein neues Konzept vorgestellt, das sich an der gesamten Lebenszeitdosis eines 1986 geborenen Kindes während einer Lebenszeit von 70 Jahren orientierte. Der hierfür gewählte Grenzwert von 350 mSv war jedoch nicht unumstritten. Dieses so genannte 35-rem-Konzept trat ab 1990 in Kraft. Für Umsiedlungen und Entschädigungen wurde im April 1990 ein Konzept eingeführt, für das die direkt messbare Kontamination des Bodens als Kriterium herangezogen wurde. Hierdurch wurde eine Evakuierung von Gebieten mit einer ^{137}Cs -Kontamination über 1480 kBq m^{-2} (40 Ci km^{-2}) vorgeschrieben, was weitgehend der bisher evakuierten Zone entsprach. Darüber hinaus wurde eine zweite Zone festgelegt, in der die ^{137}Cs -Kontamination im Bereich von $555\text{--}1480 \text{ kBq m}^{-2}$ ($15\text{--}40 \text{ Ci km}^{-2}$) lag. Hier war die Evakuierung für schwangere Frauen sowie Kinder vorgeschrieben und für die übrige Bevölkerung optional. Als Teil eines Programms zur Verbesserung der Lebensbedingungen sollte den Bewohnern dieser Zone eine monatliche Entschädigung von 30 Rbl gezahlt werden. Für die Einwohner einer dritten Zone mit einer ^{137}Cs -Kontamination im Bereich von $37\text{--}555 \text{ kBq m}^{-2}$ ($1\text{--}15 \text{ Ci km}^{-2}$) sah das Programm eine Zahlung von 15 Rbl pro Monat vor. Eine Umsiedelung war hier jedoch keine Option. (Zur Herleitung der sowjetischen Dosis-konzepte siehe [25]).

Nach der Erklärung der Souveränität legte die Ukraine 1991 eigene Gesetze für die kontaminierten Gebiete fest [49]. Die Einteilung der kontaminierten Zonen wurde dabei zum Teil beibehalten (vgl. Tab. 2). Eine Evakuierung wurde nun jedoch auch für die zweite Zone zwingend vorgeschrieben.

Zusätzlich zu den über 91 000 Personen, die bereits 1986 evakuiert worden waren, mussten gemäß der geänderten Rechtslage in der Ukraine ungefähr 44 000 weitere Personen (etwa 17 000 Familien) aus 82 Dörfern umgesiedelt werden. Bis zum 1. Oktober 1995 war die Umsiedelung von 11 523 Familien erfolgt, während weitere 5 419 nach wie vor in der Zone der obligatorischen Evakuierung lebten. In der dritten Zone ermöglichte das ukrainische Recht

eine freiwillige Umsiedelung. 12 369 Familien haben sich hierfür gemeldet, wovon etwa 9 000 zwischen 1990 und 1995 umgesiedelt wurden.

Tab. 2: Einteilung der kontaminierten Zonen in der Ukraine [48, 49]

| Zone | Kategorie | Kriterien |
|------|----------------------------|---|
| 1. | Sperrzone | 1986 evakuiertes Gebiet $a_F(^{137}\text{Cs}) \geq 1\,480 \text{ kBq m}^{-2}$ |
| 2. | obligatorische Evakuierung | $a_F(^{137}\text{Cs}) \geq 555 \text{ kBq m}^{-2}$, $a_F(^{90}\text{Sr}) \geq 111 \text{ kBq m}^{-2}$ oder $a_F(^{239,240}\text{Pu}) \geq 3,7 \text{ kBq m}^{-2}$ $D_{\text{eff}} > 5 \text{ mSv pro Jahr}$ |
| 3. | freiwillige Evakuierung | $185 \text{ kBq m}^{-2} \leq a_F(^{137}\text{Cs}) < 555 \text{ kBq m}^{-2}$, $5,5 \text{ kBq m}^{-2} \leq a_F(^{90}\text{Sr}) < 111 \text{ kBq m}^{-2}$ oder $0,37 \text{ kBq m}^{-2} \leq a_F(^{239,240}\text{Pu}) < 3,7 \text{ kBq m}^{-2}$ $D_{\text{eff}} > 1 \text{ mSv pro Jahr}$ |
| 4. | radiologische Kontrolle | $37 \text{ kBq m}^{-2} \leq a_F(^{137}\text{Cs}) < 185 \text{ kBq m}^{-2}$, $0,74 \text{ kBq m}^{-2} \leq a_F(^{90}\text{Sr}) < 5,5 \text{ kBq m}^{-2}$ oder $0,185 \text{ kBq m}^{-2} \leq a_F(^{239,240}\text{Pu}) < 0,37 \text{ kBq m}^{-2}$ $D_{\text{eff}} > 0,5 \text{ mSv pro Jahr}$ |
| | nicht eingeschränkt | $D_{\text{eff}} \leq 0,5 \text{ mSv pro Jahr}$ |

3 Aktuelle Situation in den evakuierten Gebieten

3.1 Psychosoziale und ökonomische Folgen

Die Folgen des Unfalls und der beinahe zeitgleiche Zerfall der Sowjetunion waren mit einer Verschlechterung der allgemeinen wirtschaftlichen Lage, einer drastisch ansteigenden Arbeitslosigkeit und Armut sowie einer medizinischen Unterversorgung verbunden. Dabei stellen Armut, die sich in der früheren Sowjetunion ausbreitenden Lifestyle-Krankheiten und psychische Probleme eine viel größere Bedrohung für die lokalen Gemeinden als die radioaktive Kontamination dar [50].

Aus medizinischer Sicht sind die Auswirkungen einer nicht ausreichenden Lebensmittelversorgung, einer vitaminarmen Ernährung, eines gesteigerten Alkohol- und Tabakkonsums und vor allen Dingen die Auswirkungen durch psychischen und sozialen Stress, bedingt durch berechtigte Ängste und unbegründete Befürchtungen, zu berücksichtigen. Fehlende und unglaubwürdige Informationen über die Situation, das Gefühl, im Stich gelassen zu werden, das fehlende Vertrauen in die behördliche Kontrolle und damit letztendlich auch das fehlende Vertrauen in die Durchführbarkeit und die Wirksamkeit der getroffenen Maßnahmen sowie die zahlreichen Einschränkungen im täglichen Leben können als Auslöser von Ängsten und als Basis manch aufgetretener Krankheit gewertet werden. Angesichts der radioaktiven Kontamination, wirtschaftlichen Depression, Fehlinformation und eines gravierenden Vertrauensverlusts können Gesundheitsstörungen auftreten, bei denen dann die Angst vor der Strahlung mehr Schäden verursacht als die Strahlung selbst [50, 51, 52, 53].

Den Einwohnern in den betroffenen Gebieten fehlen noch immer die Informationen, die sie benötigen, um ein gesundes und produktives Leben, das für sie möglich ist, zu führen. Weiterhin fortbestehende Mythen und Fehlauffassungen in Bezug auf die Strahlungsgefahr haben zu einem lähmenden Fatalismus geführt. Diese Probleme treten in einer negativen Einschätzung der eigenen Gesundheit, dem Glauben an eine verkürzte Lebenserwartung und einer Abhängigkeit von staatlicher Hilfe zutage. Die Ängste vor den Effekten der Strahlung scheinen nicht zurückzugehen. Stattdessen können sie sich in weiten Teilen der Bevölkerung auch über die Grenzen der kontaminierten Gebiete hinaus ausbreiten. Speziell Eltern können durch ihr beispielhaftes Verhalten und übertriebene Fürsorge ihre Ängste auf ihre Kinder übertragen. Obwohl sie für eine weite Bandbreite von medizinischen Beschwerden den Unfall von Tschernobyl verantwortlich machen, ignorieren viele Einwohner der kontaminierten Gebiete die Bedeutung von persönlichen Verhaltensweisen bei der Erhaltung ihrer Gesundheit. Dies betrifft nicht nur strahlungsbedingte Risiken, wie zum Beispiel solche durch den Verzehr von Pilzen und Beeren, welche in kontaminierten Wäldern gesammelt wurden, sondern auch Bereiche, in denen das individuelle Verhalten maßgeblich ist, wie zum Beispiel den Missbrauch von Alkohol und Tabak [50].

Die schnelle Umsiedelung großer Bevölkerungsgruppen aus überwiegend land- und forstwirtschaftlich geprägten Regionen in urbane Wohngegenden zerstörte viele ethnische und soziale Bindungen. Dies betraf nicht nur die umgesiedelte Bevölkerung, sondern hatte auch Auswirkungen auf die Einwohner der Gebiete, in denen die evakuierten Menschen

untergebracht wurden. Soziale Spannungen zwischen den alten und neuen Einwohnern trugen zu dem Gefühl der Ächtung der Neuankömmlinge bei. Für viele Betroffene stellt die Umsiedelung eine tief traumatisierende Erfahrung dar. Sogar wenn ihre Verluste kompensiert, kostenloser Wohnraum angeboten und ihnen die Wahl des neuen Wohnortes überlassen wurden, empfinden viele den Vorgang als ungerecht. Auch in diesem Zusammenhang wird der lähmende Fatalismus deutlich: Eine große Zahl ist arbeitslos und glaubt, dass sie keinen Platz in der Gesellschaft sowie nur wenig Einfluss auf ihr eigenes Leben besitzt. Einige ältere umgesiedelte Menschen werden sich womöglich niemals an ihre neue Situation anpassen können [50, 52].

Besser an die allgemeine Situation angepasst erscheint die Bevölkerungsgruppe, die nicht aus den kontaminierten Gebieten evakuiert wurde. Der Anteil der Bewohner der dritten Zone, die eine Umsiedelung wünschten, sank in den Jahren nach dem Unfall kontinuierlich. Bei denjenigen, die die Region weiterhin verlassen wollen, handelt es sich hauptsächlich um junge Menschen, die besorgt darüber sind, ihre Kinder in einem kontaminierten Gebiet aufzuziehen [50, 52].

Die psychologisch am besten eingestellte Gruppe sind selbstständige Rücksiedler (so genannte *self-settlers*), die zunächst evakuiert wurden und trotz der bestehenden Einschränkungen und Verbote in die zweite Zone zurückgekehrt sind [54]. Diese Menschen behaupten, dass die Bedrohung durch die Strahlung nicht so groß sei, wie die Behörden erklären. Wirtschaftliche Überlegungen spielen für ihre Rückkehr nur eine untergeordnete Rolle, wichtiger, besonders für ältere Menschen, sind dagegen kulturelle Gründe, wie der Wunsch in der traditionellen Heimat zu leben, wo die Vorfahren begraben wurden. Obschon einige Rücksiedler stolz auf ihre Unabhängigkeit sind, haben viele wenig Vertrauen in ihre eigenen Möglichkeiten, ihre Situation zu verbessern [50, 52, 55].

Die Gemeinden in den kontaminierten Gebieten leiden unter einer deutlich verzerrten demographischen Struktur. Als Folge der Umsiedelungen und freiwilligen Abwanderungen ist der Anteil der älteren Menschen ungewöhnlich hoch. In einigen Distrikten übertrifft die Zahl der Pensionäre die der arbeitsfähigen Einwohner. Prinzipiell korreliert die Kontamination einer Region mit der Überalterung ihrer Bevölkerung. Ein großer Anteil der fachkundigen, gebildeten und unternehmerischen Menschen hat die betroffenen Regionen verlassen, was die Chancen für eine wirtschaftliche Erholung beeinträchtigt und die Gefahr der Armut steigert [50].

Die Abwanderung der jüngeren Menschen hat auch psychologische Auswirkungen. In einer überalternden Bevölkerung übersteigt naturgemäß die Mortalität die Geburtenrate. Dieser Umstand hat den Eindruck verstärkt, dass die betroffenen Gebiete ein gefährlicher Platz zum Leben seien. Schulen, Krankenhäusern und vielen anderen Organisationen mangelt es an qualifizierten Fachkräften, auch wenn deren Bezahlung relativ hoch ist, sodass die Versorgung mit sozialen Dienstleistungen beeinträchtigt ist [50].

Infolge der für die zweite Zone bestehenden Restriktionen existieren in den von den Rücksiedlern bewohnten Dörfern keine soziale Infrastruktur und keine medizinische Versorgung. Da außerdem kaum Handel mit Gebieten außerhalb der evakuierten Zone stattfindet, sind die Rücksiedler weitgehend auf Selbstversorgung angewiesen. Ihre Nahrungsmittel stammen somit fast ausschließlich aus den kontaminierten Gebieten, was den Beitrag der Ingestion zur Strahlenexposition erhöht.

3.2 Freigabe kontaminierter Gebiete

Da offensichtlich bei vielen umgesiedelten Menschen ein Interesse an der Rückkehr in die evakuierten Gebiete besteht und augenscheinlich eine Wiederbesiedelung eine Verbesserung der psychosozialen Situation der betroffenen Menschen bewirken kann, stellt sich die Frage, ob die kontaminierten Gebiete teilweise, eventuell auch mit Einschränkungen der Lebensweise, offiziell wieder freigegeben werden können. Darüber hinaus erscheint es lohnenswert, zu untersuchen, ob eine Aufhebung der Restriktionen zu einer Verminderung der Strahlenexposition der bereits in der zweiten Zone lebenden Menschen, zum Beispiel durch Einfuhr von nicht kontaminierten Lebensmitteln oder mineralischen Düngemitteln, führen kann. Zur Beantwortung ist es erforderlich, die zu erwartende Folgedosis durch die externe und interne Exposition der Rückkehrer zu ermitteln, unter Umständen für verschiedene Szenarien bezüglich der Lebensweise [54].

Die Aktivitäten und Halbwertszeiten der als Folge des Unfalls freigesetzten radioaktiven Stoffe (vgl. Tab. 1) lassen erkennen, dass ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30,0$ a) und ^{90}Sr ($t_{1/2} = 29,1$ a) zusammen mit ihren Tochternukliden $^{137\text{m}}\text{Ba}$ bzw. ^{90}Y im Jahr 2003 die vorherrschenden Radionuklide sind und es auch in den nächsten Jahrzehnten bleiben werden. Die verschiedenen kurzlebigen Nuklide, insbesondere die anfänglich wichtigen Radionuklide des Iods sind dagegen weitgehend abgeklungen, sodass von ihnen kein bedeutender Beitrag zur Strahlenbelastung mehr zu erwarten ist. Von langfristiger Bedeutung sind hingegen die verschiedenen langlebigen Nuklide der freigesetzten Actinoide. Hierbei stehen zunächst ^{239}Pu ($t_{1/2} = 2,41 \cdot 10^4$ a) und ^{240}Pu ($t_{1/2} = 6,57 \cdot 10^3$ a) im Vordergrund, hinzu kommt das hauptsächlich aus dem β^- -Zerfall von ^{241}Pu stammende ^{241}Am (vgl. Kapitel 4). Die freigesetzten Aktivitäten dieser Nuklide sind zwar kleiner als die von ^{137}Cs und ^{90}Sr , jedoch sind für die Ingestion der Actinoide größere Dosiskoeffizienten zu berücksichtigen (vgl. Kapitel 5.6.4). Folgerichtig waren daher ^{137}Cs , ^{90}Sr und $^{239,240}\text{Pu}$ als Leitnuklide für die Kontaminationsmessungen (vgl. Tab. 2) ausgewählt worden. Zur genauen Bestimmung der Dosis genügt es jedoch nicht, die Depositionsdichte dieser Radionuklide zu ermitteln, sondern es müssen alle dosisrelevanten Expositionspfade erfasst werden, darunter auch der Transfer von Radionukliden in Nahrungsmittel und die dadurch verursachte interne Exposition. (Zur Herleitung der sowjetischen Dosiskonzepte siehe [25]).

Im Allgemeinen entfällt der größte Beitrag zur zusätzlichen Exposition auf das ^{137}Cs , insbesondere da es durch die γ -Strahlung des im säkularen Gleichgewicht befindlichen Tochternuklids $^{137\text{m}}\text{Ba}$ den größten Teil der externen Exposition verursacht. Da es außerdem mithilfe der γ -Spektrometrie messtechnisch relativ gut zugänglich ist, sollte die von ^{137}Cs verursachte Dosis grundsätzlich als Erstes bestimmt werden. Detaillierte entsprechende Untersuchungen wurden für Rücksiedler im ukrainischen Dorf Christinowka* durchgeführt. Diese Siedlung liegt in der zweiten Zone, etwa 64 km westlich von Tschernobyl 4 und kann als typisch für

* russisch: Христиновка bzw. ukrainisch: Христи-
нівка; wissenschaftliche Transliteration: *Christinowka*
bzw. *Christinivka*; deutsch: *Christinowka* bzw.
Christiniwka; englisch: *Khristinowka* bzw. *Khristi-*

nivka; der Ortsname wird in der Literatur vereinzelt
auch als *Kristinowka*, *Chrystynivka* oder *Khrystynivka*
wiedergegeben.

die Dörfer betrachtet werden, die von illegalen Rücksiedlern bewohnt werden. Insbesondere die landwirtschaftlichen Erzeugnisse, Nahrungsquellen, Ernährungsgewohnheiten und sonstigen Lebensweisen sind repräsentativ für die evakuierte Zone. Mit einer für 2003 berechneten ^{137}Cs -Depositionsdichte von 738 kBq m^{-2} ist Christinowka weiterhin der zweiten Zone zuzuordnen, weshalb eine Wiederbesiedelung de jure nicht zulässig ist. De facto leben hier jedoch 40 Menschen, darunter Kinder im Alter zwischen 3 und 14 Jahren (Zahlen von 1999). Für diese Gruppe ergab sich aus Messungen und Modellrechnungen für das Jahr 2003 bei normaler Lebensweise eine mittlere zusätzliche interne Dosis durch ^{137}Cs von $(0,27 \pm 0,19) \text{ mSv pro Jahr}$. Zusammen mit der gemessenen externen Exposition von $(0,42 \pm 0,12) \text{ mSv pro Jahr}$ (ohne Höhenstrahlung) ergab sich eine mittlere Strahlenbelastung, die zum Teil unterhalb des hierfür festgelegten Grenzwerts von 1 mSv pro Jahr liegt [56, 57, 58, 59, 60, 61].

Im Hinblick auf diese relativ niedrige Jahresdosis erschien eine andauernde Sperrung der zweiten Zone nicht länger grundsätzlich gerechtfertigt. Für eine vollständige Bilanzierung der Strahlenbelastung war jedoch zusätzlich die Erfassung der Beiträge durch ^{90}Sr und Actinoide unumgänglich. Ziel dieser Arbeit war es somit, die Exposition durch die Kontamination mit Actinoiden zu bestimmen, während etwa zeitgleich der Versuch einer Bestimmung der Exposition durch ^{90}Sr unternommen wurde [62, 63]. Auch die Untersuchungen zur Strahlenbelastung durch ^{137}Cs wurden fortgeführt, unter anderem, um eine eventuelle zeitliche Variabilität festzustellen und die auf Modellen basierenden Vorhersagen zu verifizieren [64, 65, 66].

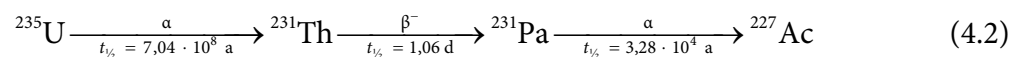
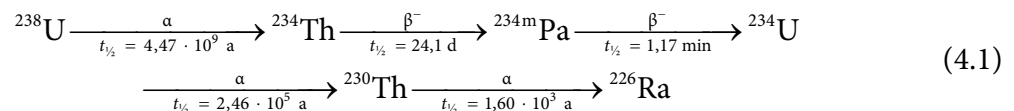
4 Kernchemie der Actinoide

4.1 Actinoide in unbestrahltem Kernbrennstoff

Als Kernbrennstoff wurden in Tschernobyl 4 etwa 190 t Uran, das in Form von Urandioxid (UO_2) vorlag, eingesetzt. Natürliches Uran enthält im Allgemeinen 99,2739–99,2752 Atom-% ^{238}U , 0,7198–0,7202 Atom-% ^{235}U und 0,0050–0,0059 Atom-% ^{234}U [67]. Darüber hinaus sind auch herausragende geologische Vorkommen bekannt. Insbesondere in Proben aus dem Uran-Tagebau von Oklo (Gabun) wurden verminderte ^{235}U -Anteile bis hinab zu weniger als 0,5 Atom-% gefunden, welche auf eine prähistorische, natürliche Reaktortätigkeit zurückzuführen sind [68].

Um die für den Reaktorbetrieb notwendige Überschussreaktivität erreichen zu können, wird in den meisten Fällen der Gehalt des hauptsächlichen Spaltstoffs ^{235}U im Kernbrennstoff erhöht. Die RBMK-Reaktoren der ersten Generation waren zunächst für eine Anfangsanreicherung von 1,8 % ^{235}U ausgelegt worden. Wegen der stabilisierenden Wirkung der Überschussreaktivität auf das Regelverhalten der RBMK-Reaktoren (vgl. Abschn. 2.3) wurde ab 1976 ein erhöhter Wert von 2,0 % ^{235}U vorgesehen. In Tschernobyl 4 und den anderen RBMK-Reaktoren der zweiten Generation wurde von Beginn an der höher angereicherte Brennstoff verwendet. Als Reaktion auf den Unfall von Tschernobyl 4 erhöhte man die Anfangsanreicherung auf 2,4 % ^{235}U , um bei allen Betriebs- und Abbrandzuständen zuverlässig über eine hinreichende Überschussreaktivität zu verfügen [6, 14].

Im Verlauf der chemischen Aufarbeitung des Urans und der Herstellung des Kernbrennstoffs werden neben den verschiedenen inaktiven Verunreinigungen auch die Zerfallsprodukte des Urans effektiv abgetrennt. Im fertigen Brennstoff stellen sich die Gleichgewichtsaktivitäten der vergleichsweise kurzlebigen Nuklide ^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$ und ^{231}Th entsprechend den Zerfallsketten (4.1) und (4.2) relativ schnell wieder ein. Das Anwachsen der Aktivitäten der nachfolgenden Zerfallsprodukte ist dagegen wegen der langen Halbwertszeiten von ^{230}Th ($t_{1/2} = 1,60 \cdot 10^3 \text{ a}$) und ^{231}Pa ($t_{1/2} = 3,28 \cdot 10^4 \text{ a}$) vernachlässigbar.



Die Anreicherungsverfahren, die den Massenunterschied zwischen ^{235}U und ^{238}U ausnutzen (Gasdiffusions-, Zentrifugen-, Trenndüsenverfahren u. a.), erhöhen nicht nur den Gehalt von ^{235}U , sondern auch den von ^{234}U . Dies hat zur Folge, dass ^{234}U der dominante α -Strahler in angereichertem Uran ist. Anreicherungsverfahren, die eine selektive optische

Anregung von ^{235}U -Atomen oder Molekülen verwenden (z. B. AVLIS, MOLIS, CRISLA) [122], sind von diesem Effekt nicht betroffen.

Deutlich abweichende Zusammensetzungen weisen Kernbrennstoffe auf, die nicht durch Anreicherung von natürlichem Uran, sondern durch Beimischung von wiederaufbereiteten Kernbrennstoffen (z. B. MOX [für *mixed oxide*] oder ERU [für *enriched reprocessed uranium*]) oder überschüssigen waffenfähigen Spaltstoffen hergestellt werden [6]. Derartige Brennstoffe wurden in Tschernobyl 4 allerdings nicht eingesetzt, weshalb auf sie hier nicht näher eingegangen wird.

Tab. 3: Actinoid-Konzentrationen (g kg^{-1} HM) in Brennstoffen

| Nuklid | Nat. U | 2,0 % ^{235}U | 3,5 % ^{235}U | 3,1 % MOX | 3,8 % ERU |
|-------------------|---------|------------------------|------------------------|-----------|---------------------|
| ^{232}U | | | | | $1,0 \cdot 10^{-5}$ |
| ^{234}U | 0,057 | 0,2 | 0,4 | 0,05 | 0,7 |
| ^{235}U | 7,193 | 20,0 | 35,0 | 6,8 | 38,0 |
| ^{236}U | | | | | 10,0 |
| ^{238}U | 992,750 | 979,8 | 964,6 | 949,0 | 951,0 |
| ^{238}Pu | | | | 0,6 | |
| ^{239}Pu | | | | 27,5 | |
| ^{240}Pu | | | | 10,7 | |
| ^{241}Pu | | | | 3,5 | |
| ^{242}Pu | | | | 2,0 | |

Tab. 4: Actinoid-Aktivitäten (MBq kg^{-1} HM) in Brennstoffen

| Nuklid | Nat. U | 2,0 % ^{235}U | 3,5 % ^{235}U | 3,1 % MOX | 3,8 % ERU |
|-------------------|--------|------------------------|------------------------|------------------|-----------|
| ^{232}U | | | | | 8,0 |
| ^{234}U | 13 | 50 | 93 | 11 | 160 |
| ^{235}U | 0,575 | 1,6 | 2,8 | 0,54 | 3,0 |
| ^{236}U | | | | | 24 |
| ^{238}U | 12,346 | 12,18 | 12,00 | 11,8 | 11,8 |
| ^{238}Pu | | | | $3,8 \cdot 10^5$ | |
| ^{239}Pu | | | | $6,3 \cdot 10^4$ | |
| ^{240}Pu | | | | $9,0 \cdot 10^4$ | |
| ^{241}Pu | | | | $1,3 \cdot 10^7$ | |
| ^{242}Pu | | | | $2,9 \cdot 10^2$ | |

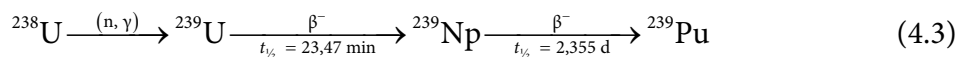
Die Actinoid-Konzentrationen im unbestrahlten, in Tschernobyl 4 eingesetzten Kernbrennstoff (im Gasdiffusionsverfahren auf 2,0 % ^{235}U angereichert) sind in Tab. 3 angegeben. Zum Vergleich sind die Werte für natürliches Uran und drei unbestrahlte, beispielhafte Brennstoffe, die in leichtwassermoderierten Reaktoren eingesetzt werden, dargestellt [3, 4, 6]. Die entsprechenden Aktivitäten sind in Tab. 4 aufgeführt [6].

4.2 Actinoide in bestrahltem Kernbrennstoff

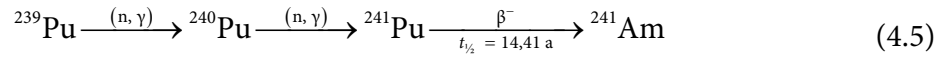
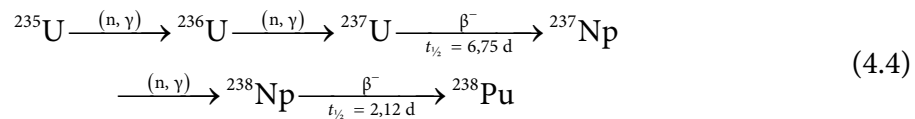
Während des Einsatzes der Brennelemente im Reaktor ändert sich die Zusammensetzung des Kernbrennstoffs durch verschiedene Kernreaktionen. Die neutroneninduzierte Kernspaltungsreaktion bedingt einen Verbrauch der Spaltstoffe (anfänglich hauptsächlich ^{235}U) und bewirkt somit eine Verminderung der Reaktivität. Dieser so genannte Abbrand wird gewöhnlich als Maß der erzeugten thermischen Energie pro eingesetzte Masse des Brennstoffs in MWd kg^{-1} ausgedrückt. Üblicherweise betrachtet man bei der Angabe der Masse nur die Metallatome des eigentlichen Brennstoffs (z. B. Uran, Plutonium) und lässt weitere Matrixbestandteile (z. B. Sauerstoff bei UO_2 -Brennstoffen) außer Acht. Der Abbrand wird dann in MWd kg^{-1} HM (für *heavy metal*) angegeben.

Mit zunehmendem Abbrand wächst der Anteil der durch die Kernspaltung erzeugten Spaltprodukte an der Gesamtmasse des Brennstoffs. Die Konzentration beträgt etwa 1 g kg^{-1} HM pro MWd kg^{-1} HM Abbrand. Die verschiedenen Spaltprodukte stellen zum Teil Quellen für verzögerte Neutronen dar und besitzen unterschiedliche Wirkungsquerschnitte für Kernreaktionen mit Neutronen, wodurch sie die Neutronenbilanz und das Regelverhalten des Reaktors verändern. Von großer Bedeutung ist hierbei die Vergiftungswirkung auf die Kernspaltungsreaktion der Spaltprodukte mit hohen Neutroneneinfangquerschnitten, insbesondere ^{149}Sm ($\sigma = 4 \cdot 10^4 \text{ b}$) und ^{135}Xe ($\sigma = 2,6 \cdot 10^6 \text{ b}$), welche auch den Unfallhergang von Tschernobyl 4 beeinflusst hat (vgl. Abschn. 2.3). Die Spaltprodukte stellen einen großen Teil des radioaktiven Inventars in bestrahlten Kernbrennstoffen dar (vgl. Tab. 1) [6]. Da sie jedoch die Stoffbilanz der Actinoide nicht direkt beeinflussen, können sie an dieser Stelle vernachlässigt werden.

Zusätzlich zu den Spaltprodukten werden durch Bestrahlung des Brennstoffs auch Actinoide erzeugt. Die wichtigste Startreaktion für den Aufbau der Transurane ist der Neutroneneinfang in ^{238}U , welcher über ^{239}U und ^{239}Np zur Bildung von ^{239}Pu führt:



Neben der Brutreaktion (4.3), die für die Neubildung von ^{239}Pu hauptsächlich verantwortlich ist, treten auch andere Kernreaktionen auf, die die Brennstoffzusammensetzung verändern. In erster Linie sind dies Transmutationen durch (n, γ) - und $(n, 2n)$ -Reaktionen sowie β^- - und α -Zerfälle. Beispiele für wichtige Reaktionsfolgen (sog. Transmutation-Zerfall-Ketten) sind (4.4) und (4.5):



Durch weitere Neutroneneinfang-Reaktionen werden auch schwerere Transurane erreicht. In Abb. 4 sind verschiedene mögliche Transmutation-Zerfall-Ketten schematisiert dargestellt. Auf diese Weise entstehen zahlreiche Aktivierungsprodukte des Brennstoffs in merklichen Mengen. Im Uranbrennstoff von Tschernobyl 4 mit einem Zielabbrand von etwa 18 MWd kg^{-1} sind es Nuklide vom ${}^{232}\text{U}$ bis zum ${}^{244}\text{Cm}$. In Kernbrennstoffen mit höherem Abbrand werden sogar noch schwerere Elemente bis zum Einsteinium in Spuren nachweisbar. Bereits bei geringen Abbränden wird die α -Aktivität des Brennstoffs hauptsächlich durch ${}^{242}\text{Cm}$ ($t_{1/2} = 162,9 \text{ d}$) verursacht [6].

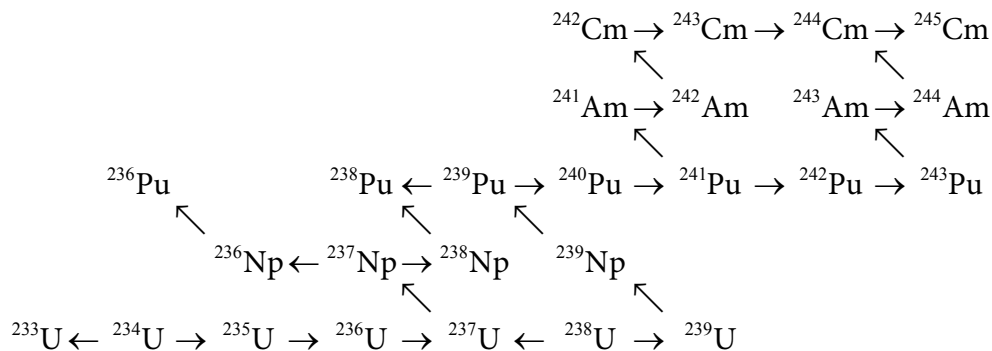


Abb. 4: Transmutation durch (n, γ) - und $(n, 2n)$ -Reaktionen (\rightarrow bzw. \leftarrow) sowie β^- -Zerfall (\nearrow)

Die Neubildung von Nukliden wie ${}^{239}\text{Pu}$ und ${}^{241}\text{Pu}$, die wie das eingesetzte ${}^{235}\text{U}$ in einem thermischen Reaktor spaltbar sind, hat einen positiven Einfluss auf die Reaktivität. Einige Nuklide (z. B. ${}^{240}\text{Pu}$) sind selbst nicht spaltbar, werden jedoch durch Neutroneneinfang in spaltbare Nuklide umgewandelt. Durch diese Neubildung von Spaltstoffen wird die Reaktivitätsminderung durch den Abbrand des eingesetzten ${}^{235}\text{U}$ teilweise ausgeglichen. Andere Nuklide (z. B. ${}^{242}\text{Pu}$) sind weder selbst spaltbar, noch liefert ihre Transmutation neuen Spaltstoff. Sie wirken daher als parasitäre Absorber. Ihre Konzentrationserhöhung mit steigendem Abbrand des Brennstoffs hat somit einen negativen Einfluss auf die Reaktivität.

Die Konzentration der Transurane im Brennstoff nimmt grundsätzlich mit dem Abbrand zu. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von ${}^{239}\text{Pu}$ schnell maximal wird und der Verbrauch von ${}^{239}\text{Pu}$ durch Spaltung mit der ${}^{239}\text{Pu}$ -Konzentration zunimmt, erreicht die ${}^{239}\text{Pu}$ -Konzentration bei höherem Abbrand eine Gleichgewichtskonzentration. Die Konzentration der praktisch nicht nachgebildeten Nuklide ${}^{234}\text{U}$ und ${}^{235}\text{U}$ nimmt dagegen stetig ab.

Bei Uran-Brennstoff mit hohen Abbränden wird somit ein Großteil der Energie durch Spaltung von ^{239}Pu und ^{241}Pu erzeugt [3, 4, 6].

Bei allen Siedewasserreaktoren verursacht die Blasenbildung im aufsteigenden Kühlmittel eine Abnahme der Kühlmitteldichte und somit eine Verminderung der Moderator- und Absorberwirkung. Bei leichtwassermoderierten Reaktorkernen nimmt hierdurch die Leistungsdichte nach oben hin ab. Dagegen steigt bei RBMK-Reaktoren die Leistungsdichte mit der Höhe, da bei graphitmoderierten Reaktoren die absorbierende Wirkung des Kühlmittels überwiegt. Unter anderem um diesen Effekt zu kompensieren, fahren bei RBMK-Reaktoren die Steuerstäbe hauptsächlich von oben in den Kern ein (vgl. Abschn. 2.1), während sie bei leichtwassermoderierten Siedewasserreaktoren von unten eingefahren werden. Die axiale Leistungsverteilung wird somit von der Geometrie des Kerns, der Betriebshistorie der Brennelemente (speziell der Reaktivitätsverminderung durch Abbrand und Spaltproduktvergiftung), thermohydraulischen Parametern (besonders Druck, Temperatur und Umwälzrate des Kühlmittels) und den Steuerstabpositionen bestimmt. Änderungen der Reaktorleistung, zum Beispiel durch das Fahren von Steuerstäben, die Veränderung der Umwälzrate oder die Regelung der Dampfantnahme, bewirken demzufolge auch immer eine Veränderung der Leistungsverteilung im Kern. In großen Reaktorkernen, wie denen von RBMK-Reaktoren, sind diese Schwankungen besonders ausgeprägt (vgl. Abschn. 2.2). Bei ihnen können neben axialen Leistungsschwankungen auch Veränderungen der radialen Leistungsdichteverteilung auftreten [3, 4, 6]. Die Auslegungswerte für den Normalbetrieb von Tschernobyl 4 betragen 1,40 für das axiale Leistungsdichteverhältnis und 1,48 für das radiale Leistungsdichteverhältnis [14].

Die radiale Leistungsdichteverteilung im Kern führte zu einem ungleichförmigen Abbrand der Brennelemente. Bei RBMK-Reaktoren wurde dies zusätzlich durch das Auswechseln einzelner Brennelemente während des Betriebes kompliziert. Bis zum Zeitpunkt des Unfalls waren etwa 25 % der Erstbeladung von Tschernobyl 4 durch neue Brennelemente ersetzt worden. Der mittlere Abbrand der einzelnen Brennelemente lag daher in einem Bereich von 0–15 MWd kg⁻¹ mit einem Mittelwert von 10,9 MWd kg⁻¹. Wegen der Form der axialen Leistungsdichteverteilung war darüber hinaus auch der Abbrand innerhalb eines Brennelements nicht gleichmäßig. Sogar innerhalb der einzelnen Brennstoff-Pellets war eine ungleichförmige Abbrand-Verteilung entstanden, welche hauptsächlich vom Profil des thermischen Neutronenflusses bestimmt worden war [4].

Der uneinheitliche Abbrand führte zu einer inhomogenen Zusammensetzung des Brennstoffs. Da die zur Charakterisierung der Entwicklung der Leistungsdichteverteilung notwendigen Parameter nicht hinreichend genau bekannt sind, bestehen Unsicherheiten bei der Berechnung des radioaktiven Inventars von Tschernobyl 4 zum Zeitpunkt des Unfalls und dessen Verteilung. Da außer den flüchtigen Bestandteilen nur schätzungsweise (3,0 ± 1,5) % des Kernbrennstoffs freigesetzt wurden (vgl. Abschn. 2.5), kann die Zusammensetzung der Emissionen von der mittleren Zusammensetzung des inhomogenen Reaktorkerns abweichen. Hinzu kommt, dass wegen der weitgehenden Zerstörung des Reaktorkerns nicht erkennbar ist, aus welchen Bereichen des Reaktors der freigesetzte Anteil stammt. Demzufolge lässt sich die Zusammensetzung des freigesetzten Kernbrennstoffs nur mit großen Unsicherheiten abschätzen. Die in dieser Arbeit angenommenen Werte basieren auf Angaben in [27] und sind in Tab. 1 zusammengestellt, wobei relative Unsicherheiten von

$\pm 50\%$ angenommen werden. Diese Annahmen erscheinen konservativ, vor allem da die zugrunde gelegte Freisetzung des Kernbrennstoffs mit einem auf neutronenphysikalischen Rechnungen basierenden Wert von 3% des Inventars vermutlich überschätzt ist. Neuere, anhand von gemessenen Depositionsdichten durchgeführte Abschätzungen gehen stattdessen von lediglich $(1,4 \pm 0,5)\%$ aus (vgl. Abschn. 2.5) [29, 30, 31]. Insbesondere für das direkt aus den einzelnen Aktivitäten berechenbare Aktivitätsverhältnis von ^{238}Pu zu $^{239, 240}\text{Pu}$ ergab sich aus der neutronenphysikalischen Rechnung ein geringerer Wert als aus den gemessenen Kontaminationen. Dies deutet darauf hin, dass der zu $10,9 \text{ MWd kg}^{-1}$ angenommene mittlere Abbrand des Kerninventars oder zumindest der Abbrand des freigesetzten Anteils unterschätzt ist (vgl. Abschn. 4.4) [69]. Darüber hinaus existieren auch Hinweise dafür, dass ebenfalls das Aktivitätsverhältnis von ^{241}Pu zu ^{241}Am geringer ist, als ursprünglich angenommen wurde, was Auswirkungen auf die Prognose der weiteren Entwicklung der ^{241}Am -Aktivität hat (vgl. Abschn. 4.3) [70].

Eine Veränderung der Isotopenverhältnisse der Actinoide durch eine physikalische oder chemische Differenzierung während der Ausbreitung kann vernachlässigt werden, da sie hauptsächlich in Form von zusammenhängenden Brennstoffpartikeln transportiert wurden. Der Freisetzungsprozess hatte sich jedoch über zehn Tage erstreckt, während sich gleichzeitig die Brennstoffanordnung im Reaktorkern durch verschiedene Schmelzvorgänge veränderte (vgl. Abschn. 2.5). Welche Bereiche des inhomogenen Kerns von der Freisetzung betroffen waren, konnte sich somit im Verlauf mehrerer Tage geändert haben. Da sich die Emissionen von verschiedenen Tagen in unterschiedliche Richtungen ausbreiteten, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Kontaminationen in voneinander entfernten Gebieten unterschiedliche Isotopenverhältnisse besitzen. Bei einer genauen Erfassung der Strahlenbelastung durch Actinoide ist es daher nicht zulässig, konstante Isotopenverhältnisse anzunehmen und die Aktivitätsmessungen auf analytisch leicht zugängliche Nuklide zu beschränken.

4.3 Radioaktiver Zerfall der Actinoide

Durch den radioaktiven Zerfall der freigesetzten Radionuklide ändern sich ihre Aktivitäten mit der Zeit. Auf diese Weise sind während der Zeitdauer von der Freisetzung bis zur Durchführung dieser Arbeit die meisten Spaltprodukt-nuklide, darunter das radiologisch besonders relevante ^{131}I , wegen relativ kurzer Halbwertszeiten ($t_{1/2} < 1 \text{ a}$) weitgehend abgeklungen (vgl. Tab. 1). Die wichtigsten Ausnahmen sind ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30,0 \text{ a}$) und ^{90}Sr ($t_{1/2} = 29,1 \text{ a}$).

Die freigesetzten Actinoide besitzen zum Teil derart lange Halbwertszeiten ($t_{1/2} > 10^3 \text{ a}$), dass die Aktivitätsabnahme durch den radioaktiven Zerfall seit ihrer Freisetzung vernachlässigt werden kann. Hauptsächlich sind dies ^{234}U ($t_{1/2} = 2,46 \cdot 10^5 \text{ a}$), ^{235}U ($t_{1/2} = 7,04 \cdot 10^8 \text{ a}$), ^{236}U ($t_{1/2} = 2,34 \cdot 10^7 \text{ a}$), ^{238}U ($t_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9 \text{ a}$), ^{237}Np ($t_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6 \text{ a}$), ^{239}Pu ($t_{1/2} = 2,41 \cdot 10^4 \text{ a}$), ^{240}Pu ($t_{1/2} = 6,57 \cdot 10^3 \text{ a}$), ^{242}Pu ($t_{1/2} = 3,74 \cdot 10^5 \text{ a}$) und ^{243}Am ($t_{1/2} = 7,4 \cdot 10^3 \text{ a}$). Durch die langen Halbwertszeiten und somit kleinen Zerfallskonstanten dieser Nuklide führt auch deren Nachbildung durch den Zerfall entsprechender Mutternuklide (z. B. ^{235}U aus ^{239}Pu) zu keiner wesentlichen Änderung der Aktivität. Nur beim ^{237}Np ist wegen der deutlich größeren

Aktivität des Mutternuklids ^{241}Am ein geringfügiger Anstieg zu beobachten, der jedoch kleiner als die Unsicherheit der ursprünglich freigesetzten Aktivität ist. Die Aktivitäten dieser langlebigen Actinoide können daher als konstant angesehen werden.

Bei den Actinoiden mit kürzeren Halbwertszeiten ist die Verminderung der Aktivität durch den radioaktiven Zerfall zu berücksichtigen. Dies betrifft in erster Linie ^{236}Pu ($t_{1/2} = 2,9$ a) und ^{242}Cm ($t_{1/2} = 162,9$ d), die bereits vor der Durchführung dieser Arbeit weitgehend abgeklungen sind. Auch bei ^{241}Pu ($t_{1/2} = 14,4$ a) und ^{244}Cm ($t_{1/2} = 18,1$ a) ist eine deutliche Abnahme der Aktivität zu verzeichnen [71]. Bei Aktivitätsangaben mit unterschiedlichen Bezugszeitpunkten sind aus diesem Grund Zerfallskorrekturen vorzunehmen.

Eine besondere Situation liegt bei ^{238}Pu ($t_{1/2} = 88$ a) und ^{241}Am ($t_{1/2} = 433$ a) vor, da diese Nuklide zunächst aus den kurzlebigeren Mutternukliden ^{242}Cm bzw. ^{241}Pu nachgebildet werden, ohne dass sich ein radioaktives Gleichgewicht einstellt. In den ersten Jahren seit der Freisetzung wurde auf diese Weise der radioaktive Zerfall des ^{238}Pu ungefähr kompensiert, sodass etwa 2006 die gleiche Aktivität wie 1986 vorliegen wird (s. a. Abschn. 7.1). Dagegen führt die große Aktivität des freigesetzten ^{241}Pu zu einem starken Anstieg der ^{241}Am -Aktivität. Hierdurch ist ^{241}Am ungefähr im Jahr 1991 zum vorherrschenden α -strahlenden Nuklid geworden. In Abb. 6 wird gezeigt, wie sich dieser Anstieg bis zirka 2059 fortsetzen wird, wobei die ^{241}Am -Aktivität auf das 41fache der ursprünglichen Emission ansteigen wird [46, 72]. Neben dem Ausmaß dieser zusätzlichen ^{241}Am -Kontamination ist auch der Zeitpunkt, zu dem das Maximum erreicht wird, von der ursprünglichen ^{241}Pu -Aktivität abhängig. Die Prognosen sind demzufolge mit entsprechenden Unsicherheiten behaftet. Messungen von kontaminierten Bodenproben liefern Anzeichen dafür, dass die bisher angenommene ^{241}Pu -Aktivität überschätzt ist, womit das Maximum später als erwartet (etwa 2090) eintreten würde [70]. Allerdings kann ein langsames Anwachsen der ^{241}Am -Aktivität unter Umständen auch durch die unterschiedliche Mobilität von Americium und Plutonium im Boden vorgetäuscht werden.

Die zeitliche Änderung der Aktivitäten der wichtigsten freigesetzten Actinoide seit dem Unfall bis zur Durchführung dieser Arbeit ist in Abb. 5 dargestellt. Dabei wird von den in Tab. 1 angegebenen Werten für die ursprüngliche Emission ausgegangen, weshalb auch hier relative Unsicherheiten von $\pm 50\%$ anzunehmen sind. Zusätzlich wird basierend auf der Zusammensetzung des unbestrahlten Brennstoffs (4.1), dem mittleren Abbrand von $10,9 \text{ MWd kg}^{-1}$ und des freigesetzten Anteils des Urans von etwa 3% die freigesetzte ^{234}U -Aktivität zu $2,6 \cdot 10^{11} \text{ Bq}$ abgeschätzt.

Nicht dargestellt sind besonders kurzlebige Actinoide, für die sich bereits nach kurzer Zeit ein säkulares Gleichgewicht mit den jeweiligen Mutternukliden eingestellt hat, sodass ihre Aktivitäten nahezu genau so groß sind wie die ihrer Mutternuklide [68, 73, 74]. Die wichtigsten betroffenen Nuklide sind ^{239}Np ($t_{1/2} = 2,36$ d), ^{234}Th ($t_{1/2} = 24,1$ d), $^{234\text{m}}\text{Pa}$ ($t_{1/2} = 1,17$ min), ^{233}Pa ($t_{1/2} = 27,0$ d) und ^{231}Th ($t_{1/2} = 1,06$ d), welche bei dem radioaktiven Zerfall von ^{243}Am , ^{238}U , ^{237}Np bzw. ^{235}U entstehen. In Abb. 7 ist exemplarisch die Einstellung des Gleichgewichts von ^{243}Am und ^{239}Np gezeigt. Die Gültigkeit dieser säkularen Gleichgewichte kann außer für die Gesamtheit der freigesetzten radioaktiven Stoffe auch für einzelne Proben angenommen werden, sofern bei dem betroffenen Material nur langsame (z. B. in Böden) oder nicht selektive (z. B. in Form von Brennstoffpartikeln) Transportprozesse zu berücksichtigen sind.

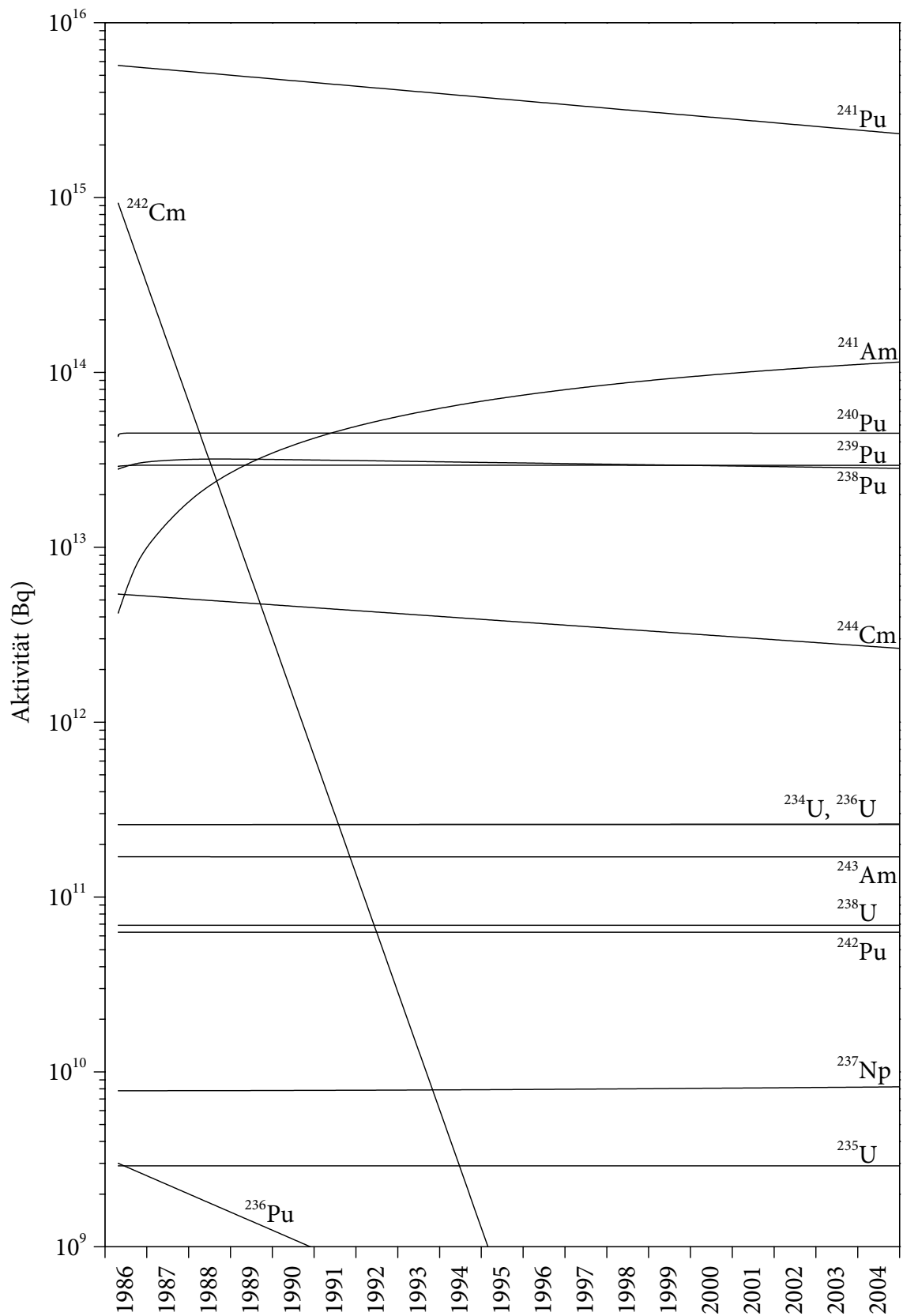


Abb. 5: Zeitliche Änderung der Aktivitäten der freigesetzten Actinoide

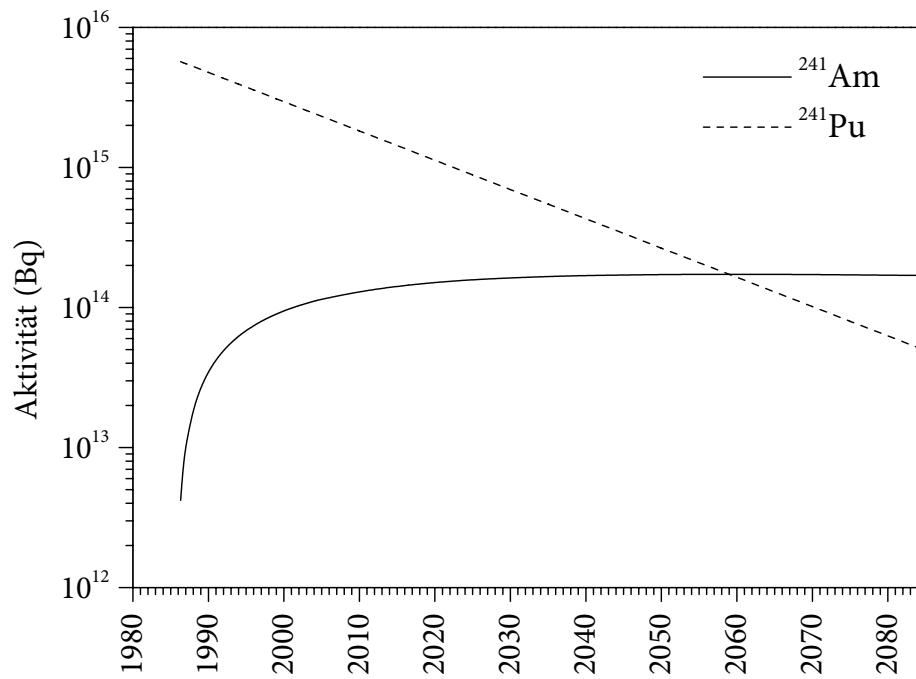


Abb. 6: Anstieg der ^{241}Am -Aktivität bis zum Jahr 2059

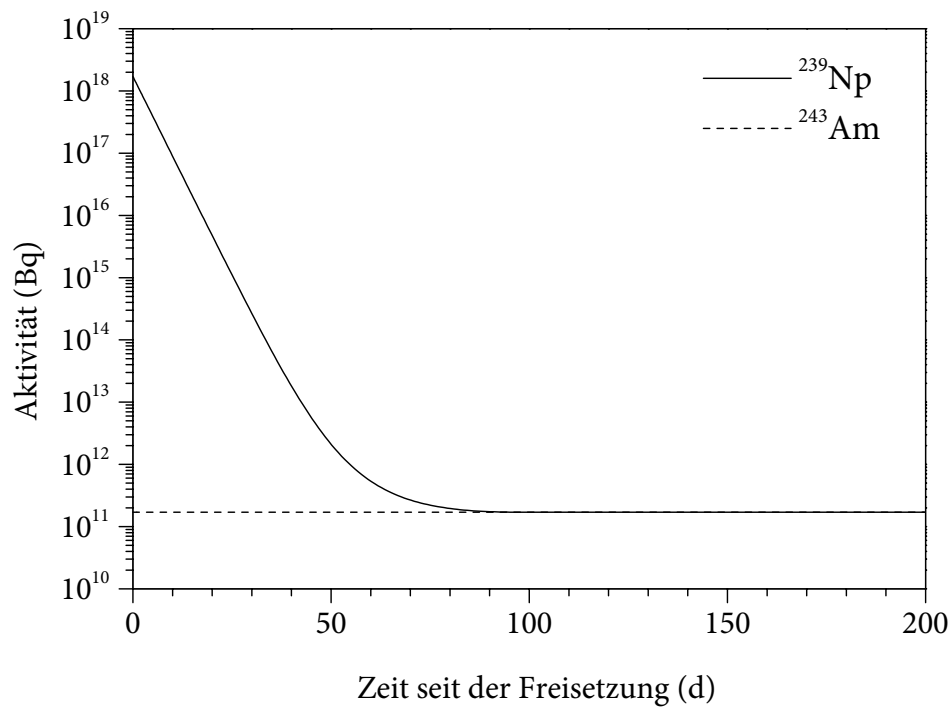


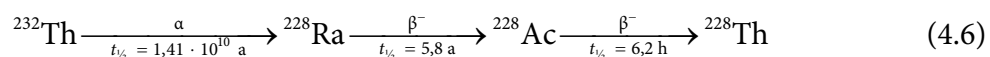
Abb. 7: Einstellung des säkularen Gleichgewichts von ^{243}Am und ^{239}Np

Aus der Aktivitätsbilanz und ihrer zeitlichen Veränderung ergeben sich Konsequenzen für die Untersuchung des Beitrags der Actinoide zur Strahlenbelastung. Als wichtigstes α -strahlendes Nuklid ist zurzeit ^{241}Am anzusehen, erst danach folgen ^{240}Pu , ^{239}Pu und ^{238}Pu . Zusätzlich kann ^{244}Cm eine untergeordnete Rolle spielen. Die Wahl der $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivität als Leitnuklid für Kontaminationsmessungen (vgl. Abschn. 3.2) ist demnach nicht mehr gerechtfertigt. Stattdessen müssen zumindest alle fünf genannten Radionuklide in die Betrachtung einbezogen werden. Darüber hinaus ist auch das β^- -strahlende ^{241}Pu zu berücksichtigen, welches weiterhin einen Anstieg der ^{241}Am -Aktivität verursacht und wegen seiner relativ großen Gesamtaktivität auch direkt zur Strahlenexposition beitragen kann. Eine direkte Bestimmung der ^{241}Pu -Aktivität ist dabei insbesondere in Materialien erforderlich, in denen Plutonium und Americium unterschiedlichen Transport- oder Anreicherungsmechanismen unterworfen sein können. Dagegen können wegen ihrer deutlich geringeren freigesetzten Gesamtaktivität ^{234}U , ^{236}U , ^{243}Am , ^{238}U , ^{242}Pu , ^{237}Np und ^{235}U , somit auch ^{239}Np , ^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$, ^{233}Pa sowie ^{231}Th vernachlässigt werden, vorausgesetzt, dass keine besonders selektiven Anreicherungsprozesse von Neptunium, Uran, Protactinium oder Thorium auftreten.

Mithilfe der Erwartungswerte für die verschiedenen Aktivitätsverhältnisse können Kontaminationen, die aus Tschernobyl 4 stammen, identifiziert und von anderen natürlichen (z. B. im Fall des Urans) oder anthropogenen (z. B. im Fall des Plutoniums) Quellen unterschieden werden. Diese Zuordnung von Radionukliden ist besonders bei der Betrachtung von Transportmechanismen und -geschwindigkeiten von Bedeutung.

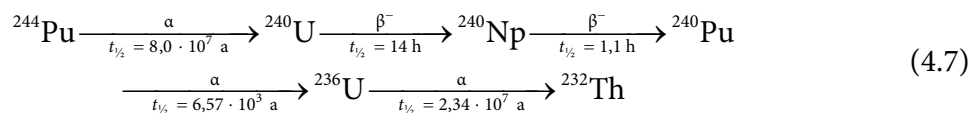
4.4 Sonstige Quellen für Actinoide in der Umwelt

Neben dem Unfall von Tschernobyl 4 existieren noch andere Quellen für Actinoide in der Umwelt. Natürlich treten Thorium, Protactinium, Uran und – in Spuren – Neptunium sowie Plutonium auf. Dabei sind ^{232}Th ($t_{1/2} = 1,41 \cdot 10^{10}$ a), ^{235}U ($t_{1/2} = 7,04 \cdot 10^8$ a), ^{238}U ($t_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$ a) und ^{244}Pu ($t_{1/2} = 8,0 \cdot 10^7$ a) so genannte primordiale Nuklide, d. h., sie sind vor etwa $4,7 \cdot 10^9$ a bei der Bildung der Erdmaterie (im Fall der Actinoide vermutlich durch den r-Prozess während einer Supernova) entstanden und wegen ihrer langen Halbwertszeiten noch heute vorhanden [22, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83]. Infolge ihres kontinuierlichen radioaktiven Zerfalls kommen auch ihre Tochternuklide, darunter weitere Actinoid-Nuklide, vor. Auf diese Weise entsteht gemäß (4.6) aus ^{232}Th das vergleichsweise kurzlebige ^{228}Th ($t_{1/2} = 1,91$ a). In vielen geologischen Proben befindet es sich näherungsweise im Gleichgewicht mit ^{232}Th .

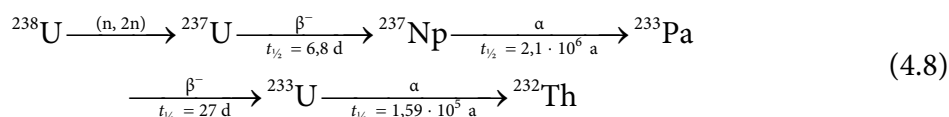


Aus dem Zerfall des ^{235}U stammen ^{231}Th und ^{231}Pa (4.2). Im Fall des ^{238}U sind es die Nuklide ^{234}Th , $^{234\text{m}}\text{Pa}$, ^{234}U , ^{234}Pa und ^{230}Th (4.1). Hieraus resultiert der typische Anteil von 0,0050–0,0059 Atom-% ^{234}U in natürlichem Uran [67]. Da ^{244}Pu nur in geringen Spuren

vorkommt, sind auch die typischen Konzentrationen der nach (4.7) gebildeten Tochter-nuklide ^{240}U , ^{240}Np , ^{240}Pu und ^{236}U entsprechend gering. Durch den weiteren Zerfall des ^{236}U mündet die ^{244}Pu -Zerfallskette in die ^{232}Th -Zerfallskette; jedoch ist der Beitrag zu den Konzentrationen der folgenden Nuklide vernachlässigbar.



Außer durch den radioaktiven Zerfall entstehen Actinoide in der Natur auch durch andere Kernreaktionen [80]. Beispielsweise liefert die (n, γ) -Reaktion von ^{238}U (4.3) die Nuklide ^{239}U , ^{239}Np und ^{239}Pu [68, 77, 81, 82, 84]. Das infolge der $(n, 2n)$ -Reaktion von ^{238}U (4.8) erzeugte ^{237}Np ist in Uranmineralien nachweisbar [68, 84]. Primordiales ^{239}Pu ($t_{1/2} = 2,41 \cdot 10^4 \text{ a}$) und ^{237}Np ($t_{1/2} = 2,1 \cdot 10^6 \text{ a}$) existieren dagegen wegen der zu kurzen Halbwertszeit nicht mehr [68].



Die für diese Kernreaktionen notwendigen Neutronen entstehen in erster Linie bei der Spontanspaltung von ^{238}U (Zerfallswahrscheinlichkeit: $5,4 \cdot 10^{-5} \%$). Weitere Quellen sind (α, n) -Reaktionen sowie die kosmische Strahlung [82, 84].

Insgesamt kommt mit ^{227}Th , ^{228}Th , ^{229}Th , ^{230}Th , ^{231}Th , ^{232}Th , ^{234}Th , ^{231}Pa , ^{234}Pa , $^{234\text{m}}\text{Pa}$, ^{232}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U , ^{237}Np , ^{239}Pu sowie ^{244}Pu eine große Zahl unterschiedlicher Actinoid-Nuklide in direkt nachweisbaren Mengen natürlich vor. Somit gilt ^{244}Pu als das schwerste natürlich vorkommende Nuklid. Allerdings ist das schwerste Element, das in wägbaren Mengen natürlich auftritt, das Uran. Mit einem Anteil von etwa $2 \cdot 10^{-4} \%$ in der Erdkruste ist es häufiger als Antimon, Quecksilber, Cadmium, Bismut, Silber, Zinn, Blei oder Gold. Das Thorium ist mit ungefähr $10^{-3} \%$ sogar so häufig wie Bor. Im Vergleich dazu sind das Protactinium ($9 \cdot 10^{-11} \%$), das Neptunium ($4 \cdot 10^{-17} \%$) und das Plutonium ($2 \cdot 10^{-19} \%$) dagegen sehr selten [80].

In der Umwelt kommen zu den natürlich vorkommenden Actinoiden weitere Nuklide durch anthropogene Einflüsse hinzu. Hierbei handelt es sich zum einen um natürlich entstandene Actinoide, die durch technische Vorgänge, wie zum Beispiel die bergbauliche Rohstoffgewinnung oder die Verbrennung fossiler Brennstoffe, freigesetzt wurden. Zum anderen sind es künstliche Nuklide, die bei kerntechnischen Prozessen erzeugt worden sind und die teilweise nicht natürlich vorkommen.

Die wichtigste anthropogene Quelle für Actinoide stellen atmosphärische Kernwaffenexplosionen dar. Insgesamt am meisten zum Kernwaffen-Fallout beigetragen haben die umfangreichen Testserien der USA und UdSSR in den Jahren 1954 bis 1958 und 1960 bis 1962, die mit der Unterzeichnung eines Abkommens über die teilweise Beendigung der

Kernwaffenversuche im Jahr 1963 beendet wurden. Seit 1964 fanden noch einzelne oberirdische Kernwaffenversuche Frankreichs und Chinas statt. Rund 10 % der insgesamt freigesetzten Explosionsenergie entfallen auf die Jahre seit 1963, rund 1 % auf die Jahre 1976 bis 1980. Vom ersten Kernwaffentest der USA am 16. Juli 1945 in der Wüste von New Mexico bis zum derzeit letzten Test, dem der Volksrepublik China im Oktober 1980 in Lop Nor, sind insgesamt 504 oberirdische Kernwaffenexplosionen und 39 Sicherheitstests bekannt geworden [85]. Das bei den Kernwaffentests freigesetzte Plutonium (nicht zu verwechseln mit dem gegebenenfalls hierfür eingesetzten Plutonium) setzt sich durchschnittlich aus etwa 84 % ^{239}Pu , 15 % ^{240}Pu und 1 % ^{241}Pu zusammen; hinzu kommen geringe Mengen von ^{238}Pu , ^{241}Am und anderen Actinoiden. Hierbei handelt es sich zum Teil um den unverbrauchten Spaltstoff der Kernwaffen (sofern hierfür waffenfähiges Plutonium und nicht hoch angereichertes Uran eingesetzt wurde) oder, insbesondere bei mehrstufigen Sprengköpfen, um die Produkte von Kernreaktionen, welche hauptsächlich von ^{238}U ausgehen. Die entsprechende α -Aktivität rührt zu etwa 58 % von ^{239}Pu her, zu etwa 38 % von ^{240}Pu und zu 3–5 % von ^{238}Pu . Auf diese Weise wurden schätzungsweise $6,52 \cdot 10^{15}$ Bq ^{239}Pu , $4,35 \cdot 10^{15}$ Bq ^{240}Pu und $1,42 \cdot 10^{17}$ Bq ^{241}Pu teilweise global verteilt. Insgesamt entspricht dies etwa 3,4 t Plutonium und somit etwa dem 170fachen der Emissionen von Tschernobyl 4 [22, 83, 85].

Die Auswirkungen der verschiedenen Unfälle beim Umgang mit Kernwaffen blieben dagegen auf vergleichsweise kleine Gebiete beschränkt. Darunter sind bis heute nur zwei solche Ereignisse bekannt geworden, bei denen es zu einer erheblichen Freisetzung von Plutonium gekommen ist. Der erste Unfall ereignete sich am 17. Januar 1966 über der südspanischen Landzunge Palomares in der Provinz Almeria, als eine mit vier B28RI-Bomben bestückte B-52G *Stratofortress* während einer Luftbetankung in einer Höhe von 31 000 ft mit einer KC-135 *Stratotanker* kollidierte. Eine der für eine Sprengkraft von jeweils 1,1 Mt ausgelegten Bomben gelangte an einem Fallschirm unbeschädigt zu Boden, eine andere versank im Mittelmeer. In zwei der Bomben detonierte jedoch beim Aufschlag auf den Boden der konventionelle Sprengstoff, wodurch Uran und etwa 0,2 kg Plutonium über ein Gebiet von 250 ha verteilt wurden [86, 87, 88, 89]. Der zweite Unfall betraf ebenfalls eine mit vier B28-Bomben bestückte B-52G. Nachdem an Bord Feuer ausgebrochen war, stürzte die Maschine am 21. Januar 1968 ungefähr 12 km westlich vom Stützpunkt Thule (Grönland) auf die geschlossene Eisdecke des Bylot-Sunds. Infolge des Absturzes entzündeten sich der Treibstoff des Flugzeugs und der konventionelle Sprengstoff der Bomben. Dabei wurden einige Kilogramm Uran und Plutonium (etwa 10^{13} Bq $^{239,240}\text{Pu}$) freigesetzt. Ein Teil der radioaktiven Stoffe gelangte in das Meeressediment, als im folgenden Sommer das Eis schmolz [22, 88, 90, 91, 92, 93, 94, 95].

Mehr als die Hälfte des auf der Erdoberfläche deponierten ^{238}Pu stammt nicht aus den Kernwaffentests, sondern von einem *Transit* Navigationsatelliten der US Navy, der am 21. April 1964 von der Vandenburg Air Force Base (Kalifornien) gestartet worden war. Seine Energiequelle bestand aus einer Isotopenbatterie vom Typ SNAP-9A (für *Systems for Nuclear Auxiliary Power*), welche etwa 1 kg ^{238}Pu ($6 \cdot 10^{14}$ Bq) enthielt [96]. Nach dem Start konnte keine stabile Umlaufbahn erreicht werden, sodass der Satellit über der Südhalbkugel wieder in die Atmosphäre eintrat und verglühte. Dabei wurde das ^{238}Pu in der Stratosphäre verteilt, von wo aus es in den folgenden Jahren langsam zu Boden sank [22, 84, 88, 97]. Ein ähnliches Ereignis fand am 24. Januar 1978 statt, als der sowjetische Satellit *Cosmos 954* über Kanada in

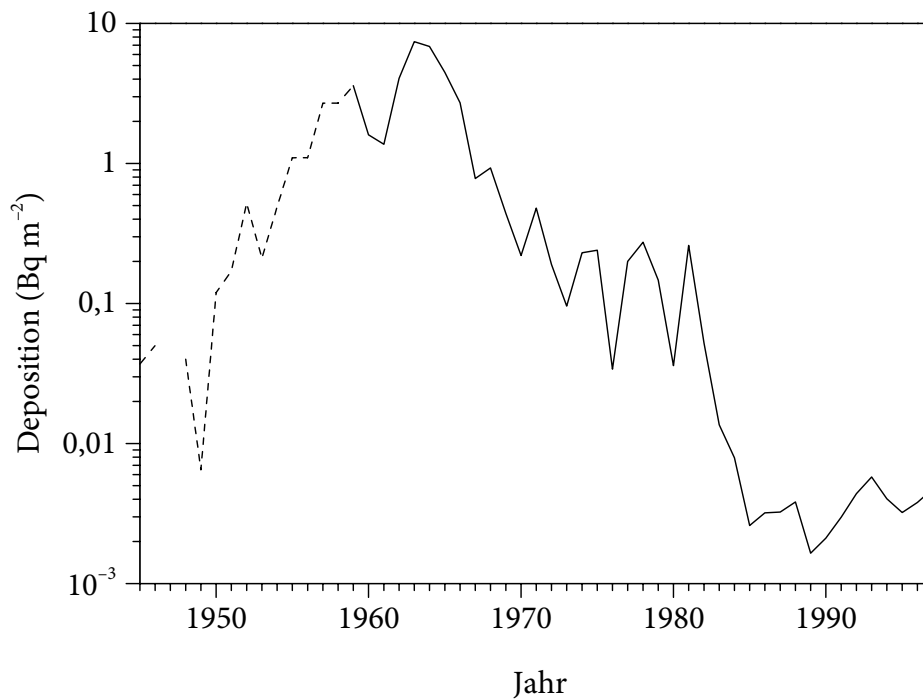


Abb. 8: Jährliche Deposition von $^{239,240}\text{Pu}$ (Kernwaffen-Fallout) in Japan. Die Werte für 1945–1957 sind Schätzungen [98].

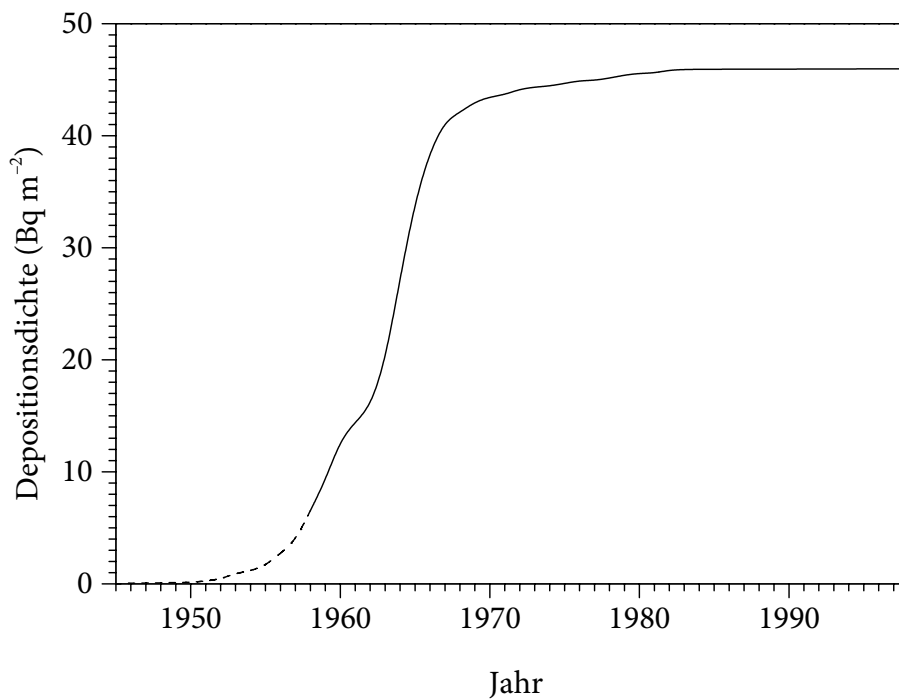


Abb. 9: Akkumulierte Depositionsdichte von $^{239,240}\text{Pu}$ (Kernwaffen-Fallout) in Japan. Die Werte für 1945–1957 sind Schätzungen. Berechnet mit Daten aus [98].

Tab. 5: Plutonium-Aktivitätskonzentrationen (Bq kg^{-1}) in den obersten 30 cm der Erdkruste (1970–1971) [82, 97]

| Element | Nordhalbkugel | Südhalbkugel |
|------------------------------------|-----------------|-------------------|
| ^{239}Pu (natürlich) | 10^{-4} | 10^{-4} |
| $^{239,240}\text{Pu}$ (Kernwaffen) | $7,1 \pm 3,1$ | $1,4 \pm 0,9$ |
| ^{238}Pu (Kernwaffen) | $0,17 \pm 0,09$ | $0,034 \pm 0,017$ |
| ^{238}Pu (SNAP-9A) | $0,09 \pm 0,06$ | $0,22 \pm 0,15$ |

die Atmosphäre eintrat. In diesem Fall diente ein Kernreaktor als Energiequelle, dessen Kernbrennstoff vermutlich aus ungefähr 20 kg hoch angereichertem Uran bestand [22, 84, 88, 99].

Die Konzentrationen der Actinoide in der Luft nahmen nach dem Höhepunkt der atmosphärischen Kernwaffentests in den 1960er Jahren mit einer Halbwertszeit von etwa vier Jahren exponentiell ab [82]. Der zeitliche Verlauf der Deposition ist in Abb. 8 am Beispiel von $^{239,240}\text{Pu}$ in Japan dargestellt. Die entsprechende akkumulierte Depositionsdichte zeigt Abb. 9. Eine umfassende Bilanzierung der weltweiten Deposition des ^{90}Sr aus Kernwaffen-Fallout bis zum Januar 1981 ist in [100] gezeigt. Sie berücksichtigt die akkumulierte Deposition und den radioaktiven Zerfall bis zu diesem Zeitpunkt. Da nach dem chinesischen Test vom Oktober 1980 keine weiteren atmosphärischen Kernwaffentests hinzugekommen sind, kann die Deposition im Januar 1981 näherungsweise als abgeschlossen betrachtet werden (s. a. Abb. 9). Schätzungsweise 99,7 % des weltweit bei Kernwaffentests freigesetzten ^{90}Sr waren bis zu diesem Zeitpunkt auf der Erdoberfläche deponiert worden [100]. Zur Berechnung der Beiträge des Kernwaffen-Fallouts zu späteren Zeitpunkten genügt somit näherungsweise die Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls. In [101] wurden entsprechende Bilanzen für andere wichtige langlebige Radionuklide des Kernwaffen-Fallouts (außer ^3H und ^{14}C) aufgestellt, sodass hieraus unter anderem Erwartungswerte für Isotopenverhältnisse des Kernwaffen-Fallouts zu beliebigen späteren Zeitpunkten berechnet werden können.

Während der Verweildauer der Radionuklide in der Atmosphäre fand nur ein langsamer Austausch der Radionuklide zwischen der nördlichen und der südlichen Hemisphäre statt [85], sodass wegen der unterschiedlichen Zahl der Tests die Deposition von Kernwaffen-Fallout auf der Nordhalbkugel mehr als dreimal größer war als auf der Südhalbkugel. Es ist anzunehmen, dass dabei entsprechend der relativen Flächen der Landmassen und Ozeane etwa zwei Drittel des Fallouts direkt in das Meerwasser gelangte. Beispiele für gemessene Aktivitätskonzentrationen der Plutonium-Nuklide in Bodenproben sind in Tab. 5 aufgeführt. Dabei wird deutlich, dass die auf der Nordhalbkugel erreichten Konzentrationen der aus Kernwaffen-Fallout stammenden Nuklide teilweise sogar etwa fünfmal größer sind, als die Werte auf der Südhalbkugel [82]. Durch die Wirkung verschiedener atmosphärischer Transportprozesse ist auch innerhalb einer Hemisphäre die Depositionsdichte nicht einheitlich. Die höchsten Werte werden jeweils zwischen dem 50. und 60. Breitengrad vorgefunden. Ein detailliertes Modell des globalen atmosphärischen Transports ist in [85] beschrieben. Mit

Tab. 6: Erwartungswerte für die Depositionsdichten des Kernwaffen-Fallouts (berechnet nach [85] mit Daten aus [100, 101]; zerfallskorrigiert zum 1. 1. 1981)

| Geogr. Breite | $a_{\text{Fr}}(^{90}\text{Sr})$ (kBq m ⁻²) | $a_{\text{Fr}}(^{137}\text{Cs})$ (kBq m ⁻²) | $a_{\text{Fr}}(^{238}\text{Pu})$ (Bq m ⁻²) | $a_{\text{Fr}}(^{239}\text{Pu})$ (Bq m ⁻²) | $a_{\text{Fr}}(^{240}\text{Pu})$ (Bq m ⁻²) | $a_{\text{Fr}}(^{241}\text{Pu})$ (kBq m ⁻²) | $a_{\text{Fr}}(^{241}\text{Am})$ (Bq m ⁻²) |
|------------------|---|--|---|---|---|--|---|
| 80°–90° N | 0,26 | 0,42 | 0,12 | 2,9 | 1,9 | 0,060 | 2,0 |
| 70°–80° N | 0,68 | 1,1 | 0,31 | 7,5 | 4,9 | 0,16 | 5,2 |
| 60°–70° N | 1,74 | 2,8 | 0,80 | 19 | 13 | 0,40 | 13 |
| 50°–60° N | 2,89 | 4,6 | 1,3 | 32 | 21 | 0,66 | 22 |
| 40°–50° N | 3,23 | 5,2 | 1,5 | 36 | 23 | 0,74 | 25 |
| 30°–40° N | 2,34 | 3,7 | 1,1 | 26 | 17 | 0,54 | 18 |
| 20°–30° N | 1,77 | 2,8 | 0,81 | 19 | 13 | 0,41 | 14 |
| 10°–20° N | 1,19 | 1,9 | 0,55 | 13 | 8,6 | 0,27 | 9,1 |
| 0°–10° N | 0,81 | 1,3 | 0,37 | 8,9 | 5,8 | 0,19 | 6,2 |
| 0°–10° S | 0,48 | 0,77 | 0,22 | 5,3 | 3,5 | 0,11 | 3,7 |
| 10°–20° S | 0,42 | 0,67 | 0,19 | 4,6 | 3,0 | 0,097 | 3,2 |
| 20°–30° S | 0,70 | 1,1 | 0,32 | 7,7 | 5,0 | 0,16 | 5,4 |
| 30°–40° S | 0,76 | 1,2 | 0,35 | 8,4 | 5,5 | 0,17 | 5,9 |
| 40°–50° S | 0,89 | 1,4 | 0,41 | 9,8 | 6,4 | 0,20 | 6,9 |
| 50°–60° S | 0,47 | 0,75 | 0,22 | 5,2 | 3,4 | 0,11 | 3,6 |
| 60°–70° S | 0,35 | 0,56 | 0,16 | 3,9 | 2,5 | 0,081 | 2,7 |
| 70°–80° S | 0,22 | 0,35 | 0,10 | 2,4 | 1,6 | 0,051 | 1,7 |
| 80°–90° S | 0,08 | 0,1 | 0,04 | 0,9 | 0,6 | 0,02 | 0,62 |

seiner Hilfe und den Daten aus [100, 101] lassen sich Erwartungswerte für die Depositionsdichte der global verteilten Komponente des Kernwaffen-Fallouts in Abhängigkeit von der geographischen Breite angeben. Entsprechende Werte für die in dieser Arbeit betrachteten Radionuklide sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die auffälligen ²⁴¹Am-Depositionsdichten sind ein Resultat des fortgeschrittenen radioaktiven Zerfalls von ²⁴¹Pu und nur zu einem geringen Teil durch direkte Deposition von ²⁴¹Am entstanden. In Abb. 10 sind die Depositionsdichten des aus atmosphärischen Kernwaffentests stammenden Plutoniums graphisch dargestellt. Allerdings können die Depositionsdichten in der Nähe von Kernwaffen-Testgebieten durch lokal oder regional begrenzte Kontaminationen deutlich erhöht sein.

Im Gegensatz zu den aus atmosphärischen Kernwaffentests und Satelliten stammenden Actinoiden spielt die Ausbreitung durch die Luft im Fall der Emissionen aus kern-technischen Anlagen nur eine untergeordnete Rolle. Maßgeblich sind hier die Ableitungen mit dem Abwasser. Der größte Beitrag entfällt dabei auf die Wiederaufarbeitungsanlagen, wie zum Beispiel in Sellafield (Großbritannien), La Hague (Frankreich) oder Rokkasho (Japan) [102]. Insbesondere gelangten von 1952 bis 1995 insgesamt $7,17 \cdot 10^{14}$ Bq α -strahlendes Plutonium (davon etwa $5,9 \cdot 10^{14}$ Bq ^{239,240}Pu) aus der Anlage in Sellafield in die Irische See [103, 104, 105, 106]. Die zeitliche Entwicklung der Emissionen der wichtigsten Actinoide

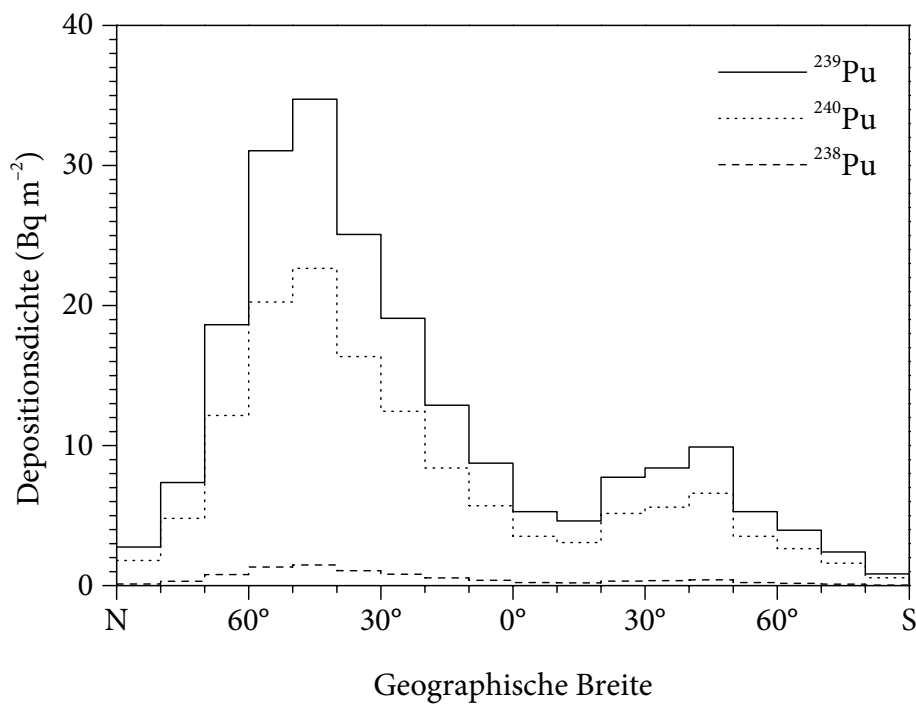


Abb. 10: Mithilfe des Modells aus [85] und Daten aus [100, 101] berechnete Depositionsdichten des aus atmosphärischen Kernwaffentests stammenden Plutoniums (1. 1. 1981)

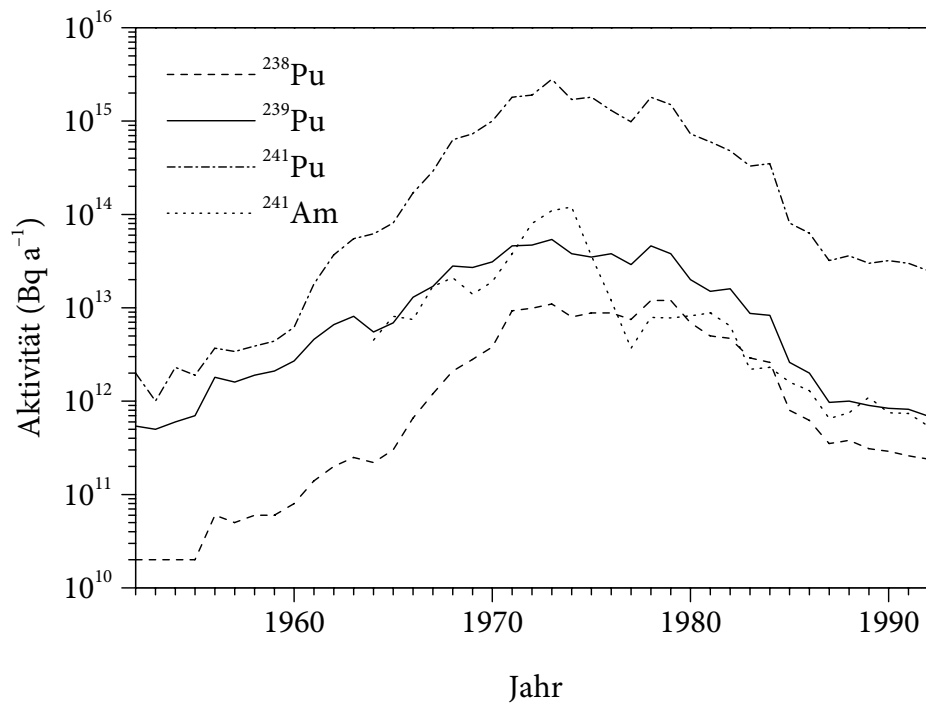


Abb. 11: Ableitung von Actinoiden aus Sellafield in die Irische See [103]

ist in Abb. 11 exemplarisch dargestellt. Diese Actinoide befinden sich heute zum größten Teil im Meeressediment (vgl. Abschn. 5.5.6) [104, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113].

Wegen des geringen Ausmaßes und der relativ kurzen Reichweite des Transfers vom Sediment über das Meerwasser und die Luft zum Land können die Wiederaufarbeitungsanlagen als Quelle für Actinoide in der Umgebung von Tschernobyl 4 vernachlässigt werden [47, 114]. Die natürlichen Actinoide und der anthropogene Fallout sind allerdings zu berücksichtigen. Dabei ist eine Unterscheidung der verschiedenen Quellen anhand der Isotopenverhältnisse der Actinoide und der Gehalte anderer begleitender Radionuklide möglich [36, 115, 116, 117, 118, 119]. Im Fall von Kernbrennstoffen hängen die Isotopenverhältnisse von der anfänglichen Zusammensetzung (vgl. Abschn. 4.1) und den Bestrahlungsbedingungen (vgl. Abschn. 4.2) ab. Aus diesem Grund erlauben genaue Angaben über die Verhältnisse der Nuklide ^{238}Pu bis ^{242}Pu in einer Probe sogar Rückschlüsse auf den dazugehörigen Reaktortyp, den Abbrand und das Alter. Typische Beispiele für Uran und Plutonium sind in Tab. 7 bzw. Tab. 8 aufgeführt. Charakteristisch für den globalen Fallout, insbesondere auf der weniger mit dem SNAP-9A-Plutonium kontaminierten Nordhalbkugel, ist das niedrige Verhältnis von ^{238}Pu zu $^{239,240}\text{Pu}$, welches beim Betrieb von gewöhnlichen Leistungsreaktoren schnell überschritten wird.

Sofern neben dem globalen Fallout und Tschernobyl 4 weitere Quellen vernachlässigt werden können, erlaubt das Verhältnis von $^{239,240}\text{Pu}$ zu ^{238}Pu eine Abschätzung der relativen Beiträge. Eine entsprechende Mischungslinie ist in Abb. 12 dargestellt. Die Zuverlässigkeit dieser Vorgehensweise hängt von der Gültigkeit der jeweils angenommenen Aktivitätsverhältnisse ab. Dabei können die Werte für den globalen Fallout auf einer Erdhalbkugel wegen der gleichmäßigen und weiträumigen Verteilung außerhalb von Kernwaffentestgebieten näherungsweise als konstant angenommen werden, wohingegen für die aus Tschernobyl 4 stammenden Kontaminationen erhebliche Inhomogenitäten nicht auszuschließen sind (vgl. Abschn. 2.5 und 4.2). Im Allgemeinen kann für das $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis von Tschernobyl 4 näherungsweise ein Wert von ungefähr 0,5 angenommen werden. Aus verschiedenen Abschätzungen des gesamten Kerninventars zum Zeitpunkt des Unfalls erhält man Werte von 0,48 bis 0,56 [13, 27]. Dementsprechend wird für die Abschätzungen in dieser Arbeit ein $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis von $0,52 \pm 0,04$ angenommen (vgl. Abb. 12; s. a. Abb. 85). Gemessene Werte für aus Tschernobyl 4 stammende kernbrennstoffhaltige Partikel reichen sogar von 0,42 bis 0,64 [69, 120]. Der in [27] verwendete Wert von 0,38 (vgl. Tab. 1) erscheint dagegen als zu gering, was vermutlich auf eine Unterschätzung des Abbrands zurückzuführen ist (vgl. Abschn. 4.2). Diese Vermutung wird durch Abb. 13 gestützt, in der der Zusammenhang zwischen dem Abbrand und dem $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis dargestellt ist. Demzufolge ist zumindest für den freigesetzten Anteil des Kernbrennstoffs anstelle des dargestellten Abbrands von $10,9 \text{ MWd kg}^{-1}$ [27] ein Wert von $(13,2 \pm 1,3) \text{ MWd kg}^{-1}$ anzunehmen [69]. Diese Annahme ist konsistent mit dem Umstand, dass die meisten Brennelemente (75 %) aus der ersten Kernbeladung stammten und einen Abbrand von 10–15 MWd kg^{-1} besaßen (vgl. Abschn. 2.3).

Die anderen, neben den Actinoiden auftretenden Radionuklide liefern ebenfalls Informationen über die Herkunft einer Kontamination [36, 39]. Zum großen Teil handelt es sich hierbei um Spaltprodukte. Wegen ihrer vergleichsweise kurzen Halbwertszeiten gestatten ihre Isotopenverhältnisse, beispielsweise von ^{89}Sr ($t_{1/2} = 50,5 \text{ d}$) zu ^{90}Sr ($t_{1/2} = 29,1 \text{ a}$), unter

Tab. 7: Zusammensetzung (%) von Uran unterschiedlicher Herkunft [3]

| Herkunft | ²³⁴ U | ²³⁵ U | ²³⁸ U |
|-----------------------------|------------------|------------------|------------------|
| natürlich | 0,0057 | 0,7193 | 99,2750 |
| waffenfähig | 0,12 | 94,00 | 5,88 |
| Tschernobyl 4 (unbestrahlt) | 0,02 | 2,00 | 97,98 |
| Tschernobyl 4 (bestrahlt) | 0,02 | 0,65 | 99,30 |

Tab. 8: Zusammensetzung (%) von Plutonium unterschiedlicher Herkunft [3, 4, 6, 115]

| Herkunft | Abbrand (MWd kg ⁻¹) | ²³⁸ Pu | ²³⁹ Pu | ²⁴⁰ Pu | ²⁴¹ Pu | ²⁴² Pu |
|---|------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| waffenfähig | | 0,01 | 93,80 | 5,80 | 0,13 | 0,02 |
| Fallout (Nordhalbkugel) | | 0,02 | 84 | 15 | 1 | |
| Fallout (Südhalbkugel) | | 0,09 | 84 | 15 | 1 | |
| RBMK-1000 (1,8 % ²³⁵ U) | 20 | 0,71 | 49,84 | 31,72 | 11,89 | 5,84 |
| Tschernobyl 4 (2,0 % ²³⁵ U) | 10,9 | 0,22 | 64 | 26 | 7,6 | 2,2 |
| RBMK-1500 (2,4 % ²³⁵ U) | 25 | 0,96 | 48,74 | 31,35 | 12,44 | 6,51 |
| Schwerwasserreaktor (nat. Uran) | 1 | 0,00 | 94,85 | 4,91 | 0,22 | 0,01 |
| Schwerwasserreaktor (nat. Uran) | 10 | 0,12 | 60,67 | 29,87 | 6,92 | 2,42 |
| Siedewasserreaktor (1,9 % ²³⁵ U) | 22 | 1,02 | 57,26 | 20,58 | 15,89 | 5,24 |
| Druckwasserreaktor (3,5 % ²³⁵ U) | 40 | 2,07 | 53,79 | 25,17 | 13,07 | 5,90 |
| Druckwasserreaktor (4,0 % ²³⁵ U) | 13 | 0,19 | 78,28 | 14,74 | 6,29 | 0,50 |
| Druckwasserreaktor (4,0 % ²³⁵ U) | 26 | 0,72 | 64,21 | 20,48 | 12,25 | 2,35 |
| Druckwasserreaktor (4,0 % ²³⁵ U) | 39 | 1,71 | 55,81 | 22,30 | 15,00 | 5,18 |
| Druckwasserreaktor (4,0 % ²³⁵ U) | 52 | 2,88 | 49,25 | 23,82 | 15,74 | 8,31 |
| Druckwasserreaktor (4,0 % MOX) | 0 | 3,03 | 53,75 | 24,81 | 10,09 | 8,32 |
| Druckwasserreaktor (4,0 % MOX) | 13 | 3,06 | 45,27 | 29,36 | 13,40 | 8,90 |
| Druckwasserreaktor (4,0 % MOX) | 26 | 3,13 | 38,33 | 31,67 | 16,10 | 10,76 |
| Druckwasserreaktor (4,0 % MOX) | 39 | 3,40 | 32,35 | 33,15 | 18,26 | 12,83 |
| Druckwasserreaktor (4,0 % MOX) | 52 | 3,91 | 29,33 | 32,06 | 19,07 | 15,63 |
| WWER-440 (2,4 % ²³⁵ U) | 25 | 0,97 | 60,11 | 21,57 | 13,26 | 4,06 |
| WWER-1000 (3,3 % ²³⁵ U) | 33 | 1,35 | 56,44 | 22,84 | 14,11 | 5,26 |
| Schneller Brüter (nat. Uran) | 20 | 0,07 | 90,75 | 8,69 | 0,47 | 0,02 |
| MTR (36 % ²³⁵ U) | 180 | 0,49 | 74,67 | 20,10 | 4,03 | 0,71 |
| MTR (90 % ²³⁵ U) | 300 | 2,69 | 81,39 | 13,38 | 2,32 | 0,22 |
| Triga (90 % ²³⁵ U) | 240 | 2,41 | 81,05 | 12,82 | 3,44 | 0,28 |

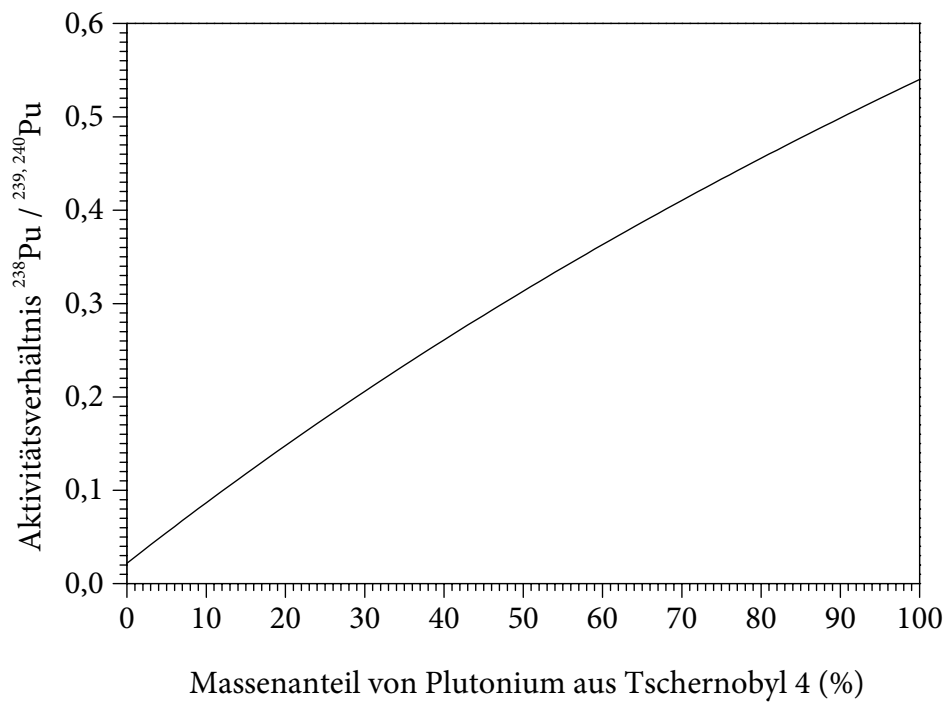


Abb. 12: Mischungslinie für Plutonium aus globalem Fallout und Tschernobyl 4 (Referenzdatum: 1. 7. 2003)

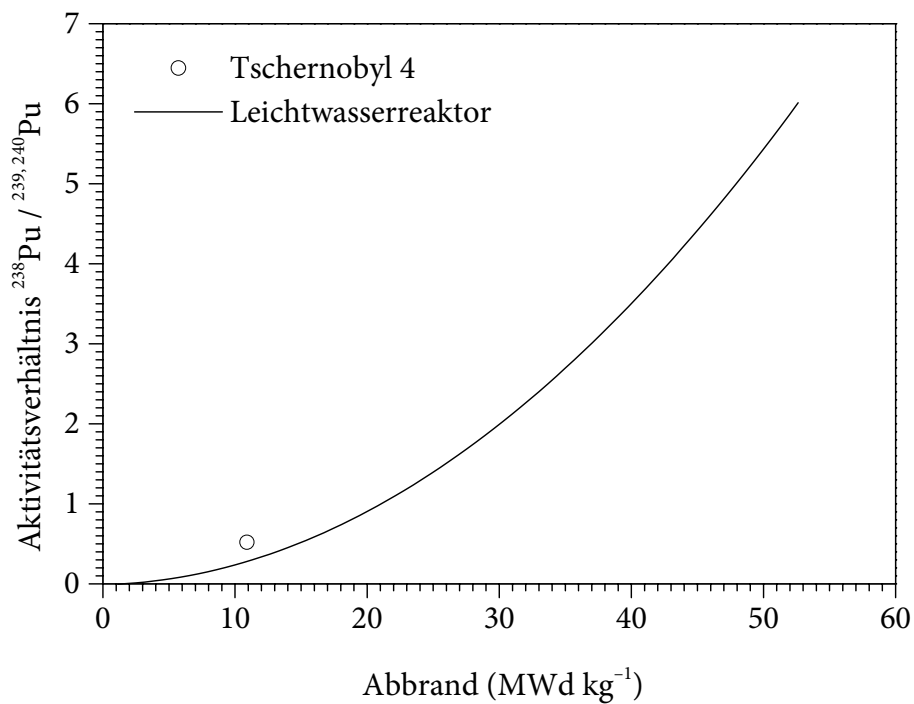


Abb. 13: $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis von niedrig angereicherten Uran-Kernbrennstoffen (gilt nicht für MOX o. ä.) in Abhängigkeit vom mittleren Abbrand [6, 69]

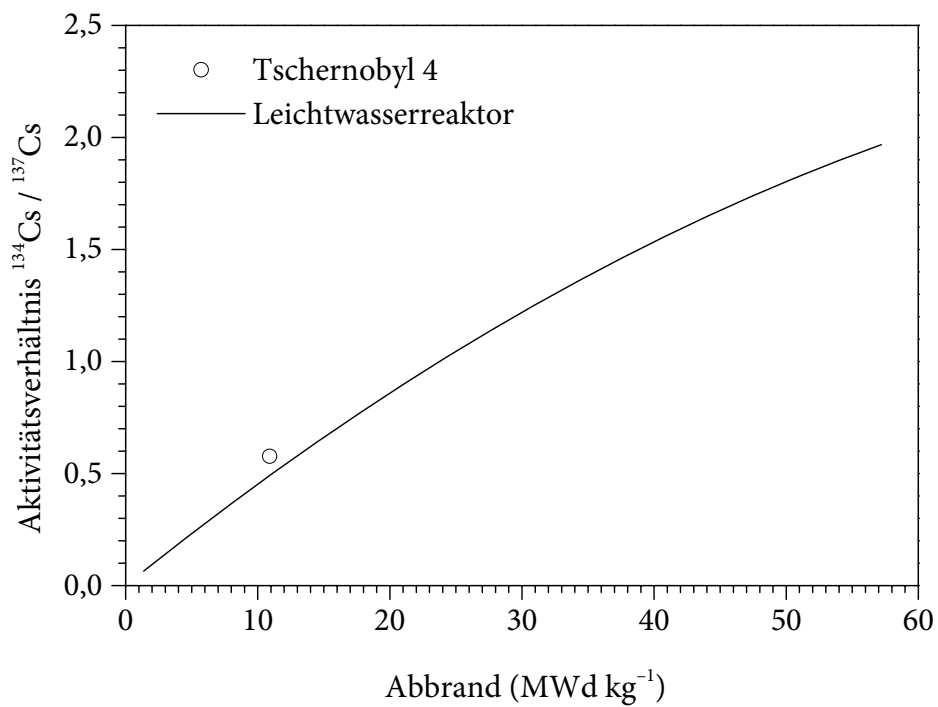


Abb. 14: $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -Aktivitätsverhältnis von Uran-Kernbrennstoffen in Abhängigkeit vom mittleren Abbrand [6]

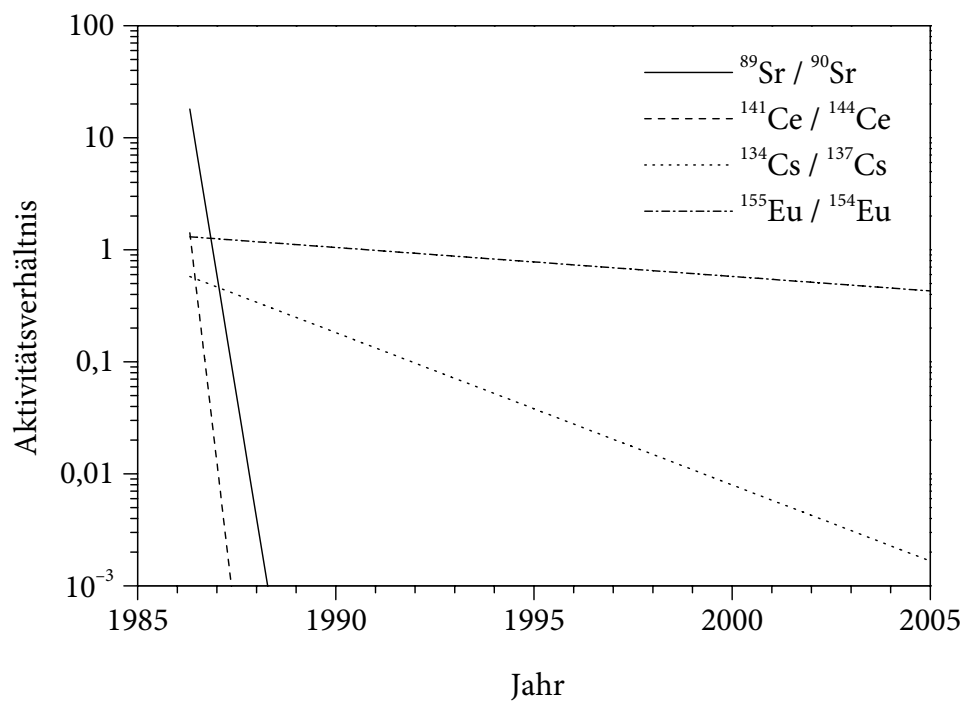


Abb. 15: Ausgewählte Aktivitätsverhältnisse in den Emissionen von Tschernobyl 4

anderem Rückschlüsse auf das ungefähre Alter einer Kontamination (vgl. Abb. 15). Weitere Indikatoren sind die verschiedenen Aktivierungsprodukte. Insbesondere ist das einfach messbare Aktivitätsverhältnis vom Aktivierungsprodukt ^{134}Cs zum Spaltprodukt ^{137}Cs ein Maß für den Abbrand eines Kernbrennstoffs [121]. Wie anhand des in Abb. 14 dargestellten Zusammenhangs zwischen dem Abbrand und dem $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -Aktivitätsverhältnis erkennbar wird, bestätigt diese Betrachtung für den Fall von Tschernobyl 4 die Annahme eines höheren Abbrands von $13\text{--}14 \text{ MWd kg}^{-1}$ [69]. Bei dem Einsatz von Kernwaffen entsteht nahezu kein ^{134}Cs , weshalb das $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ -Aktivitätsverhältnis auch zur Unterscheidung von Kontaminationen aus Tschernobyl 4 vom Kernwaffen-Fallout herangezogen werden kann.

Zusätzliche Aktivierungsprodukte, die nicht aus dem Kernbrennstoff stammen, weisen auf die Bestrahlung anderer Materialien hin. Hiervon sind besonders die verschiedenen Kerneinbauten von Reaktoren betroffen. Die dabei erzeugten Aktivitätskonzentrationen, z. B. von aus Legierungsmetallen stammendem ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{60}Co oder $^{93\text{m}}\text{Nb}$, können außerdem Anhaltspunkte für die wirksame Neutronenfluenz darstellen [4, 6]. Im Fall von Tschernobyl 4 stammen derartige Aktivierungsprodukte hauptsächlich aus dem Material der Hüllrohre (Zr-1Nb) und Druckröhren (Zr-2.5Nb), weshalb sich die bei dem Unfall freigesetzten Brennstoffpartikel zunächst durch teilweise hohe relative Aktivitäten von ^{95}Zr ($t_{1/2} = 64,0 \text{ d}$) und ^{95}Nb ($t_{1/2} = 35,2 \text{ d}$) von anderen Kontaminationen unterscheiden.

Zum Teil erleichtern die begleitenden Radionuklide durch ihre direkt messbare β^- - und γ -Strahlung das Auffinden von größeren Brennstoffpartikeln in der Umwelt. Spalt- und Aktivierungsprodukte, die sich bei der Freisetzung und Ausbreitung ungefähr wie die Actinoide verhalten (z. B. ^{95}Zr , ^{95}Nb , $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$, ^{141}Ce oder $^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$) können als Leitnuklide bei der schnellen Bestimmung von Kontaminationen mit den messtechnisch schwerer zugänglichen Actinoiden dienen. Wegen der relativ kurzen Halbwertszeiten der hierfür herangezogenen Radionuklide war diese Methode zum Zeitpunkt der Durchführung dieser Arbeit nicht mehr anwendbar. Da außerdem erhebliche Inhomogenitäten in den Emissionen von Tschernobyl 4 bestanden (vgl. Abschn. 2.5 und 4.2), wäre dies ohnehin nur mit großen Unsicherheiten möglich gewesen.

5 Radiochemie der Actinoide

Die chemischen Eigenschaften der betrachteten Actinoide sind für verschiedene Teile dieser Arbeit von Bedeutung. Sie bestimmen das Freisetzungsverhalten des Kernbrennstoffs während des Unfalls, die Transport- und Anreicherungsprozesse in der Umwelt sowie die Biokinetik nach einer Aufnahme in den menschlichen Körper. Darüber hinaus ist ein Verständnis der Actinoidenchemie erforderlich, um geeignete Verfahren zur Probenbehandlung, Aufschlüsse, chemische Trennungen und Methoden zur Herstellung von Messpräparaten auszuwählen.

5.1 Eigenschaften der Elemente

Die Reihe der Actinoide umfasst die 14 auf das Actinium folgenden Elemente der Ordnungszahlen 90–103, und zwar: Thorium, Protactinium, Uran, Neptunium, Plutonium, Americium, Curium, Berkelium, Californium, Einsteinium, Fermium, Mendelevium, Nobelium und Lawrencium. Die Elemente ab Ordnungszahl 93 werden auch als Transurane bezeichnet.

Tab. 9: Elektronenkonfigurationen und Radien der Actinoide [68, 80, 122, 123]

| Element | Elektronenkonfiguration | Atomradius (KZ 12) | Ionenradius (KZ 8) | |
|---------|--|--------------------|--------------------|------------------|
| | | | An ³⁺ | An ⁴⁺ |
| Ac | 6d ¹ 7s ² | 187,8 | 111,9 | |
| Th | 6d ² 7s ² | 179,8 | (108) | 97,2 |
| Pa | 5f ² 6d ¹ 7s ² | 164,2 | (105) | 93,5 |
| U | 5f ³ 6d ¹ 7s ² | 154,2 | 104,1 | 91,8 |
| Np | 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² | 150,3 | 101,7 | 90,3 |
| Pu | 5f ⁶ 7s ² | 152,3 | 99,7 | 88,7 |
| Am | 5f ⁷ 7s ² | 173,0 | 98,2 | 87,8 |
| Cm | 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² | 174,3 | 97,0 | 87,1 |
| Bk | 5f ⁹ 7s ² | 170,3 | 94,9 | 86,0 |
| Cf | 5f ¹⁰ 7s ² | 169 | 93,4 | 85,1 |
| Es | 5f ¹¹ 7s ² | | 92,5 | |
| Fm | 5f ¹² 7s ² | | | |
| Md | 5f ¹³ 7s ² | | 89,6 | |
| No | 5f ¹⁴ 7s ² | | | |
| Lr | 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ² | | 88,2 | |

In der Reihe der Actinoide werden parallel zu den Lanthanoiden die 5f-Zustände in steigendem Umfang mit Elektronen besetzt. Da die Kernladung hinsichtlich der f-Elektronen nur unvollständig durch die übrigen Elektronen abgeschirmt wird, werden die f-Elektronen mit wachsender Kernladungszahl stärker durch die Atomkerne angezogen und damit fester und kernnäher gebunden. Wie bei den dreiwertigen Lanthanoiden tritt daher bei den Actinoiden eine aperiodische Abnahme der Ionenradien mit steigender Ordnungszahl auf (die so genannte Actinoid-Kontraktion). Allerdings wirkt sich die zusätzliche energetische Stabilisierung der 5f-Elektronen beim Übergang von den ungeladenen zu den ionisierten Actinoiden weniger drastisch aus als die der 4f-Elektronen beim Übergang von den geladenen zu den ionisierten Lanthanoiden. Demgemäß sind die f-Elektronen in Actinoid-Ionen weniger stark im Elektronenrumpf eingebettet und weniger wirkungsvoll gegen ihre chemische Umgebung abgeschirmt als die f-Elektronen der Lanthanoid-Ionen. In Tab. 9 sind die Elektronenkonfigurationen der Actinoide und die Radien der An^{3+} - und An^{4+} -Ionen gegenübergestellt.

Da die schweren Actinoide ab Fermium nur in geringsten Mengen zugänglich sind, sodass über die makroskopischen Eigenschaften dieser Elemente bisher nichts bekannt ist, lassen sich zum Teil noch keine sicheren Aussagen darüber machen, inwieweit Dichten, Schmelzpunkte, Siedepunkte, Metallatomradien und andere Eigenschaften der freien Actinoide einen periodischen Verlauf zeigen. Die Dichten der Elemente durchlaufen mit steigender Kernladung ein Maximum bei Neptunium, korrespondierend mit einem Minimum der Metallatomradien (Tab. 9) und einem Maximum der Siedepunkte. Im weiteren Verlauf folgt ein Minimum der Dichte bei Americium, Curium und Berkelium. Der Grund für die Verkleinerung der Metallatomradien in Richtung auf Neptunium beruht vermutlich auf der wachsenden Anzahl von Elektronen, die von den Actinoiden in gleicher Richtung zur metallischen Bindung beigesteuert werden [68, 80, 122, 124].

5.2 Redoxverhalten

Die freien Actinoide schließen sich in ihrem unedlen Charakter den noch elektropositiveren benachbarten Erdalkalimetallen an und besitzen eine hohe chemische Aktivität. Sie laufen an der Luft an und entzünden sich in fein verteiltem Zustand spontan. Beim Erhitzen reagieren sie mit den meisten Nichtmetallen. Von Wasser und Alkalien werden die Actinoide nicht angegriffen. Siedendes Wasser führt zur Bildung einer Oxidschicht auf den Metalloberflächen. In Säuren lösen sich die Actinoide mehr oder weniger vollständig unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Actinoid-Ionen in ihrer beständigsten Oxidationsstufe. Eine Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure führt zur Passivierung von Thorium, Uran und Plutonium. Letztere unterbleibt in Anwesenheit von Fluorid, sodass die betreffenden Elemente mit Vorteil in fluoridhaltiger Salpetersäure aufgelöst werden.

Die Actinoide unterscheiden sich von den Lanthanoiden hinsichtlich ihres Wertigkeitsverhaltens hauptsächlich dadurch, dass ihre 5f-Elektronen weniger fest gebunden sind als die entsprechenden 4f-Elektronen der Lanthanoide, sodass sie valenzmäßig ganz (bis Neptunium) oder teilweise (ab Plutonium) beansprucht werden können. Die Actinoide betätigen

somit außer den beiden äußersten 7s-Elektronen (Am^{2+} erreicht so die Cm^{3+} -Konfiguration $5f^7 6d^0 7s^0$, No^{2+} die Lr^{3+} -Konfiguration $5f^{14} 6d^0 7s^0$), die die Zweiwertigkeit der Elemente als niedrigste Wertigkeit bedingen (Verbindungen von einwertigem Mendelevium mit der Lr^{3+} -Konfiguration $5f^{14} 6d^0 7s^0$ konnten bisher nicht gewonnen werden), und dem dritten Valenzelektron in der 6d-Schale (Dreiwertigkeit) teilweise auch noch die 5f-Elektronen, sodass Thorium maximal vierwertig, Protactinium maximal fünfwertig, Uran maximal sechswertig ist (die dadurch in allen Fällen erreichte Ac^{3+} -Konfiguration $5f^0 6d^0 7s^0$ entspricht der des Radons). Bei den darauf folgenden Elementen werden die 5f-Elektronen wegen der wachsenden positiven Kernladung zunehmend fester gebunden, sodass beispielsweise Plutonium die Achtwertigkeit praktisch nicht mehr erreicht (es bestehen Anzeichen für achtwertiges Plutonium [125]) und auch Americium nicht über die Siebenwertigkeit, Curium nicht über die Vierwertigkeit als maximale Oxidationsstufe hinauskommt (Cm(V) und Cm(VI) sind noch fraglich). Die dann folgenden Elemente Berkelium und Californium sind maximal vierwertig (Bk^{4+} besitzt die Cm^{3+} -Konfiguration $5f^7 6d^0 7s^0$), die Elemente Einsteinium bis Lawrencium maximal dreiwertig. Tab. 10 gibt die beobachteten und die beständigsten Wertigkeiten der Actinoide zusammenfassend wieder.

Tab. 10: Beobachtete Oxidationsstufen der Actinoide in Verbindungen* [80, 122]

| Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |
|------------|-----------|----------|-----------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|
| | (II) | (II) | (II) | (II) | (II) | <i>II</i> | (II) | (II) | <i>II</i> | <i>II</i> | II | II | II | |
| III | (III) | (III) | III | III | III | III | III | III | III | III | III | III | III | III |
| | IV | IV | IV | IV | IV | IV | IV | IV | <i>IV</i> | | | | | |
| | | V | V | V | V | V | V? | | | | | | | |
| | | | VI | VI | VI | VI | VI? | | | | | | | |
| | | | | VII | VII | VII | | | | | | | | |

* Die beständigsten Oxidationsstufen sind **fett** gedruckt; eingeklammerte Zweiwertigkeiten treten nur bei verdünnten festen Lösungen von Halogeniden AnX_2 in Erdalkalihalogeniden MX_2 , *kursiv* gedruckte Oxidationsstufen nicht in wässriger Lösung, sondern nur im Feststoff auf.

Ein Vergleich der möglichen Oxidationsstufen der Actinoide mit denen der homologen Lanthanoide zeigt, dass sich das Redoxverhalten der leichteren 5f-Elemente (bis zum Curium) deutlich von dem der leichteren 4f-Elemente unterscheidet. Tatsächlich zeigen die Actinoide Thorium, Protactinium und Uran hinsichtlich ihres Redoxverhaltens gewisse Ähnlichkeiten mit den Nebengruppenelementen Hafnium, Tantal und Wolfram. Die redox-chemischen Ähnlichkeiten der Actinoide mit Nebengruppenelementen verschwinden bei den Transuranen in Richtung Neptunium, Plutonium und Americium zusehends. Deutliche Ähnlichkeiten des Redoxverhaltens mit dem der Lanthanoide weisen hingegen erst die

Tab. 11: Normalpotenziale (E_s^0) der Actinoide in sauren (pH = 0) wässrigen Lösungen (V gegen NHE bei 25 °C) [80, 122, 126]

| | An^0 / An^{2+} | An^0 / An^{3+} | An^0 / An^{4+} | An^{2+} / An^{3+} | An^{3+} / An^{4+} | An^{4+} / AnO_2^+ | AnO_2^+ / AnO_2^{2+} | AnO_2^{2+} / AnO_3^+ | An^{3+} / AnO_2^+ | An^{3+} / AnO_2^{2+} | An^{4+} / AnO_2^{2+} |
|----|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| Ac | -0,7 | -2,13 | | -4,9 | | | | | | | |
| Th | +0,7 | -1,16 | -1,83 | -4,9 | -3,8 | | | | | | |
| Pa | +0,3 | -1,5 | -1,47 | -5,0 | -1,4 | -0,05* | | | | | |
| U | -1,0 | -1,66 | -1,38 | -4,7 | -0,52 | +0,38 | +0,17 | | -0,02 | +0,01 | +0,27 |
| Np | -0,3 | -1,79 | -1,30 | -4,7 | +0,15 | +0,64 | +1,24 | +2,04 | +0,4 | +0,68 | +0,94 |
| Pu | -1,2 | -2,00 | -1,25 | -3,5 | +1,01 | +1,04 | +1,02 | | +1,03 | +1,02 | +1,03 |
| Am | -1,95 | -2,07 | -0,90 | -2,3 | +2,62 | +0,82 | +1,60 | | +1,72 | +1,60 | +1,21 |
| Cm | -1,2 | -2,06 | | -3,7 | +3,1 | | | | | | |
| Bk | -1,54 | -1,96 | | -2,80 | +1,67 | | | | | | |
| Cf | -1,97 | -1,91 | | -1,60 | +3,2 | | | | | | |
| Es | -2,2 | -1,98 | | -1,55 | +4,5 | | | | | | |
| Fm | -2,5 | -2,07 | | -1,15 | +5,2 | | | | | | |
| Md | -2,53 | -1,74 | | -0,15 | | | | | | | |
| No | -2,6 | -1,26 | | +1,45 | | | | | | | |
| Lr | | -2,1 | | | | | | | | | |

* Pa(V) existiert nicht als PaO_2^+ , sondern als $PaO(OH)^{2+}$.

Tab. 12: Normalpotenziale (E^0) der Actinoide in basischen (pH = 14) wässrigen Lösungen (V gegen NHE bei 25 °C) [80, 122, 126]

| | An^0 / An^{2+} | An^0 / An^{3+} | An^0 / An^{4+} | An^{2+} / An^{3+} | An^{3+} / An^{4+} | An^{4+} / AnO_2^+ | AnO_2^+ / AnO_2^{2+} | AnO_2^{2+} / AnO_3^+ | An^{3+} / AnO_2^+ | An^{3+} / AnO_2^{2+} | An^{4+} / AnO_2^{2+} |
|----|------------------|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------|------------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| Ac | -2,5 | | | | | | | | | | |
| Th | | | -2,56 | | | | | | | | |
| Pa | | | | | | | | | | | |
| U | -2,10 | -2,23 | | | -2,6 | | | | | | -0,3 |
| Np | -2,23 | -2,20 | | | -2,1 | +0,3 | +0,6 | +0,6 | -0,9 | -0,4 | +0,5 |
| Pu | -2,46 | -2,20 | | | -1,4 | +0,9 | | +0,94 | -0,25 | -0,07 | +0,6 |
| Am | -2,53 | -1,77 | | | +0,5 | +0,7 | +0,9 | | +0,6 | +0,7 | +0,8 |
| Cm | -2,53 | | | | +0,7 | | | | | | |

schweren Actinoide ab Curium auf. Normalpotenziale für verschiedene Redoxsysteme der Actinoide sind in Tab. 11 und Tab. 12 zusammengestellt.

Ausgewählte Angaben aus [73, 80, 122, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135] über das grundlegende Redox-, Säure-Base-, Löslichkeits- und Hydrolyse-Verhalten der Actinoid-Ionen sowie ihre Darstellung sind, geordnet nach ihren Oxidationsstufen, nachfolgend zusammengestellt.

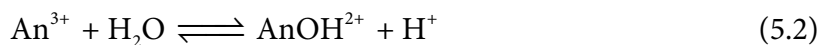
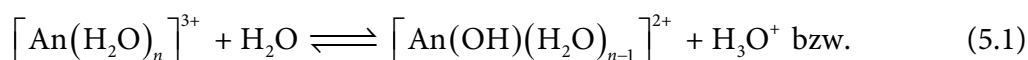
Die zweiwertige Oxidationsstufe ist für Actinoid-Verbindungen im Fall von Americium sowie Californium bis Nobelium nachgewiesen. Ihre Darstellung ist durch Oxidation der betreffenden Actinoide mit milden Oxidationsmitteln (z. B. $\text{Am} + \text{HgX}_2 \rightarrow \text{AmX}_2 + \text{Hg}$ bei 400–500 °C; X = Cl, Br, I) oder durch Reduktion der dreiwertigen Stufe möglich (z. B. $\text{Md}^{3+}, \text{No}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Md}^{2+}, \text{No}^{2+}$; Reduktionsmittel: Zn, Cr^{2+} , Eu^{2+} , V^{2+} in wässriger Lösung). Charakteristisch ist die Zweiwertigkeit insbesondere für das mit Europium elementhomologe Americium und das mit Ytterbium elementhomologe Nobelium, da die Elemente in diesem Valenzzustand eine halb- bzw. vollbesetzte f-Schale aufweisen. Während jedoch zweiwertiges Americium redoxinstabiler ist als Eu^{2+} und – anders als Eu^{2+} – mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung reagiert ($E_s^0 = -2,3 \text{ V}$ für $\text{Am}^{2+}/\text{Am}^{3+}$; $-0,35 \text{ V}$ für $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$), zeigt zweiwertiges Nobelium umgekehrt eine höhere Redoxstabilität als Yb^{2+} und verhält sich – anders als Yb^{2+} – wasserstabil ($E_s^0 = +1,45 \text{ V}$ für $\text{No}^{2+}/\text{No}^{3+}$; $-1,05 \text{ V}$ für $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$). Die zweiwertigen Stufen der vor Americium und Nobelium stehenden Actinoide werden mit wachsendem Abstand des Elements zunehmend instabiler hinsichtlich ihres Übergangs in die dreiwertige Stufe. Dies hat wegen der vergleichsweise niedrigen Stabilität von Am^{2+} und hohen Stabilität von No^{2+} (stabilste Oxidationsstufe) zur Folge, dass das vor Americium stehende Plutonium in Verbindungen nicht mehr zweiwertig auftritt, während die vor Nobelium stehenden Elemente Mendelewium und Fermium sogar wasserstabile zweiwertige Stufen bilden (Md^{2+} ist sogar noch stabiler als Eu^{2+}), und selbst von den Elementen Einsteinium und Californium noch zweiwertige Verbindungen existieren (Es^{2+} und Cf^{2+} zersetzen Wasser unter Wasserstoffentwicklung). Das mit Plutonium elementhomologe Samarium bildet zweiwertige Verbindungen, das mit Mendelewium elementhomologe Thulium ist wasserstabil. Von den mit Fermium, Einsteinium und Californium elementhomologen Lanthanoiden Erbium, Holmium bzw. Dysprosium existieren keine zweiwertigen Verbindungen. Die Verbindung ThI_2 enthält kein Th^{2+} , sondern im Sinne der Formulierung $\text{Th}^{4+}(\text{I}^-)_2(\text{e}^-)_2$ vierwertiges Thorium.

In ihren Säure-Base-Reaktionen ähneln die wasserstabilen Actinoid-Ionen No^{2+} und Md^{2+} den Erdalkalimetall-Ionen Ca^{2+} oder Sr^{2+} . Dementsprechend neigen Salze AnX_2 nicht zur Hydrolyse; auch wirken die Hydrate $\text{An}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ nicht sauer.

Die dreiwertige Oxidationsstufe ist für die Actinoide Uran bis Lawrencium nachgewiesen. Ihre Darstellung erfolgt im Fall von U^{3+} , Np^{3+} und Pu^{3+} durch Reduktion höherer Wertigkeiten (z. B. U^{4+} , NpO_2^+ bzw. Pu^{4+}) auf elektrischem sowie chemischem Weg (z. B. Zink oder H_2/Pt), in den übrigen Fällen durch Oxidation der Actinoide (z. B. Lösen in Säure). Die dreiwertige Stufe der Actinoide ist hinsichtlich einer Überführung in die nullwertige Stufe sehr stabil. Nach Lage der Redoxpotenziale für die Prozesse $\text{An} \rightleftharpoons \text{An}^{3+} + 3 \text{e}^-$ (Tab. 11) können die An^{3+} -Ionen nicht durch Zink, wohl aber durch Alkalimetalle zu den Elementen reduziert werden. Hinsichtlich der Überführung der An^{3+} -Ionen in eine höherwertige Stufe nimmt die Stabilität der Ionen in der Reihe Thorium bis

Lawrencium zu. So sind dreiwertiges Thorium und Protactinium in Wasser wegen ihrer hohen Reduktionskraft nicht existenzfähig, und selbst Verbindungen wie ThI_3 oder PaI_3 , die nach ihrer Summenformel dreiwertige Actinoide enthalten sollten, müssen entsprechend ihrer metallischen Leitfähigkeit im Sinne von $\text{An}^{4+}(\text{I}^-)_3(\text{e}^-)$ mit vierwertigem Actinoid formuliert werden. Dreiwertiges Uran ist bereits in Wasser erhältlich. Die wässrigen Lösungen zersetzen sich aber auch in Abwesenheit von Sauerstoff langsam unter Wasserstoffentwicklung ($E_s^0 = -0,52 \text{ V}$ für $\text{U}^{3+}/\text{U}^{4+}$). Die dreiwertige Stufe lässt sich durch Fällung von U(III)-Doppelsulfaten (z. B. $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{U}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) oder -chloriden, die sich ihrerseits zur Darstellung anderer U(III)-Komplexe in nichtwässrigen Medien eignen, stabilisieren. Wässrige Lösungen des dreiwertigen Neptuniums sind – anders als Lösungen von U^{3+} – in Wasser bereits beständig, werden aber durch Luft leicht in Lösungen von Np^{4+} verwandelt. Verbindungen des dreiwertigen Plutoniums sind sowohl gegen Wasser als auch gegen Luft beständig, lassen sich jedoch in wässriger Lösung schon durch milde Oxidationsmittel leicht zu Pu^{4+} oxidieren. Die Oxidation erfolgt auch durch die strahlenchemische Wirkung von α -Strahlung. Für die Elemente Americium bis Mendelewium sowie Lawrencium ist schließlich die Dreiwertigkeit der bevorzugte Zustand. Bezüglich der Überführbarkeit der An^{3+} -Ionen in den zweiwertigen Zustand siehe oben. Eine ausgeprägte Neigung hierfür hat nur das dreiwertige Nobelium.

In ihren Fällungsreaktionen ähneln die Actinoid-Ionen An^{3+} den entsprechenden Lanthanoid-Ionen Ln^{3+} . So sind die Fluoride, Hydroxide, und Oxalate in Wasser unlöslich, die Chloride, Bromide, Iodide, Nitrate, Sulfate, Perchlorate löslich. Die Basizität der dreiwertigen Actinoid-oxide An_2O_3 und -hydroxide $\text{An}(\text{OH})_3$ sinkt als Folge der Actinoid-Kontraktion ähnlich wie die der dreiwertigen Lanthanoid-oxide und -hydroxide mit steigender Atommasse des Ions An^{3+} . In gleicher Richtung nimmt naturgemäß die Neigung von Salzen AnX_3 zur Hydrolyse zu. Die in saurer Lösung vorliegenden Ionen $[\text{An}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ($n = 8-9$) stellen nur schwache Kationsäuren, deren Acidität mit wachsender Ordnungszahl ansteigt ($\text{p}K_s$ ca. 5–7), dar:



Sie sind allerdings saurer als die hydratisierten zweiwertigen Actinoid-Ionen. Bei Neutralisation der sauren An^{3+} -Lösungen durch Zugabe von Alkali bilden sich unlösliche Niederschläge $\text{An}(\text{OH})_3$ bzw. $\text{An}_2\text{O}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$.

Ähnlich wie die Ln^{3+} -Ionen bevorzugen die An^{3+} -Ionen hohe Koordinationszahlen im Bereich 6–9 (z. B. AnCl_6^{3-} mit oktaedrisch koordiniertem Np^{3+} , Am^{3+} , Bk^{3+} ; AnBr_3 mit zweifach-überkappt-trigonal-prismatisch koordiniertem Pu^{3+} , Am^{3+} , Cm^{3+} , Bk^{3+} ; AnCl_3 mit dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch koordiniertem U^{3+} bis Es^{3+}).

Die vierwertige Stufe konnte für die Actinoide Thorium bis Californium verwirklicht werden. Die Ionen M^{4+} treten damit bei den Actinoiden häufiger auf als bei den homologen Lanthanoiden, bei denen nur Ce^{4+} , Pr^{4+} , Nd^{4+} , Tb^{4+} , Dy^{4+} in Verbindungen (Ce^{4+} auch in

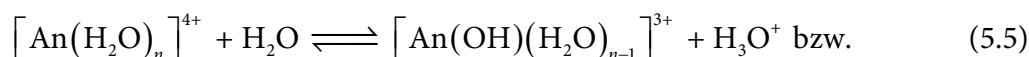
wässriger Lösung) bekannt sind. Ihre Darstellung in wässriger Lösung erfolgt teils durch Oxidation niedriger Wertigkeiten (Th + HNO₃/F⁻; U³⁺/Np³⁺ + O₂; Pu³⁺/Bk³⁺ + BrO³⁻, Cr₂O₇²⁻, Ce⁴⁺; Am³⁺/Cm³⁺ anodisch), teils durch Reduktion höherer Wertigkeiten (PaO₂⁺/UO₂²⁺ + Zn, Cr²⁺, Ti³⁺, kathodisch; NpO₂⁺/PuO₂²⁺ + Fe²⁺, I⁻, SO₂). Charakteristisch ist die Vierwertigkeit insbesondere für das mit Cer elementhomologe Thorium und das mit Terbium elementhomologe Berkelium, da die Elemente in diesem Valenzzustand eine nicht bzw. halb besetzte f-Schale aufweisen. Vierwertiges Thorium ist unter den Ionen An⁴⁺ besonders stabil. Thorium bildet sowohl in wässriger Lösung wie in anorganischen Verbindungen überhaupt keine anderen Wertigkeitsstufen (Auch Substanzen wie ThI₂, ThS, ThI₃, Th₂S₃ enthalten vierwertiges Thorium; man kennt jedoch ThR₃ mit R = C₅H₅). In seiner ausschließlichen Vierwertigkeit unterscheidet sich Thorium vom elementhomologen Cer, das sowohl vier-, als auch dreiwertig auftritt. Vierwertiges Berkelium (wasserstabil) lässt sich anders als Th⁴⁺ in den dreiwertigen Zustand überführen. Es ist bezüglich der Oxidationsstufe +3 sogar instabiler als U⁴⁺, Np⁴⁺ und Pu⁴⁺, wie aus den Redoxpotenzialen hervorgeht (Tab. 11). Die Oxidationskraft (Reduzierbarkeit) der An⁴⁺-Ionen nimmt vom Uran zum Curium hin zu, die Reduktionskraft (Oxidierbarkeit) nimmt in umgekehrter Richtung zu. Entsprechend der herausragenden Stabilität von Bk⁴⁺ durch die halb besetzte f-Schale (5f⁷6d⁰7s⁰) nimmt die Oxidationskraft beim Übergang vom Curium zum Berkelium nicht weiter zu, sondern ab. Die auf Thorium folgenden Elemente Protactinium, Uran, Neptunium und Plutonium sind in vierwertigem Zustand wie Th⁴⁺ und Bk⁴⁺ wasserstabil (die mögliche Oxidation von Pa(IV) ist kinetisch gehemmt). Wegen der nahezu gleichen Größe der Redoxpotenziale für Pu³⁺/Pu⁴⁺ (+1,01 V), Pu⁴⁺/PuO₂⁺ (+1,04 V) und PuO₂⁺/PuO₂²⁺ (+1,02 V) besitzt Plutonium die im Periodensystem einzigartige Eigenschaft, in wässriger Lösung gleichzeitig in vier Oxidationsstufen (III, IV, V und VI) beständig zu sein. Beim Auflösen von Pu(IV)-Verbindungen wandelt sich Plutonium daher innerhalb weniger Stunden in ein Gleichgewichtsgemisch aller vier Oxidationsstufen um [136, 137]:



In konzentrierten Säuren oder in Gegenwart von Komplexbildnern ist Pu⁴⁺ demgegenüber disproportionierungsstabil. Durch Luft wird Pa⁴⁺ in Wasser schnell zu PaO₂⁺, U⁴⁺ und Np⁴⁺ langsam zu UO₂²⁺ bzw. NpO₂⁺ oxidiert. In Gegenwart von Oxidationsmitteln wie Ce⁴⁺, MnO₂, H₂O₂, PbO₂ oder Cr₂O₇²⁻ erfolgt eine rasche Oxidation. Wässrige Pu⁴⁺-Lösungen sind demgegenüber luftstabil. Die auf Plutonium folgenden Elemente Americium und Curium sind ebenso wie das auf Berkelium folgende Element Californium im vierwertigen Zustand sehr starke Oxidationsmittel und anders als Th⁴⁺, Pa⁴⁺, U⁴⁺, Np⁴⁺, Pu⁴⁺ bzw. Bk⁴⁺ in Wasser, welches sie unter Bildung von Am³⁺, Cm³⁺ bzw. Cf³⁺ zu Sauerstoff oxidieren, instabil. Im Fall von Am⁴⁺ beobachtet man zudem Disproportionierung in Am³⁺ und AmO₂⁺, das seinerseits weiter in Am³⁺ und AmO₂²⁺ disproportioniert. Es findet zudem eine rasche Selbstreduktion von Am⁴⁺ und Cm⁴⁺ als Folge der strahlenchemischen Wirkung der α-Aktivität statt.

Stabilisiert werden Am^{4+} - und Cm^{4+} -Lösungen mittels anwesenden Fluorids in hoher Konzentration durch Bildung der Komplexe AmF_6^{2-} bzw. CmF_6^{2-} . Am^{4+} ist zudem in alkalischer Lösung beständiger, da das Redoxpotenzial für $\text{Am}^{3+}/\text{Am}^{4+}$ dann um 2,1 V weniger positiv ist als in saurer Lösung (+0,5 V gegenüber +2,62 V). Demgemäß kann $\text{Am}(\text{OH})_3$ im Alkalischen auch durch Hypochlorit leicht in $\text{Am}(\text{OH})_4$ überführt werden. In saurer Lösung reicht demgegenüber das Redoxpotenzial von Am^{4+} an das des Fluors heran. Demgemäß lässt sich die Oxidation von Am^{3+} zu Am^{4+} in solchen Lösungen nicht einmal durch Ag^{2+} , wohl aber durch F_2 erzielen. Noch schwerer gelingt die Oxidation von Cm^{3+} zu Cm^{4+} ($E_s^0 = +3,1$ V). Dies steht in Übereinstimmung damit, dass dem Cm^{3+} -Ion analog dem elementhomologen Gd^{3+} -Ion als einem Ion mit halb besetzter f-Schale eine besondere Stabilität zukommt. Eine Oxidation von Cm^{3+} gelingt demgemäß nur mit starken Oxidationsmitteln oder durch anodische Oxidation, sofern Cm^{4+} durch Fluorid stabilisiert wird. Gebildetes CmF_6^{2-} zersetzt sich in Wasser mit einer Halbwertszeit von circa einer Stunde.

In ihren Fällungsreaktionen ähneln die Actinoid-Ionen An^{4+} dem Cer-Ion Ce^{4+} . Sie bilden unlösliche Fluoride, Hydroxide und Oxalate, lösliche Nitrate, Sulfate, Perchlorate und Chloride sowie zersetzliche Sulfide. Als kleine, hochgeladene Ionen neigen An^{4+} -Ionen stärker als die An^{3+} -Ionen zur Hydrolyse und zur Komplexbildung. Auch wirken die Ionen $[\text{An}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ ($n = 8-9$) bereits als mittelstarke Kationsäuren (pK_s ca. 1-4) und sind damit saurer als die Ionen $[\text{An}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$:

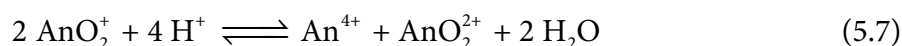


Die Säurestärke der Ionen erhöht sich in der Reihe $\text{Th}^{4+} < \text{U}^{4+}$, $\text{Np}^{4+} < \text{Pu}^{4+}$, also mit zunehmender Ordnungszahl des Actinoids. Eine Ausnahme bildet nur Pa^{4+} , das saurer wirkt als Pu^{4+} . Ohne Hydrolyse sind die Hydrate $[\text{An}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$ nur in überaus saurer Lösung existenzfähig, während sie in saurer bis schwach saurer Lösung unter Bildung von hydratisierten ein- oder mehrkernigen Kationen wie $\text{An}(\text{OH})^{3+}$, $\text{An}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{An}_2(\text{OH})_2^{6+}$ (An^{4+} über zwei μ -OH-Brücken miteinander verknüpft), $\text{An}_3(\text{OH})_5^{7+}$, $\text{An}_4(\text{OH})_8^{8+}$ oder $\text{An}_6(\text{OH})_{15}^{9+}$ hydrolysieren. Die einkernigen Ionen $\text{An}(\text{OH})^{3+}$ und $\text{An}(\text{OH})_2^{2+}$ sind insbesondere in stark verdünnter saurer Lösung beständig, während sich in konzentrierter, weniger saurer Lösung Isopolyoxo-Kationen von kolloidalen Dimensionen bilden können. Bei Neutralisation der sauren Lösungen durch Zugabe von Alkali entstehen unlösliche Niederschläge von $\text{An}(\text{OH})_4$ bzw. $\text{AnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

Ähnlich wie die dreiwertigen Actinoide bevorzugen auch die vierwertigen Koordinationszahlen im Bereich 6-9 (z. B. AnCl_6^{4-} mit oktaedrisch koordiniertem U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+} ; UBr_4 mit pentagonal-bipyramidal koordiniertem U^{4+} ; $\text{An}(\text{NCS})_8^{4-}/\text{An}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_4/\text{An}(\text{acac})_4$ mit kubisch/dodekaedrisch/quadratisch-antiprismatisch koordiniertem Th^{4+} , U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+} ; ThF_7^{3-} mit dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch koordiniertem Th^{4+}). Nur Raum beanspruchende Liganden führen zu Koordinationszahlen < 6 (z. B. $\text{U}(\text{NPh}_2)_4$ mit verzerrt-tetraedrisch, $\text{U}_2(\text{NEt}_2)_8$ mit trigonal-bipyramidal koordiniertem U^{4+}), nur Chelat bildende

Liganden zu Koordinationszahlen > 9 (z. B. $\text{Th}(\text{ox})_4^{4-}$ mit 10facher, zweifach-überkappt-quadratisch-antiprismatischer Koordination; $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ mit 11facher Koordination; $\text{Th}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ mit 12facher, ikosaedrischer Koordination; $[\text{U}(\text{BH}_4)_4(\text{THF})_2]$ mit 14facher, zweifach-überkappt-hexagonal-antiprismatischer Koordination).

Die – bei den Lanthanoiden nicht beobachtete – fünfwertige Stufe wird im Fall der Actinoide Protactinium bis Americium angetroffen. Die Existenz von $\text{Cm}(\text{V})$ ist unsicher, $\text{Cf}(\text{V})$ mit halb besetzter f-Schale ($5f^7 6d^0 7s^0$) konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Ihre Darstellung erfolgt durch Oxidation niedriger Wertigkeiten ($\text{Pa} + \text{HNO}_3/\text{F}^-$; $\text{Np}^{4+} + \text{O}_2, \text{Cl}_2$; $\text{Am}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ bei $\text{pH} < 2$, anodisch; $\text{CmO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ [fraglich]) bzw. Reduktion höherer Wertigkeiten ($\text{UO}_2^{2+} + \text{Zn}$ -Amalgam, H_2 , kathodisch; $\text{NpO}_2^{2+} + \text{HNO}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{Sn}^{2+}, \text{SO}_2$; $\text{PuO}_2^{2+} + \text{I}^-, \text{SO}_2$) unter Bildung von $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}, \text{UO}_2^+, \text{NpO}_2^+, \text{PuO}_2^+, \text{AmO}_2^+, \text{Na}_3\text{CmO}_4$ (fraglich). Die Actinoid(V)-Ionen AnO_2^+ sind linear gebaut und farbig. Die Bindungsstärke nimmt mit steigender Ordnungszahl ab. Der fünfwertige Zustand stellt beim Protactinium den normalen stabilen Oxidationszustand dar. Eine Reduktion zur vierwertigen Stufe ($E_s^0 = -0,05 \text{ V}$ für $\text{Pa}(\text{IV})/\text{Pa}(\text{V})$) ist etwa mit $\text{Zn}, \text{Cr}^{2+}, \text{Ti}^{3+}$ möglich. Analog $\text{Pa}(\text{V})$ und zum Unterschied von $\text{UO}_2^+, \text{PuO}_2^+$ und AmO_2^+ ist fünfwertiges Neptunium wasser- und disproportionierungsstabil. Demgegenüber wandeln sich fünfwertiges Uran und Plutonium in Wasser schnell unter Disproportionierung in die vier- und sechswertige Stufe um, eine Reaktion, die im Fall von NpO_2^+ erst bei hohen Aciditäten beobachtet wird:



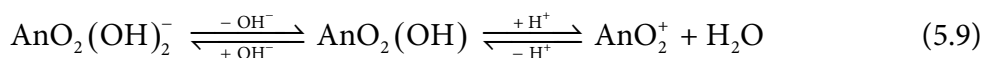
Die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion (5.7) beträgt $10^{9,3}$ für Uran, $10^{-6,7}$ für Neptunium und $10^{4,3}$ für Plutonium. Gebildetes Pu^{4+} setzt sich außerdem mit PuO_2^+ gemäß Reaktion (5.4) ins Gleichgewicht. Am haltbarsten sind UO_2^+ -Lösungen im pH-Bereich 2–4, PuO_2^+ -Lösungen bei pH-Werten um 2. Auch fünfwertiges Americium vermag sich – allerdings nur in stark saurer Lösung – zu disproportionieren:



Unter der Wirkung der α -Aktivität zersetzt sich AmO_2^+ in Wasser zudem rasch unter Reduktion.

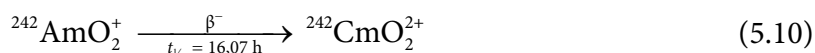
Die Ionen AnO_2^+ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) verhalten sich wie große, einfach geladene Kationen vom Alkalimetalltyp ohne nennenswerte Neigung für Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen in wässriger Lösung. Möglich ist etwa die Ausfällung von AnO_2^+ -Ionen aus starken Kaliumcarbonat-Lösungen als $\text{K}(\text{AnO}_2)(\text{CO}_3)$. Die Hydrolyseneigung und Acidität der Ionen $[\text{AnO}_2(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ist demgemäß kleiner als die der entsprechenden Ionen $[\text{An}(\text{H}_2\text{O})_n]^{4+}$. $\text{Pa}(\text{V})$ existiert nicht als PaO_2^+ , sondern bildet in stark saurer Lösung das hydratisierte Ion $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$, in schwach saurer Lösung das Ion $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$. Zugabe von Alkali zu AnO_2^+ -Lösungen führt zur Fällung von Hydroxidniederschlägen bzw. Oxometallaten(V). In Lösung, insbesondere bei Verwendung von $\text{Me}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ als Base,

verbleiben unter diesen Bedingungen hydratisierte Ionen des Typs $\text{PaO}(\text{OH})_4^-$ und $\text{AnO}_2(\text{OH})_2^-$, was auf einen amphoteren Charakter der fünfwertigen Stufe deutet:



Die fünfwertigen Actinoide treten wie die drei- und vierwertigen bevorzugt sechs- bis neunzählig auf (z. B. AnF_6^- mit oktaedrisch koordiniertem U^{5+} , Np^{5+} , Pu^{5+} ; PaCl_5 mit pentagonal-bipyramidal koordiniertem Pa^{5+} ; AnF_8^{3-} mit kubisch koordiniertem Pa^{5+} , U^{5+} , Np^{5+} ; PaF_7^{2-} mit dreifach-überkapp-trigonal-prismatisch koordiniertem Pa^{5+}).

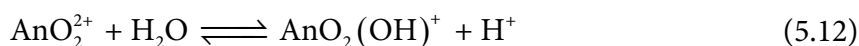
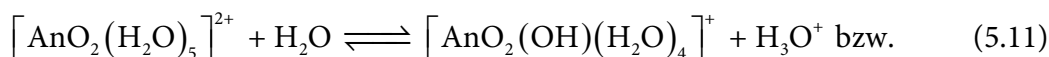
Die – bei den Lanthanoiden nicht beobachtete – sechswertige Stufe lässt sich für die Actinoide Uran, Neptunium, Plutonium und Americium verwirklichen. (Die Existenz von gemäß der kernchemischen Reaktion (5.10) erzeugtem Cm(VI) ist unsicher.)



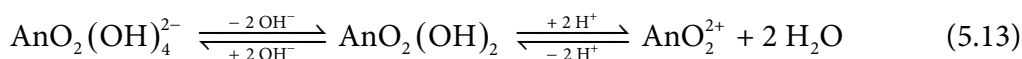
Ihre Darstellung erfolgt ausschließlich durch Oxidation niedriger Wertigkeiten ($\text{U} + \text{HNO}_3/\text{F}^-$; $\text{U}^{4+} + \text{O}_2$; $\text{NpO}_2^+ + \text{Ce}^{4+}$, Ag^{2+} , Cl_2 , O_3 , MnO_4^- , BiO_3^- ; $\text{Pu}^{4+} + \text{Ag}^{2+}$, HOCl , BrO_3^- ; $\text{Am}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ in Anwesenheit von Ag^+ , anodisch). Die Actinoyl(VI)-Ionen AnO_2^{2+} sind wie die Ionen AnO_2^+ linear gebaut und farbig. Die AnO-Bindungsstärke nimmt mit steigender Ordnungszahl ab und entspricht im Fall des Uranyl-Ions einer Bindungsordnung > 2 bei einem UO-Bindungsabstand um 180 pm. Das mit UO_2^{2+} isoelektronische, monomolekulare, matrixisolierte ThO_2 hat eine gewinkelte Struktur ($\angle \text{OThO} = 122^\circ$). Der unterschiedliche Bau lässt sich damit erklären, dass für die Rückbindungen im Fall von Thorium keine f-Orbitale geeigneter energetischer Lage existieren. Die Stabilität der Actinoyl-Ionen AnO_2^{2+} nimmt mit steigender Ordnungszahl hinsichtlich der vierwertigen Stufe ab, wie aus den Redoxpotenzialen für $\text{An}^{4+}/\text{AnO}_2^{2+}$ hervorgeht (Tab. 11). Demgemäß bilden sich die gelben Salze des sechswertigen Urans (wasserstabil) bei längerer Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit letztendlich aus allen Uran-Verbindungen niedriger Wertigkeit. Dabei sind die mit Sauerstoffübertragung verknüpften Prozesse $\text{U}^{4+}/\text{UO}_2^+$ und $\text{U}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}$ gehemmt. Uranyl-Verbindungen stellen besonders typische Verbindungen des Urans dar. Mit Zink kann UO_2^{2+} in U^{4+} überführt werden. Leichter als UO_2^{2+} lässt sich sechswertiges Neptunium (wasserstabil) reduzieren, während Np^{4+} umgekehrt schwerer oxidierbar ist als U^{4+} . Dementsprechend wirken Neptunyl-Verbindungen stärker oxidierend als die isomorphen Uranyl-Verbindungen und die Np(IV)-Verbindungen schwächer reduzierend als die entsprechenden U(IV)-Verbindungen. In noch erhöhtem Maß gilt dies für das auf Neptunium folgende Plutonium. Beispielsweise werden Np^{4+} -Verbindungen – anders als U^{4+} -Verbindungen – zwar nicht mehr durch Brom, dagegen durch Dichromat, Bromat, Permanganat und Peroxodisulfat oxidiert, während Pu^{4+} -Verbindungen unter diesen Bedingungen nur noch durch Peroxodisulfat zu wasserstabilen Plutonyl-Verbindungen oxidierbar sind. Auch wirkt PuF_6 bereits so stark oxidierend, dass es analog PtF_6 sogar Xenon zu XeF_2 fluoriert. Von der Tatsache der abnehmenden Reduktionskraft in der Reihe U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+} und wachsenden Oxidationskraft in der Reihe UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} macht man bei den verschiedenen

Verfahren zur Abtrennung des Neptuniums und Plutoniums vom Uran Gebrauch. Sechswertiges Americium, das ähnlich wie PuO_2^{2+} nur durch stärkste Oxidationsmittel wie $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ aus Am^{4+} bzw. Am^{3+} zugänglich ist, stellt in Form des wasserstabilen Americyl-Ions ein sehr starkes Oxidationsmittel dar, das – wie auch das Plutonyl-Ion – unter der strahlenchemischen Wirkung der α -Aktivität reduziert wird.

Die Ionen AnO_2^{2+} ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}$) verhalten sich näherungsweise wie kleine, harte, zweiwertige Metall-Ionen mit großer Komplexbildungstendenz für F^- und Liganden mit Sauerstoffligatoren (z. B. OH^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , RCO_2^-). Demgemäß stellen die Hydrate $[\text{AnO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ Kationsäuren dar:



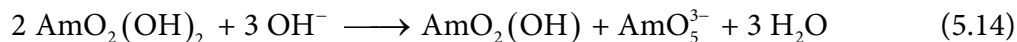
Die Acidität wächst hierbei in der Reihenfolge $\text{PuO}_2^{2+} < \text{NpO}_2^{2+} < \text{UO}_2^{2+}$ sowie für das gleiche Actinoid in der Reihe $\text{AnO}_2^+ < \text{An}^{3+} < \text{AnO}_2^{2+} < \text{An}^{4+}$. Lösungen von Actinoid(VI)-Salzen unterliegen der Hydrolyse und reagieren deutlich sauer. Die Actinoid(VI)-Ionen sind wie die An^{4+} -Ionen nur in stark saurer Lösung hydrolysestabil und kondensieren in saurer bis schwach saurer Lösung auf dem Weg über $\text{AnO}_2(\text{OH})^+$ (existiert in stark saurer Lösung) unter Bildung von hydratisierten Isopolyoxo-Kationen wie $(\text{AnO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ (AnO_2^{2+} -Ionen über zwei μ -OH-Brücken miteinander verknüpft), $(\text{AnO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $(\text{AnO}_2)_4(\text{OH})_6^{2+}$ oder $(\text{AnO}_2)_5(\text{OH})_8^{2+}$. Die Neigung, vor ihrer Fällung als Hydroxide $\text{AnO}_2(\text{OH})_2$ zunächst kolloide Isopolyoxo-Kationen zu bilden, ist im Fall von AnO_2^{2+} geringer als im Fall von An^{4+} . Zugabe von Alkali zu den AnO_2^{2+} -Lösungen führt zur Fällung von Oxometallaten(VI). Beispielsweise bildet sich bei Verwendung von Ammoniak als Base ein als *yellow cake* bezeichnetes Gemisch (früher als Diuranat $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ angesehen) aus $\text{UO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und den Polyanuranaten $(\text{NH}_4)_2\text{U}_6\text{O}_{19} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{U}_4\text{O}_{13} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sowie $(\text{NH}_4)_2\text{U}_3\text{O}_{10} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. In Lösung verbleiben, insbesondere bei Verwendung von $\text{Me}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ als Base, Ionen des Typs $\text{AnO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ (als Dihydrate), was auf einen amphoteren Charakter der Hydroxide $\text{AnO}_2(\text{OH})_2$ weist:



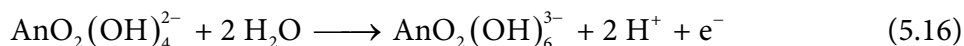
Abgesehen von einigen AnO_2^{2+} -freien Verbindungen (z. B. AnF_6 mit oktaedrisch koordiniertem U^{6+} , Np^{6+} , Pu^{6+}) enthalten die sechswertigen Komplexe der Actinoide meist lineare Actinoyl-Ionen AnO_2^{2+} , in welchen das An^{6+} -Zentrum neben den zwei axial gebundenen Sauerstoffliganden noch weitere vier, fünf oder sechs äquatorial gebundene Liganden aufweist, was eine oktaedrische, pentagonal-bipyramidale bzw. hexagonal-bipyramidale Koordination bedingt (z. B. $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ oder $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$).

Durch Einwirkung starker Oxidationsmittel gelingt es, die Elemente Neptunium und Plutonium in die Oxidationsstufe VII zu überführen. Die Siebenwertigkeit des Americiums

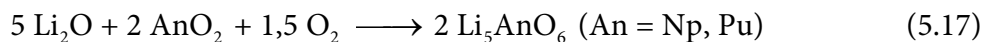
ist noch unsicher. Diese extrem instabile Oxidationsstufe soll etwa durch Disproportionierung von Am(VI)-Salzen durch anodische Oxidation von Am(IV) in alkalischer Lösung bei 0 °C oder gemäß (5.14) in stark alkalischer Lösung entstehen.



Entsprechend der Normalpotenziale für die Oxidation von Np(VI) bzw. Pu(VI), die im sauren Milieu (5.15) mehr als +2 V, im alkalischen Milieu (5.16) aber nur +0,6 V für Neptunium bzw. +0,94 V für Plutonium betragen, oxidiert man Np(VI) bzw. Pu(VI) mit Vorteil in stark alkalischer Lösung durch starke Oxidationsmittel wie Ozon oder auf elektrochemischem Weg:

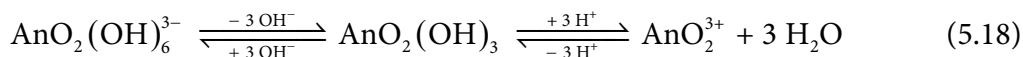


Die siebenwertige Stufe erhält man auch durch Erhitzen stöchiometrischer Mengen von Li_2O und AnO_2 im Sauerstoffstrom auf 400 °C:



Die stark oxidierend wirkenden Neptunate(VII) und Plutonate(VII) sind in alkalischer Lösung (tiefgrün) beständig und zersetzen sich in saurer Lösung (grün) schnell unter Bildung von Np(VI) bzw. Pu(VI).

In alkalischer Lösung liegen Np(VII) und Pu(VII) in Form von Anionen $\text{AnO}_2(\text{OH})_6^{3-}$, in saurer Lösung in Form der instabilen Kationen AnO_2^{3+} bzw. AnO_3^+ vor, da die den Salzen zugrunde liegenden Actinoyl(VII)-Verbindungen $\text{AnO}_2(\text{OH})_3$ sowohl als Säure wie als Base fungieren können:



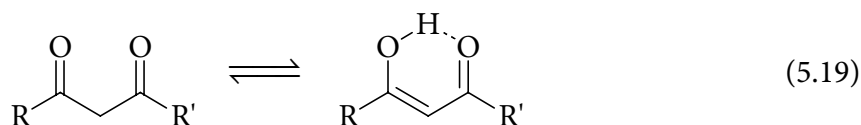
$\text{NpO}_2(\text{OH})_3$ fällt als schwarzer Niederschlag bei der vorsichtigen Neutralisation einer alkalischen Np(VII)-Lösung im pH-Bereich 5–9 aus. $\text{NpO}_2(\text{OH})_6^{3-}$ konnte in Form von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{NpO}_2(\text{OH})_6]$ isoliert werden. Salze mit AnO_2^{3+} - oder AnO_3^+ -Kation bzw. $\text{PuO}_2(\text{OH})_6^{3-}$ -Anion sind unbekannt.

5.3 Komplexe

Von den Actinoiden unterschiedlicher Oxidationsstufe kennt man ähnlich wie von den Lanthanoiden zahlreiche Komplexe mit ein- und mehrzähligen Liganden [138]. Insgesamt wirken die Actinoid-Ionen etwas stärker komplexierend als die Lanthanoide. Als harte Lewis-Säuren bilden sie mit F^- , H_2O sowie sauerstoffhaltigen Liganden starke Komplexe, während koordinierte Verbindungen mit den schwereren Halogeniden und Chalkogeniden, aber auch mit stickstoffhaltigen Liganden schwach sind. Dementsprechend lassen sich in wässriger Lösung zwar koordinierte Wassermoleküle an den Actinoid-Ionen leicht durch Fluorid und gegebenenfalls durch Donatoren mit Sauerstoffligatoren ersetzen, aber nicht durch Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfid usw. Bezüglich eines bestimmten Liganden wie F^- wächst die Komplexstabilität eines Actinoid-Ions bei gleichen Metallzentren unterschiedlicher Oxidationsstufe in Richtung $AnO_2^+ < An^{3+} \leq AnO_2^{2+} < An^{4+}$ etwa mit der effektiven Ladung des Zentralatoms ($2,3 < 3 < 3,3 < 4$). Allerdings ist die Stabilität der MO_2^{2+} - und MO_2^+ -Komplexe der Actinoide größer als die anderer vergleichbarer di- bzw. monovalenter Kationen. Wegen der zunehmenden Härte des Lewis-aciden Zentrums nimmt die Komplexstabilität bei ungleichen Metallzentren gleicher Oxidationsstufe in Richtung zunehmender Ordnungszahl (d. h. abnehmendem Ionenradius) zu, wobei jedoch vielfach Irregularitäten beobachtet werden [73, 80, 122, 127]. Die Koordinationszahlen der An^{3+} - und An^{4+} -Komplexe sind meist hoch und liegen im Bereich > 6 . Entsprechendes gilt für Komplexe der AnO_2^{2+} -Ionen, welche weitere vier, fünf oder sechs Liganden (z. B. H_2O , R_3PO , py , Halogenid) in der Äquatorebene der linearen AnO_2^{2+} -Ionen koordinieren, sodass einschließlich der zwei mit An verknüpften Sauerstoffatome oktaedrische 6fach-, pentagonal-bipyramidale 7fach- bzw. hexagonal-bipyramidale 8fach-Koordination resultiert [80, 122].

Erhöhte Stabilität kommt den Actinoid-Komplexen mit zwei- und mehrzähligen Chelatliganden zu. Beispiele bieten Anionen EO_n^{m-} von Elementsauerstoffsäuren, die in Richtung $NO_3^- < SO_4^{2-} < CO_3^{2-} < PO_4^{3-}$ Chelatkomplexe wachsender Stabilität bilden, z. B. $[An(NO_3)_6]^{2-}$ (ikosaedrische Koordination von Th^{4+} , U^{4+} , Np^{4+} und Pu^{4+} ; oktaedrische Anordnung der NO_3^- -Liganden), $[An(CO_3)_5]^{6-}$ (10fache Koordination von Th^{4+} , U^{4+} und Pu^{4+} ; trigonal-bipyramidale CO_3^{2-} -Anordnung), $[AnO_2(CO_3)_3]^{4-/5-}$ (hexagonal-bipyramidale AnO_2^{2+} - bzw. AnO_2^+ -Koordination). Weitere Beispiele für zweizählige Liganden, die mit An^{4+} -Ionen Chelatkomplexe bilden, sind $C_2O_4^{2-}$ und Diethylthiocarbamat. In letzterem Fall erhält man etwa Komplexe des Typs $[An(S_2CNEt_2)_4]$ (dodekaedrische Koordination von Th^{4+} , U^{4+} , Np^{4+} und Pu^{4+}) [80, 122, 127].

Andere Chelatliganden sind die 1,3-Diketone wie Acetylaceton (Hacac) und seine Derivate. Sie können in zwei tautomeren Formen vorliegen, der Keto- und der Enolform:

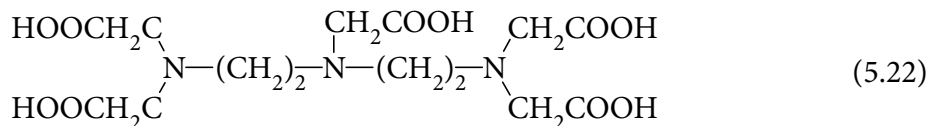
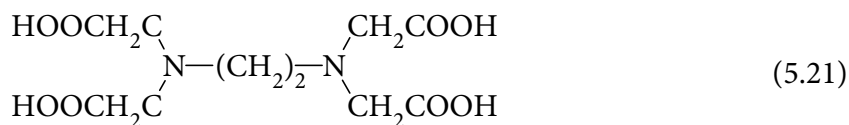




Die Enolform wird durch die Resonanzstabilisierung und die Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken energetisch begünstigt. 2-Thenoyltrifluoroacetone (HTTA, (5.20)) existiert in Lösungen praktisch ausschließlich in der Enolform. Die 1,3-Diketone sind schwache Säuren. Die $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werte von Hacac und HTTA betragen 8,82 bzw. 6,23 [127]. Das Enolat-Anion bildet als zweiwertiger Ligand starke Komplexe mit Metall-Ionen. Die Chelate der vierwertigen Actinoide, wie $[\text{An}(\text{acac})_4]$ oder $[\text{An}(\text{TTA})_4]$ (quadratisch-antiprismatische An^{4+} -Koordination), werden mit organischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Trichlormethan vollständig aus Wasser extrahiert [80, 122, 127, 128, 139].

Extrahierbare Solvatkomplexe der Actinoide bilden sich auch mit Alkoholen, Ketonen und Ethern; die wichtigsten Liganden hierfür stellen jedoch die Trialkylphosphate $(\text{RO})_3\text{PO}$, Dialkylphosphonate $(\text{RO})_2\text{R}'\text{PO}$ und Trialkylphosphinoxide R_3PO dar. Der am besten untersuchte und industriell wichtigste Extraktant ist Tri-*n*-butylphosphat (TBP). Er wird in den meisten Kernbrennstoff-Wiederaufbereitungsanlagen, insbesondere beim sog. Purex-Prozess (für *plutonium uranium reduction extraction*), in Form einer 20–40%igen Lösung in aliphatischem Kerosin (C_8 – C_{12}) eingesetzt. Ähnliche Flüssig-Flüssig-Extraktionen finden auch im Labormaßstab Verwendung [73, 122, 127, 130, 132, 135, 140]. Für analytische Zwecke wird jedoch zweckmäßigerweise die organische Phase auf einem festen Substrat fixiert, sodass die Trennungen als Festphasenextraktionen durchgeführt werden können. Derartige Verfahren wurden auch in dieser Arbeit genutzt, wobei mit Octylphenyl-N,N-diisobutyl-carbamoylphosphinoxid (CMPO), Tri-*n*-butylphosphat (TBP) und Dipentyl-pentylphosphonat (DAAP) jeweils ein Vertreter der drei genannten Organophosphorverbindungsklassen zum Einsatz kam (vgl. Abschn. 6.5).

Viele Verbindungen mit Carboxylgruppen, besonders die Polyaminopolycarboxylsäuren, wie Ethylendiamintetraessigsäure (H_4edta , (5.21)) oder Diethylentriaminpentaessigsäure (H_5dtpa , (5.22)), bilden stabile Komplexe mit drei- und vierwertigen Actinoiden [140, 141].



Die edta-Komplexe können zur Trennung von Actinoid-Ionen genutzt werden. Ihre Stärke wächst in Richtung Pu^{3+} bis Cf^{3+} bzw. $\text{An}^{3+} < \text{An}^{4+}$ bzw. $\text{Np}^{4+} < \text{U}^{4+}$, Pu^{4+} . Zur Förderung der

Ausscheidung von inkorporiertem Plutonium und Americium kann dtpa in Form seiner Calcium- oder Zink-Komplexe injiziert werden [80, 140, 142].

Weitere Beispiele für Actinoid-Komplexe werden im Zusammenhang mit der Umweltchemie (Abschn. 5.5.2 und 5.5.4) sowie der Analytik der Actinoide (Abschn. 6) genannt.

5.4 Trägerfreie Radionuklide

Trägerfreie Radionuklide sind praktisch frei von inaktiven isotopen Beimengungen. Wenn ihre Halbwertszeiten nicht extrem hoch sind (wie z. B. bei ^{238}U oder ^{232}Th), sind die Stoffmengen bzw. Konzentrationen dieser Radionuklide meist sehr klein, und es treten infolgedessen viele Besonderheiten bei chemischen Operationen auf [68, 73, 143, 144]. Die Adsorption und das Verhalten bei Fällungsreaktionen bedürfen einer besonderen Betrachtung. Hinsichtlich der Einstellung von Verteilungs- und Austauschgleichgewichten unterscheiden sich trägerfreie Radionuklide nicht von Stoffen, die in höherer Konzentration vorliegen. Wegen der niedrigen Konzentration sind vielmehr die Gesetzmäßigkeiten der chemischen Gleichgewichte in nahezu idealer Weise erfüllt (ideale Lösungen). In Tab. 13 sind die Massen und Stoffmengen, die jeweils einer Aktivität von 1 Bq entsprechen, für verschiedene in dieser Arbeit betrachtete Radionuklide angegeben.

Bei den niedrigen Konzentrationen trägerfreier Radionuklide spielen Adsorptionseffekte, die bei höheren Konzentrationen nicht beobachtet werden, eine große Rolle. Der Einfluss dieser Adsorptionseffekte lässt sich abschätzen, wenn berücksichtigt wird, dass die Austauschkapazität einer Glasoberfläche für Kationen etwa $10^{-10} \text{ mol cm}^{-1}$ beträgt. Die Ionen werden an der Glasoberfläche in ähnlicher Weise gebunden wie an einem Ionenaustauscher. Bechergläser mittlerer Größe besitzen somit ein Ionenaustauschvermögen von etwa 10^{-8} mol , was bei einem Volumen von 100 ml einer Konzentration von $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ entspricht [68, 73]. Bei geringeren Konzentrationen können sich die Verluste durch Adsorptionseffekte daher deutlich bemerkbar machen. Umgekehrt können an Glasoberflächen adsorbierte Radionuklide später unter anderen Bedingungen in der Lösung (z. B. pH-Wert, Ligandenkonzentration, Temperatur) wieder mobilisiert werden und so zu einer Verschleppung von Radionukliden von einer Lösung in eine andere führen. Manche Ionen (z. B. Ag^+ , Pb^{2+}) diffundieren jedoch verhältnismäßig schnell in Glasoberflächen hinein. Diese Radionuklide können nur durch Abätzen der Glasoberfläche wieder vollständig entfernt werden. Durch die Verwendung von Gefäßen aus Kunststoffen oder Quarz lassen sich teilweise die Adsorptionseffekte vermindern, aber nicht ganz ausschließen [68, 73, 74, 145]. Ein weiteres wirksames Mittel ist die Verwendung von sauren Lösungen ($\text{pH} < 2$), wodurch die für Kationen verfügbaren Plätze mit H^+ -Ionen abgesättigt werden und darüber hinaus eine abstoßende positive Ladung der Glasoberfläche erzeugt wird.

Wegen der niedrigen Konzentrationen der Radionuklide in trägerfreien Lösungen können prinzipiell keine Fällungsreaktionen der Radionuklide zur direkten Abtrennung herangezogen werden, da das jeweilige Löslichkeitsprodukt im Allgemeinen nicht überschritten wird. Jedoch können bei Fällungsreaktionen anderer Verbindungen trägerfreie Radionuklide bedingt durch die chemische Natur oder die große Oberfläche der Niederschläge mitgerissen

Tab. 13: Aktivitätsbezogene Massen und Stoffmengen ausgewählter Radionuklide

| Radionuklid | Halbwertszeit | aktivitätsbezogene Masse (g Bq ⁻¹) | aktivitätsbezogene Stoffmenge (mol Bq ⁻¹) |
|--------------------|---------------------------|---|--|
| ⁹⁰ Sr | 29,1 a | 1,98 · 10 ⁻¹³ | 2,20 · 10 ⁻¹⁵ |
| ⁹⁰ Y | 2,67 d | 4,96 · 10 ⁻¹⁷ | 5,52 · 10 ⁻¹⁹ |
| ¹³⁷ Cs | 30,0 a | 3,11 · 10 ⁻¹³ | 2,27 · 10 ⁻¹⁵ |
| ^{137m} Ba | 2,55 min | 5,02 · 10 ⁻²⁰ | 3,67 · 10 ⁻²² |
| ²²⁸ Th | 1,91 a | 3,30 · 10 ⁻¹⁴ | 1,45 · 10 ⁻¹⁶ |
| ²³² Th | 1,41 · 10 ¹⁰ a | 2,46 · 10 ⁻⁴ | 1,06 · 10 ⁻⁶ |
| ²³² U | 69,8 a | 1,22 · 10 ⁻¹² | 5,28 · 10 ⁻¹⁵ |
| ²³⁴ U | 2,46 · 10 ⁵ a | 4,35 · 10 ⁻⁹ | 1,86 · 10 ⁻¹¹ |
| ²³⁵ U | 7,04 · 10 ⁸ a | 1,25 · 10 ⁻⁵ | 5,32 · 10 ⁻⁸ |
| ²³⁶ U | 2,34 · 10 ⁷ a | 4,18 · 10 ⁻⁷ | 1,77 · 10 ⁻⁹ |
| ²³⁸ U | 4,47 · 10 ⁹ a | 8,04 · 10 ⁻⁵ | 3,38 · 10 ⁻⁷ |
| ²³⁷ Np | 2,14 · 10 ⁶ a | 3,84 · 10 ⁻⁸ | 1,62 · 10 ⁻¹⁰ |
| ²³⁹ Np | 2,36 d | 1,17 · 10 ⁻¹⁶ | 4,87 · 10 ⁻¹⁹ |
| ²³⁶ Pu | 2,9 a | 5,18 · 10 ⁻¹⁴ | 2,19 · 10 ⁻¹⁶ |
| ²³⁸ Pu | 88 a | 1,58 · 10 ⁻¹² | 6,63 · 10 ⁻¹⁵ |
| ²³⁹ Pu | 2,41 · 10 ⁴ a | 4,36 · 10 ⁻¹⁰ | 1,82 · 10 ⁻¹² |
| ²⁴⁰ Pu | 6,57 · 10 ³ a | 1,19 · 10 ⁻¹⁰ | 4,96 · 10 ⁻¹³ |
| ²⁴¹ Pu | 14,4 a | 2,62 · 10 ⁻¹³ | 1,09 · 10 ⁻¹⁵ |
| ²⁴² Pu | 3,74 · 10 ⁵ a | 6,83 · 10 ⁻⁹ | 2,82 · 10 ⁻¹¹ |
| ²⁴¹ Am | 433 a | 7,89 · 10 ⁻¹² | 3,27 · 10 ⁻¹⁴ |
| ²⁴³ Am | 7,4 · 10 ³ a | 1,35 · 10 ⁻¹⁰ | 5,57 · 10 ⁻¹³ |
| ²⁴² Cm | 162,9 d | 8,16 · 10 ⁻¹⁵ | 3,37 · 10 ⁻¹⁷ |
| ²⁴⁴ Cm | 18,1 a | 3,34 · 10 ⁻¹³ | 1,37 · 10 ⁻¹⁵ |

werden. Bei der Mitfällung gelangen die Radionuklide im Verlauf der Abscheidung in den Niederschlag. Ein anderer Teil wird erst nach der Abscheidung durch Nachfällung meist an der Oberfläche des Niederschlags gebunden.

Wenn das Radionuklid mit dem Niederschlag normale oder anormale Mischkristalle bildet, wird es bei der Kristallisation im Gitter eingebaut, obschon das Löslichkeitsprodukt der entsprechenden Verbindung des Radionuklids nicht erreicht wird. Die Konzentrationsverhältnisse im Bodenkörper entsprechen dabei häufig nicht denen in der überstehenden Lösung [68, 145]. Hat die Verbindung des Radionuklids die geringere Löslichkeit, so ist ihre Konzentration im Niederschlag meistens erhöht. Wird zum Beispiel eine Ba²⁺-Lösung, die eine geringe Konzentration von Ra²⁺ enthält, mit Schwefelsäure versetzt, werden in dem ausfallenden BaSO₄ einige Gitterplätze des Ba²⁺ durch Ra²⁺ besetzt, sodass effektiv RaSO₄ mitgefällt wird. Wegen des niedrigeren Löslichkeitsprodukts von RaSO₄ ($L = 4,25 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ [146]) im Vergleich zu BaSO₄ ($L = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ [80]) wird dabei

Radium im Niederschlag angereichert, d. h., der homogene Verteilungskoeffizient K_h ist größer als eins:

$$\left(\frac{c(\text{Ra}^{2+})}{c(\text{Ba}^{2+})} \right)_{\text{Niederschlag}} = K_h \left(\frac{c(\text{Ra}^{2+})}{c(\text{Ba}^{2+})} \right)_{\text{Lösung}} \quad (5.23)$$

Die hierbei angenommene homogene Verteilung des Radionuklids im Niederschlag ist allerdings nur für homogene Bodenkörper zutreffend, bei denen alle Konzentrationsgradienten durch Diffusion oder Rekristallisation ausgeglichen sind. Unter praktischen Bedingungen, besonders bei niedrigen Temperaturen und sofortiger Trennung von Niederschlag und Lösung oder bei der Kristallisation durch langsame Verdampfung des Lösungsmittels, liegt im Allgemeinen eine heterogene Verteilung vor. Das Verteilungsgesetz (5.23) gilt dann nur für das Gleichgewicht zwischen der jeweiligen Oberflächenschicht und der Lösung im Verlauf des Fällungsvorgangs oder der Kristallisation. Das gesamte System lässt sich durch ein logarithmisches Verteilungsgesetz beschreiben [147]; für das genannte Beispiel der RaSO_4 -Mitfällung lautet es:

$$\log \left(\frac{n(\text{Ra}^{2+})_{\text{gesamt}}}{n(\text{Ra}^{2+})_{\text{Lösung}}} \right) = K_1 \log \left(\frac{n(\text{Ba}^{2+})_{\text{gesamt}}}{n(\text{Ba}^{2+})_{\text{Lösung}}} \right) \quad (5.24)$$

Der logarithmische Verteilungskoeffizient K_1 beträgt in diesem Fall etwa 1,7 (bei 20 °C) [148]. Eine 50%ige Fällung des vorhandenen Bariums führt somit zu einer 69%igen Fällung des vorhandenen Radiums.

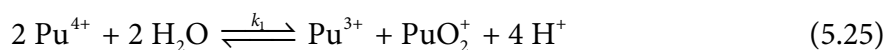
Die Nachfällung trägerfreier Radionuklide durch Adsorption hängt sehr stark von der spezifischen Oberfläche des Bodenkörpers ab. Aus diesem Grund werden trägerfreie Radionuklide in besonders hohem Maße durch Hydroxide adsorbiert. Die Adsorption wird außerdem von der Ladung an der Oberfläche des Niederschlags und von der Ladung des Radionuklids beeinflusst. So werden kationische trägerfreie Radionuklide durch einen Bodenkörper, der an seiner Oberfläche einen Überschuss von Anionen enthält, in größerem Umfang adsorbiert als durch eine neutrale oder positiv geladene Niederschlagsoberfläche. Außerdem steigt nach der Regel von Kolthoff die Adsorption mit der Ladung der betreffenden trägerfreien Radionuklide an. Bei niedrigen Konzentrationen kann der Anteil der Nachfällung recht beträchtlich sein. Andere Ionen gleicher Ladung treten allerdings bei diesen Vorgängen in Konkurrenz mit dem Radionuklid. Wasserstoffionen werden infolge ihrer geringen Größe und ihrer großen spezifischen Ladung besonders stark adsorbiert. Sie verdrängen leicht größere positive Ionen aus der Adsorptionsschicht [149]. Die Mit- und Nachfällungseffekte lassen sich für die so genannten Scavenger-Fällungen ausnutzen, bei denen in geringer Konzentration vorliegende Radionuklide mit frisch gefällten Niederschlägen (z. B. Eisen(III)-hydroxid) effektiv aus Lösungen abgetrennt werden können.

Besondere Beachtung verdient die Bildung von Kolloiden. Diese können in trägerfreien Lösungen entweder durch Aggregation des Radionuklids zu kolloiden Dimensionen oder durch Adsorption an kolloiden Teilchen entstehen. Dementsprechend unterscheidet man Eigenkolloide und Fremdkolloide [144, 150]. Ein wichtiges Beispiel für die Kolloidbildung ist die Hydrolyse und Kondensation von vierwertigen Actinoiden, insbesondere von Pu^{4+} , sofern sie nicht durch stark saure Lösungen oder Komplexliganden stabilisiert werden. Damit Radionuklide sich zu Eigenkolloiden aggregieren können, ist eine entsprechende Konzentration in der Lösung erforderlich. Für verdünnte trägerfreie Lösungen ist dieser Vorgang somit sehr unwahrscheinlich. Die durch die Hydrolyse gebildeten hydratisierten ein- oder mehrkernigen Kationen (vgl. Abschn. 5.2) werden allerdings mit zunehmender Größe verstärkt an beinahe jeder Oberfläche adsorbiert. Dies führt zu einer Steigerung der beschriebenen Adsorptions-, Mit- und Nachfällungseffekte. Zum anderen können durch Adsorption an Trägerkolloiden (z. B. Kieselsäure, Eisen(III)-hydroxid) Fremdkolloide entstehen [127, 145].

Die Bildung von Radiokolloiden durch Aggregation kann durch eine geeignete Wahl des pH-Werts (meistens sauer) oder durch den Zusatz eines Komplexbildners verhindert werden. Die Radiokolloidbildung infolge Adsorption an Trägerkolloiden hängt in erster Linie von dem Gehalt der Lösung an solchen kolloiden Bestandteilen ab. Sie können durch sorgfältige Filtration oder Zentrifugieren entfernt werden. Immer wenn Radionuklide in sehr niedrigen Konzentrationen vorliegen, muss die Möglichkeit der Bildung von Radiokolloiden in Betracht gezogen werden. Dies ist besonders für die Untersuchung und die Beurteilung des Verhaltens von Radionukliden in der Umwelt von großer Bedeutung [47, 80].

Zur quantitativen Umsetzung der trägerfreien Radionuklide sind nur geringe Stoffmengen anderer Reaktanten erforderlich; daher sind ihre Lösungen besonders empfindlich gegenüber Verunreinigungen. Beispielsweise können bereits Spuren eines geeigneten Liganden ausreichen, um ein gelöstes Radionuklid vollständig zu komplexieren und damit dessen Verhalten bei Fällungsreaktionen oder Extraktionen zu verändern. Die Anwesenheit verschiedener Verunreinigungen kann dazu führen, dass die wirksame Zusammensetzung einer Radionuklidlösung praktisch nicht reproduzierbar ist [144]. Es ist daher besonders darauf zu achten, dass beim Umgang mit trägerfreien Lösungen nicht nur keine Radionuklide, sondern auch keine anderen wirksamen Lösungsbestandteile verschleppt werden.

Die niedrigen Konzentrationen trägerfreier Radionuklide können sich auch drastisch auf die Kinetik chemischer Reaktionen auswirken [144]. So läuft beispielsweise die Disproportionierung von Pu^{4+} (vgl. Abschn. 5.2) in stark verdünnten Lösungen erheblich langsamer, da die Reaktionsgeschwindigkeit des (wegen der Sauerstoffübertragung gehemmten) geschwindigkeitsbestimmenden Schritts (5.25) vom Quadrat der Pu^{4+} -Konzentration abhängt [127].



Störungen, die durch die besonderen Eigenschaften trägerfreier Radionuklide verursacht werden, lassen sich im einfachsten Fall durch Zusatz eines isotopen Trägers vermeiden. Beispielsweise kann aus einer Lösung ^{90}Sr nach Zusatz von inaktivem Sr^{2+} als SrSO_4

ausgefällt werden. Dabei ist sicherzustellen, dass sich das Radionuklid und der Träger chemisch im Gleichgewicht befinden. Soll umgekehrt durch den Trägerzusatz bei einer Fällungsreaktion die Mitfällung des Radionuklids vermieden werden, spricht man von einem Rückhalteträger [68, 73, 74].

Besitzt das betreffende Element kein inaktives Nuklid, können nicht-isotope Träger eingesetzt werden, die sich unter den vorliegenden Bedingungen chemisch ähnlich verhalten. Bevorzugt setzt man dabei homologe Träger ein. So kann als Träger für ^{226}Ra bei vielen chemischen Reaktionen eine entsprechende Bariumverbindung verwendet werden. Ein nicht-isotoper Träger besitzt unter Umständen den Vorteil, dass er zu einem späteren Zeitpunkt wieder abgetrennt werden kann [73, 74].

Für manche Verfahren, insbesondere bei mehreren unterschiedlichen Reaktionsschritten, existiert jedoch kein nicht-isotoper Träger, der sich hinreichend ähnlich verhält. Dies gilt zum Beispiel für einige Redox-Reaktionen der Actinoide. In einigen Fällen ist außerdem der Zusatz von Trägern prinzipiell nicht möglich (z. B. bei der Bestimmung von chemischen Gleichgewichten in praktisch unendlicher Verdünnung, bei der Speziesanalyse oder zur Vermeidung von Selbstabsorption in Messpräparaten). In diesen Fällen muss mit trägerfreien Radionukliden gearbeitet werden, wobei die beschriebenen Besonderheiten zu berücksichtigen sind.

5.5 Umweltchemie

5.5.1 Redoxchemie

Die vier wichtigsten Prozesse, welche im Zusammenhang mit Actinoiden in der Umwelt auftreten können, sind Ausfällung, Komplexierung, Adsorption und Kolloidbildung. Die dabei bedeutendste Eigenschaft der Actinoide ist ihre Oxidationsstufe, da sich alle vier Vorgänge deutlich unterschiedlich auf Ionen verschiedener Oxidationsstufen auswirken [151, 152, 153, 154]. Sie wird in erster Linie durch das vorherrschende Redoxpotenzial des Systems bestimmt. Im Allgemeinen handelt es sich hierbei um wässrige Lösungen, sodass das Redoxpotenzial durch die Redoxreaktionen des Wassers limitiert wird:



In saurer Lösung ($\text{pH} = 0$) betragen die entsprechenden Normalpotenziale $E_s^0 = 0,000 \text{ V}$ für H_2/H^+ bzw. $E_s^0 = 1,229 \text{ V}$ für $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Mit zunehmendem pH-Wert sinken diese Potenziale gemäß der Nernst-Gleichung, bei $\text{pH} = 14$ erreichen sie $E_s^0 = -0,828 \text{ V}$ für H_2/H^+ bzw. $E_s^0 = 0,401 \text{ V}$ für $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ [80, 155]. Das Redoxpotenzial einer wässrigen Lösung kann somit

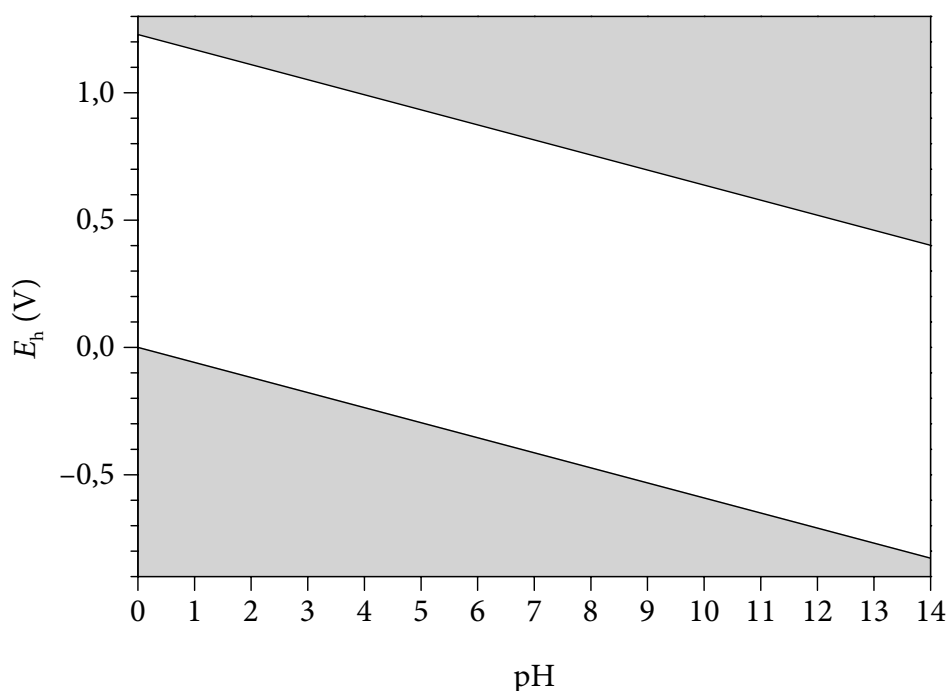


Abb. 16: Existenzbereich des Redoxpotenzials E_h von Wasser

innerhalb weiter Grenzen existieren [156]. In Abb. 16 ist dieser Existenzbereich in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt.

Die verschiedenen in der Natur vorkommenden Wässer (einschließlich der in Böden enthaltenen Lösungen) decken einen großen Teil dieses theoretischen Bereichs ab. Typische pH-Werte reichen von pH = 4 für einige Grubenwässer und sauren Regen bis pH = 10 für salinische und kalkhaltige Wässer. Die Redoxpotenziale von Wässern mit Kontakt zur Atmosphäre liegen dabei überwiegend in der oberen Hälfte des Existenzbereichs, z. B. für Regenwasser (pH = 4–6) bei etwa 0,9 V. Mit zunehmender Tiefe oder durch den Einfluss reduzierender Bakterien nimmt das Redoxpotenzial ab. So findet man in von der Atmosphäre isolierten Wässern geologischen Ursprungs (pH = 7–10) Werte von $E_h < 0$ V.

In wässrigen Lösungen können grundsätzlich nur die Redoxsysteme bestehen, deren Potenziale zwischen denen für die Oxidation bzw. Reduktion des Wassers liegen, sofern keine Reaktionshemmungen vorliegen. So würde sich zum Beispiel eine Lösung von dreiwertigem Uran unter Wasserstoffentwicklung zersetzen ($E_s^0 = -0,52$ V für U^{3+}/U^{4+} bei pH = 0). In Wasser können daher ausschließlich die Oxidationsstufen Uran(IV, V, VI), Neptunium(III, IV, V, VI), Plutonium(III, IV, V, VI), Americium(III) und Curium(III) existieren. (Die Umweltchemie von Thorium und Protactinium hat im Zusammenhang mit den aus Tschernobyl 4 stammenden Kontaminationen nur eine untergeordnete Bedeutung und wird deshalb hier außer Acht gelassen.) Welche Oxidationsstufe im Einzelfall überwiegt, hängt von dem Redoxpotenzial und dem pH-Wert des Wassers ab. Die aus den Normalpotenzialen der betreffenden Redoxsysteme (Tab. 11) mithilfe der Nernst-Gleichung berechneten Bereiche der Vorherrschaft der Oxidationsstufen von Uran, Neptunium und Plutonium sind in den Abbildungen 17–19 als vereinfachte Pourbaix-Diagramme dargestellt [157].

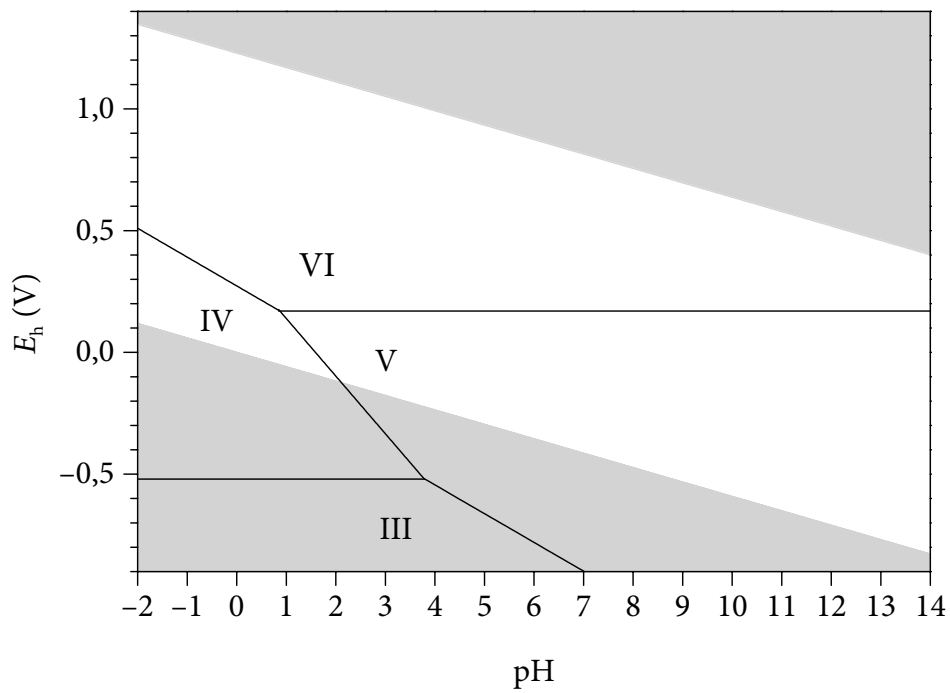


Abb. 17: Pourbaix-Diagramm für Uran in wässriger Lösung ohne Berücksichtigung von Komplexen oder schwer löslichen Verbindungen

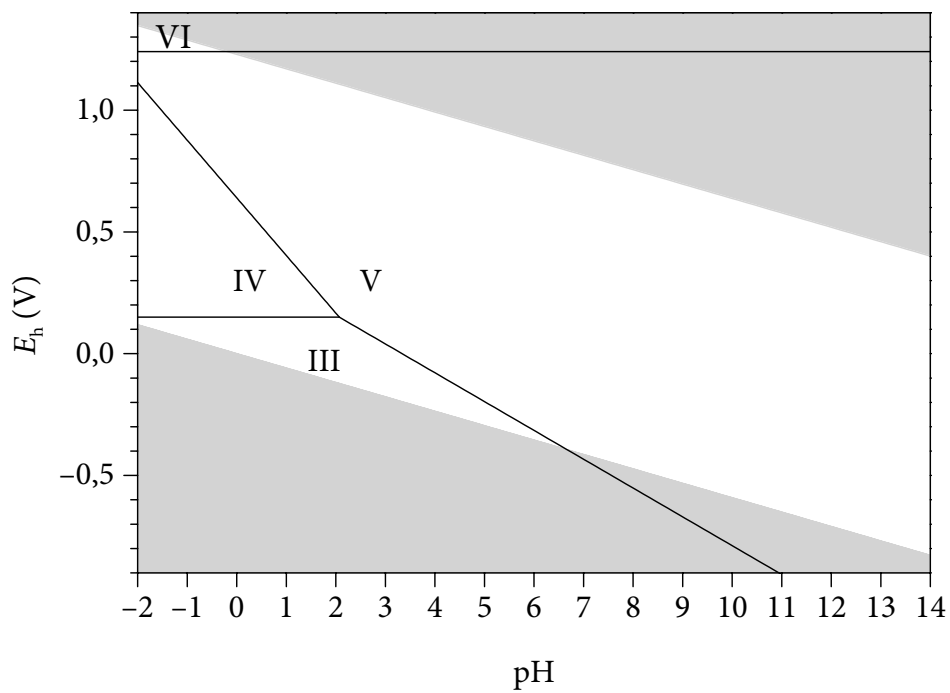


Abb. 18: Pourbaix-Diagramm für Neptunium in wässriger Lösung ohne Berücksichtigung von Komplexen oder schwer löslichen Verbindungen

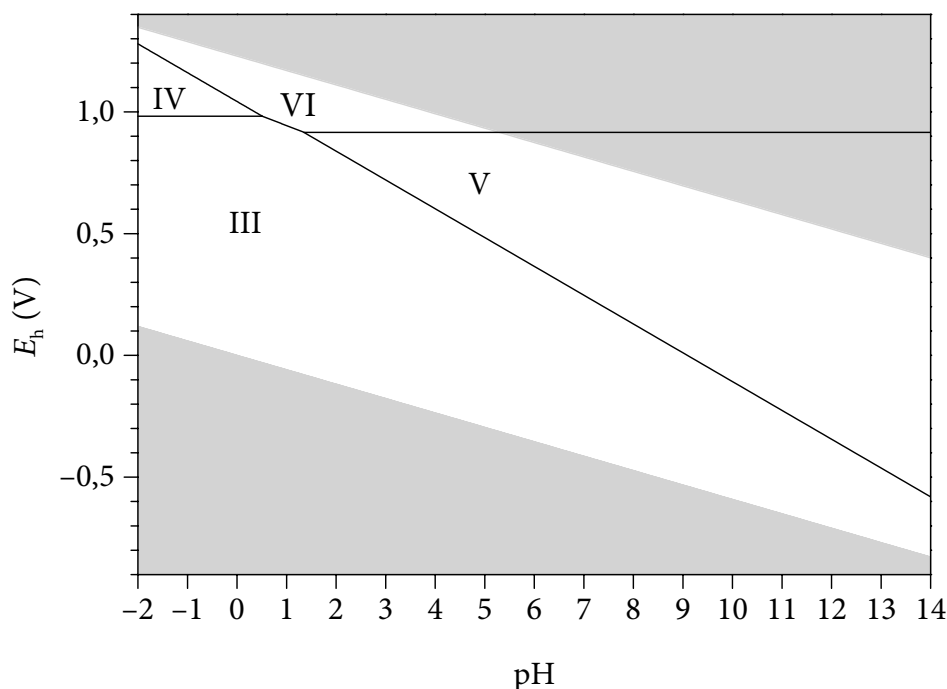


Abb. 19: Pourbaix-Diagramm für Plutonium in wässriger Lösung ohne Berücksichtigung von Komplexen oder schwer löslichen Verbindungen

Im Fall von Plutonium wurden zur Berechnung der Bereichsgrenzen wegen der geringen Unterschiede zwischen den Redoxpotenzialen von $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$, $\text{Pu}^{4+}/\text{PuO}_2^+$ und $\text{PuO}_2^+/\text{PuO}_2^{2+}$ immer alle vier Oxidationsstufen einbezogen [122, 158, 159, 160]. Aus dem gleichen Grund sind die Konzentrationsunterschiede zwischen den vorherrschenden und den übrigen Wertigkeiten bei Plutonium teilweise weniger ausgeprägt als bei Uran und Neptunium.

Die niedrigeren Oxidationsstufen werden generell unter sauren Bedingungen bevorzugt, während die höheren Oxidationszahlen durch erhöhte pH-Werte stabilisiert werden. Aus den Pourbaix-Diagrammen folgt, dass in allen natürlichen Wässern ($\text{pH} = 4\text{--}10$) Neptunium als NpO_2^+ vorliegt. Typische Oberflächen- und Regenwässer wirken durch den Kontakt zur Atmosphäre hinreichend oxidierend ($E_h > 0,17\text{ V}$), damit UO_2^{2+} zur einzigen stabilen Wertigkeit des Urans wird. Bei Plutonium überwiegt unter oxidierenden Bedingungen PuO_2^+ , wobei jedoch die Beiträge der anderen Oxidationsstufen (III, IV und VI) nicht vernachlässigt werden können [158, 159, 160, 161, 162, 163].

Liganden oder Fällungsmittel vermögen infolge Bildung von Komplexen oder schwer löslichen Verbindungen die effektive Konzentration von Actinoid-Ionen in der Lösung zu vermindern und so die Potenziale zugunsten ihrer Bildung oft drastisch zu verschieben. Um das exakte Redoxpotenzial berechnen zu können, bei dem ein Actinoid-Ion zu einer anderen Oxidationsstufe übergeht, müssen somit alle wesentlichen Reaktionen berücksichtigt werden. Da die Komplexstabilitäten in Richtung $\text{AnO}_2^+ < \text{An}^{3+} \leq \text{AnO}_2^{2+} < \text{An}^{4+}$ zunehmen, bewirkt eine Erhöhung der Ligandenkonzentration vor allem eine Maskierung der vierwertigen Ionen und somit deren Nachbildung aus den entsprechenden Redoxgleichgewichten, hauptsächlich zulasten der AnO_2^+ -Konzentration. Da unter anderem OH^- ein gut

geeigneter Ligand für An^{4+} ist [164], genügt für diesen Effekt bereits eine Erhöhung des pH-Werts. Dieser führt dazu, dass Neptunium in natürlichen Wässern nicht ausschließlich als NpO_2^+ , unter reduzierenden Bedingungen stattdessen auch als Np^{4+} auftreten kann [165]. Bei Uran erfolgt unter solchen Bedingungen nicht die Reduktion von UO_2^{2+} zu UO_2^+ , sondern zu U^{4+} . Plutonium ist wegen der kleinen Differenzen zwischen den Redoxpotenzialen besonders betroffen, sodass in natürlichen Wässern im scheinbaren Widerspruch zum vereinfachten Pourbaix-Diagramm (Abb. 19) immer relativ große Mengen Pu^{4+} entstehen. Da Pu^{4+} besonders leicht durch Ausfällung oder Adsorption aus wässrigen Lösungen entfernt wird, wird die Neubildung aus den Redoxgleichgewichten noch zusätzlich verstärkt [165]. Das dabei in Lösung verbleibende und somit für viele Transportprozesse wichtige Plutonium liegt dagegen unter gewöhnlichen oxidierenden Bedingungen zum großen Teil als PuO_2^+ vor, was der Vorhersage des vereinfachten Pourbaix-Diagramms entspricht [68, 107, 150, 151, 153, 154, 162, 163, 166, 167, 168, 169].

5.5.2 Anorganische Liganden

Die in natürlichen Wässern verbreiteten anorganischen Liganden sind Hydroxid, Carbonat, Sulfat, Phosphat, Fluorid, Chlorid, Nitrat und Silicat [68, 170]. Die Stabilitäten der entsprechenden Komplexe mit gleichen Actinoid-Ionen lassen sich in drei Gruppen einteilen: OH^- , $CO_3^{2-} > F^-$, HPO_4^{2-} , $SO_4^{2-} > NO_3^-$, Cl^- [81, 151]. Somit ist in erster Linie die Konkurrenz zwischen Hydrolyse (formale Komplexbildung mit OH^-) und Bildung von Carbonat-Komplexen entscheidend für die Speziation der Actinoide. Die Stabilitäten der Hydroxo- und Carbonato-Komplexe folgen dem generellen Trend $AnO_2^+ < An^{3+} \leq AnO_2^{2+} < An^{4+}$ [81, 151, 163, 168, 171]. Die pH-Werte, ab denen die Hydrolyse bedeutend wird, betragen etwa 9–10 für AnO_2^+ , 6–8 für An^{3+} , 4–5 für AnO_2^{2+} und < 0 für An^{4+} [68]. Durch den Kontakt mit der Atmosphäre (zz.: $p_{CO_2} \approx 0,04$ kPa [172]) oder mit carbonathaltigen Mineralien enthalten alle natürlichen Wässer eine gewisse Carbonat-Konzentration. Bei Wässern, die sich im Gleichgewicht mit der Luft befinden, ist diese gemäß (5.28) abhängig vom pH-Wert [68, 81, 155, 173].

$$\log c(CO_3^{2-}) = 2pH - 18,1 + \log \frac{p_{CO_2}}{p_0} \quad (5.28)$$

In Abb. 20 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt. Der Vergleich mit der dem pH-Wert entsprechenden Hydroxid-Konzentration lässt erkennen, dass bei ähnlichen Stabilitäten der Hydroxo- und Carbonato-Komplexe eine eventuelle Hydrolyse mit zunehmendem pH-Wert durch die Komplexbildung mit Carbonat verdrängt werden kann. Durch einen erhöhten CO_2 -Partialdruck, wie er zum Beispiel in der Bodenluft oder in Endlagern herrschen kann, verschieben sich die Existenzbereiche der verschiedenen Carbonato-Komplexe entsprechend zu niedrigeren pH-Werten. Höhere Carbonat-Konzentrationen findet man auch in den Wässern der für Kernwaffenversuche genutzten Korallenatolle Bikini, Enewetak, Mururoa und Fangataufa [174, 175]. Einen natürlichen Extremfall stellt

das Wasser des Mono Lake (Kalifornien) mit einem pH-Wert von annähernd 10 und einer Carbonat-Konzentration von etwa $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ dar. Erwartungsgemäß ist hier die Löslichkeit der normalerweise besonders hydrolysierten Actinoide ^{234}Th , ^{231}Pa , ^{238}U und ^{240}Pu durch Komplexbildung mit Carbonat erhöht, wohingegen die Konzentrationen der dreiwertigen Ionen von ^{227}Ac und ^{241}Am wenig beeinflusst sind. Im Vergleich dazu sind ^{90}Sr , ^{226}Ra und ^{210}Pb wegen der geringen Löslichkeit ihrer Carbonate in verminderten Konzentrationen vorhanden [176, 177].

Da die Ausbreitung der aus Tschernobyl 4 stammenden Radionuklide hauptsächlich durch die Luft stattgefunden hat, kann bei den unmittelbar kontaminierten Wässern von einem Kontakt zur Atmosphäre ausgegangen werden, woraus im Allgemeinen ein überwiegend oxidierendes Redoxpotenzial resultiert. Unter diesen Bedingungen können in natürlichen Wässern durch unterschiedliche pH-Werte und entsprechende Carbonat-Konzentrationen verschiedene Actinoid-Spezies vorherrschen. So liegt Uran in einem stark sauren Milieu als UO_2^{2+} vor. Oberhalb von $\text{pH} \approx 5$ überwiegt die Hydrolysereaktion unter Bildung von UO_2OH^+ , welches ab $\text{pH} \approx 6$ zu einem großen Teil zu $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ weiterreagiert. Andere Hydrolyseprodukte, die in niedrigeren Konzentrationen auftreten können, sind $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ und $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$; allerdings wird die Bildung der mehrkernigen Komplexe bei besonders niedrigen Uran-Konzentrationen ($c \ll 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$) deutlich vermindert. Die fortgesetzte Hydrolyse führt bei $\text{pH} > 7$ schließlich zu $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, welches durch Ausfällung, Mitfällung oder Adsorption aus der Lösung entfernt werden kann. Durch die Wirkung des atmosphärischen CO_2 dominiert jedoch bereits ab $\text{pH} \approx 7,5$ der anionische Komplex $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, wodurch die Löslichkeit und die Mobilität des Urans wieder

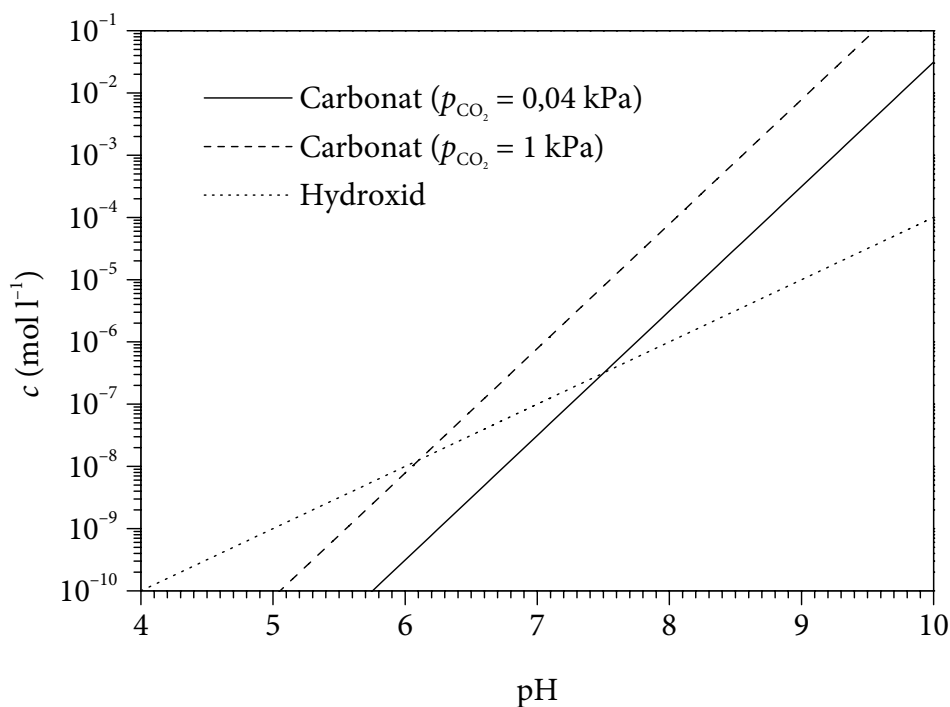


Abb. 20: Konzentrationen von Carbonat und Hydroxid in Wasser im Gleichgewicht mit Luft bei atmosphärischem (0,04 kPa) und erhöhtem (1 kPa) CO_2 -Partialdruck

erheblich ansteigen. Oberhalb von $\text{pH} \approx 8,5$ liegt schließlich nur noch der vollständig koordinierte Komplex $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ vor [68, 81, 83, 122, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 171, 173, 178, 179, 180]. Letzterer kommt in Flüssen, Seen und Ozeanen in Konzentrationen der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-5} g l^{-1} natürlich vor [168].

Wegen seiner Bevorzugung der vergleichsweise weniger zur Komplexbildung neigenden Oxidationsstufe V existiert Neptunium in oxidierenden, sauren bis neutralen Lösungen ($\text{pH} < 8,5$) als NpO_2^+ . Die in alkalischer Lösung ($\text{pH} > 9$) zu erwartende Hydrolysereaktion bleibt bei Anwesenheit von Carbonat weitgehend aus. Stattdessen überwiegt bei $\text{pH} = 8,5$ – 10 der Komplex $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$. Die weitere Koordination mit Carbonat unter Bildung von $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$ und schließlich von $\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$ findet erst bei noch höheren pH -Werten statt und hat deshalb in natürlichen Umgebungen keine Bedeutung [68, 81, 83, 150, 151, 153, 154, 163, 171, 180, 181, 182].

Plutonium besitzt in oxidierenden, ungefähr neutralen Wässern ($\text{pH} = 5$ – 9) hauptsächlich die Oxidationsstufe V und tritt daher als PuO_2^+ auf. Die Beiträge der anderen möglichen Oxidationsstufen (III, IV und VI) zu den Redox-Gleichgewichten des Plutoniums können dabei jedoch nicht vernachlässigt werden. Das hierbei unter anderem vorliegende, sehr hydrolyseempfindliche Pu^{4+} reagiert weitgehend zu $\text{Pu}(\text{OH})_4$ [164], welches besonders leicht durch Adsorption oder Fällungsreaktionen immobilisiert wird. Mit abnehmender Oxidationswirkung der Lösung gewinnt die Nachbildung von Pu^{4+} aus den Redox-Gleichgewichten an Bedeutung, sodass bei $E_h < 0,5 \text{ V}$ $\text{Pu}(\text{OH})_4$ die vorherrschende Spezies ist [68, 81, 83, 150, 151, 153, 154, 169]. Wegen des Verlaufs der Normalpotenziale des Wassers werden hierfür hinreichend reduzierende Bedingungen mit zunehmendem pH -Wert leichter erreicht [81, 151, 169]. Plutonium in natürlichen, oxidierenden Wässern lässt sich daher vereinfacht als System aus mobilem PuO_2^+ und fixiertem $\text{Pu}(\text{OH})_4$ mit variablen Anteilen auffassen [169, 183, 184, 185, 186]. Darüber hinaus können unter extremeren Bedingungen noch PuO_2^{2+} ($\text{pH} < 5$ und $E_h > 1,0 \text{ V}$), PuO_2OH ($\text{pH} > 9$) und $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ($\text{pH} > 9$, besonders oxidierend) als wichtige Spezies auftreten [81, 154, 179].

Americium und Curium existieren in der Natur ausschließlich in der Oxidationsstufe III und bilden daher Am^{3+} - bzw. Cm^{3+} -Ionen, welche in saurer Lösung ($\text{pH} < 6$) hydrolysestabil sind. In ungefähr neutralem Wasser ($\text{pH} = 6$ – $8,5$) tritt die Hydrolysereaktion zu AmOH^{2+} bzw. CmOH^{2+} in den Vordergrund. Die weitere Hydrolyse wird durch die Bildung der Carbonato-Komplexe AmCO_3^+ bzw. CmCO_3^+ ($\text{pH} = 8,5$ – 9) und $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ bzw. $\text{Cm}(\text{CO}_3)_2^-$ ($\text{pH} > 9$) verdrängt. Zur Bildung der vollständig koordinierten Komplexe $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ und $\text{Cm}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ sind noch höhere pH -Werte notwendig, die in der Umwelt praktisch nicht realisiert sind [68, 81, 83, 150, 151, 153, 154, 171, 180, 187, 188].

5.5.3 Schwer lösliche Verbindungen

In natürlichen Wässern wird die Löslichkeit der Actinoid-Ionen gemeinhin von der Löslichkeit der entsprechenden Hydroxide oder Carbonate begrenzt, wiederum abhängig von der Oxidationsstufe, dem pH -Wert und der Carbonat-Konzentration [68, 171]. Für die Löslichkeiten der Hydroxide in etwa neutralen wässrigen Lösungen gilt die folgende Reihenfolge: $\text{An}(\text{OH})_4$ (10^{-35} bis $10^{-19} \text{ mol l}^{-1}$) $<$ $\text{AnO}_2(\text{OH})_2$ (10^{-10} bis $10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$) $<$ $\text{An}(\text{OH})_3$ (10^{-4} bis

$10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$) < AnO_2OH (10^{-2} bis $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$) [150]. Die verschiedenen Carbonato-Komplexe der Actinoide sind dagegen im Allgemeinen leichter löslich. Unter natürlichen Bedingungen können somit in erster Linie die Hydroxide oder entsprechenden Oxide der vierwertigen Actinoide begrenzend auf die maximalen Konzentrationen in wässrigen Lösungen wirken. Dies betrifft ganz besonders Plutonium, das in wässrigen Lösungen zum Teil vierwertig vorliegt und als amorphes $\text{Pu}(\text{OH})_4$ gefällt werden kann, welches ein Löslichkeitsprodukt in der Größenordnung von 10^{-57} bis $10^{-55} \text{ mol}^5 \text{ l}^{-5}$ aufweist. Das entsprechende kristalline PuO_2 ist mit einem Löslichkeitsprodukt von etwa 10^{-64} bis $10^{-63} \text{ mol}^5 \text{ l}^{-5}$ sogar noch schwerer löslich [83, 122, 164, 182, 189]. Die vergleichbaren Löslichkeitsgleichgewichte von UO_2 und NpO_2 können dagegen nur unter reduzierenden Bedingungen eine Rolle spielen, weil anderenfalls eine Oxidation zu Uran(VI) bzw. Neptunium(V) eintreten würde [154, 182, 190, 191]. Eine Ausfällung der letztgenannten Oxide ist daher für die aus Tschernobyl 4 stammenden Kontaminationen nicht anzunehmen.

Die geringe Löslichkeit von UO_2 ist allerdings von besonderer Bedeutung bei der Auflösung von kernbrennstoffhaltigen Partikeln. Besonders beständig sind die zuerst freigesetzten Partikel, welche die ursprüngliche UO_2 -Brennstoffmatrix enthalten und sich hauptsächlich mit der Westfahne ausgebreitet haben (vgl. Abschn. 2.6). In den später freigesetzten Teilchen ist der Brennstoff teilweise oxidiert worden (UO_{2+x}), wobei eine über die Zusammensetzung U_4O_9 ($\text{UO}_{2,25}$) hinausgehende Oxidation zum Aufbrechen des Kristallgitters geführt hat, was die spätere Auflösung begünstigte [4, 38, 83, 192, 193]. Die Geschwindigkeit der Auflösung der Partikel im Boden hängt hauptsächlich von dem vorherrschenden pH-Wert ab, wobei saurere Bedingungen beschleunigend wirken. Bei den für die Böden in der Umgebung von Tschernobyl 4 typischen pH-Werten von 4 bis 6 betragen die

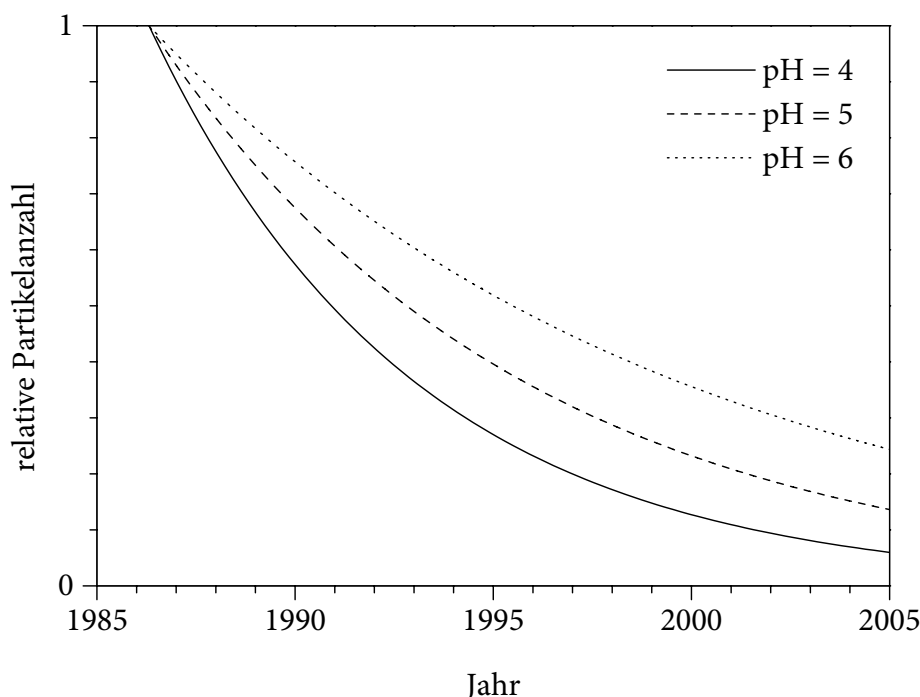


Abb. 21: Auflösung von UO_2 -Partikeln der Westfahne

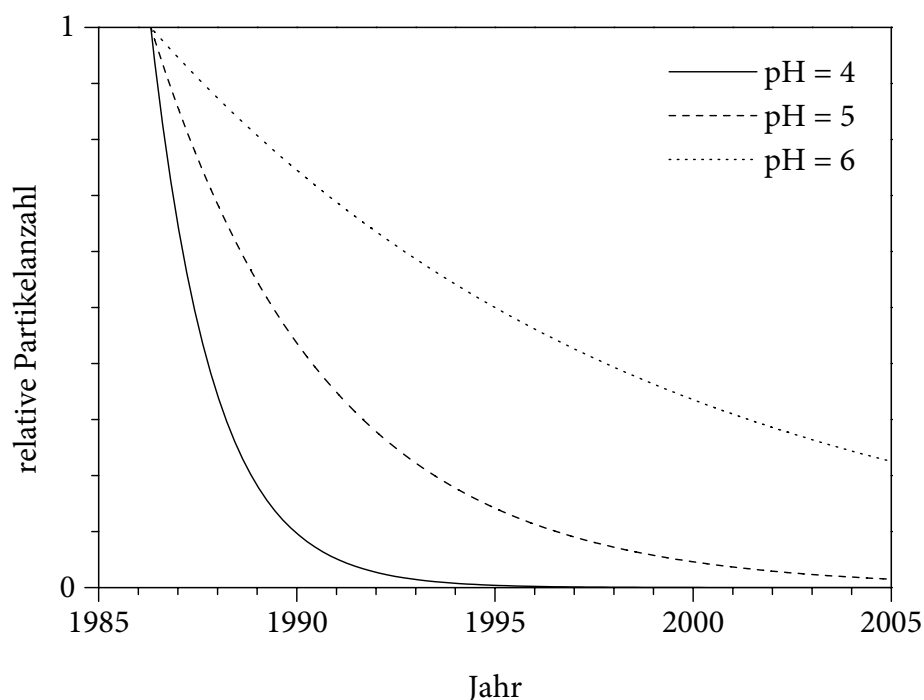


Abb. 22: Auflösung von UO_{2+x}-Partikeln

Halbwertszeiten der Partikelkonzentrationen etwa 5–10 a für unveränderte UO₂-Brennstoffpartikel (s. Abb. 21) und etwa 1–9 a für UO_{2+x}-Partikel (s. Abb. 22) [38, 194, 195]. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass in den Bodenproben, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit betrachtet wurden, noch Brennstoff in Partikelform vorlag, obwohl vermutlich in vielen Proben bereits eine nahezu vollständige Auflösung stattgefunden hatte.

Die Löslichkeitsprodukte anderer löslichkeitsbegrenzend wirkender Verbindungen, wie zum Beispiel AnOHCO₃, NaAnO₂CO₃ oder AnO₂(OH)₂ · H₂O, werden durch die niedrigen Stoffkonzentrationen außerhalb der Anlage von Tschernobyl 4 nicht erreicht, aus diesem Grund können sie im Weiteren unberücksichtigt bleiben. Sie sind jedoch wichtig für die geochemische Beurteilung von Endlagern für hochradioaktive Abfälle. Ausfällungen sechswertiger Uran-Verbindungen können bei Aufkonzentrierungen wässriger Lösungen auftreten. Die hierzu erforderlichen Konzentrationen werden insbesondere in der Umgebung von natürlichen Uranerzlagerstätten erreicht. Beispiele für die dabei entstehenden Verbindungen sind Uranophan (Ca(UO₂)₂Si₂O₇ · 6 H₂O), Carnotit (K₂(UO₂)₂(VO₄)₂ · 3 H₂O), Autunit (Ca(UO₂)₂(PO₄)₂ · 8–12 H₂O) und Tjuzamunit (Ca(UO₂)₂(VO₄)₂ · 4–10 H₂O) [80, 83, 122, 154].

5.5.4 Organische Liganden

Neben anorganischen Liganden kommen in der Umwelt verschiedene organische Verbindungen vor, die Actinoide vergleichsweise stark komplexieren und auf diese Weise Transportvorgänge beeinflussen können [151, 168, 170, 196]. Die wichtigsten natürlichen

organischen Liganden sind die Huminsäuren und die sich von ihnen ableitenden Fulvinsäuren. Sie entstehen im Verlauf der Humusbildung in Böden durch chemische und biologische Umsetzungen aus abgestorbenem Pflanzenmaterial. Sie setzen sich uneinheitlich aus einem polycyclischen (zumeist aromatischen) Kern und locker gebundenen Polysacchariden, Proteinen und Phenolen zusammen und bilden ein braunes Heteropolykondensat [197]. Huminsäuren besitzen ein Molekulargewicht von $2 \cdot 10^3$ bis zu $5 \cdot 10^5$ g mol⁻¹ (überwiegend $2 \cdot 10^4$ bis $5 \cdot 10^4$ g mol⁻¹) [197] und sind bei pH > 3 wasserlöslich, während die ähnlichen, jedoch nicht oder nur sehr schwach sauren Humine selbst in alkalischer Lösung unlöslich sind [151]. Die stärker sauren Fulvinsäuren besitzen ein deutlich geringeres Molekulargewicht von $5 \cdot 10^2$ bis $2 \cdot 10^3$ g mol⁻¹ und lösen sich auch in verdünnten Säuren. Gewöhnlich erfolgt die praktische Einteilung durch Auflösung der Huminstoffe in verdünnter Natronlauge, wobei die Humine ungelöst zurückbleiben. Anschließend wird die Lösung mit Salzsäure auf pH = 2 angesäuert, wodurch die Huminsäuren ausgefällt werden und die Fulvinsäuren in der Lösung verbleiben [169]. Diese Abgrenzung zwischen Humin- und Fulvinsäuren ist allerdings willkürlich gewählt; tatsächlich ist der Übergang fließend. Häufig, wie auch im Folgenden, werden daher die Fulvin- zu den Huminsäuren gezählt.

Huminsäuren kommen in gewöhnlichen Ackerböden zu 1–2 %, in Schwarzerdeböden zu 2–7 %, in Wiesenerde zu 10 % und in moorigen Böden zu 10–20 % vor [197]. Besonders die Bestandteile mit niedrigem Molekulargewicht lösen sich außerdem im Oberflächen- und Grundwasser und verursachen dessen braune Färbung. Intensiv gefärbtes Wasser in Moor- gebieten enthält ungefähr 50 mg l⁻¹, typisches farbloses Oberflächenwasser 5 mg l⁻¹ und oberflächennahes Ozeanwasser etwa 1 mg l⁻¹ Huminsäuren [169]. In Grundwässern variiert die Konzentration der gelösten organischen Verbindungen zwischen 0,1 und 200 mg l⁻¹ DOC, wovon etwa 50–80 % Huminsäuren sind [198, 199, 200].

Die Chelatisierung von Metall-Ionen durch Huminsäuren erfolgt über Hydroxyl-, Carbonyl- und insbesondere Carboxyl-Gruppen [155, 157, 169, 197]. Die Komplexstabilitäten sind vergleichbar mit denen der entsprechenden Carbonato- und Hydroxo-Komplexe [155, 163]. Es ist dabei nicht möglich, genaue Werte für die Komplexstabilitäten anzugeben, da diese von der exakten Struktur des Liganden bestimmt werden. Zusätzlich sind die Komplexbildungskonstanten vom Dissoziationsgrad der Huminsäuren und damit dem pH-Wert abhängig [196, 201, 202, 203]. Die Konstanten steigen im Allgemeinen mit dem pH-Wert bis zur maximalen Dissoziation bei pH ≈ 7. Für die Stabilität der Komplexe mit Actinoiden gilt die Reihenfolge $AnO_2^+ < AnO_2^{2+} < An^{3+} < An^{4+}$ [151, 204]. Besonders Am³⁺ und Cm³⁺ bilden in ungefähr neutralen Lösungen bereits bei niedrigen Huminsäure-Konzentrationen (0,01 mg l⁻¹) stabile Komplexe (AmHum bzw. CmHum), wodurch die Hydrolyse und die Komplexbildung mit Carbonat zurückgedrängt werden [68, 163, 205]. Bei pH > 7 und somit hinreichender Konzentration konkurrierender Liganden können außerdem Mischkomplexe wie z. B. Am(CO₃)₂Hum oder Am(OH)₂Hum auftreten [206]. Im Fall von Pu⁴⁺ erlangt die Bildung von Huminsäure-Komplexen wegen der deutlichen Bevorzugung der Hydrolyse zu Pu(OH)₄ keine besondere Bedeutung. Für unter stark reduzierenden Bedingungen durch die Redox-Gleichgewichte des Plutoniums gebildetes Pu³⁺ ist jedoch Pu(III)Hum die vorherrschende Spezies. Bei PuO₂⁺ und NpO₂⁺ tritt wegen der allgemein geringen Neigung der fünfwertigen Actinoide zur Komplexbildung eine vergleichsweise geringfügige Komplexbildung mit Huminsäuren auf, wozu ein mindestens neutraler

pH-Wert erforderlich ist [169, 207, 208]. Uranyl-Ionen bilden besonders in sauren Lösungen ($\text{pH} < 6$) Komplexe mit Huminsäuren (UO_2Hum), wodurch die Hydrolyse zu UO_2OH^+ zurückgedrängt wird [209]. In zunehmend alkalischer Lösung überwiegt jedoch weiterhin die Bildung der Carbonato-Komplexe $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ bzw. $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ [210]. Ähnlich verhält sich eventuell vorliegendes PuO_2^{2+} ; allerdings wirken sehr huminsäurehaltige Wässer oft hinreichend reduzierend, um den Beitrag von sechswertigem (und auch fünfwertigem) Plutonium zu den Redox-Gleichgewichten deutlich zu vermindern und so die Anteile von Pu^{4+} sowie unter Umständen auch von Pu^{3+} entsprechend zu erhöhen. (Unter extremen reduzierenden Bedingungen können darüber hinaus NpO_2^+ und sogar UO_2^{2+} zu Np^{4+} bzw. U^{4+} reagieren.) Besonders in sauren Wässern kann durch die reduzierende und komplexierende Wirkung der Huminsäuren das unter oxidierenden Bedingungen vorherrschende System aus $\text{Pu}(\text{OH})_4$ und gelöstem PuO_2^+ durch ein System aus $\text{Pu}(\text{OH})_4$ und $\text{Pu}(\text{III})\text{Hum}$ ersetzt werden [169, 207, 211, 212]. Die Mobilität des $\text{Pu}(\text{III})\text{Hum}$ hängt dabei von der Löslichkeit der beteiligten Huminsäuren, einer eventuellen Sorption an organischen oder mineralischen Feststoffen sowie der möglichen Bildung von Kolloiden ab [152, 202, 207, 213, 214, 215, 216, 217, 218]. Beispielsweise kann in humusreichen Böden eine Fixierung von Pu^{3+} (und damit auch von Americium und Curium) durch unlösliche Huminsäuren auftreten, wohingegen lösliche Huminsäuren die Löslichkeit von Plutonium in Bodenlösungen und Gewässern zu erhöhen vermögen [68, 201, 219].

5.5.5 Kolloide

Mit zunehmender Masse der Huminsäuren treten kolloide Eigenschaften hervor [168, 202]. Eine scharfe, chemisch zu definierende Abgrenzung zwischen echten und kolloiden Lösungen existiert nicht. Gewöhnlich werden Teilchen in der Größenordnung von 10^{-9} bis 10^{-7} m (10^3 bis 10^9 Atome) zu den Kolloiden gezählt [149, 197]. Durch Komplexbildung von Actinoid-Ionen (besonders von Am^{3+} , Cm^{3+} und etwaigem Pu^{3+} sowie unter Umständen UO_2^{2+}) mit solchen kolloiden Huminsäuren entstehen Fremdkolloide der Actinoide [68, 151, 168, 200, 202, 220]. Ähnliche Fremdkolloide können außerdem durch Chemisorption (hauptsächlich Kondensationsreaktionen) von verschiedenen, vorzugsweise hydrolysierten Actinoid-Verbindungen (vor allem von $\text{Pu}(\text{IV})$; unter hinreichend reduzierenden Bedingungen außerdem von $\text{Np}(\text{IV})$ und $\text{U}(\text{IV})$; abhängig vom pH-Wert auch Actinoid-Ionen anderer Oxidationszahlen) an organischen Trägerkolloiden gebildet werden [68]. Neben den Huminsäuren zählen hierzu Eiweißflocken, der Detritus und Mikroorganismen. Eine wichtige Quelle dieser Stoffe sind kommunale und industrielle Abwässer. Zusätzlich zu diesen organischen Partikeln kommen auch verschiedenartige anorganische Kolloidteilchen natürlich vor [220]. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um Silicate und Alumosilicate (z. B. Tonminerale), die als Verwitterungsprodukte der Gesteine auftreten, sowie um Kondensationsprodukte gelöster Bestandteile (z. B. Eisen(III)-hydroxid oder Kieselsäure), deren Bildung durch Gradienten in geochemischen Parametern verursacht wird [221, 222]. Die anorganischen Kolloide können von adsorbierten Huminsäuren umgeben sein, welche wiederum Actinoid-Ionen binden können. Als konkurrierender Prozess oder bei Abwesenheit von Huminsäuren können Verbindungen der Actinoide (besonders $\text{Pu}(\text{OH})_4$) durch

Ionenaustausch oder Kondensation auch effektiv direkt an anorganischen Trägerkolloiden adsorbiert werden [83, 151, 188, 200, 219, 223, 224].

Darüber hinaus können sich Actinoid-Ionen in wässrigen Lösungen zu Eigenkolloiden aggregieren. Die Tendenz hierzu hängt von der Neigung zur Hydrolyse ab und folgt somit dem Trend $An^{4+} > AnO_2^{2+} > An^{3+} > AnO_2^+$ [202, 220]. Dementsprechend unterliegt Pu^{4+} sogar in sauren Lösungen der Kolloidbildung. Für die vergleichbaren Reaktionen von UO_2^{2+} , Am^{3+} und Cm^{3+} sind ungefähr neutrale pH-Werte erforderlich. Das relativ wenig zur Hydrolyse neigende NpO_2^+ ist dagegen selbst in schwach alkalischen Lösungen gegenüber der Formierung von Kolloiden stabil. Die Kolloidbildung verläuft über die fortlaufende Kondensation der hydrolysierten Actinoid-Ionen zu mehrkernigen Komplexen (zunächst z. B. $Pu_2(OH)_2^{6+}$ oder $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$) bis zur Entstehung von Isopolyoxo-Kationen mit kolloiden Dimensionen (vgl. Abschn. 5.2). Mit zunehmendem Alter der Kolloide kann eine weitere Kondensation durch Ersatz von Hydroxo- durch Oxo-Brücken schließlich bis zur Bildung von diskreten, amorphen oder sogar kristallinen Partikeln der entsprechenden hydratisierten Actinoid-oxide führen [151, 153, 225]. Diese Alterung verursacht eine zunehmende Beständigkeit der Kolloide gegenüber einer Depolymerisation oder Wiederauflösung [68]. Der Mechanismus der Aggregation gleicht dem der Ausfällung von Actinoid-hydroxiden. Demgemäß ist zur Entstehung von Eigenkolloiden die Überschreitung einer gewissen Konzentration (vergleichbar mit dem Löslichkeitsprodukt eines Niederschlags) der Actinoid-Ionen erforderlich [151]. In Anbetracht der niedrigen typischen Konzentrationen gelöster Actinoide in der Umwelt ist hier das Auftreten von Eigenkolloiden folglich nicht zu erwarten (vgl. Abschn. 1.1) [151, 168]. Eine Ausnahme stellen die Umgebungen natürlicher Uranerz-lagerstätten dar, wo hydrolysiertes UO_2^{2+} oder U^{4+} in hinreichend erhöhten Konzentrationen vorkommen können. Ein Sonderfall ist Plutonium(IV), das sich wegen der besonders geringen Löslichkeit von $Pu(OH)_4$ auch bei sehr niedrigen Konzentrationen zu Eigenkolloiden formieren kann. Allerdings ist bei gleichzeitiger Anwesenheit von organischen oder anorganischen Trägerkolloiden grundsätzlich die Bildung von Fremdkolloiden gegenüber der Bildung von Eigenkolloiden kinetisch bevorzugt, wobei die wachsenden, positiv geladenen Isopolyoxo-Kationen an den bereits vorhandenen, oft negativ geladenen Kolloidteilchen adsorbiert werden, bevor sie selbst kolloide Dimensionen erreichen. Diese Abfangreaktion wird zwangsläufig ausschlaggebend, wenn die Konzentration der Actinoid-Ionen nicht dazu ausreicht, dass die Isopolyoxo-Kationen kolloide Dimensionen erreichen.

Die Stabilität kolloiddisperser Systeme beruht auf Gegenkräften, die eine Zusammenlagerung der Kolloide und damit das Ausflocken und Abscheiden des dispersen Stoffes (Koagulation) behindern. Wichtige Ursachen hierfür sind die elektrische Aufladung (vor allem bei den so genannten hydrophoben Kolloiden) und die Umhüllung mit Wassermolekülen (bei den so genannten hydrophilen Kolloiden) [80, 149, 163]. Bei den Eigenkolloiden und vielen Fremdkolloiden der Actinoide treten beide Eigenschaften auf. Wie die meisten amphoteren Metallhydroxidsole sind auch die von hydrolysierten und kondensierten Actinoid-Ionen ableitbaren Kolloide in ungefähr neutraler Lösung häufig positiv geladen. Außerdem zeigen sie ein großes Bestreben zur Hydratation. Demgegenüber tragen huminsäure- und silicathaltige Kolloide meistens negative Ladungen. Durch die Adsorption von Huminsäuren an positiv geladenen anorganischen Kolloiden kann eine Ladungsumkehr zu negativ geladenen Kolloiden stattfinden [200, 219, 221, 222].

Durch gut absorbierbare, entgegengesetzt geladene Ionen kann die abstoßende Ladung der kolloiden Teilchen aufgehoben werden. Im einfachsten Fall genügt hierzu die Beeinflussung adsorbierter H^+ -Ionen durch eine Veränderung des pH-Werts der Lösung. Insbesondere die Lösungen hydrophober Kolloide sind daher sehr empfindlich gegenüber einer Erhöhung des Elektrolytgehaltes. Auf hydrophile Kolloide wirken hohe Elektrolytkonzentrationen durch die Hydratation der gelösten Ionen Wasser entziehend und somit ebenfalls destabilisierend [80, 155, 202, 221, 222, 226, 227]. Aus diesen Gründen besitzen Actinoid-Kolloide im Meerwasser keine Bedeutung [228]. In verschiedenen anderen Wässern können Kolloide dagegen in sehr unterschiedlichen Mengen vorkommen. Zum Beispiel findet man in typischen Grundwässern Partikelkonzentrationen von 10^8 bis zu $10^{17} l^{-1}$ [151, 220, 221, 222].

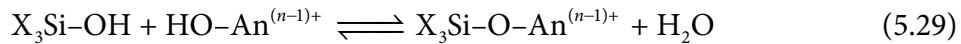
Kolloide spielen eine wichtige Rolle bei der Betrachtung von Transportprozessen [83, 221, 222, 227, 229, 230]. In erster Linie ist zu beachten, dass das Vorliegen von Actinoiden in kolloider Form neben schwer löslichen oder anderweitig fixierten Actinoid-Verbindungen zu einer vermeintlichen Erhöhung der Löslichkeit führt. Zum Beispiel werden üblicherweise die von Partikeln getragenen von den gelösten Radionukliden lediglich mittels Filtration (gewöhnlich durch Membranfilter mit einer Porenweite von $0,45 \mu m$) abgetrennt, wobei die Kolloide zusammen mit den gelösten Bestandteilen in das Filtrat gelangen [68, 231]. Im Fall von schwer löslichen Verbindungen (besonders $Pu(OH)_4$ und PuO_2) kann diese scheinbare Löslichkeit die wirkliche Konzentration der Lösung um mehrere Größenordnungen übersteigen [153, 220, 232]. Kolloidteilchen sind in der Natur jedoch nicht zwangsläufig genauso beweglich wie gelöste Stoffe. Vor allem in Boden- und Grundwässern vermögen Kolloide sich teilweise nur erheblich langsamer oder sogar schneller als das sie umgebende Wasser und die darin gelösten Stoffe zu bewegen. Die durchschnittliche Bewegungsgeschwindigkeit ist dabei abhängig von der Größe und der Ladung der Kolloidteilchen im Vergleich zu dem umgebenden porösen Medium [151, 221, 222, 233]. Durch entsprechend dimensionierte Poren in der immobilen Matrix können dispergierte Teilchen aus dem Wasser filtriert und damit weitgehend immobilisiert werden. In typischen schluffigen (Korngröße: $2-60 \mu m$), sandigen ($0,06-2 mm$) oder kiesigen ($> 2 mm$) Grundwasserleitern sind allerdings die Porenweiten überwiegend so groß, dass Kolloidteilchen ungehindert hindurchgelangen können [221, 222, 234]. Häufig wichtiger als die mechanische Filtration sind elektrostatische und chemische Wechselwirkungen sowie Van-der-Waals-Kräfte, welche zwischen den Partikeln und den Oberflächen der immobilen Matrix wirken [226, 230, 235]. Besonders begünstigt ist die Adsorption der geladenen Kolloide an entgegengesetzt geladenen Oberflächen. Da die meisten natürlich vorkommenden Matrices silicatreiche Mineralien sind, welche negative Ladungen tragen, werden vorzugsweise positiv geladene Kolloide, zum Beispiel mit kondensiertem $Fe(OH)_3$ gebildete Fremdkolloide oder Eigenkolloide aus polymerem $Pu(OH)_4$, absorbiert und auf diese Weise fixiert (s. Abschn. 5.5.6). Negativ geladene Kolloide, zum Beispiel mit Huminsäuren oder silicatreichen Mineralien gebildete Fremdkolloide, werden dagegen im Allgemeinen von den Oberflächen abgestoßen. Sie sind dadurch erheblich beweglicher und können auch adsorbierende geologische oder technische Barrieren (z. B. Tonminerale) überwinden [152, 202, 221, 222]. Die durchschnittliche Bewegungsgeschwindigkeit der Kolloidteilchen kann dabei sogar größer werden als die durchschnittliche Fließgeschwindigkeit des umgebenden Wassers, welche beispielsweise mittels

Markierung mit ^3H auch in der Umwelt messbar ist. Die Ursache hierfür liegt in der unter bestimmten Bedingungen vorliegenden parabolischen Geschwindigkeitsverteilung des Wassers bei gerichteten, laminaren Strömungen in den engen Röhren, die von einem porösen Medium gebildet werden. An den Wänden der Röhren beträgt die Fließgeschwindigkeit durch die Reibung nahezu null. Die maximale Geschwindigkeit wird in der Mitte der Strömung erreicht, wo sie etwa doppelt so groß ist wie die mittlere Fließgeschwindigkeit [151, 236]. Gelöste Bestandteile nutzen das gesamte Flüssigkeitsvolumen gleichmäßiger aus und bewegen sich demzufolge durchschnittlich ungefähr so schnell wie das Wasser. Dagegen können sich Kolloidteilchen wegen ihrer Größe nur eingeschränkt den Wänden nähern. Sie halten sich daher seltener in den langsamen Randbereichen der Strömung auf und bewegen sich somit durchschnittlich schneller als das Wasser. Dieser Effekt wird durch abstoßende Ladungen auf den Oberflächen zusätzlich verstärkt [151, 221, 222]. Auf diese Weise kann die Bildung von Kolloiden und die Bewegung in kolloider Form unter Umständen zum wichtigsten Transportmechanismus der Actinoide werden [68, 237, 238, 239, 240]. Daher führt eine Vernachlässigung dieser Vorgänge bei Modellierungen möglicherweise zu einer erheblichen Unterschätzung der Ausbreitungsgeschwindigkeiten [151, 153, 154, 169, 200, 241, 242, 243].

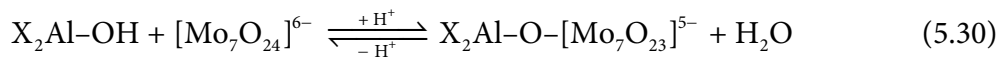
5.5.6 Sorption

Ähnliche Mechanismen wie bei der Entstehung und den Wechselwirkungen der Kolloide treten auch bei der Adsorption von Actinoid-Verbindungen an festen Oberflächen auf. Die Fixierung kann durch vorwiegend ionische Bindungen (Ionenaustausch), hauptsächlich kovalente Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder Van-der-Waals-Kräfte erfolgen. Die stärkeren, chemischen Bindungsprozesse (Chemisorption) sind dabei häufig praktisch irreversibel, wohingegen die schwächere elektrostatische Adsorption (Physisorption) reversibel und in vielen Fällen schneller abläuft [83, 151, 152, 155, 157, 168]. Grundsätzlich ist zwischen einer Sorption auf der Außenseite und auf etwaigen inneren Flächen zu unterscheiden. Die maßgebenden Größen sind dabei die äußeren bzw. inneren Oberflächeninhalte. Darüber hinaus kann eine Sorption durch Ionenaustausch an Positionen im Inneren des Festkörpers, Ausfällung, Mitfällung oder Okklusion stattfinden, wobei es sich überwiegend um Vorgänge handelt, die nur in eine Richtung verlaufen [168]. Im Gegensatz zu schwer löslichen Verbindungen (vgl. Abschn. 5.5.3) kann die Sorption auch bei sehr geringen Konzentrationen auftreten. Sie stellt somit einen der wichtigsten Vorgänge dar, die zu einer Immobilisierung trägerfreier Radionuklide führen können.

Unter den verschiedenen Sorptionsmechanismen ist für die Actinoide die Reaktion der Hydroxo-Komplexe mit Hydroxylgruppen an der Oberfläche der Feststoffe (z. B. $\text{X}_3\text{Si-OH}$, $\text{X}_2\text{Al-OH}$ oder $\text{X}_2\text{Fe-OH}$) von besonderer Bedeutung. Betroffen sind somit die meisten gesteinsbildenden Mineralien. Eine wichtige Ausnahme stellen die hauptsächlich aus Calcium- und Magnesiumcarbonat (CaCO_3 bzw. MgCO_3) bestehenden Korallengesteine der für Kernwaffenversuche verwendeten Atolle Bikini, Enewetak, Mururoa und Fangataufa dar [174, 175]. Bei der so genannten hydrolytischen Adsorption entstehen durch Kondensationsreaktionen (5.29) vergleichsweise starke, kovalente Bindungen [168].



Voraussetzung für diesen Prozess ist eine entsprechende Hydrolyse der Actinoid-Ionen, weshalb in ihrem Fall die Bedeutung der hydrolytischen Adsorption mit dem pH-Wert steigt [163]. Die pH-Werte, bei denen die an im Überschuss vorhandenem gefälltem, amorphem SiO_2 sorbierten Ionen zur vorherrschenden Spezies der Actinoide werden, betragen etwa 9–10 für AnO_2^+ , 6–7 für An^{3+} , 4–5 für AnO_2^{2+} und < 1 für An^{4+} , sofern keine weiteren Liganden zu berücksichtigen sind [154, 202]. Ähnliche Werte findet man bei der Sorption an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, welches im Gegensatz zu dem sauren SiO_2 leicht basisch reagiert [81, 244]. Die hydrolytische Adsorption ist demzufolge in erster Linie von der Tendenz der Actinoid-Ionen zur Hydrolyse und somit ihrer Oxidationsstufe abhängig (vgl. Abschn. 5.5.2). Die Sorption größerer Isopolyoxo-Kationen ist besonders bevorzugt, da hierbei jeweils mehrere kovalente Bindungen entstehen können. Da dementsprechend für jedes fixierte Isopolyoxo-Kation mehrere Wassermoleküle abgespalten werden, ist dieser Vorgang außerdem durch einen Entropieeffekt begünstigt. Derartige Reaktionen können außer bei der Chemisorption an festen Oberflächen auch im Zusammenhang von Mitfällungen, zum Beispiel bei der Ausfällung von Kieselsäure oder Eisen(III)-hydroxid (dieses wird bei Scavenger-Fällungen ausgenutzt), und Ausfällungen von Actinoid-hydroxiden auftreten. Neben hydrolysierten Kationen können auch Anionen von Sauerstoffsäuren, besonders Isopolysäureanionen, an Hydroxylgruppen fixiert werden [168]. Diese Reaktion läuft im Gegensatz zur Kondensation mit Kationen bevorzugt bei niedrigen pH-Werten ab; jedoch hat sie für die Actinoide keine Bedeutung. (Ein wichtiges Anwendungsbeispiel ist die Fixierung von Isopolymolybdat auf aktivem Aluminiumoxid in $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -Generatoren (5.30) [73, 80].)

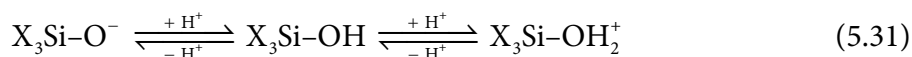


Eine eventuelle Komplexbildung, die die Hydrolyse zurückzudrängen vermag, wirkt entsprechend auch der hydrolytischen Adsorption entgegen. Hierzu besonders geeignete, natürlich vorkommende Liganden sind Carbonat (vgl. Abschn. 5.5.2) und gelöste Huminsäuren (vgl. Abschn. 5.5.4) [202, 232]. In typischen natürlichen Wässern (pH = 4–10 und atmosphärischer CO_2 -Partialdruck) unterliegt das grundsätzlich hydrolysierte Pu^{4+} somit für gewöhnlich einer weitgehenden Sorption [169]. Dagegen kann UO_2^{2+} nur in einem begrenzten Bereich (pH \approx 5–7,5) durch eine hydrolytische Adsorption fixiert werden, da bei höheren pH-Werten die Bildung der Carbonato-Komplexe $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ bzw. $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ überwiegt und in saureren Lösungen das unhydrolysierte UO_2^{2+} -Ion vorliegt [245]. Für Am^{3+} und Cm^{3+} liegt der entsprechende Bereich bei pH \approx 6–8,5. NpO_2^+ und PuO_2^+ werden durch diesen Mechanismus kaum sorbiert, da bei pH $>$ 8,5 der Komplex $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ bzw. $\text{PuO}_2\text{CO}_3^-$ vorherrscht und bei pH $<$ 8,5 in ihrem Fall keine Hydrolyse stattfindet. Ein erhöhter CO_2 -Partialdruck würde die Existenzbereiche der Carbonato-Komplexe und damit die obere Bereichsgrenze der hydrolytischen Adsorption zu niedrigeren pH-Werten verschieben. Die eventuelle Komplexbildung mit löslichen Huminsäuren konkurriert besonders im schwach

sauren Bereich mit der Hydrolyse, wodurch UO_2^{2+} bei $\text{pH} < 6$ und Am^{3+} , Cm^{3+} sowie etwaiges Pu^{3+} bei $\text{pH} < 7$ gegen die Sorption stabilisiert werden können.

Ein konkurrierender Vorgang zur hydrolytischen Adsorption ist die nach dem gleichen Mechanismus ablaufende Kolloidbildung der hydrolysierten Actinoid-Ionen (vgl. Abschn. 5.5.5). Das Mengenverhältnis der kolloiden zu den sorbierten Spezies ist dabei zunächst vom Verhältnis der Oberflächen der Trägerkolloide zu den Flächeninhalten der festen Oberflächen abhängig. Dabei kann eine hohe Elektrolytkonzentration die Entstehung von Kolloiden verhindern oder bereits vorhandene Kolloide destabilisieren. Im letzteren Fall werden Kolloidteilchen, die zur Kondensation mit den Hydroxylgruppen an den festen Oberflächen fähig sind, sehr effektiv durch hydrolytische Adsorption des gesamten Teilchens fixiert. Im Meerwasser bildet Pu^{4+} somit keine Kolloide [228], sondern wird weitgehend am Sediment adsorbiert [107, 110, 169, 246].

Eine wesentliche Eigenschaft aller für Sorptionsprozesse infrage kommenden festen Oberflächen ist ihre effektive Ladung. Sie entscheidet, welche gelösten Verbindungen bevorzugt adsorbiert werden und welche Kolloide in ihrer Gegenwart beständig sind. Die Oberflächenladung kann zum Beispiel durch Protonierung oder Deprotonierung von amphoteren Hydroxylgruppen oder anderen ionisierbaren funktionellen Gruppen entstehen:



Derartige Oberflächenladungen werden vom pH-Wert des Wassers beeinflusst. In sauren Lösungen dominieren die positiv geladenen Oberflächen. Mit steigendem pH-Wert werden diese zunehmend deprotoniert, sodass in alkalischer Lösung die negativ geladenen Oberflächen vorherrschen. Auf diesem Effekt beruhen die pH-Wert-abhängigen, stabilisierenden Ladungen vieler Kolloide und die abstoßenden bzw. anziehenden Wechselwirkungen zwischen Kolloidteilchen und festen Oberflächen (vgl. Abschn. 5.5.5). Abhängig von der Säurestärke der betroffenen funktionellen Gruppen ist bei einem bestimmten pH-Wert, dem isoelektrischen Punkt (IEP), die effektive Ladung der Oberfläche gleich null [151, 152, 155, 157]:

$$\text{pH}_{\text{IEP}} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) \quad (5.32)$$

Die isoelektrischen Punkte einiger Mineralien sind in Tab. 14 angegeben. Auffällig ist dabei, dass die meisten silicathaltigen Mineralien überwiegend sauer reagieren, weshalb sie in ungefähr neutralen Wässern negativ geladen sind. An solchen Oberflächen werden bevorzugt kationische Lösungsbestandteile sorbiert. Die hydrolytische Adsorption hydrolysierter Actinoid-Kationen und größerer Isopolyoxo-Kationen wird hierdurch zusätzlich beschleunigt. Eine abstoßende, positive Oberflächenladung hemmt dagegen ihre hydrolytische Adsorption. Bei besonders silicatreichen Mineralien (z. B. Feldspat oder Quarz) ist hierzu allerdings ein pH-Wert von weniger als 2 erforderlich, welcher in der Umwelt nicht erreicht wird. (Hingegen werden im Labor Actinoid-Kationen zweckmäßigerweise in sauren Lösungen gehandhabt, um Adsorptionen an Glasgefäßen zu vermindern.)

Tab. 14: Isoelektrische Punkte ausgewählter Mineralien [152, 155]

| Mineral | Zusammensetzung | pH _{IEP} |
|----------------|---|-------------------|
| | MgO | 12,4 |
| Chrysotil | Mg ₃ (OH) ₄ [Si ₂ O ₅] | > 12 |
| | CuO | 9,5 |
| Korund | α-Al ₂ O ₃ | 9,1 |
| | Fe(OH) ₃ | 8,5 |
| Böhmit | γ-AlOOH | 8,2 |
| Goethit | α-FeO(OH) | 7,8 |
| Pyrolusit | β-MnO ₂ | 7,2 |
| Hämatit | α-Fe ₂ O ₃ | 6,7 |
| Magnetit | Fe ₃ O ₄ | 6,5 |
| Hydrargillit | γ-Al(OH) ₃ | 5,0 |
| Zirkon | ZrSiO ₄ | 5 |
| Kaolinit | Al ₂ (OH) ₄ [Si ₂ O ₅] | 4,6 |
| | δ-MnO ₂ | 2,8 |
| Montmorillonit | Na _{0,33} {(Al _{1,67} Mg _{0,33})(OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]} | 2,5 |
| Feldspäte | (Na, K)[AlSi ₃ O ₈] | 2,0–2,4 |
| Quarz | SiO ₂ | 2,0 |

Eine Oberflächenladung durch ionisierbare funktionelle Gruppen beeinflusst nicht nur die hydrolytische Adsorption, sondern stellt auch die Grundlage für einen anderen Sorptionsmechanismus dar, bei dem ausschließlich Wechselwirkungen zwischen Ladungen auftreten, ohne dass kovalente Bindungen entstehen. Auf diese Weise können auch Radionuklide, die weniger zu Hydrolyse neigen, adsorbiert werden, zum Beispiel ¹³⁷Cs⁺, ⁹⁰Sr²⁺ oder ²²⁶Ra²⁺. Abhängig von der aus der Säurestärke der funktionellen Gruppe und dem pH-Wert resultierenden Ladung der Bindungsstelle werden entweder Kationen oder Anionen angezogen:



Dementsprechend werden Kationen besonders bei hohen und umgekehrt Anionen bei niedrigen pH-Werten adsorbiert [151, 155, 157, 168]. Da jedoch die Actinoide dazu neigen, in saurer Lösung überwiegend als Kationen und in alkalischer Lösung hauptsächlich in Form von anionischen Komplexen vorzuliegen (vgl. Abschn. 5.5.2), kann auf sie dieser Mechanismus nur eingeschränkt übertragen werden [163]. Beispielsweise bildet UO₂²⁺ bei

pH > 7 die Komplexe $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ und $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, welche eine Abstoßung durch die unter diesen Bedingungen überwiegend deprotonierten Mineraloberflächen erfahren. Häufiger tritt die Adsorption von Am^{3+} und Cm^{3+} auf, da hierbei auch im schwach basischen Bereich (pH < 9) kationische Komplexe vorliegen, sofern keine Komplexbildung mit löslichen Huminsäuren stattfindet (vgl. Abschn. 5.5.4), zum Beispiel:



Im Allgemeinen sind ionische Bindungen mit Actinoid-Kationen unter ähnlichen Bedingungen möglich, wie sie auch die hydrolytische Adsorption erfordert. Darüber hinaus können gegebenenfalls auch die unhydrolysierten Ionen NpO_2^+ (bei pH < 8,5), Am^{3+} und Cm^{3+} (bei pH < 6) sowie UO_2^{2+} (bei pH < 5) durch hinreichend saure Mineralien adsorbiert werden [163].

In der Umwelt sind normalerweise alle ionischen Bindungsstellen von entsprechenden Gegenionen besetzt. In dieser starren, so genannten Stern-Schicht kann ein Gegenion durch ein anderes ersetzt werden, etwa gemäß den Ionenaustauschreaktionen



oder



Dabei werden grundsätzlich die Ionen mit der größeren Ladung bevorzugt, sofern sterische Effekte vernachlässigt werden können [155]. Demgemäß folgen die Neigungen der Actinoide zur Adsorption der gleichen Reihenfolge, wie die Komplexstabilitäten: $\text{AnO}_2^+ < \text{An}^{3+} \leq \text{AnO}_2^{2+} < \text{An}^{4+}$, analog den effektiven Ladungen der Zentralatome ($2,3 < 3 < 3,3 < 4$) [162]. Hierdurch wird der überwiegend immobile Charakter von U^{4+} , Np^{4+} und Pu^{4+} bestätigt, wohingegen PuO_2^+ und NpO_2^+ vergleichsweise leicht von anderen Kationen verdrängt werden und somit mobile Spezies darstellen [151, 228]. Bei der Betrachtung der Mobilität eines Radionuklids in Abhängigkeit von seiner Oxidationszahl sind zusätzlich zu den Gleichgewichten der gelösten Verbindungen (vgl. Abschn. 5.2) auch die Redoxreaktionen der adsorbierten Spezies zu berücksichtigen [186, 207, 215, 247]. Dabei kann die Adsorption an einer Mineraloberfläche katalytisch wirken oder verschiedene Oxidationsstufen unterschiedlich stabilisieren. Generell verschiebt eine Adsorption die Gleichgewichtslage zugunsten der stärker adsorbierbaren Verbindung, zum Beispiel erleichtert sie die Reduktion von PuO_2^+ zu Pu^{4+} . Unter Umständen kann das Material der Oberfläche auch direkt mit den adsorbierten Verbindungen reagieren, insbesondere wenn es Eisen, Mangan oder organische Verbindungen enthält. Beispielsweise vermag die oxidierende Wirkung von MnO_2 eine Reduktion von adsorbiertem PuO_2^+ zu Pu^{4+} zu unterdrücken [153].

Neben den ionisierbaren funktionellen Gruppen an der Oberfläche kann auch die Zusammensetzung des Kristallgitters die Oberflächenladung eines Minerals bestimmen. Dabei kann es sich um Kristallgitterfehler im Bereich der Oberfläche oder um einen isomorphen Ersatz innerhalb des Kristallgitters handeln [155, 157]. Das wichtigste Beispiel hierfür sind die Alumosilicate, zu denen unter anderem die Glimmer, die Feldspäte und die Zeolithe gehören. Man versteht darunter Silicate, in welchen Silizium teilweise durch Aluminium ersetzt ist. Da das Al^{3+} -Ion eine geringere positive Ladung als das Si^{4+} -Ion aufweist, erhöht sich mit jedem anstelle von Silizium in das Silicat eintretenden Aluminium-Ion die negative Ladung des Silicats um eine Einheit, sodass zur Neutralisation zusätzliche Kationen erforderlich sind. Dementsprechend liegen in den Glimmern, die sich vom Talk ($\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) und Pyrophyllit ($\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) durch Ersatz jedes vierten Silizium-Ions in der Silicatschicht durch ein Aluminium-Ion ableiten, Baueinheiten des Typs $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^-$ und $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^-$ vor. Die valenzmäßige Absättigung übernehmen hier K^+ , seltener Na^+ - und andere Ionen zwischen den anionisch geladenen Schichten. An der Oberfläche des Minerals entsteht auf diese Weise – ähnlich wie bei den geladenen funktionellen Gruppen – eine Stern-Schicht, in der die adsorbierten Gegenionen leicht durch andere Kationen austauschbar sind. Bei einigen Mineralen, wie zum Beispiel dem Tonmineral Montmorillonit ($\text{Na}_{0,33}\{(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\}$), ist dieser Austausch nicht auf die äußere Oberfläche beschränkt, sondern kann darüber hinaus auch in den Zwischenschichten stattfinden, woraus eine wesentlich höhere Kationen-Austauschkapazität resultiert [80, 168, 197].

Unabhängig von der Ursache der negativen Oberflächenladung eines Minerals erfolgt ihre Kompensation durch die Gegenionen der Stern-Schicht nur unvollständig. Nach außen hin bleibt das so genannte ζ -Potenzial wirksam. Aus diesem Grund werden weitere Kationen aus der Umgebung angezogen. Diese Gegenionen sammeln sich in der Flüssigkeitsschicht, die die Oberfläche umgibt, und sind typischerweise durch mindestens ein Wassermolekül von der Sternschicht getrennt. Sie bilden die so genannte diffuse oder Gouy-Schicht [151, 157, 197]. Umgekehrt erfahren negativ geladene Teilchen innerhalb der Reichweite des ζ -Potenzials eine Abstoßung. Durch diesen so genannten Anionen-Ausschluss wird eine Verminderung der Wandabsorption und unter Umständen eine Erhöhung der Migrationsgeschwindigkeit der Anionen verursacht. Diese Auswirkungen sind für gelöste Anionen jedoch geringer ausgeprägt als der entsprechende Effekt bei den negativ geladenen Kolloiden (vgl. Abschn. 5.5.5), da im letzteren Fall der Einfluss der Teilchengröße hinzukommt [152, 197]. Die Actinoide erreichen demzufolge in der Umwelt ihre höchsten Migrationsgeschwindigkeiten bei hohen pH-Werten, da hierbei häufig ihre anionischen Formen vorherrschen, zum Beispiel $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (pH 7,5–8,5), $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (pH > 8,5), $\text{NpO}_2\text{CO}_3^-$ (pH > 8,5) oder $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ (pH > 9), und gleichzeitig sogar schwach saure Mineraloberflächen in deprotonierter Form vorliegen. Die erhöhte Mobilität wird besonders bei carbonathaltigen Sedimenten deutlich, die neben der entsprechend erhöhten Carbonatkonzentration häufig auch vergleichsweise wenige Hydroxylgruppen aufweisen, die für eine hydrolytische Adsorption zu Verfügung stehen. Unter solchen Bedingungen beobachtet man sogar bei Pu(IV) eine deutliche Erhöhung der Mobilität [232]. Grundsätzlich keine Bedeutung haben die beschriebenen Sorptionsmechanismen im Korallenboden des Bikini-Atolls,

der pH-Werte von 7,7 bis 9,0 aufweist, hauptsächlich aus CaCO_3 und MgCO_3 besteht und keine Tonminerale enthält [175].

5.5.7 K_D -Modell

Ein einfaches Modell, das die beschriebenen geochemischen Vorgänge im Boden zusammenfasst und eingeschränkte quantitative Aussagen zur Migration von Radionukliden ermöglicht, ist das von der Chromatographie abgeleitete, so genannte K_D -Modell. Dabei wird stark vereinfachend vorausgesetzt, dass die Radionuklide im Boden entweder an die festen Bodenbestandteile (die stationäre Phase) gebunden oder in der Bodenlösung (der mobilen Phase) gelöst sind. Die gebundenen Radionuklide gelten als unbeweglich; für die gelösten Verbindungen wird angenommen, dass sie sich genauso schnell wie die Bodenlösung bewegen. Diesen Annahmen widersprechen jedoch einige tatsächliche Vorgänge im Boden, wie zum Beispiel die Bewegung von Kolloiden (vgl. Abschn. 5.5.5) oder der Anionenausschluss (vgl. Abschn. 5.5.6); allerdings können diese Einflüsse im K_D -Modell rechnerisch berücksichtigt werden. Weiterhin wird unterstellt, dass zwischen den Radionukliden in der stationären und in der mobilen Phase ein Gleichgewicht herrscht. Dies setzt jedoch einen relativ raschen Austausch zwischen den Phasen voraus. Darüber hinaus ist es erforderlich, dass dieser Vorgang reversibel abläuft, was aber in der Realität häufig nicht der Fall ist. Das Austauschgleichgewicht zwischen der stationären und der mobilen Phase lässt sich mit dem durch (5.38) definierten konstanten Partitionskoeffizienten K_D beschreiben [1, 22, 47, 81, 83, 152, 179, 248, 249].

$$K_D = \frac{\text{Aktivitätskonzentration im Boden (Bq kg}^{-1}\text{)}}{\text{Aktivitätskonzentration in der Lösung (Bq l}^{-1}\text{)}} \quad (5.38)$$

Dementsprechend zeigen schwer lösliche und leicht adsorbierbare Verbindungen hohe, gut lösliche Verbindungen dagegen niedrige K_D -Werte von teilweise weniger als 1. Erwartungswerte für typische K_D -Werte der Actinoide in verschiedenen Böden sind in Tab. 15 aufgeführt; Angaben über Strontium und Cäsium dienen zum Vergleich. Die große Bandbreite der K_D -Werte entsteht durch die große Zahl der beeinflussenden geochemischen Parameter. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 23 die Abhängigkeit der beobachteten Verteilung der K_D -Werte vom pH-Wert für Uran dargestellt. Dabei resultieren die überwiegend hohen Partitionskoeffizienten im Bereich von $\text{pH} = 5\text{--}7,5$ aus der starken Sorption hydrolysierter Spezies, wie UO_2OH^+ oder $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Dagegen überwiegt unterhalb von $\text{pH} \approx 5$ das unhydrolysierte UO_2^{2+} ; oberhalb von $\text{pH} \approx 7,5$ herrschen anionische Komplexe, wie $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ oder $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, vor (vgl. Abschn. 5.5).

Eine wichtige Anwendung des K_D -Modells ist die Berechnung des Retentionsfaktors (R_F), welcher nach (5.39) als Quotient aus Geschwindigkeit des Porenwassers (V_p) und der Migrationsgeschwindigkeit des Radionuklids (V_n) festgelegt ist [152].

$$R_F = \frac{V_p}{V_n} \tag{5.39}$$

Er ergibt sich unter Berücksichtigung der Dichte des Bodens (ρ) und der effektiven Porosität (θ) gemäß (5.40) aus dem jeweiligen K_D -Wert [152, 249].

$$R_F = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_D \tag{5.40}$$

Tab. 15: Typische Erwartungswerte der K_D -Werte für verschiedene Bodentypen (in Klammern: Grenzen der beobachteten Verteilungen mit $P = 95\%$) in $l\ kg^{-1}$ [249]

| Element | Sand | Lehm | Ton | organisch |
|-----------|---|---|---|---|
| Uran | $3,3 \cdot 10^1$ ($2,0 \cdot 10^4$ – $5,5 \cdot 10^{-2}$) | $1,2 \cdot 10^1$ ($9,0 \cdot 10^3$ – $1,7 \cdot 10^{-2}$) | $1,5 \cdot 10^3$ ($4,9 \cdot 10^5$ – $4,0 \cdot 10^0$) | $4,0 \cdot 10^2$ ($6,0 \cdot 10^4$ – $2,7 \cdot 10^0$) |
| Neptunium | $4,1 \cdot 10^0$ ($1,2 \cdot 10^2$ – $1,4 \cdot 10^{-1}$) | $2,5 \cdot 10^1$ ($2,7 \cdot 10^2$ – $2,2 \cdot 10^0$) | $5,5 \cdot 10^1$ ($1,1 \cdot 10^5$ – $2,7 \cdot 10^{-2}$) | $1,2 \cdot 10^3$ ($2,7 \cdot 10^3$ – $5,4 \cdot 10^2$) |
| Plutonium | $5,4 \cdot 10^2$ ($1,6 \cdot 10^4$ – $1,8 \cdot 10^1$) | $1,2 \cdot 10^3$ ($1,3 \cdot 10^4$ – $1,1 \cdot 10^2$) | $4,9 \cdot 10^3$ ($3,3 \cdot 10^5$ – $7,4 \cdot 10^1$) | $1,8 \cdot 10^3$ ($3,3 \cdot 10^5$ – $1,0 \cdot 10^1$) |
| Americium | $2,0 \cdot 10^3$ ($2,6 \cdot 10^5$ – $1,1 \cdot 10^1$) | $9,9 \cdot 10^2$ ($1,6 \cdot 10^5$ – $6,0 \cdot 10^2$) | $8,1 \cdot 10^3$ ($1,5 \cdot 10^6$ – $4,5 \cdot 10^1$) | $1,1 \cdot 10^5$ ($3,3 \cdot 10^6$ – $3,6 \cdot 10^3$) |
| Curium | $4,0 \cdot 10^3$ | $1,8 \cdot 10^4$ ($7,3 \cdot 10^4$ – $4,4 \cdot 10^3$) | $5,4 \cdot 10^3$ | $1,2 \cdot 10^4$ |
| Strontium | $1,3 \cdot 10^1$ ($3,3 \cdot 10^2$ – $5,5 \cdot 10^{-1}$) | $2,0 \cdot 10^1$ ($6,0 \cdot 10^2$ – $6,7 \cdot 10^{-1}$) | $1,1 \cdot 10^2$ ($6,0 \cdot 10^3$ – $2,0 \cdot 10^0$) | $1,5 \cdot 10^2$ ($5,4 \cdot 10^3$ – $4,1 \cdot 10^0$) |
| Cäsium | $2,7 \cdot 10^2$ ($4,0 \cdot 10^4$ – $1,8 \cdot 10^0$) | $4,4 \cdot 10^3$ ($6,0 \cdot 10^4$ – $3,3 \cdot 10^2$) | $1,8 \cdot 10^3$ ($4,4 \cdot 10^4$ – $7,4 \cdot 10^1$) | $2,7 \cdot 10^2$ ($3,6 \cdot 10^5$ – $2,0 \cdot 10^{-1}$) |

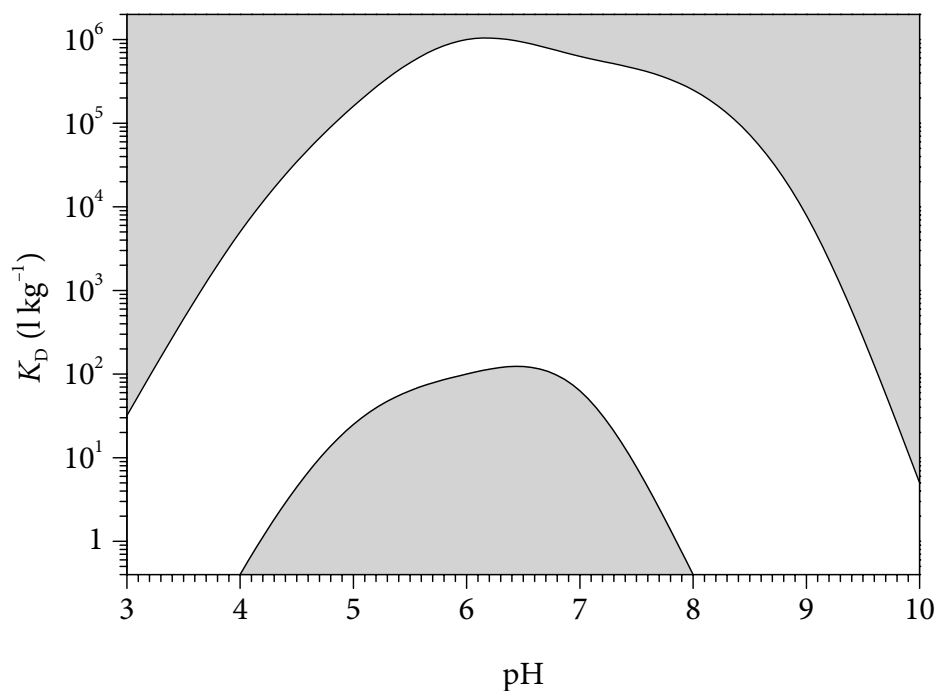


Abb. 23: Abhängigkeit der K_D -Wertverteilung für Uran vom pH-Wert [179]

Als typische Werte für Böden können $\rho = 1,4 \text{ kg l}^{-1}$ und $\theta = 0,3$ angenommen werden [249], sodass sich beispielsweise für Plutonium Retentionsfaktoren im Bereich von 100 bis 10^6 ergeben.

Mithilfe der so berechneten Werte lässt sich die Migrationsgeschwindigkeit von Radionukliden im Boden berechnen. Im Fall einer kurzzeitigen und großflächigen Deposition von Radionukliden, insbesondere infolge des Unfalls von Tschernobyl 4 oder durch Kernwaffen-Fallout, liegt zunächst nur eine Kontamination der Bodenoberfläche vor. Die Radionuklide werden fortan durch Niederschläge ausgelaugt und gelangen mit dem versickernden Wasser in tiefere Bodenschichten. In gemäßigten Klimazonen übersteigt die Niederschlagsmenge die Evaporation typischerweise um 10–30 cm pro Jahr [249]. Bei einer Porosität von 0,3 bedeutet dies, dass sich das Sickerwasser mit einer Geschwindigkeit von 30–100 cm a^{-1} nach unten durch den Boden bewegt. Somit reicht bei R_F -Werten im Bereich von 100 bis 10^6 die Migrationsgeschwindigkeit von Plutonium von maximal 1 cm a^{-1} bis hinab zu nahezu null. Im Vergleich dazu zeigt Neptunium eine deutlich höhere Mobilität. Besonders in sandigen Böden ($K_D \approx 4,1$) betragen typische Geschwindigkeiten 1,5–5,0 cm a^{-1} , sodass Neptunium teilweise nach wenigen Jahren die Wurzelzone (gewöhnlich die obersten 20 cm des Bodens) verlassen hat [249].

Das K_D -Modell ist auch eingeschränkt auf den Austausch von Radionukliden zwischen Gewässern und dem Sediment übertragbar. Typische K_D -Werte der Actinoide in Süßwasser sind in Tab. 16 angegeben. Dabei zeigt sich deutlich die unterschiedliche effektive Löslichkeit der Actinoid-Verbindungen unter gewöhnlichen Umweltbedingungen, wobei die generelle Rangfolge $\text{NpO}_2^+ > \text{UO}_2^{2+} > \text{Cm}^{3+} \approx \text{Am}^{3+} > \text{Pu}^{4+}$ gilt.

Tab. 16: Typische Erwartungswerte und Grenzen der beobachteten Verteilungen ($P = 95\%$) der K_D -Werte für Süßwasser in l kg^{-1} [248, 249]

| | Np | U | Am | Cm | Pu |
|----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Erwartungswert | $1 \cdot 10^1$ | $5 \cdot 10^1$ | $5 \cdot 10^3$ | $5 \cdot 10^3$ | $1 \cdot 10^5$ |
| obere Grenze | $1 \cdot 10^2$ | $1 \cdot 10^3$ | $4 \cdot 10^4$ | $7 \cdot 10^4$ | $1 \cdot 10^7$ |
| untere Grenze | $2 \cdot 10^{-1}$ | $2 \cdot 10^1$ | $9 \cdot 10^1$ | $1 \cdot 10^1$ | $1 \cdot 10^2$ |

5.6 Biologische Verfügbarkeit

5.6.1 Transfer in pflanzliche Produkte

Wie die meisten Radionuklide werden auch die Actinoide von Pflanzen entweder durch direkte Deposition aus der Luft und dem Niederschlag oder aus dem Boden über die Wurzeln aufgenommen. Im Fall eines atmosphärischen Transports der Radionuklide, wie zum Beispiel infolge des Unfalls von Tschernobyl 4 oder der atmosphärischen Kernwaffentests, stellt zunächst die Aufnahme von Radionukliden infolge einer Kontamination der oberirdischen Pflanzenteile den wichtigsten Transfervorgang dar. Pflanzen und Pflanzenteile, die erst nach der weitgehenden Deposition der Radionuklide entstehen, sind hiervon dagegen nicht betroffen. Im Allgemeinen erfolgt die spätere Aufnahme von Radionukliden hauptsächlich über die Wurzeln oder andere unterirdische Pflanzenteile aus dem kontaminierten Boden [1, 22, 47, 165, 205, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257]. Für die Actinoide ist dieser Transfer jedoch vergleichsweise wenig effektiv. Die Hauptursache hierfür ist, dass nur ein geringfügiger Anteil der Actinoide in gelöster Form vorliegt. Auch die hinsichtlich ihrer Beweglichkeit häufig wie gelöst erscheinenden kolloidalen Actinoide (vgl. Abschn. 5.5.5) können im Gegensatz zu wirklich gelösten Verbindungen nicht unmittelbar von Pflanzen aufgenommen werden. Die biologische Verfügbarkeit der Actinoide folgt dementsprechend wie die Löslichkeit im Allgemeinen der Reihenfolge $\text{NpO}_2^+ > \text{UO}_2^{2+} > \text{Cm}^{3+} \approx \text{Am}^{3+} > \text{Pu}^{4+}$ [154]. Diesen Trend spiegeln die Verhältnisse B_v der Konzentrationen in Pflanzen und dazugehörigen Böden (sog. Transferfaktoren) wider (vgl. Tab. 17). (Weitere Sammlungen von Transferfaktoren sind in [154, 165, 205, 248, 249, 258] aufgeführt.) Im Vergleich dazu ist der Transfer von Cs^+ und Sr^{2+} deutlich begünstigt; die typischen Transferfaktoren von Cäsium und Strontium sind etwa eine bzw. zwei Größenordnungen größer als die entsprechenden Werte für Neptunium. Allerdings erstrecken sich bei den Actinoiden die Verteilungen der einzelnen für eine Pflanzenart beobachteten Transferfaktoren generell über mehrere Größenordnungen, sodass die berechneten Erwartungswerte keine allgemeine Gültigkeit besitzen [249]. Außer von dem Element und der betrachteten Pflanze sind die Transferfaktoren von den chemischen Eigenschaften des Bodens sowie der chemischen Form und des Alters

Tab. 17: Erwartungswerte für Transferfaktoren B_v (verwerteter Pflanzenteil/Boden; bezogen auf Trockenmassen) [248, 249]

| Pflanze | Np | U | Am | Cm | Pu |
|--------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Getreide | $2,7 \cdot 10^{-3}$ | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | $2,2 \cdot 10^{-5}$ | $2,1 \cdot 10^{-5}$ | $8,6 \cdot 10^{-6}$ |
| Klee | $8,1 \cdot 10^{-3}$ | | $7,1 \cdot 10^{-4}$ | | $8,0 \cdot 10^{-4}$ |
| Mais | $2,1 \cdot 10^{-2}$ | | $2,7 \cdot 10^{-4}$ | $2,1 \cdot 10^{-4}$ | $7,5 \cdot 10^{-5}$ |
| Gras | $6,9 \cdot 10^{-2}$ | $2,3 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | $3,4 \cdot 10^{-4}$ |
| Bohnen | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | | $3,9 \cdot 10^{-4}$ | $7,5 \cdot 10^{-4}$ | $6,1 \cdot 10^{-5}$ |
| Mohrrübe | $3,5 \cdot 10^{-2}$ | | $2,2 \cdot 10^{-3}$ | | $6,9 \cdot 10^{-3}$ |
| Rettich | $2,6 \cdot 10^{-2}$ | | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | | $7,7 \cdot 10^{-4}$ |
| Zwiebel | $3,3 \cdot 10^{-2}$ | | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | | $8,7 \cdot 10^{-5}$ |
| Wurzelgemüse | | $1,4 \cdot 10^{-2}$ | | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | $9,1 \cdot 10^{-4}$ |
| Kartoffel | $6,7 \cdot 10^{-3}$ | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | $2,0 \cdot 10^{-4}$ | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | $1,5 \cdot 10^{-4}$ |
| Kohl | $2,4 \cdot 10^{-2}$ | | $2,0 \cdot 10^{-4}$ | | $4,1 \cdot 10^{-5}$ |
| Gurke | $2,5 \cdot 10^{-2}$ | | | | $9,0 \cdot 10^{-5}$ |
| Lauch | $1,1 \cdot 10^{-1}$ | | | | $6,4 \cdot 10^{-4}$ |
| Blattgemüse | $3,7 \cdot 10^{-2}$ | $8,3 \cdot 10^{-3}$ | $6,6 \cdot 10^{-4}$ | $7,7 \cdot 10^{-4}$ | $7,3 \cdot 10^{-5}$ |

der Kontamination abhängig. Darüber hinaus kann unter Umständen der Zusammenhang zwischen den Konzentrationen im Boden und in der Pflanze von der Linearität abweichen, sodass sich prinzipiell kein Transferfaktor benennen lässt. Unter bestimmten Gegebenheiten gefundene Werte sind somit nicht grundsätzlich auf andere Bedingungen übertragbar [154]. Für diese Arbeit ergibt sich daraus die Konsequenz, dass es nicht hinreichend ist, ausschließlich die Aktivitätskonzentrationen in den landwirtschaftlich genutzten Böden des Untersuchungsgebietes zu bestimmen, sondern dass darüber hinaus auch die entsprechenden landwirtschaftlichen Produkte zu untersuchen sind. Die teilweise um eine Größenordnung höheren Transferfaktoren für Americium und Curium im Vergleich zu Plutonium unterstreichen die in Abschn. 4.3 festgestellte Notwendigkeit, neben den Beiträgen der verschiedenen Plutonium-Nuklide zur Strahlenbelastung auch die von ^{241}Am und ^{244}Cm zu betrachten. Die aus Tschernobyl 4 stammenden Uran- und Neptunium-Nuklide können dagegen auch bei einer entsprechenden stärkeren Gewichtung im Vergleich zu Plutonium vernachlässigt werden.

Die allgemein geringe Effektivität der Aufnahme von Actinoiden über die Wurzeln bewirkt, dass ein erheblicher Beitrag zu den beobachteten Aktivitätskonzentrationen durch die äußere Kontamination von Pflanzenoberflächen zustande kommt. Insbesondere bei Plutonium können teilweise mehr als 95 % der in Pflanzen gefundenen Aktivität auf eine äußere Kontamination zurückzuführen sein [254]. Dies gilt auch, wenn die anfängliche Deposition einer atmosphärischen Emission bereits abgeschlossen ist. In diesem Fall erfolgt die Kontamination oberirdischer Pflanzenteile infolge der Resuspension, d. h. der erneuten Bewegung der deponierten Radionuklide in die Luft. Dies kann beispielsweise in Gestalt der

Aufwirbelung von Staub durch den Wind oder während der Bodenbearbeitung sowie des Verspritzens von Boden durch Regen geschehen [25, 47, 259, 260, 261]; eine spezielle weitere Ursache können Waldbrände sein [262, 263]. Dementsprechend sind Pflanzen im Freiland diesem Effekt stärker unterworfen als Pflanzen in Gewächshäusern. Eine zusätzliche Kontamination kann bei der Ernte stattfinden, besonders wenn diese maschinell erfolgt [254].

Der Unterschied zwischen Actinoiden, die über die Wurzeln aufgenommen werden, und solchen, die durch die Kontamination der Pflanzenoberfläche eingebracht werden, zeigt sich bei der Translokation, d. h. dem Transport der Radionuklide innerhalb der Pflanze. Lösliche Verbindungen, vor allem NpO_2^+ , können dabei innerhalb der Wasser leitenden Gefäßteile relativ schnell von den Wurzeln bis in die Blätter transportiert werden [264]. Ungelöste, aus äußeren Kontaminationen stammende Verbindungen entfernen sich dagegen kaum von ihrer Eintrittsstelle, wobei der Transport hauptsächlich von der weiteren Entwicklung der Pflanze abhängig ist [154].

5.6.2 Transfer in tierische Produkte

Die meisten Verbindungen der Actinoide, die von Säugetieren mit der Nahrung aufgenommen werden, gelangen nur zu einem geringen Teil aus dem Magen-Darm-Trakt in das Blut oder andere Körperteile, sondern werden stattdessen zum größten Teil direkt wieder ausgeschieden. Der absorbierte Anteil f_1 hängt dabei wiederum hauptsächlich von der Löslichkeit der vorliegenden Actinoid-Verbindungen ab, sodass sich für den Transfer von Actinoiden aus dem Futter in tierische Produkte die allgemeine Reihenfolge $\text{Np} > \text{U} > \text{Am} > \text{Pu}$ ergibt. Die entsprechenden Transferfaktoren F_f werden gewöhnlich als Anteil der täglichen Aufnahme eines Radionuklids, der sich im betrachteten Produkt wiederfindet, formuliert und in d kg^{-1} angegeben. Davon abweichend wird der Transferfaktor für Milch (F_m) üblicherweise auf das Volumen bezogen [154, 249]. Beispielhafte Erwartungswerte für Transferfaktoren sind in Tab. 18 angegeben; weitere Werte können [154] entnommen werden.

Die Anwendung von Transferfaktoren bei tierischen Produkten unterliegt einigen Einschränkungen. So ist eine wichtige Voraussetzung für die Gültigkeit des zugrunde liegenden Modells, dass Gleichgewichte zwischen den verschiedenen beteiligten Kompartimenten vorliegen. Häufig, besonders bei Schlachtvieh, wird jedoch der Gleichgewichtszustand während der Lebenszeit des Tieres nicht erreicht, weshalb gemessene Transferfaktoren kleiner als die Gleichgewichts-Transferfaktoren erscheinen können. Eine andere Abweichung von der Modellannahme kann eine homöostatische Wirkung des Metabolismus sein. In diesem Fall wird die Konzentration eines Elements durch Stoffwechselmechanismen geregelt, sodass eine Erhöhung der Konzentration in der Nahrung nicht zu einer entsprechenden Erhöhung im Gewebe führt [154, 249]. Hiervon sind hauptsächlich Elemente betroffen, die in einer höheren Konzentration für den Organismus essenziell sind, wie z. B. Natrium, Magnesium, Phosphor, Kalium und Calcium. Für die vermutlich nicht essenziellen und teilweise nur in Spuren vorkommenden Actinoide existiert jedoch kein solcher Regelmechanismus [124]. Eine zusätzliche Schwierigkeit entsteht daraus, dass Jungtiere oft deutlich höhere Transferfaktoren zeigen als erwachsene Tiere. Aus diesem Grund findet man in

Tab. 18 für Kalb- und Lammfleisch andere Werte, als für Rind- bzw. Schafffleisch angegeben sind [154, 249].

Der Ausbreitungspfad vom Boden über die Pflanzen zum Tier hat für die Actinoide angesichts des relativ geringen Transferfaktors für die Aufnahme in die Pflanze häufig nur eine untergeordnete Bedeutung. Maßgeblich kann stattdessen die direkte Ingestion von Boden (in Form von Anhaftungen an der pflanzlichen Nahrung) durch die Tiere sein, wodurch rechnerisch der Transferfaktor B_v vom Boden zur Pflanze umgangen wird. An seine Stelle tritt der Anteil des mit der Nahrung aufgenommenen Bodens. Besonders hoch kann er für Weidevieh sein; der geschätzte Mittelwert für grasende Rinder beträgt 6 %, für grasende Schafe sogar 10 % [249].

Tab. 18: Erwartungswerte für Transferfaktoren F_f bzw. F_m (Produkt/Futter) [249]

| Produkt | Einheit | Np | U | Am | Pu |
|-----------------|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Rindfleisch | d kg ⁻¹ | 1 · 10 ⁻³ | 3 · 10 ⁻⁴ | 4 · 10 ⁻⁵ | 1 · 10 ⁻⁵ |
| Kalbfleisch | d kg ⁻¹ | | | 1 · 10 ⁻³ | 1 · 10 ⁻³ |
| Schweinefleisch | d kg ⁻¹ | | 6,2 · 10 ⁻² | 1,7 · 10 ⁻⁴ | 8,0 · 10 ⁻⁵ |
| Schafffleisch | d kg ⁻¹ | | | 2,0 · 10 ⁻⁴ | 9,4 · 10 ⁻⁵ |
| Lammfleisch | d kg ⁻¹ | | | 4,1 · 10 ⁻³ | 3,1 · 10 ⁻³ |
| Geflügel | d kg ⁻¹ | | 1 | 6 · 10 ⁻³ | 3 · 10 ⁻³ |
| Kuhmilch | d l ⁻¹ | 5,0 · 10 ⁻⁶ | 4,0 · 10 ⁻⁴ | 1,5 · 10 ⁻⁶ | 1,1 · 10 ⁻⁶ |
| Schafmilch | d l ⁻¹ | | | 1,4 · 10 ⁻⁵ | 9,4 · 10 ⁻⁶ |
| Ziegenmilch | d l ⁻¹ | 1,0 · 10 ⁻⁴ | | 1,4 · 10 ⁻⁵ | 9,4 · 10 ⁻⁶ |
| Eier | d kg ⁻¹ | | 1 | 4 · 10 ⁻³ | 5 · 10 ⁻⁴ |

5.6.3 Süßwasserfische

Wasserlebewesen nehmen Radionuklide überwiegend mit dem Wasser oder durch Adsorption mit der Körperoberfläche auf. Tab. 19 enthält typische Transferfaktoren B_p für die Aufnahme von Radionukliden aus dem Wasser durch Süßwasserfische. Sie zeigen im Gegensatz zu vielen anderen Partitionskoeffizienten keine löslichkeitsabhängige Differenzierung der verschiedenen Actinoide, da im Wasser überwiegend nur die löslichen Verbindungen vorliegen, wohingegen die schwer löslichen oder sorbierten Verbindungen an das Sediment gebunden sind (vgl. Tab. 16). Da somit der überwiegende Teil der in Gewässern vorhandenen Actinoide im Sediment vorliegen kann, ist in ihrem Fall unter Umständen zu berücksichtigen, ob wegen der Lebensweise eines Tieres, z. B. bei Grundfischen, ein verstärkter Kontakt mit dem Gewässergrund oder eine erhöhte Aufnahme von Sediment mit der Nahrung stattfindet [249]. Ähnliche Transferfaktoren wie die Actinoide weisen auch

Strontium und Cäsium auf, allerdings beobachtet man hierbei eine Abhängigkeit von der Konzentration der konkurrierenden Calcium- bzw. Kalium-Ionen [249].

Tab. 19: Typische Erwartungswerte und Verteilungsgrenzen für Transferfaktoren B_p (Fisch/Wasser) in Bq kg^{-1} [249]

| | Np | U | Am | Cm | Pu |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Erwartungswert | $3 \cdot 10^1$ | $1 \cdot 10^1$ | $3 \cdot 10^1$ | $3 \cdot 10^1$ | $3 \cdot 10^1$ |
| obere Grenze | $3 \cdot 10^3$ | $5 \cdot 10^1$ | $3 \cdot 10^2$ | $3 \cdot 10^2$ | $3 \cdot 10^2$ |
| untere Grenze | $1 \cdot 10^1$ | $2 \cdot 10^0$ | $3 \cdot 10^1$ | $3 \cdot 10^1$ | $4 \cdot 10^0$ |

5.6.4 Mensch

Für die allgemeine Bevölkerung stellt generell die Ingestion den wichtigsten Weg zur Aufnahme der meisten Radionuklide dar. Wie bei den meisten Säugetieren werden auch beim Menschen die Actinoide nur zu einem geringen Teil aus der Nahrung in das Blut aufgenommen. Im Fall der meisten Verbindungen von Neptunium, Americium, Curium und Plutonium wird für Abschätzungen die teilweise konservative Annahme eines absorbierten Anteils von $f_1 = 5 \cdot 10^{-4}$ empfohlen [265, 266]. Für die löslichen Uran(VI)-Verbindungen kann dagegen ein Wert von $2 \cdot 10^{-2}$ angenommen werden [266, 267]. Im Vergleich dazu werden Cs^+ und Sr^{2+} mit angenommenen Anteilen von 1,0 bzw. 0,3 sehr leicht absorbiert [265, 268].

Die aufgenommenen Actinoide, besonders Plutonium, werden im Körper ähnlich wie Eisen transportiert, z. B. als Transferrin- oder Citrat-Komplex [269]. Die Gewebe, in denen eine gewisse Anreicherung erfolgt, sind die Leber und das Skelett. Die Ausscheidung einmal abgelagerter Actinoide wickelt sich über die Niere (Pu^{4+} , Am^{3+} , Cm^{3+} als Citrat-Komplexe, UO_2^{2+} als Bicarbonat-Komplex, NpO_2^+ unkomplexiert) oder über den Kot (auf dem Weg über Leber und Galle) nur langsam ab. Die biologische Halbwertszeit des Plutonium-Abbaus aus den Knochen beträgt 65–130 Jahre [22, 77, 270, 271].

Die Verteilung eines Radionuklids im Körper kann mithilfe von biokinetischen Modellen (in spezielleren Fällen werden diese auch als toxikokinetische bzw. pharmakokinetische Modelle bezeichnet) beschrieben werden. Dabei wird der Organismus in fiktive Verteilungsräume (sog. Kompartimente) unterteilt. Ein Beispiel für ein offenes Zwei-Kompartiment-Modell ist in Abb. 24 dargestellt. Dabei bedeuten Cp I das Eingangskompartiment (z. B. Magen-Darm-Trakt), Cp II das zentrale Kompartiment (z. B. Blutraum), Cp III ein peripheres Kompartiment und Cp 0 das Ausgangskompartiment (z. B. Harn); k_{1-2} ist die Geschwindigkeitskonstante der Invasion, k_{2-3} die Transfer-Geschwindigkeitskonstante aus Cp II in Cp III, k_{3-2} die Transfer-Geschwindigkeitskonstante aus Cp III in Cp II und k_{2-0} die

Geschwindigkeitskonstante für die Evasion in das Ausgangskompartiment. Sind k_{2-3} und k_{3-2} groß gegenüber k_{2-0} , dann stellt sich zwischen Cp II und Cp III schnell ein Konzentrationsgleichgewicht ein. In diesem Fall ist der biokinetische Ablauf im Wesentlichen durch k_{1-2} und k_{2-0} bestimmt. Sind diese Konstanten dagegen kleiner als k_{2-0} und schließen sich Cp III – wie meist – noch weitere so genannte tiefe Kompartimente an, so werden Invasion und Evasion zusätzlich von den Transfer-Geschwindigkeitskonstanten dieser Kompartimente beeinflusst [272, 273]. Die Festlegung der Kompartimente für aufgenommene Radionuklide orientiert sich üblicherweise an dem metabolischen Modell der ICRP-Publikation 30 [274]. Die Angaben für Actinoide in dieser Arbeit basieren auf den modifizierten Modellen für Neptunium, Americium und Plutonium [265], Uran [267] sowie Curium [277]; für Vergleiche werden die Modelle für Cäsium [275] und Strontium [265] herangezogen. Die hierzu für Actinoide festgelegten Kompartimente und die entsprechenden Transfer-Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 20 zusammengestellt. Zum Beispiel findet man dabei für Americium einen schnellen Transfer vom Blut in die Leber ($k = 11,60 \text{ d}^{-1}$), jedoch nur einen langsamen Rücktransport von der Leber zurück ins Blut ($k = 1,85 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}$), sodass eine Anreicherung in der Leber mit einer Gleichgewichtskonstanten von $K = 6,3 \cdot 10^3$ resultiert.

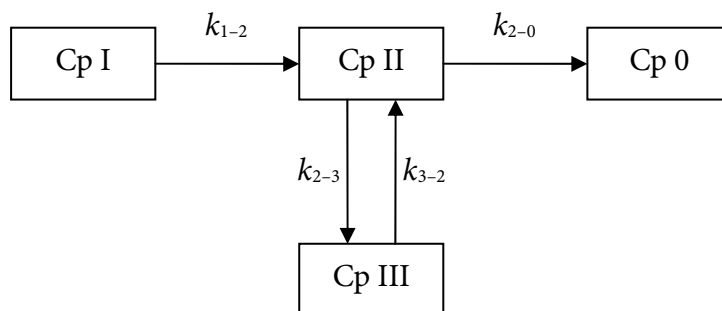


Abb. 24: Offenes Zwei-Kompartiment-Modell

Mithilfe der metabolischen Modelle kann für alle Organe (sog. Quellenorgane), in denen sich ein Radionuklid anreichert, die Anzahl der dort innerhalb eines bestimmten Zeitraums stattfindenden Kernzerfälle berechnet werden. Dabei betrachtet man gewöhnlich die Zeit von der Aufnahme bis zum 70. Lebensjahr, bei Erwachsenen im Allgemeinen einen Zeitraum von 50 Jahren. Um aus der Anzahl der Kernumwandlungen in den Quellenorganen die Dosis in den dadurch bestrahlten Organen (sog. Targetorganen) berechnen zu können, sind so genannte Werte der spezifischen effektiven Energien (SEE-Werte) erforderlich, welche die Äquivalentdosis in einem Targetorgan bei einer Kernumwandlung des betrachteten Radionuklids in einem Quellenorgan angeben. Zu ihrer Berechnung sind geometrische Nachbildungen des Körpers, so genannte mathematische Phantome, konstruiert worden, die einen standardisierten Menschen (sog. *reference man*) mit seinen Organen beschreiben [266, 276]. Mithilfe von aufwendigen mathematischen Berechnungen (u. a. Monte-Carlo-Simulationen) wurde anhand dieser Phantome, abhängig von der Strahlungsenergie des betrachteten Radionuklids, berechnet, welche Energie (sog. Organ-Energiedosis $D_{T,R}$) im

Tab. 20: Transfer-Geschwindigkeitskonstanten (d^{-1}) für Erwachsene [265, 277]

| Ursprungs-kompartiment | Ziel-kompartiment | Np | Am | Cm | Pu |
|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| Weichgewebe 0 | Blut | $6,931 \cdot 10^{-1}$ | $1,386 \cdot 10^0$ | $1,386 \cdot 10^0$ | $6,93 \cdot 10^{-1}$ |
| Weichgewebe 1 | Blut | $6,93 \cdot 10^{-3}$ | $1,39 \cdot 10^{-2}$ | $1,39 \cdot 10^{-2}$ | $4,75 \cdot 10^{-4}$ |
| Weichgewebe 2 | Blut | $1,90 \cdot 10^{-5}$ | $1,90 \cdot 10^{-5}$ | $1,90 \cdot 10^{-5}$ | $1,90 \cdot 10^{-5}$ |
| Knochenmark | Blut | $7,60 \cdot 10^{-3}$ | $7,60 \cdot 10^{-3}$ | $7,60 \cdot 10^{-3}$ | $7,60 \cdot 10^{-3}$ |
| Nieren (sonstige Gewebe) | Blut | $1,39 \cdot 10^{-3}$ | $1,39 \cdot 10^{-3}$ | $1,39 \cdot 10^{-3}$ | $1,39 \cdot 10^{-3}$ |
| Leber 1 | Blut | | $1,85 \cdot 10^{-3}$ | $1,85 \cdot 10^{-3}$ | |
| Leber 2 | Blut | $1,90 \cdot 10^{-3}$ | | | $2,11 \cdot 10^{-4}$ |
| Gonaden | Blut | $1,90 \cdot 10^{-4}$ | $1,90 \cdot 10^{-4}$ | $1,90 \cdot 10^{-4}$ | $1,90 \cdot 10^{-4}$ |
| Blut | Weichgewebe 0 | $8,32 \cdot 10^{-1}$ | $1,0 \cdot 10^1$ | $1,0 \cdot 10^1$ | $2,773 \cdot 10^{-1}$ |
| Blut | Weichgewebe 1 | $1,611 \cdot 10^{-1}$ | $1,67 \cdot 10^0$ | $1,67 \cdot 10^0$ | $8,06 \cdot 10^{-2}$ |
| Blut | Weichgewebe 2 | $3,88 \cdot 10^{-2}$ | $4,66 \cdot 10^{-1}$ | $4,66 \cdot 10^{-1}$ | $1,29 \cdot 10^{-2}$ |
| Blut | trabäkulare Knochenoberfläche | $4,804 \cdot 10^{-1}$ | $3,49 \cdot 10^0$ | $3,49 \cdot 10^0$ | $1,941 \cdot 10^{-1}$ |
| Blut | kortikale Knochenoberfläche | $3,93 \cdot 10^{-1}$ | $3,49 \cdot 10^0$ | $3,49 \cdot 10^0$ | $1,294 \cdot 10^{-1}$ |
| trabäkulare Knochenoberfläche | trabäkulare Knochen | $2,47 \cdot 10^{-4}$ | $2,47 \cdot 10^{-4}$ | $2,47 \cdot 10^{-4}$ | $2,47 \cdot 10^{-4}$ |
| kortikale Knochenoberfläche | kortikale Knochen | $4,11 \cdot 10^{-5}$ | $4,11 \cdot 10^{-5}$ | $4,11 \cdot 10^{-5}$ | $4,11 \cdot 10^{-5}$ |
| trabäkulare Knochenoberfläche | trabäkulares Knochenmark | $4,93 \cdot 10^{-4}$ | $4,93 \cdot 10^{-4}$ | $4,93 \cdot 10^{-4}$ | $4,93 \cdot 10^{-4}$ |
| trabäkulare Knochen | trabäkulares Knochenmark | $4,93 \cdot 10^{-4}$ | $4,93 \cdot 10^{-4}$ | $4,93 \cdot 10^{-4}$ | $4,93 \cdot 10^{-4}$ |
| kortikale Knochenoberfläche | kortikales Knochenmark | $8,21 \cdot 10^{-5}$ | $8,21 \cdot 10^{-5}$ | $8,21 \cdot 10^{-5}$ | $8,21 \cdot 10^{-5}$ |
| kortikale Knochen | kortikales Knochenmark | $8,21 \cdot 10^{-5}$ | $8,21 \cdot 10^{-5}$ | $8,21 \cdot 10^{-5}$ | $8,21 \cdot 10^{-5}$ |
| Blut | Nieren (sonstige Gewebe) | $9,70 \cdot 10^{-3}$ | $1,16 \cdot 10^{-1}$ | $1,16 \cdot 10^{-1}$ | $3,23 \cdot 10^{-3}$ |
| Blut | Leber 1 | $1,941 \cdot 10^{-1}$ | $1,160 \cdot 10^1$ | $1,160 \cdot 10^1$ | $1,941 \cdot 10^{-1}$ |
| Leber 1 | Leber 2 | $1,77 \cdot 10^{-3}$ | | | $1,77 \cdot 10^{-3}$ |
| Blut | Hoden | $6,80 \cdot 10^{-4}$ | $8,20 \cdot 10^{-3}$ | $8,20 \cdot 10^{-3}$ | $2,30 \cdot 10^{-4}$ |
| Blut | Eierstöcke | $2,10 \cdot 10^{-4}$ | $2,60 \cdot 10^{-3}$ | $2,60 \cdot 10^{-3}$ | $7,10 \cdot 10^{-5}$ |
| Leber | Dünndarm | $1,33 \cdot 10^{-4}$ | $4,90 \cdot 10^{-5}$ | $4,90 \cdot 10^{-5}$ | $1,33 \cdot 10^{-4}$ |
| Blut | Dickdarm | $1,359 \cdot 10^{-2}$ | $3,03 \cdot 10^{-1}$ | $3,03 \cdot 10^{-1}$ | $1,29 \cdot 10^{-2}$ |
| Blut | Nieren (urinaler Pfad) | $2,91 \cdot 10^{-2}$ | $4,66 \cdot 10^{-1}$ | $4,66 \cdot 10^{-1}$ | $6,47 \cdot 10^{-3}$ |
| Blut | Harn | $6,211 \cdot 10^{-1}$ | $1,63 \cdot 10^0$ | $1,63 \cdot 10^0$ | $1,29 \cdot 10^{-2}$ |
| Weichgewebe 1 | Harn | | | | $4,75 \cdot 10^{-4}$ |
| Nieren (urinaler Pfad) | Harn | $4,95 \cdot 10^{-2}$ | $9,90 \cdot 10^{-2}$ | $9,90 \cdot 10^{-2}$ | $1,386 \cdot 10^{-2}$ |

Targetorgan bei einer Kernumwandlung im Quellenorgan absorbiert wird [266, 274]. Um daraus auf die Äquivalentdosis zu schließen, wurde dieser mit dem Strahlungswichtungsfaktor w_R ($w_R = 1$ für β^- - und γ -Strahlung, $w_R = 20$ für α -Strahlung [278]) der betreffenden Strahlungsart multipliziert [266, 279]:

$$H_T = w_R D_{T,R} \quad (5.41)$$

Für die spätere Anwendung werden die Ergebnisse dieser Berechnungen auf die zugeführte Aktivität eines Radionuklids bezogen und in Form von so genannten Dosisfaktoren (in Sv Bq^{-1}) angegeben. Durch Multiplikation eines Dosisfaktors mit dem Wert der zugeführten Aktivität erhält man die Organ-Folgedosis H_T für die folgenden (beim Erwachsenen 50) Jahre, wobei die Beiträge der Tochternuklide, die während dieser Zeit im Körper entstehen, berücksichtigt werden. Derartige Dosisfaktoren sind in Tab. 21 für verschiedene Radionuklide und Gewebe zusammengestellt. Dabei stellt für die Actinoide grundsätzlich die Knochenoberfläche das kritische Gewebe dar, da hierfür der jeweils höchste Dosisfaktor gilt. An zweiter Stelle steht wegen der biokinetischen Anreicherung der Actinoide die Leber. Im Vergleich dazu ergibt sich für ^{137}Cs eine wesentlich einheitlichere Belastung aller Gewebe, was durch die gleichmäßigere Verteilung von Cs^+ im Körper und die höhere Reichweite der γ -Strahlung des Tochternuklids $^{137\text{m}}\text{Ba}$ verursacht wird. Eine Aufnahme von ^{90}Sr wirkt sich dagegen hauptsächlich auf das Skelett aus, da Sr^{2+} anstelle von Ca^{2+} in Knochen eingebaut

Tab. 21: Dosisfaktoren (50-Jahre-Folgedosis) für Erwachsene (Sv Bq^{-1}) [266]

| Gewebe oder Organ | ^{234}U | ^{235}U | ^{236}U | ^{238}U | ^{237}Np | ^{238}Pu | $^{239, 240}\text{Pu}$ |
|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| Blasenwand | $2,8 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,5 \cdot 10^{-8}$ | $7,1 \cdot 10^{-9}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ |
| Knochenoberfläche | $7,8 \cdot 10^{-7}$ | $7,4 \cdot 10^{-7}$ | $7,4 \cdot 10^{-7}$ | $7,1 \cdot 10^{-7}$ | $5,4 \cdot 10^{-6}$ | $7,4 \cdot 10^{-6}$ | $8,2 \cdot 10^{-6}$ |
| Brust | $2,7 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,4 \cdot 10^{-8}$ | $7,1 \cdot 10^{-9}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ |
| Speiseröhre | $2,7 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,4 \cdot 10^{-8}$ | $7,1 \cdot 10^{-9}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ |
| Magenwand | $2,9 \cdot 10^{-8}$ | $2,7 \cdot 10^{-8}$ | $2,7 \cdot 10^{-8}$ | $2,5 \cdot 10^{-8}$ | $8,3 \cdot 10^{-9}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | $1,6 \cdot 10^{-8}$ |
| Darm | $5,8 \cdot 10^{-8}$ | $5,8 \cdot 10^{-8}$ | $5,5 \cdot 10^{-8}$ | $5,2 \cdot 10^{-8}$ | $4,0 \cdot 10^{-8}$ | $4,8 \cdot 10^{-8}$ | $4,8 \cdot 10^{-8}$ |
| Leber | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | $9,6 \cdot 10^{-8}$ | $8,7 \cdot 10^{-8}$ | $1,6 \cdot 10^{-6}$ | $1,7 \cdot 10^{-6}$ |
| Eierstöcke | $2,8 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,5 \cdot 10^{-8}$ | $7,2 \cdot 10^{-8}$ | $9,7 \cdot 10^{-8}$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ |
| Rotes Knochenmark | $8,1 \cdot 10^{-8}$ | $7,6 \cdot 10^{-8}$ | $7,7 \cdot 10^{-8}$ | $7,5 \cdot 10^{-8}$ | $2,1 \cdot 10^{-7}$ | $3,7 \cdot 10^{-7}$ | $3,9 \cdot 10^{-7}$ |
| Lunge | $2,8 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,5 \cdot 10^{-8}$ | $7,1 \cdot 10^{-9}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ |
| Haut | $2,7 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,4 \cdot 10^{-8}$ | $7,1 \cdot 10^{-9}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ |
| Keimdrüsen | $2,7 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,5 \cdot 10^{-8}$ | $7,4 \cdot 10^{-8}$ | $9,9 \cdot 10^{-8}$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ |
| Schilddrüse | $2,7 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,6 \cdot 10^{-8}$ | $2,4 \cdot 10^{-8}$ | $7,1 \cdot 10^{-9}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ |
| Übrige | $3,0 \cdot 10^{-8}$ | $2,8 \cdot 10^{-8}$ | $2,9 \cdot 10^{-8}$ | $2,7 \cdot 10^{-8}$ | $7,3 \cdot 10^{-9}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ |
| Effektive Dosis | $4,9 \cdot 10^{-8}$ | $4,7 \cdot 10^{-8}$ | $4,7 \cdot 10^{-8}$ | $4,5 \cdot 10^{-8}$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | $2,3 \cdot 10^{-7}$ | $2,5 \cdot 10^{-7}$ |

wird, weshalb hierbei die höchsten Dosisfaktoren für die Knochenoberfläche und das rote Knochenmark gefunden werden.

Als Summe der Organ-Folgedosen H_T , jeweils multipliziert mit einem zugehörigen Gewebe-Wichtungsfaktor w_T , ergibt sich die so genannte effektive Folgedosis E [266, 278, 279]:

$$E = \sum_T w_T H_T \quad (5.42)$$

Die Werte der Gewebe-Wichtungsfaktoren für die verschiedenen Organe und Gewebe können Tab. 22 entnommen werden. Auch unter Berücksichtigung dieser unterschiedlichen Gewichtung entfällt für aufgenommene Actinoide der größte Beitrag zur effektiven Dosis auf die Organdosis von Leber und Knochenoberfläche.

Die Folgedosis nach der Aufnahme eines Radionuklids entsteht während des betrachteten Folgezeitraums nicht gleichmäßig. Die wirksame Dosisleistung wird im Allgemeinen bereits nach relativ kurzer Zeit maximal, sobald innerhalb des Organismus annähernd die Gleichgewichtskonzentrationen des Radionuklids erreicht worden sind. Danach nehmen die Konzentrationen in den Organen und Geweben durch den radioaktiven Zerfall und durch Ausscheidungsvorgänge wieder ab. Diese Vorgänge lassen sich durch die physikalische bzw. biologische Halbwertszeit beschreiben. Im gleichen Maße sinkt auch die verursachte Dosisleistung, sodass die akkumulierte Dosis mit der Zeit immer langsamer ansteigt. Dieser

Tab. 21 (Fortsetzung)

| Gewebe oder Organ | ²⁴¹ Pu | ²⁴² Pu | ²⁴¹ Am | ²⁴³ Am | ²⁴⁴ Cm | ¹³⁷ Cs | ⁹⁰ Sr |
|-------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| Blasenwand | $3,0 \cdot 10^{-10}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $6,9 \cdot 10^{-9}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-9}$ |
| Knochenoberfläche | $1,6 \cdot 10^{-7}$ | $7,8 \cdot 10^{-6}$ | $9,0 \cdot 10^{-6}$ | $9,0 \cdot 10^{-6}$ | $4,9 \cdot 10^{-6}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | $4,1 \cdot 10^{-7}$ |
| Brust | $3,0 \cdot 10^{-10}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $6,9 \cdot 10^{-9}$ | $1,1 \cdot 10^{-8}$ | $6,6 \cdot 10^{-10}$ |
| Speiseröhre | $3,0 \cdot 10^{-10}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $6,9 \cdot 10^{-9}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $6,6 \cdot 10^{-10}$ |
| Magenwand | $3,0 \cdot 10^{-10}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $1,7 \cdot 10^{-8}$ | $1,7 \cdot 10^{-8}$ | $8,2 \cdot 10^{-9}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $9,0 \cdot 10^{-10}$ |
| Darm | $4,7 \cdot 10^{-10}$ | $4,5 \cdot 10^{-8}$ | $5,2 \cdot 10^{-8}$ | $5,3 \cdot 10^{-8}$ | $4,4 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ |
| Leber | $3,4 \cdot 10^{-8}$ | $1,6 \cdot 10^{-6}$ | $5,5 \cdot 10^{-6}$ | $5,4 \cdot 10^{-6}$ | $4,0 \cdot 10^{-7}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $6,6 \cdot 10^{-10}$ |
| Eierstöcke | $2,2 \cdot 10^{-9}$ | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | $1,8 \cdot 10^{-7}$ | $1,7 \cdot 10^{-7}$ | $9,8 \cdot 10^{-8}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | $6,6 \cdot 10^{-10}$ |
| Rotes Knochenmark | $6,4 \cdot 10^{-9}$ | $3,7 \cdot 10^{-7}$ | $3,1 \cdot 10^{-7}$ | $3,0 \cdot 10^{-7}$ | $2,1 \cdot 10^{-7}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $1,8 \cdot 10^{-7}$ |
| Lunge | $3,0 \cdot 10^{-10}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $6,9 \cdot 10^{-9}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $6,6 \cdot 10^{-10}$ |
| Haut | $3,0 \cdot 10^{-10}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $6,9 \cdot 10^{-9}$ | $1,1 \cdot 10^{-8}$ | $6,6 \cdot 10^{-10}$ |
| Keimdrüsen | $2,2 \cdot 10^{-9}$ | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | $1,7 \cdot 10^{-7}$ | $1,7 \cdot 10^{-7}$ | $9,7 \cdot 10^{-8}$ | $1,2 \cdot 10^{-8}$ | $6,6 \cdot 10^{-10}$ |
| Schilddrüse | $3,0 \cdot 10^{-10}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $1,5 \cdot 10^{-8}$ | $6,9 \cdot 10^{-9}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $6,6 \cdot 10^{-10}$ |
| Übrige | $3,0 \cdot 10^{-10}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | $1,6 \cdot 10^{-8}$ | $1,6 \cdot 10^{-8}$ | $7,2 \cdot 10^{-9}$ | $1,2 \cdot 10^{-8}$ | $6,7 \cdot 10^{-10}$ |
| Effektive Dosis | $4,8 \cdot 10^{-9}$ | $2,4 \cdot 10^{-7}$ | $2,0 \cdot 10^{-7}$ | $2,0 \cdot 10^{-7}$ | $1,2 \cdot 10^{-7}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $2,8 \cdot 10^{-8}$ |

zeitliche Verlauf ist in Abb. 25 für verschiedene Radionuklide dargestellt. Dabei erkennt man, dass nach einer Ingestion von ^{137}Cs vergleichsweise schnell nahezu die maximale Folgedosis erreicht wird (über 90 % bereits nach einem Jahr), obwohl die physikalische Halbwertszeit 30,0 a beträgt. Maßgeblich ist hierbei die rasche Ausscheidung von Cs^+ , welche zu einer kurzen biologischen Halbwertszeit führt. Im Vergleich dazu sinken die Konzentrationen von ^{239}Pu und ^{240}Pu im Körper nur langsam, da die Anreicherungen im Skelett und in der Leber einer schnellen Ausscheidung im Weg stehen und wegen der langen physikalischen Halbwertszeiten auch kein nennenswerter Abbau durch Kernzerfälle stattfindet. Dementsprechend findet der Aufbau der Folgedosis über den gesamten Folgezeitraum statt; nach einem Jahr sind erst 5,2 % der 50-Jahre-Folgedosis erreicht. Ähnliche zeitliche Verläufe wie für $^{239,240}\text{Pu}$ ergeben sich auch für die anderen langlebigen, α -strahlenden Actinoide. Außer für Erwachsene können Dosisfaktoren auch für Personen anderer Altersgruppen berechnet werden. Dabei erhält man wegen unterschiedlicher absorbierter Anteile, Transfer-Geschwindigkeitskonstanten und Gewebedimensionen sowie eines längeren betrachteten Folgezeitraums bis zum 70. Lebensjahr andere Ergebnisse [280]. In Tab. 23 sind effektive Dosisfaktoren für verschiedene Radionuklide und Altersgruppen angegeben; im Allgemeinen nehmen sie mit zunehmendem Alter ab. Ohne Berücksichtigung der häufig unterschiedlichen aufgenommen Mengen der Radionuklide stellen somit die jüngsten Kinder die kritische Bevölkerungsgruppe bei der Einhaltung von Grenzwerten dar.

Ein weiterer wichtiger Weg für die Aufnahme von Radionukliden neben der Ingestion ist die Inhalation. Für Actinoide kann sie während der Dauer des Fallouts nach einer Freisetzung in die Atmosphäre, insbesondere durch Kernwaffentests und aus Tschernobyl 4, zum wichtigsten Expositionspfad werden. Nach der nahezu vollständigen Deposition der Radionuklide wird die Aufnahme durch Inhalation jedoch im Allgemeinen vernachlässigbar. In

Tab. 22: Gewebe-Wichtungsfaktoren [278, 279]

| Gewebe oder Organ | Gewebe-Wichtungsfaktor w_T |
|---------------------------|------------------------------|
| Keimdrüsen | 0,20 |
| Rotes Knochenmark | 0,12 |
| Dickdarm | 0,12 |
| Lunge | 0,12 |
| Magenwand | 0,12 |
| Blasenwand | 0,05 |
| Brust | 0,05 |
| Leber | 0,05 |
| Speiseröhre | 0,05 |
| Schilddrüse | 0,05 |
| Haut | 0,01 |
| Knochenoberfläche | 0,01 |
| Andere Organe oder Gewebe | 0,05 |

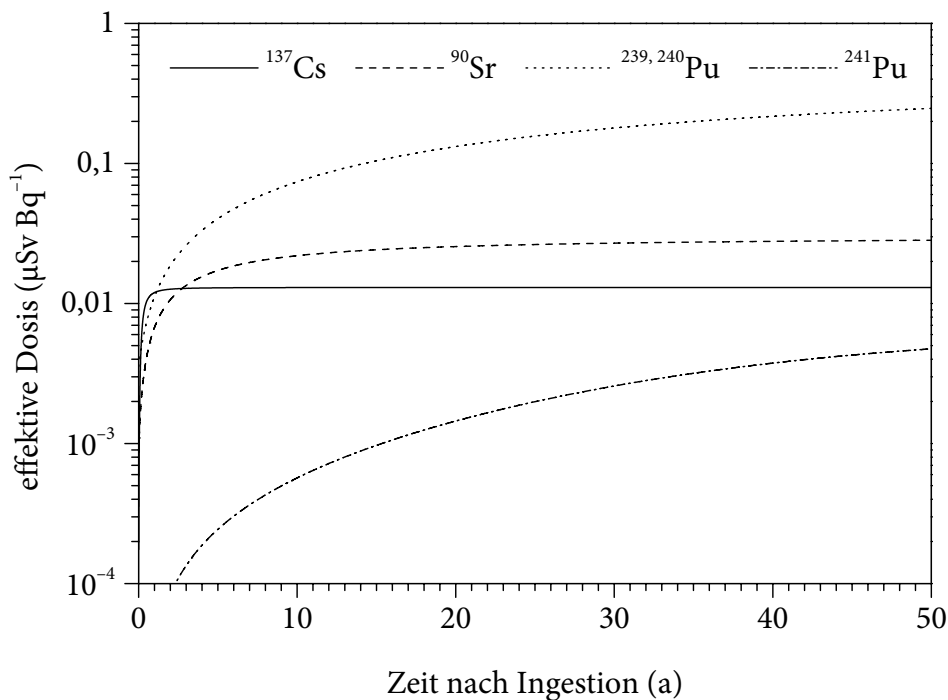


Abb. 25: Zeitliche Entwicklung der effektiven Dosis für Erwachsene nach Ingestion verschiedener Radionuklide

Bereichen, in denen die Resuspension von an sich unflüchtigen Radionukliden eine Rolle spielt (vgl. Abschn. 5.6.1), ist es allerdings erforderlich, auch diesen Beitrag zu betrachten.

Für die durch Inhalation in den Körper gelangten Radionuklide können grundsätzlich die gleichen metabolischen Modelle herangezogen werden wie für durch Ingestion aufgenommene. Der wichtigste Unterschied ist, dass für die eigentliche Aufnahme anstelle des Modells für den Magen-Darm-Trakt ein Modell für den Respirationstrakt benutzt wird, woraus andere Werte für den absorbierten Anteil f_1 und die Geschwindigkeitskonstante der Invasion resultieren. Für die anschließende Verteilung im Organismus gelten dagegen die gleichen Transfer-Geschwindigkeitskonstanten, unabhängig vom Weg, über den die Radionuklide aufgenommen worden sind.

Der bei der Inhalation absorbierte Anteil f_1 hängt außer von der Löslichkeit des Radionuklids, welche in der Lunge anders als im Magen-Darm-Trakt sein kann, auch von der Partikelgröße des eingeatmeten Aerosols ab. Letztere wird durch den so genannten Aktivitäts-Medianwert des aerodynamischen Durchmessers (*Activity Median Aerodynamic Diameter* – AMAD) ausgedrückt, welcher aus der Verteilung der Gesamtaktivität auf die Größenklassen der Teilchen ermittelt wird. Ist der AMAD unbekannt, so wird als plausibler Mittelwert ein Wert von 1 μm angenommen [280]. Für die Lungendosis ist im Allgemeinen die Annahme eines relativ kleinen AMAD konservativ, weil dabei unterstellt wird, dass ein großer Teil der Aktivität in das Lungenparenchym gelangt und dort mit einer relativ langen biologischen Halbwertszeit verweilt. Demgegenüber bewirkt zum Beispiel bei Inhalation löslicher Verbindungen die Annahme eines großen AMAD eine höhere Dosis in den

Tab. 23: Effektive Dosisfaktoren der Folgedosis nach Ingestion verschiedener Radionuklide bis zum 70. Lebensjahr (Sv Bq⁻¹) [280]

| Nuklid | 3 mon | 1 a | 5 a | 10 a | 15 a | Erwachsener |
|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| ²³⁴ U | $3,7 \cdot 10^{-7}$ | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | $8,8 \cdot 10^{-8}$ | $7,4 \cdot 10^{-8}$ | $7,4 \cdot 10^{-8}$ | $4,9 \cdot 10^{-8}$ |
| ²³⁵ U | $3,5 \cdot 10^{-7}$ | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | $8,5 \cdot 10^{-8}$ | $7,1 \cdot 10^{-8}$ | $7,0 \cdot 10^{-8}$ | $4,7 \cdot 10^{-8}$ |
| ²³⁶ U | $3,5 \cdot 10^{-7}$ | $1,3 \cdot 10^{-7}$ | $8,4 \cdot 10^{-8}$ | $7,0 \cdot 10^{-8}$ | $7,0 \cdot 10^{-8}$ | $4,7 \cdot 10^{-8}$ |
| ²³⁸ U | $3,4 \cdot 10^{-7}$ | $1,2 \cdot 10^{-7}$ | $8,0 \cdot 10^{-8}$ | $6,8 \cdot 10^{-8}$ | $6,7 \cdot 10^{-8}$ | $4,5 \cdot 10^{-8}$ |
| ²³⁷ Np | $2,0 \cdot 10^{-6}$ | $2,1 \cdot 10^{-7}$ | $1,4 \cdot 10^{-7}$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ |
| ²³⁸ Pu | $4,0 \cdot 10^{-6}$ | $4,0 \cdot 10^{-7}$ | $3,1 \cdot 10^{-7}$ | $2,4 \cdot 10^{-7}$ | $2,2 \cdot 10^{-7}$ | $2,3 \cdot 10^{-7}$ |
| ^{239, 240} Pu | $4,2 \cdot 10^{-6}$ | $4,2 \cdot 10^{-7}$ | $3,3 \cdot 10^{-7}$ | $2,7 \cdot 10^{-7}$ | $2,4 \cdot 10^{-7}$ | $2,5 \cdot 10^{-7}$ |
| ²⁴¹ Pu | $5,6 \cdot 10^{-8}$ | $5,7 \cdot 10^{-9}$ | $5,5 \cdot 10^{-9}$ | $5,1 \cdot 10^{-9}$ | $4,8 \cdot 10^{-9}$ | $4,8 \cdot 10^{-9}$ |
| ²⁴² Pu | $4,0 \cdot 10^{-6}$ | $4,0 \cdot 10^{-7}$ | $3,2 \cdot 10^{-7}$ | $2,6 \cdot 10^{-7}$ | $2,3 \cdot 10^{-7}$ | $2,4 \cdot 10^{-7}$ |
| ²⁴¹ Am | $3,7 \cdot 10^{-6}$ | $3,7 \cdot 10^{-7}$ | $2,7 \cdot 10^{-7}$ | $2,2 \cdot 10^{-7}$ | $2,0 \cdot 10^{-7}$ | $2,0 \cdot 10^{-7}$ |
| ²⁴³ Am | $3,6 \cdot 10^{-6}$ | $3,7 \cdot 10^{-7}$ | $2,7 \cdot 10^{-7}$ | $2,2 \cdot 10^{-7}$ | $2,0 \cdot 10^{-7}$ | $2,0 \cdot 10^{-7}$ |
| ²⁴⁴ Cm | $2,9 \cdot 10^{-6}$ | $2,9 \cdot 10^{-7}$ | $1,9 \cdot 10^{-7}$ | $1,4 \cdot 10^{-7}$ | $1,7 \cdot 10^{-7}$ | $1,2 \cdot 10^{-7}$ |
| ¹³⁷ Cs | $2,1 \cdot 10^{-8}$ | $1,2 \cdot 10^{-8}$ | $9,6 \cdot 10^{-9}$ | $1,0 \cdot 10^{-8}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $1,3 \cdot 10^{-8}$ |
| ⁹⁰ Sr | $2,3 \cdot 10^{-7}$ | $7,3 \cdot 10^{-8}$ | $4,7 \cdot 10^{-8}$ | $6,0 \cdot 10^{-8}$ | $8,0 \cdot 10^{-8}$ | $2,8 \cdot 10^{-8}$ |

Tab. 24: Effektive Dosisfaktoren der Folgedosis nach Inhalation verschiedener Radionuklide (AMAD = 1 µm) bis zum 70. Lebensjahr (Sv Bq⁻¹) [280]

| Nuklid | 3 mon | 1 a | 5 a | 10 a | 15 a | Erwachsener |
|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| ²³⁴ U | $1,5 \cdot 10^{-5}$ | $1,1 \cdot 10^{-5}$ | $7,0 \cdot 10^{-6}$ | $4,8 \cdot 10^{-6}$ | $4,2 \cdot 10^{-6}$ | $3,5 \cdot 10^{-6}$ |
| ²³⁵ U | $1,3 \cdot 10^{-5}$ | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $6,3 \cdot 10^{-6}$ | $4,3 \cdot 10^{-6}$ | $3,7 \cdot 10^{-6}$ | $3,1 \cdot 10^{-6}$ |
| ²³⁶ U | $1,4 \cdot 10^{-5}$ | $1,0 \cdot 10^{-5}$ | $6,5 \cdot 10^{-6}$ | $4,5 \cdot 10^{-6}$ | $3,9 \cdot 10^{-6}$ | $3,2 \cdot 10^{-6}$ |
| ²³⁸ U | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | $9,4 \cdot 10^{-6}$ | $5,9 \cdot 10^{-6}$ | $4,0 \cdot 10^{-6}$ | $3,4 \cdot 10^{-6}$ | $2,9 \cdot 10^{-6}$ |
| ²³⁷ Np | $4,4 \cdot 10^{-5}$ | $4,0 \cdot 10^{-5}$ | $2,8 \cdot 10^{-5}$ | $2,2 \cdot 10^{-5}$ | $2,2 \cdot 10^{-5}$ | $2,3 \cdot 10^{-5}$ |
| ²³⁸ Pu | $7,8 \cdot 10^{-5}$ | $7,4 \cdot 10^{-5}$ | $5,6 \cdot 10^{-5}$ | $4,4 \cdot 10^{-5}$ | $4,3 \cdot 10^{-7}$ | $4,6 \cdot 10^{-5}$ |
| ^{239, 240} Pu | $8,0 \cdot 10^{-5}$ | $7,7 \cdot 10^{-5}$ | $6,0 \cdot 10^{-5}$ | $4,8 \cdot 10^{-5}$ | $4,7 \cdot 10^{-5}$ | $5,0 \cdot 10^{-5}$ |
| ²⁴¹ Pu | $9,1 \cdot 10^{-7}$ | $9,7 \cdot 10^{-7}$ | $9,2 \cdot 10^{-7}$ | $8,3 \cdot 10^{-7}$ | $8,6 \cdot 10^{-7}$ | $9,0 \cdot 10^{-7}$ |
| ²⁴² Pu | $7,6 \cdot 10^{-5}$ | $7,3 \cdot 10^{-5}$ | $5,7 \cdot 10^{-5}$ | $4,5 \cdot 10^{-5}$ | $4,5 \cdot 10^{-5}$ | $4,8 \cdot 10^{-5}$ |
| ²⁴¹ Am | $7,3 \cdot 10^{-5}$ | $6,9 \cdot 10^{-5}$ | $5,1 \cdot 10^{-5}$ | $4,0 \cdot 10^{-5}$ | $4,0 \cdot 10^{-5}$ | $4,2 \cdot 10^{-5}$ |
| ²⁴³ Am | $7,2 \cdot 10^{-5}$ | $6,8 \cdot 10^{-5}$ | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | $4,0 \cdot 10^{-5}$ | $4,0 \cdot 10^{-5}$ | $4,1 \cdot 10^{-5}$ |
| ²⁴⁴ Cm | $6,2 \cdot 10^{-5}$ | $5,7 \cdot 10^{-5}$ | $3,7 \cdot 10^{-5}$ | $2,7 \cdot 10^{-5}$ | $2,6 \cdot 10^{-5}$ | $2,7 \cdot 10^{-5}$ |
| ¹³⁷ Cs | $8,8 \cdot 10^{-9}$ | $5,4 \cdot 10^{-9}$ | $3,6 \cdot 10^{-9}$ | $3,7 \cdot 10^{-9}$ | $4,4 \cdot 10^{-9}$ | $4,6 \cdot 10^{-9}$ |
| ⁹⁰ Sr | $1,5 \cdot 10^{-7}$ | $1,1 \cdot 10^{-7}$ | $6,5 \cdot 10^{-8}$ | $5,1 \cdot 10^{-8}$ | $5,0 \cdot 10^{-8}$ | $3,6 \cdot 10^{-8}$ |

Organen, in welchen sich das Nuklid anreichert, da dann ein größerer Anteil der Aktivität in die Körperflüssigkeiten übertritt [271].

Abhängig von der biologischen Halbwertszeit in der Lunge werden die Radionuklide der Lungenretentionsklasse F (*fast*), M (*moderate*) oder S (*slow*) zugeteilt [266]. Dabei wird für die Actinoide die Annahme der Klasse M empfohlen, sofern keine spezifischen Informationen verfügbar sind. Gleiches gilt für Strontium; für das schneller absorbierbare Cäsium wird dagegen die Klasse F unterstellt [277].

Mithilfe der für die Inhalation empfohlenen Werte berechnete effektive Dosisfaktoren sind in Tab. 24 für verschiedene Altersklassen angegeben. Im Vergleich zu den jeweiligen Dosisfaktoren bei der Ingestion sind die Ergebnisse bei der Inhalation für die Actinoide größer, für ^{90}Sr etwa gleich und für ^{137}Cs kleiner.

6 Analytik der Actinoide

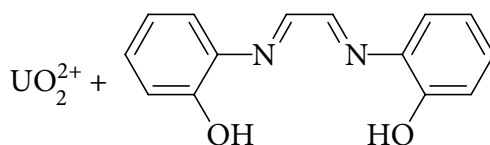
6.1 Überblick

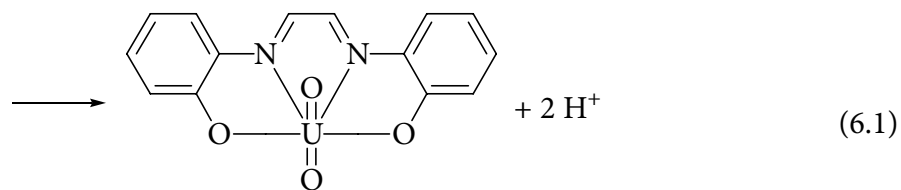
Zur Bestimmung der Actinoide können grundsätzlich die gleichen physikalischen und chemischen Verfahren herangezogen werden, wie sie auch im Fall von nicht radioaktiven Elementen eingesetzt werden. Wie bei anderen Radionukliden kann darüber hinaus auch die Kernstrahlung für analytische Zwecke ausgenutzt werden. Für die Untersuchung von Umweltproben ergeben sich jedoch durch die niedrigen zu erwartenden Analyt-Konzentrationen und die unterschiedlichen Matrixbestandteile Einschränkungen für die Anwendbarkeit einzelner Methoden.

Die gravimetrische Bestimmung der Actinoide erfolgt üblicherweise durch Ausfällung der Hydroxide, Oxalate oder anderer Fällungsformen aus wässrigen Lösungen, wobei die Actinoid-Ionen unter Umständen zunächst in eine geeignete Oxidationsstufe (z. B. Pu(IV), Np(IV)) überführt werden müssen. Durch Glühen an Luft werden die stöchiometrischen Oxide U_3O_8 , NpO_2 , PuO_2 bzw. AmO_2 erhalten, welche als Wägeform dienen [127]. Diese Methode erfordert reine Stoffe in wägbaren Mengen und findet daher hauptsächlich bei Verfahren des Kernbrennstoffkreislaufs Verwendung.

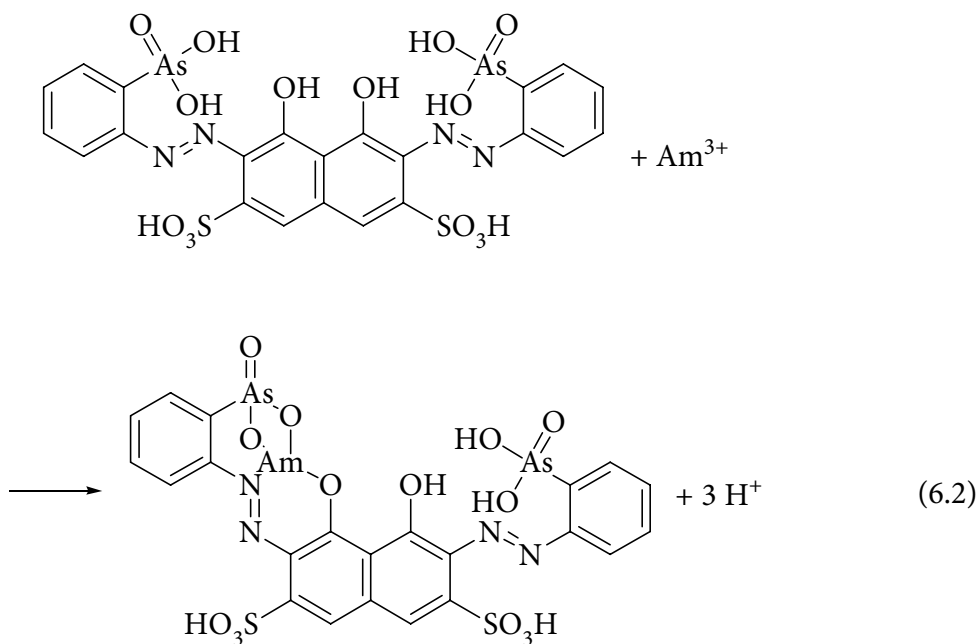
Ähnliches gilt auch für Redox titrationen der Actinoide, bei denen die in wässrigen Lösungen möglichen Redoxreaktionen einiger Actinoide, wie zum Beispiel die Übergänge U(IV)/U(VI), Np(V)/Np(VI), Pu(III)/Pu(IV) oder Pu(IV)/Pu(VI), ausgenutzt werden (vgl. Abschn. 5.2). Beispielsweise kann durch Oxidation mit AgO oder Perchlorsäure gewonnenes Pu(VI) mit überschüssigem Fe(II) reduziert werden, welches anschließend mit Ce(IV) bei potenziometrischer, konduktometrischer oder visueller Endpunkterkennung rücktitiert wird. Alternativ kann Plutonium nach Reduktion zu Pu(III) direkt mit Ce(IV)-sulfat oder Kaliumdichromat titriert werden [127].

Empfindlichere Bestimmungsverfahren basieren auf spektrophotometrischen Techniken. Hierzu können Lösungen der meisten Actinoid-Ionen bei Konzentrationen von wenigen $mg\ ml^{-1}$ direkt eingesetzt werden, wobei f-f-Übergänge angeregt werden. Die entsprechenden Peaks sind zum Teil sehr schmal; ihre Wellenlängen sind charakteristisch für das jeweilige Actinoid und seine Oxidationsstufe (vgl. Tab. 25) [122, 127, 151]. Mithilfe organischer Liganden, welche mit Actinoid-Ionen farbige Koordinationsverbindungen bilden, lässt sich die Empfindlichkeit weiter verbessern, sodass Konzentrationen unterhalb von $1\ \mu g\ ml^{-1}$ detektierbar werden. Beispielsweise reagiert Glyoxal-bis(2-hydroxyanil) mit UO_2^{2+} zu einem violetten Komplex [149]:

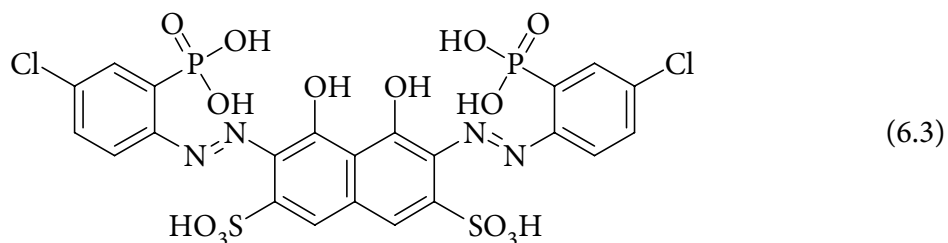




Ein vielseitiges anderes Reagenz ist Arsenazo(III) (1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure-2,7-bis(1-azo)benzol-2-arsonsäure). Es bildet unter anderem mit Np^{4+} , Pu^{4+} , Am^{3+} und Cm^{3+} stabile Chelatkomplexe [127]:

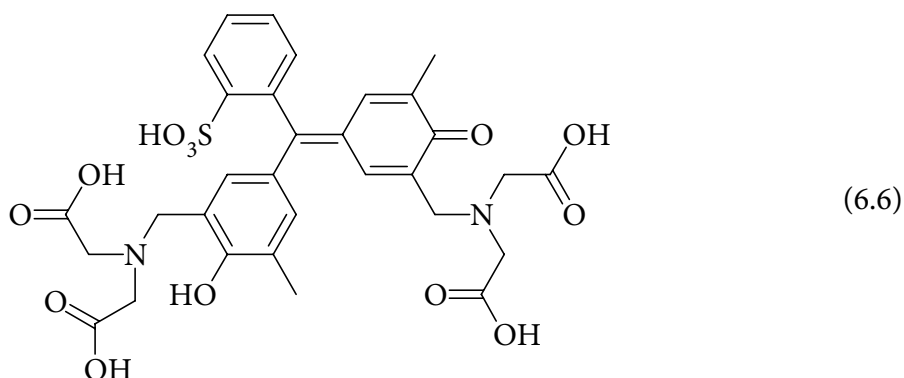
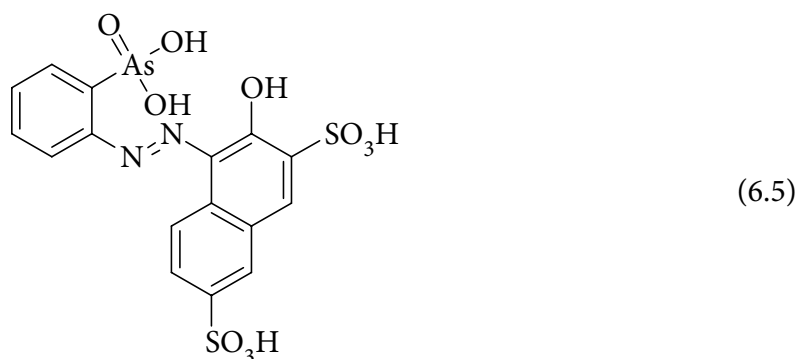
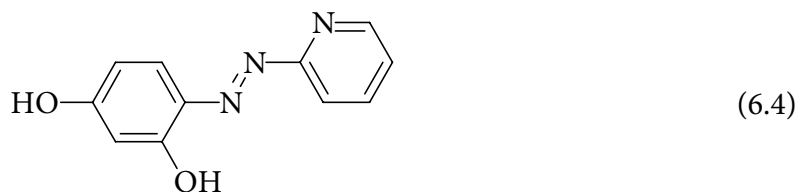


Das ähnliche Chlorophosphonazo(III) (1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure-2,7-bis(1-azo)-4-chlorbenzol-2-phosphonsäure) ermöglicht darüber hinaus die Bestimmung von NpO_2^+ ; jedoch wirken hier zahlreiche andere Metall-Ionen störend [127, 131]:



Die photometrische Bestimmung ist außerdem unter Verwendung von weniger selektiven Metallindikatoren, wie z. B. Xylenolorange (3,3-Bis{3-[N,N-bis(carboxymethyl)amino-methyl]-4-hydroxyphenyl}-3H-benz[c]isoxathiol-1,1-dioxid; (6.4)), Thorin (4-(2-Arsono-phenyl-azo)-3-hydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure; (6.5)) oder PAR (4-(2-Pyridylazo)-

resorcin; (6.6)) möglich, indem der Analytkomplex extraktiv zuvor abgetrennt wird [127, 131, 135, 281, 282].



Eine Weiterentwicklung der spektrophotometrischen Methoden stellt die Laserinduzierte Photoakustische Spektroskopie (*laser-induced photoacoustic-spectroscopy* – LIPAS) dar. Dieses Verfahren gestattet es, lichtabsorbierende Actinoiden-Spezies in Lösung ähnlich wie bei der UV-vis-Spektroskopie nachzuweisen, ohne durch Reagenzien in das System eingreifen zu müssen. Die Nachweisgrenzen liegen dabei in der Regel um drei Größenordnungen niedriger als bei der UV-vis-Spektroskopie (vgl. Tab. 25). Hierzu wird die zu untersuchende Probe mit einem monochromatischen Laserpuls bei einer vorgegebenen Wellenlänge angeregt, wobei die Spezies in der Lösung einen kleinen Anteil des Laserlichts absorbieren. Nachfolgend geben die auf diese Weise angeregten Spezies in der Lösung die Anregungsenergie wieder ab. Die dabei freigesetzte Energie bedingt eine geringfügige lokale Erwärmung, welche zu einer Volumenausdehnung führt, die sich auf Grund der zeitlichen

Begrenzung dieses Effektes als Druckwelle in der Lösung fortpflanzt. Diese Druckwelle kann mit einem piezokeramischen Detektor erfasst und in ein elektrisches Signal umgewandelt werden. Dieses elektrische Signal ist der Absorption in der Lösung bei der eingesetzten Wellenlänge direkt proportional. Durch Variation der Wellenlänge des eingestrahlten Laserlichts kann das Absorptionsspektrum der in der Lösung enthaltenen Spezies ermittelt werden [151, 167, 283].

Tab. 25: Charakteristische Absorptions-Wellenlängen [151, 283]

| Ion | λ_{abs} (nm) | Molare Abs. (mol ⁻¹ cm ⁻¹) | Nachweisgrenze (LIPAS) (mol l ⁻¹) |
|--------------------------------|--------------------------------|--|--|
| U ⁴⁺ | 650 | 58 | 1 · 10 ⁻⁷ |
| UO ₂ ²⁺ | 415 | 8 | 1 · 10 ⁻⁶ |
| Np ⁴⁺ | 960 | | |
| NpO ₂ ⁺ | 980 | 395 | 1 · 10 ⁻⁷ |
| Pu ³⁺ | 600 | 38 | 1 · 10 ⁻⁷ |
| Pu ⁴⁺ | 470 | 55 | 1 · 10 ⁻⁷ |
| PuO ₂ ⁺ | 568 | 19 | 5 · 10 ⁻⁷ |
| PuO ₂ ²⁺ | 830 | 550 | 1 · 10 ⁻⁷ |
| Am ³⁺ | 503 | 380 | 1 · 10 ⁻⁸ |
| Cm ³⁺ | 400 | | |

Bei der Zeitaufgelösten Laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie (*time-resolved laser-induced fluorescence-spectroscopy* – TRLFS) wird zur Anregung der Spezies in der Lösung zunächst ähnlich vorgegangen. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass nur mit einer feststehenden Laserwellenlänge die zu untersuchende Probe angeregt wird. Auch hier wird Energie aus dem Laserpuls absorbiert; bei dem nachfolgenden Übergang der angeregten Spezies in den Grundzustand tritt jedoch neben der Energieabgabe in Form von Wärme Fluoreszenz auf. Da die entsprechenden Energieniveaus durch die Komplexbildung des Actinoid-Ions beeinflusst werden, kann aus der spektralen Zerlegung des emittierten Fluoreszenzlichts auf die in der Lösung existierenden Komplexe geschlossen werden. Die Fluoreszenzemission nimmt nach der Anregung einem exponentiellen Zerfallsgesetz folgend ab. Die zugehörige Zeitkonstante ist ebenfalls abhängig von den in der Lösung vorhandenen Spezies [284], sodass zwei substanzspezifische Informationen mit dieser Methode ermittelt werden, die es letztlich gestatten, Mehrkomponentensysteme zu untersuchen [151, 285, 286]. Die typischen Nachweisgrenzen reichen hinab bis zu 10⁻⁹ mol l⁻¹, was ausreichend ist, um viele unter Umweltbedingungen vorkommende Actinoid-Verbindungen zu betrachten, welche sich einer Bestimmung mit weniger empfindlichen Methoden wegen ihrer geringen Löslichkeit entziehen [283]. Da allerdings bei der TRLFS die zu bestimmende Verbindung

eine gewisse Fluoreszenz zeigen muss, ist diese Methode hauptsächlich auf die Komplexe von UO_2^{2+} , Am^{3+} und Cm^{3+} beschränkt.

Radiochemische Methoden nutzen die beim radioaktiven Zerfall ausgesandte Kernstrahlung zur quantitativen und häufig auch qualitativen Analyse von Radionukliden aus. Ihre Entwicklung konnte somit erst mit der Entdeckung der Radioaktivität einsetzen [287]. Umgekehrt war aber auch die Entdeckung bisher unbekannter natürlicher Radioelemente (zunächst Radium und Polonium) erstmals mithilfe der Radiochemie möglich, da diese im Vergleich zu den bereits bekannten Elementen Uran und Thorium relativ kurze Halbwertszeiten und somit zu geringe Konzentrationen aufwiesen, um diese mit konventionellen chemischen Methoden nachzuweisen [288]. Die Empfindlichkeit der radiochemischen Methoden richtet sich dagegen nicht direkt nach der Stoffmenge, sondern nach der Aktivität, sodass auch geringe Spuren von Radionukliden nachweisbar sind, sofern ihre spezifischen Aktivitäten entsprechend groß genug sind. Im Prinzip kann mithilfe der Kernstrahlungsmessung sogar der Zerfall eines einzelnen Atoms nachgewiesen werden.

Als wichtigste Methode zur Bestimmung der Aktivität von Radionukliden in verschiedenen Proben hat sich die hochauflösende γ -Spektrometrie mittels Halbleiterdetektoren allgemein durchgesetzt. Der Grund hierfür liegt zum einen darin, dass die Mehrzahl der für Überwachungen relevanten Spalt- und Aktivierungsprodukte γ -Strahlung emittieren. Zum anderen besitzen diese Detektoren eine relativ hohe Energieauflösung, was eine eindeutige Zuordnung bestimmter Energien zu bestimmten Radionukliden ermöglicht, sodass auch Gemische von Radionukliden ohne chemische Trennung analysiert werden können. Dabei erlaubt das vergleichsweise hohe Durchdringungsvermögen der γ -Strahlung in vielen Fällen auch den direkten Einsatz ausgedehnter Proben ohne aufwendige Probenaufbereitung [22, 231, 289, 290].

Einige Radionuklide können jedoch nicht mithilfe der γ -Spektrometrie gemessen werden. So ist zum Beispiel für die Ermittlung der Aktivität der praktisch ausschließlich β^- -strahlenden Nuklide ^3H , ^{14}C , ^{32}P , ^{35}S , ^{63}Ni , ^{89}Sr , ^{90}Sr und ^{99}Tc die Messung der β^- -Strahlung erforderlich [231]. Im Fall der Actinoide ist der Einsatz der γ -Spektrometrie nur bei großen Stoffmengen zweckmäßig, wie sie zum Beispiel bei der Überwachung von Kernbrennstoffen vorliegen [291]. Für die Bestimmung in Umweltproben ist diese Methode allerdings nicht empfindlich genug, da die γ -Linien der betrachteten Actinoide nur eine geringe Emissionswahrscheinlichkeit P_γ zeigen und überwiegend in einem relativ niederenergetischen Bereich liegen, in dem die Nachweiswahrscheinlichkeit der üblichen Halbleiterdetektoren erheblich vermindert ist und verschiedene Störungen durch Röntgenstrahlung, Summations- und Adsorptionseffekte auftreten. Die wichtigsten γ -Linien der in dieser Arbeit betrachteten Actinoide sind in Tab. 26 aufgelistet. Dabei sind unter Umständen ^{241}Am und ^{243}Am wegen ihrer hinreichenden Emissionswahrscheinlichkeit noch γ -spektrometrisch bestimmbar. Dagegen ist die grundsätzlich geeignet erscheinende γ -Linie von ^{235}U bei 185,72 keV praktisch kaum nutzbar, da hier eine γ -Linie von ^{226}Ra bei 185,99 keV störend wirkt [231]. (Zum Vergleich ist die γ -Linie von $^{137\text{m}}\text{Ba}$ angegeben, dessen günstige Energie und hohe Emissionswahrscheinlichkeit eine einfache γ -spektrometrische Bestimmung von ^{137}Cs ermöglicht.) Zur Bestimmung der Actinoide wird daher im Allgemeinen die α -Spektrometrie herangezogen. Die wichtigste Ausnahme ist dabei ^{241}Pu , welches als β^- -Strahler – ebenso wie das parallel zu dieser Arbeit untersuchte ^{90}Sr [62, 63] – β -spektrometrisch bestimmt werden muss.

Allerdings machen sowohl α - als auch β -Spektrometrie eine chemische Abtrennung der einzelnen Elemente erforderlich, wodurch der Aufwand bei der Probenaufbereitung erheblich ansteigt [231, 289].

Tab. 26: γ -Linien verschiedener Radionuklide (angegeben sind die Linien mit der jeweils höchsten Emissionswahrscheinlichkeit)

| Nuklid | E_γ (keV) | P_γ (%) |
|---------------------------|------------------|----------------|
| ^{234}U | 53,2 | 0,123 |
| ^{235}U | 185,72 | 57,24 |
| ^{236}U | 49,37 | 0,067 |
| ^{238}U | 49,55 | 0,064 |
| ^{237}Np | 29,37 | 15,246 |
| ^{238}Pu | 43,498 | 0,0395 |
| ^{239}Pu | 51,624 | 0,0271 |
| ^{240}Pu | 45,242 | 0,0447 |
| ^{241}Pu | 148,567 | 0,000186 |
| ^{242}Pu | 44,92 | 0,0373 |
| ^{241}Am | 59,536 | 35,9 |
| ^{243}Am | 74,664 | 67,4 |
| ^{244}Cm | 42,824 | 0,0248 |
| $^{137\text{m}}\text{Ba}$ | 661,645 | 89,92 |

Ebenfalls auf dem Nachweis von Kernreaktionen beruhen die verschiedenen Kernspurmethode. Hierbei werden die Spuren, die stark ionisierende Teilchen in festem Material hinterlassen, durch Anätzen sichtbar gemacht. Im Fall der Actinoide können diese Spuren durch Spaltprodukte aus der Spontanspaltung oder der induzierten Spaltung, durch Rückstoßkerne aus dem α -Zerfall sowie unter geeigneten Versuchsbedingungen durch α -Teilchen verursacht werden. Verwendung finden die Kernspurmethode unter anderem bei der Untersuchung von Mineralen und Meteoriten sowie der Betrachtung von besonderen Radionuklid-Verteilungen, wie zum Beispiel Radiokolloiden oder Kernbrennstoff-Partikeln [73, 290, 292, 293].

Im weitesten Sinne zählen auch die Methoden, die Röntgenstrahlung ausnutzen, zu den Kernstrahlungsmessungen. Mit der Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation und neuen Fluoreszenz-Detektoren, welche hohe Zählraten verarbeiten können, ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie (*x-ray absorption fine structure* – XAFS) zu einem leistungsfähigen Hilfsmittel bei der Speziesanalyse von Actinoiden in der Umwelt geworden. Hierbei handelt es sich um eine elementspezifische Methode zur Bestimmung der strukturellen Nahordnung, der Oxidationsstufen sowie der elektronischen Struktur von Atomen. In einem XAFS-Experiment wird die Änderung des Absorptionskoeffizienten

bei variierender Energie der Röntgenstrahlung registriert. XAFS-Spektren werden in zwei Energiebereiche unterteilt, den Nahkantenbereich (*x-ray absorption near edge structure* – XANES) und den kantenfernen Bereich (*extended x-ray absorption fine structure spectroscopy* – EXAFS). Aus der Frequenz und der Amplitude der EXAFS-Oszillationen kann man interatomare Abstände sowie Anzahl und Art von benachbarten Atomen bestimmen. Der XANES-Bereich liegt bei Photonenenergien nahe dem Ionisationspotenzial des zu untersuchenden Elementes und beinhaltet unter anderem Informationen zum Valenzzustand und der Koordinationsgeometrie [151, 167, 283, 286].

Unter den verschiedenen massenspektrometrischen Methoden hat sich für die Routineanalytik vor allem die Kombination einer aus einem induktiv gekoppelten Plasma bestehenden Ionenquelle mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (*inductively coupled plasma mass spectrometry* – ICP-MS) durchgesetzt. Bei sehr kurzen Messzeiten werden hiermit Nachweisgrenzen von 10^{-12} g ml⁻¹ erreicht; allerdings ist bei vielen Proben eine vorhergehende Matrixabtrennung erforderlich, wodurch der zeitliche Aufwand der Methode bestimmt wird. Noch empfindlicher sind Massenspektrometer, welche thermische Ionisation verwenden (*thermal ionization mass spectrometry* – TIMS), womit Werte von 10^{-15} g ml⁻¹ möglich werden. Zur Untersuchung von Partikeln ist insbesondere die Sekundärionen-Massenspektrometrie (*secondary ion mass spectrometry* – SIMS) geeignet, bei der die Probe mit einem Ionenstrahl beschossen wird, wodurch die Atomlagen an der Oberfläche abgetragen und teilweise in Form von Sekundärionen freigesetzt werden. Diese Methode kommt jedoch nicht für Proben infrage, in denen sich die Partikel bereits weitgehend aufgelöst haben [22, 294, 295, 296, 297, 298].

6.2 Methodenauswahl

Die eigentliche analytische Fragestellung dieser Arbeit war auf den Beitrag der aus Tschernobyl 4 stammenden Actinoide zur Strahlenbelastung gerichtet (vgl. Abschn. 3.2). Die durch Ingestion oder Inhalation von radioaktiven Stoffen erzeugte Dosis hängt – unter Berücksichtigung des jeweiligen Dosisfaktors – direkt von der zugeführten Aktivität der einzelnen Radionuklide ab. Die hierbei verwendeten Dosisfaktoren sind unabhängig von der chemischen Form der Nuklide (vgl. Abschn. 5.6.4), sodass keine Methode erforderlich war, die unterschiedliche Spezies differenzieren konnte. Darüber hinaus sind derartige Methoden im Allgemeinen auch nicht geeignet, um die niedrigen Actinoid-Aktivitäten, welche typischerweise in Umweltproben vorliegen, nachzuweisen. Die Auswahl der praktikablen Verfahren war somit auf die radiochemischen Methoden und die ICP-MS beschränkt [299].

Ein wichtiger Vorteil der ICP-MS gegenüber der Kernstrahlungsmessung ist die deutlich kürzere Messzeit. Dies wird jedoch durch den Umstand relativiert, dass bei der Untersuchung von Umweltproben für beide Messmethoden zunächst ein Aufschluss und die Abtrennung der Probenmatrix erforderlich sind, was in vielen Fällen den die Geschwindigkeit bestimmenden Schritt darstellt. Daher können radiochemische Methoden, sofern zeitgleich mit der Kernstrahlungsmessung bereits die Vorbehandlung der nächsten Proben stattfindet, einen mit der ICP-MS vergleichbaren Probendurchsatz erreichen.

Ein prinzipieller Unterschied der Verfahren besteht in der Art der Differenzierung verschiedener Radionuklide. Während die ICP-MS Nuklide anhand ihrer Masse unterscheidet, wird bei der Kernstrahlungsmessung die Energie ihrer Strahlung betrachtet. Hierbei ist das Auflösungsvermögen beider Methoden begrenzt. Bei der ICP-MS kann insbesondere der geringe Massenunterschied zwischen isobaren Nukliden nicht erkannt werden. Wichtige Beispiele für die Actinoide sind die Paare $^{238}\text{U}/^{238}\text{Pu}$, $^{241}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ und $^{242}\text{Pu}/^{242}\text{Cm}$. Darüber hinaus können spektroskopische Interferenzen durch verschiedene Molekül-Ionen auftreten, vor allem durch Hydride wie z. B. $^{238}\text{UH}^+ / ^{239}\text{Pu}^+$; Störungen durch Oxide und doppelt geladene Ionen spielen dagegen im Massenbereich der betrachteten Actinoide keine Rolle. Derartige spektroskopische Interferenzen können zwar durch eine Optimierung der Geräteparameter (sog. *tuning*) vermindert und teilweise rechnerisch korrigiert werden, jedoch stellen sie in jedem Fall einen zusätzlichen Beitrag zur Messunsicherheit dar und erhöhen auf diese Weise auch die Nachweisgrenzen, insbesondere für die Bestimmung von ^{239}Pu neben der typischerweise um mehrere Größenordnungen höheren Konzentration von ^{238}U .

Die analoge Einschränkung bei den radiochemischen Methoden ist die limitierte Energieauflösung bei der Kernstrahlungsmessung. Im Fall der für Actinoide hauptsächlich eingesetzten α -Spektrometrie erhält man Linien mit Halbwertsbreiten im Bereich von 10–20 keV (vgl. Abschn. 6.7). Aus diesem Grund kann beispielsweise die wichtigste Linie von ^{238}Pu ($E_\alpha = 5\,499,3$ keV; $P_\alpha = 71,04$ %) nicht zweifelsfrei von der wichtigsten Linie des ^{241}Am ($E_\alpha = 5\,485,6$ keV; $P_\alpha = 85,2$ %) unterschieden werden. Dabei wird eine spektrale Entfaltung durch weitere benachbarte Linien mit geringeren Emissionswahrscheinlichkeiten und die durch die typischen geringen Zählraten verursachten statistischen Unsicherheiten erschwert. Ein weiteres Beispiel von praktischer Bedeutung ist die Überlappung der Spektren von ^{232}U (wichtigste Linie: $E_\alpha = 5\,320,28$ keV; $P_\alpha = 68,8$ %) und ^{243}Am ($E_\alpha = 5\,275,7$ keV; $P_\alpha = 88$ %), welche darüber hinaus durch ^{210}Po ($E_\alpha = 5\,304,5$ keV; $P_\alpha = 100$ %) gestört sein können. Derartige Interferenzen lassen sich im Allgemeinen durch eine chemische Trennung der Elemente beseitigen. Die bedeutendste prinzipielle Ausnahme hierbei stellt die Überlappung der Linien von ^{239}Pu ($E_\alpha = 5\,156,2$ keV; $P_\alpha = 73,3$ %) und ^{240}Pu ($E_\alpha = 5\,168,3$ keV; $P_\alpha = 72,9$ %) dar. Allerdings kann in dieser Arbeit und bei einigen anderen Anwendungen auf eine Unterscheidung dieser beiden Radionuklide verzichtet werden, da sie sich chemisch gleich verhalten, vergleichbare lange Halbwertszeiten besitzen und ähnliche Strahlungen emittieren. Insbesondere resultieren hieraus identische Dosisfaktoren für ^{239}Pu und ^{240}Pu (vgl. Abschn. 5.6.4). Gewöhnlich werden daher die Aktivitäten dieser beiden Nuklide und die darauf basierenden dosimetrischen Größen zu entsprechenden Summenparametern zusammengefasst, wobei als Bezugsnuklid » $^{239,240}\text{Pu}$ « angegeben wird.

Anders als die α - und γ -Strahlung, deren Energiespektrum diskrete Linien aufweist, besitzt die β -Strahlung einen sich kontinuierlich über einen weiten Energiebereich bis zu einer für das Radionuklid charakteristischen Maximalenergie erstreckenden spektralen Verlauf (vgl. Abschn. 6.7). Daher ist es schwierig, bei einem Gemisch von β -strahlenden Radionukliden die einzelnen Beiträge zum Summenspektrum zu ermitteln. Aus diesem Grund ist in den meisten Fällen eine chemische Trennung der Elemente vor der β -Spektrometrie unabdingbar. Hiervon sind die im Zusammenhang mit dieser Arbeit angewandte direkte Aktivitätsmessung von ^{241}Pu und die parallel in einer zweiten Arbeit durchgeführte Bestimmung von ^{90}Sr betroffen [62, 63].

Ein weiterer prinzipieller Unterschied zwischen der ICP-MS und der radiochemischen Analyse liegt in der eigentlichen quantitativen Messgröße. Bei der Massenspektrometrie erhält man unmittelbar eine Angabe über die Stoffmenge bzw. Stoffmengenkonzentration, wohingegen bei der Kernstrahlungsmessung die Aktivität bzw. Aktivitätskonzentration gemessen wird. Da gemäß dem Zerfallsgesetz (6.7) die Stoffmenge N und die Aktivität A eines Radionuklids direkt zusammenhängen, können diese Größen für bekannte Radionuklide in die jeweils andere Größe umgerechnet werden, weshalb beide Messverfahren grundsätzlich sowohl für stoffmengen- wie auch für aktivitätsbezogene Fragestellungen eingesetzt werden können.

$$A = \lambda N = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} N \quad (6.7)$$

Der Unterschied zwischen den Methoden wird jedoch bei der Betrachtung der Messunsicherheiten und insbesondere der Nachweisgrenzen deutlich. Entsprechend der eigentlichen Messgröße wird die Nachweisgrenze bei der ICP-MS von der Stoffmenge bestimmt, bei der Kernstrahlungsmessung dagegen von der Aktivität. Dabei kann abhängig von den Halbwertszeiten der betrachteten Radionuklide die aktivitätsbezogene Nachweisgrenze einer Kernstrahlungsmessung (beispielsweise 50 mBq l^{-1}) erheblich unterschiedlichen stoffmengenbezogenen Nachweisgrenzen entsprechen (vgl. Abschn. 1.1). Umgekehrt bedeutet die stoffmengenbezogene Nachweisgrenze der ICP-MS (typischerweise $10^{-12} \text{ g ml}^{-1}$) für kurzlebige Radionuklide relativ große Aktivitäten; für langlebige Radionuklide wird dagegen eine hohe aktivitätsbezogene Empfindlichkeit erreicht. In Abb. 26 ist dieser Zusammenhang für die in dieser Arbeit betrachteten Radionuklide graphisch dargestellt. Dabei wird deutlich, dass für die Aktivitätsbestimmung von Radionukliden mit besonders großen Halbwertszeiten (etwa $t_{1/2} > 10^6 \text{ a}$), wie z. B. ^{237}Np , ^{236}U , ^{235}U oder ^{238}U die ICP-MS die empfindlichere Methode ist, während für kurzlebigere Nuklide die Kernstrahlungsmessungen vorzuziehen ist [300]. Ein ähnlicher Verlauf ergibt sich bei der Umrechnung der Aktivität in die verursachte Dosis, zum Beispiel für den Verzehr von Trinkwasser mit der entsprechenden Aktivitätskonzentration (s. Abb. 27). Insbesondere entspricht dabei für kurzlebige Radionuklide (etwa $t_{1/2} < 10^3 \text{ a}$) die Nachweisgrenze der ICP-MS einer durch Verzehr von Trinkwasser jährlich zugeführten Dosis von mehr als 1 mSv , weshalb diese Methode im Fall solcher Radionuklide zur Überwachung von Umweltpflanzen in den meisten Fällen ungeeignet ist.

Für die im Zusammenhang mit dieser Arbeit durchgeführten Messungen waren keine verbindlichen Nachweisgrenzen vorgeschrieben, jedoch konnte gefordert werden, dass ein Beitrag der Ingestion von Actinoiden zur jährlichen Dosis der betrachteten Bevölkerung von etwa $0,1 \text{ mSv}$ zuverlässig erkannt werden sollte. Kleinere Werte konnten im Vergleich zur Unsicherheit der Beiträge der Ingestion von ^{137}Cs und ^{90}Sr sowie der externen Exposition als vernachlässigbar gelten (vgl. Abschn. 3.2). Wegen der großen Zahl der unterschiedlichen bei der Ingestion zu berücksichtigenden Probenmaterialien waren hieraus vorab allerdings keine Nachweisgrenzen für die einzelnen Messungen unmittelbar ableitbar. Eine vereinfachte Abschätzung unter ausschließlicher Betrachtung des Verzehrs von 350 l Trinkwasser pro Jahr

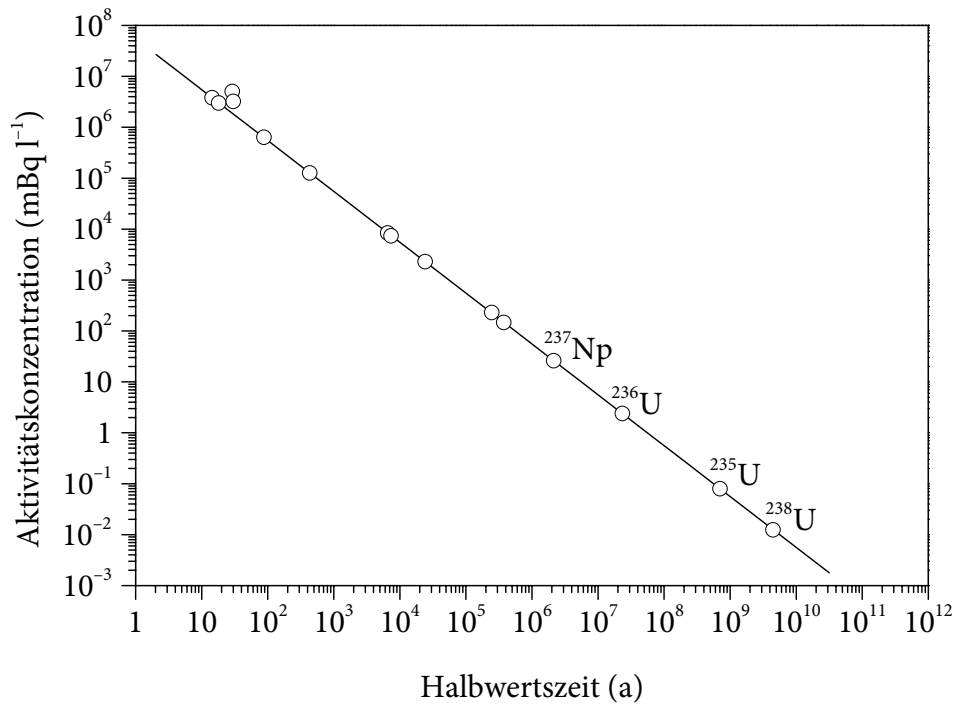


Abb. 26: Typische aktivitätsbezogene Nachweisgrenze bei der ICP-MS (entspricht einer Konzentration von 10⁻¹² g ml⁻¹)

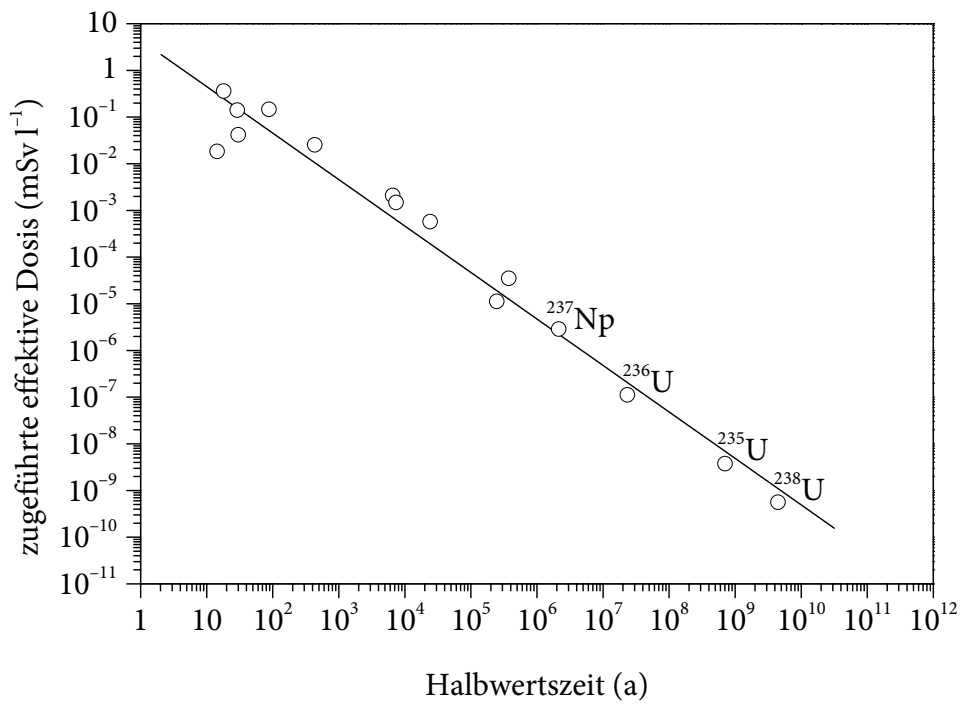


Abb. 27: Typische dosisbezogene Nachweisgrenze bei der ICP-MS (entspricht einer Konzentration von 10⁻¹² g ml⁻¹; berechnet für Ingestion)

zeigte, dass hierzu Aktivitäten von etwa 5 Bq l^{-1} nachweisbar sein mussten, was mit der ICP-MS nur bei Halbwertszeiten über 10^4 a gelingen konnte. Wurde darüber hinausgehend berücksichtigt, dass die Exposition auf verschiedene Ingestionspfade und somit mehrere Probenmaterialien verteilt war, wurde eine entsprechend niedrigere Nachweisgrenze erforderlich, wodurch der Umfang der mit der ICP-MS bestimmbaren Radionuklide auf solche mit Halbwertszeiten von mehr als schätzungsweise 10^5 a beschränkt wurde, was wiederum die meisten der für diese Arbeit wichtigen Nuklide ausgeschlossen hätte.

Vor allem wegen der Gleichgewichtung von Nukliden mit unterschiedlicher Halbwertszeit bei der Aktivitätsbestimmung und der daraus resultierenden von der Halbwertszeit unabhängigen Nachweisgrenze wurden als Analysenmethoden für diese Arbeit Kernstrahlungsmessungen ausgewählt. Die dabei auftretenden Einschränkungen durch die begrenzte Energieauflösung und den erhöhten zeitlichen Aufwand konnten in Anbetracht der gegebenen Fragestellung akzeptiert werden. Eine weitere wichtige Rechtfertigung waren die geringeren Anschaffungs- und Betriebskosten für Kernstrahlungsmessplätze im Vergleich zur ICP-MS.

6.3 Probennahme

6.3.1 Bodenproben

Zur Entnahme von Bodenproben wurden Flächen ausgewählt, deren Flächennutzungen seit dem Unfall von Tschernobyl unverändert geblieben waren, sodass keine Störung der normalen Bodenverhältnisse anzunehmen war. Bei der Festlegung wurde von Windhindernissen, wie zum Beispiel Gebäuden oder Bäumen, ein Abstand von mindestens der zweifachen Höhe der Hindernisse eingehalten, um eventuelle lokale Extremwerte der Depositionsdichte zu umgehen. Bereiche mit einer augenscheinlich stärker abweichenden Bodenbeschaffenheit, z. B. in der Nähe von Wegen oder Gräben, wurden von der Probenentnahme ausgenommen [231].

Um bei der Entnahme das Gefüge der Bodensäule nicht zu beeinflussen und vor allem um die tiefenabhängige Verteilung der Radionuklide nicht zu verändern, wurde der Boden zunächst auf einer Fläche von etwa $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ bis zu einer Tiefe von etwa 50 cm ausgehoben, wobei in einer Ecke die zu entnehmende Säule mit einer Kantenlänge von 20 cm stehen gelassen wurde. Anschließend wurden die Seitenflächen der Säule sorgfältig gereinigt und begradigt. Die Unterteilung der Säule erfolgte in Tiefen von $1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25$ und 40 cm . Gegebenenfalls wurden bei auffälligen Abgrenzungen von Bodenhorizonten weitere Unterteilungen vorgenommen, insbesondere zwischen der Humusaufgabe und dem mineralischen Unterboden [58, 301]. Für den Transport und die vorübergehende Aufbewahrung wurden die Proben an der Luft getrocknet und anschließend in Polyethylen-Beuteln luftdicht verpackt [47].

6.3.2 Proben pflanzlicher Herkunft

Verschiedene pflanzliche Nahrungsmittel, Weidebewuchs sowie Tabak wurden direkt von den ukrainischen Erzeugern bezogen. Nach der Bestimmung des Frischgewichts wurden die Proben vor dem Transport zerkleinert, getrocknet, gegebenenfalls erneut zerkleinert und in Polyethylen-Beuteln luftdicht verpackt. Sofern dies möglich war, wurden für jede pflanzliche Probe auch Proben aus dem Boden des Wurzelbereichs der Pflanze sowie der dazugehörigen Humusaufgabe entnommen und wie die sonstigen Bodenproben behandelt [231].

6.3.3 Proben tierischer Herkunft

Verschiedene tierische Nahrungsmittel, darunter Fleisch von Haustieren und Wild sowie Fisch wurden von den ukrainischen Erzeugern zunächst wie entsprechendes Material, das für den menschlichen Verzehr bestimmt war, entnommen und zur Verfügung gestellt. Vor dem Transport wurde das Probenmaterial in Polyethylenbeuteln luftdicht verpackt und tiefgekühlt. Sofern es verfügbar war, wurde auch das zur Fütterung der Tiere verwendete pflanzliche Material beprobt und wie die sonstigen Proben pflanzlicher Herkunft behandelt [231].

6.4 Probenvorbereitung und Aufschluss

6.4.1 Veraschung

Da angesichts der Vielzahl unterschiedlicher Probenmaterialien sowie wegen des großen Aufwands bei der Probennahme in der Ukraine und des Transports nach Deutschland keine großen Probenmengen zur Verfügung standen, sollten jeweils möglichst viele Untersuchungen anhand einer einzigen Probe durchgeführt werden. Insbesondere wurden neben der im Zusammenhang mit dieser Arbeit erforderlichen Bestimmung der Actinoide auch die β -spektrometrische Bestimmung von ^{90}Sr sowie die γ -spektrometrische Bestimmung von ^{137}Cs und etwaigen weiteren Radionukliden gefordert. Die Verwendung einer gemeinsamen Einzelprobe eliminierte darüber hinaus einen Anteil der Unsicherheiten bei der Vergleichbarkeit der Messergebnisse. Die Vorgehensweise zur Vorbereitung und zum Aufschluss der Proben musste daher entsprechend allgemein verwendbar gestaltet werden.

Die Bodenproben wurden in einem Umlufttrockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach der manuellen Entfernung von erkennbaren Steinen und Pflanzenwurzeln wurde der Boden zerkleinert, durch ein Analysensieb mit einer Maschenweite von $w = 2,00$ mm (ASTM No. 10) gesiebt und homogenisiert [231, 302]. Soweit nichts anderes angegeben ist, beziehen sich alle Trockenmassen der Bodenproben auf diese Form. Das Probenmaterial wurde bis zur weiteren Verwendung in luftdicht verschlossenen Weithals-Polyethylenflaschen aufbewahrt. Ein Teil des Materials wurde vor der weiteren

Verarbeitung γ -spektrometrisch untersucht, vor allem um die Aktivität von ^{137}Cs zu bestimmen [58, 64, 66]. Da dabei die Zusammensetzung der Probe unverändert blieb, konnte das Material anschließend weiterverwendet werden. Tiefgefrorene Proben tierischer Herkunft wurden zunächst auf Raumtemperatur erwärmt. Die dabei frei werdende Flüssigkeit wurde verworfen. Proben pflanzlicher Herkunft wurden für die folgenden Schritte unverändert eingesetzt.

Zur Entfernung eines Teils der Probenmatrix und zur Zerstörung von organischen Verbindungen, welche bei der späteren chemischen Trennung störend wirken können, wurden grundsätzlich alle Proben in einem Kammerofen verascht. Hierzu wurde das zu veraschende Material zunächst in flache Porzellanschalen eingewogen; bei Proben tierischer Herkunft, welche gewöhnlich beim Erwärmen größere Mengen salzhaltiger Flüssigkeiten abgaben, kamen stattdessen Schalen aus dem Edelstahl WNr. 1.4571 (X6CrNiMoTi17-12-2) zum Einsatz [16, 17, 19, 303]. Um verschiedenartige Proben gleichzeitig verarbeiten zu können, wurde ein einheitliches Temperatur-Zeit-Programm derart konservativ festgelegt, dass es für alle in dieser Arbeit untersuchten Probenmaterialien anwendbar war. Insbesondere sollte eine Entzündung des Materials oder ähnliche heftige Reaktion sowie eine Überschreitung der festgelegten maximalen Temperatur zuverlässig vermieden werden, da andernfalls nicht auszuschließen gewesen wäre, dass die betrachteten Radionuklide teilweise mit den Rauchgasen entweichen oder von einer Probe in eine andere gelangen (sog. Kreuzkontamination) können. Kritisch sind dabei vor allem fettreiche Fleisch- und Fischproben. Das gewählte Temperatur-Zeit-Programm ist in Abb. 28 graphisch dargestellt. Es bestand aus folgenden Abschnitten:

1. Temperaturerhöhung auf 260 °C innerhalb von 24 h und Verbleiben bei 260 °C für 12 h,
2. Erhöhung auf 300 °C innerhalb von 4 h und Verbleiben bei 300 °C für 12 h,
3. Erhöhung auf 350 °C innerhalb von 5 h und Verbleiben bei 350 °C für 12 h,
4. Erhöhung auf 410 °C innerhalb von 6 h und Verbleiben bei 410 °C für 12 h und
5. Erhöhung auf 450 °C innerhalb von 4 h und Verbleiben bei 450 °C für 12 h.

Sofern die Asche für eine γ -spektrometrische Bestimmung von ^{137}Cs eingesetzt werden sollte, wurde die Veraschung an dieser Stelle abgebrochen, da sonst Verluste von flüchtigen Cäsium-Verbindungen (z. B. CsOH oder CsI) nicht auszuschließen gewesen wären. In den übrigen Fällen wurde die Temperatur innerhalb von 25 h weiter bis auf 700 °C erhöht und diese Temperatur für 12 h eingehalten. Die Einhaltung des Temperatur-Zeit-Programms wurde mithilfe eines programmierbaren mikroprozessorgesteuerten Reglers sichergestellt. In Verbindung mit der konservativen Auslegung des Programms konnte die Veraschung daher automatisch und unbeaufsichtigt erfolgen. Während der gesamten Dauer der Veraschung wurden mithilfe eines Gebläses ein gleichmäßiger Luftstrom durch die Glühkammer des Ofens geleitet und die Abluft über eine Abluftsammeleleitung mit Zugunterbrecher abgeführt. Auf diese Weise war gewährleistet, dass sich in der Glühkammer keine entzündlichen Gase ansammelten und keine größeren Mengen von schwer flüchtigen Pyrolyseprodukten (Ruß) entstanden. Die typischen Verbindungen des Strontiums und der in dieser Arbeit betrachteten Actinoide verbleiben unter diesen Bedingungen in der Asche [231].

Nach der Veraschung kühlten die Aschen im Ofen bis auf Raumtemperatur ab. In den meisten Fällen lag das Material in Form von sehr feinkörnigen, farblosen bis (vor allem

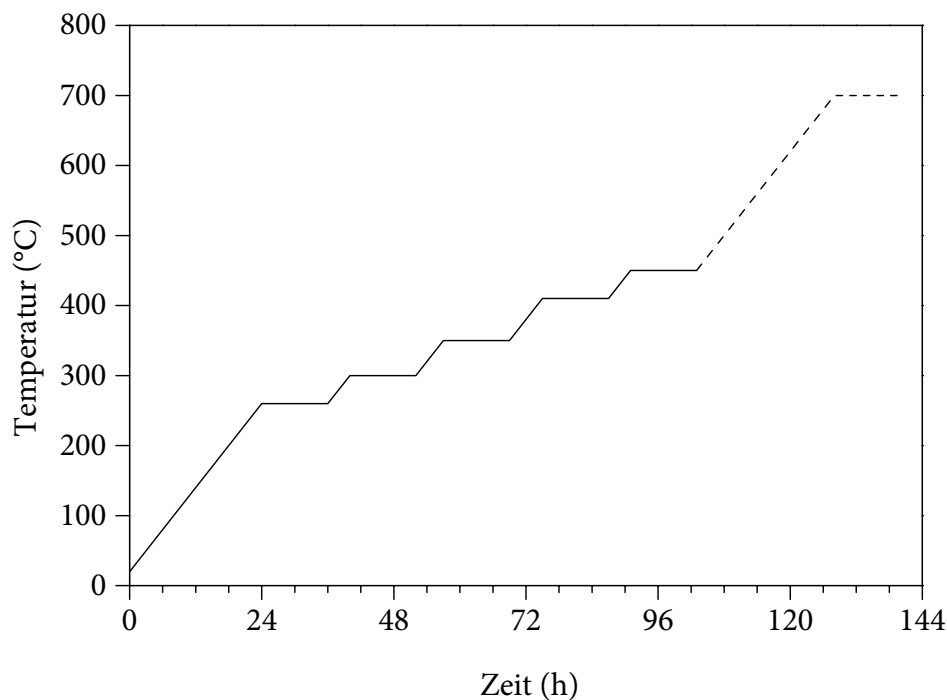


Abb. 28: Temperatur-Zeit-Programm für die Veraschung von Umweltproben

durch Eisen(III)-Verbindungen) rotbraun gefärbten Feststoffen vor, die besonders vorsichtig gehandhabt werden mussten, um Verluste durch Staubbildung zu vermeiden. Vor der weiteren Verarbeitung wurden zur Berechnung der Veraschungsausbeute bzw. des Gewichtsverlusts die jeweiligen Aschenmassen bestimmt. Dabei entsprachen typische Aschenmassen von Proben pflanzlicher oder tierischer Herkunft etwa 1–2 % des Frischgewichts; bei mineralischen Bodenproben waren die Veraschungsverluste dagegen vergleichsweise gering. Die Aschen wurden homogenisiert und in Weithals-Polyethylenflaschen luftdicht verpackt. In den Fällen, in denen nur wenig Material zur Verfügung stand (weniger als 10 g Aschenmasse) wurde die Asche direkt für die folgenden Schritte eingesetzt.

6.4.2 Aufschluss

Sofern eine hinreichende Aschenmasse verfügbar war, wurden etwa 10–15 g veraschtes Probenmaterial in ein 250-ml-Becherglas aus Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA) eingewogen. Die Asche wurde mit wenig Wasser angefeuchtet; eventuell an den Innenwänden des Becherglases haftende staubförmige Asche wurde mit wenig Wasser abgespült. Da die Asche merkliche Mengen von Carbonaten enthalten konnten, welche sich beim Zusatz von konzentrierten Säuren unter heftiger Gasentwicklung zersetzen würden, wurde der Inhalt des Becherglases zunächst mit wenig verdünnter Salpetersäure ($c = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$) versetzt und das Becherglas mit einem Uhrglas abgedeckt. Sofern eine Gasentwicklung die Anwesenheit von Carbonaten anzeigte, wurde langsam verdünnte Salpetersäure hinzugegeben, bis keine weitere Gasentwicklung mehr auftrat. Danach wurde das Uhrglas entfernt und gegebenenfalls

daran anhaftende Lösung mit verdünnter Salpetersäure in das Becherglas gespült. Anschließend wurde das Gemisch mit 10–20 ml konzentrierter Salpetersäure (Gehalt $\geq 65\%$; $d_4^{20} = 1,40 \text{ g cm}^{-3}$) und den an die spätere Kernstrahlungsmessungen angepassten internen Standards (sog. Tracern; vgl. Abschn. 6.7.8) ^{232}U , ^{242}Pu , ^{243}Am und ^{85}Sr in Form von salpetersauren Lösungen versetzt, wobei sich der Feststoff teilweise auflöste. Die typischerweise zunächst farblose bis gelbe Lösung wurde unter einer Heizlampe bis zur Trockene eingedampft. Dieses Verfahren hat gegenüber dem Eindampfen mithilfe von Heizplatten oder ähnlichen Wärmequellen den allgemeinen Vorteil, dass die Lösung trotz abnehmenden Volumens nicht zu sieden beginnt, wodurch Lösung verspritzt werden könnte, und dass der trockene Rückstand nicht überhitzt wird, wodurch Zersetzungsreaktionen auftreten sowie schwer lösliche oder fest an der Gefäßwand haftende Verbindungen entstehen könnten.

Der trockene Eindampfrückstand wurde in 20 ml konzentrierter Salpetersäure aufgenommen und erneut bis zur Trockene eingedampft. Etwaige Stoffe, die bei der Veraschung nur unvollständig oxidiert worden waren, wurden durch diese Behandlung zum größten Teil vollständig umgesetzt. Die dabei zwischenzeitig durch teilweise Auflösung des Rückstands entstehende Lösung erschien typischerweise farblos bis blassgrün, jedoch nicht länger gelb, da beim Abrauchen mit Salpetersäure (Siedepunkt des Azeotrops mit Wasser: $121,8^\circ\text{C}$ [197]) auch ein Großteil des Chlorids in Form von Salzsäure (Siedepunkt des Azeotrops mit Wasser: 110°C [197]) entfernt wurde, weshalb die intensiv gelb gefärbten Eisen(III)-Komplexe ($[\text{FeCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$) nicht mehr vorliegen konnten. Auf diese Weise wurde ein großer Teil der vorhandenen Salze in die entsprechenden Nitrate überführt, welche sich bei längerer Erwärmung des trockenen Eindampfrückstands allerdings teilweise wieder zersetzten [80, 304].

Um die besonders in Bodenproben und in einigen Proben pflanzlicher Herkunft vorhandenen Silikate sowie die eventuell vorhandenen aus einer Zr-U-O- oder (Zr, U)SiO₄-Phase bestehenden, kernbrennstoffhaltigen Partikel aufzuschließen, wurde ein Flusssäureaufschluss durchgeführt. Hierzu wurde der Eindampfrückstand so weit wie möglich in 10 ml konzentrierter Salpetersäure gelöst und das Gemisch mit 10 ml konzentrierter Flusssäure (Gehalt $\geq 40\%$; $d_4^{20} = 1,13 \text{ g cm}^{-3}$) versetzt. Dabei zeigte gegebenenfalls ein farbloser Niederschlag einen höheren Gehalt von Erdalkalimetallsalzen an. In der Regel wurde die überstehende Lösung, insbesondere wegen der Komplexierung von Fe^{3+} mit Fluorid, farblos. Das Reaktionsgemisch wurde vorsichtig bis zur Trockene eingedampft, wobei die Silikate unter Bildung von Siliziumtetrafluorid (SiF_4) und Hexafluorokieselsäure ($\text{H}_2[\text{SiF}_6]$) zerstört und zum Teil in Form des sehr flüchtigen Siliziumtetrafluorids entfernt wurden [22, 80, 149, 304]. Zur Vervollständigung des Aufschlusses wurde das Abrauchen mit 20 ml konzentrierter Flusssäure und ein weiteres Mal mit einem Gemisch aus 10 ml konzentrierter Salpetersäure und 10 ml konzentrierter Flusssäure wiederholt.

Zur Entfernung des bei der späteren Trennung störend wirkenden Fluorids wurde der trockene Eindampfrückstand so weit wie möglich in 10–20 ml konzentrierter Salpetersäure gelöst und unter einer Heizlampe sorgfältig bis zur Trockene eingedampft. Das Protolysegleichgewicht des unverbrauchten freien Fluorids wurde dabei von der relativ starken Salpetersäure ($\text{p}K_s = -1,37$ [80]) zur Seite der undissoziierten Flusssäure ($\text{p}K_s = 3,17$ [80]) zurückgedrängt, welche sich aus überschüssiger konzentrierter Salpetersäure leicht verdampfen ließ (Siedepunkt des Azeotrops von Flusssäure mit Wasser: $112,2^\circ\text{C}$ [197]). Die

Lösungen von Proben, die vor der Behandlung mit Flusssäure gefärbte Lösungen ergeben hatten, färbten sich während der Austreibung der Flusssäure zunehmend blassgrün, da insbesondere die Eisen(III)-Fluorokomplexe durch Aquokomplexe verdrängt wurden. Die getrockneten Rückstände waren in den meisten Fällen ebenfalls farbig. Schwer lösliche Fluoride, wie z. B. CaF_2 ($L = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$ [80]), SrF_2 ($L = 2,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$ [80]), MgF_2 ($L = 6,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$ [80]), PbF_2 ($L = 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$ [80]) oder BaF_2 ($L = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$ [80]), lösten sich unter der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure weitgehend auf. Bei hohen Gehalten von Erdalkalimetallsalzen musste die Behandlung unter Umständen wiederholt werden. Aus diesem Grund war es zweckmäßig, gegebenenfalls die für die ^{90}Sr -Bestimmung erforderlichen Strontium- und Calciumträger erst nach der Behandlung mit Flusssäure zuzusetzen, sofern diese nicht auch zur Bestimmung der chemischen Ausbeute herangezogen wurden. Besser als mit Salpetersäure gelingt im Allgemeinen das Austreiben der Flusssäure mit Schwefelsäure (Siedepunkt des Azeotrops mit Wasser: 338°C [197]), jedoch würden dabei schwer lösliche Sulfate erhalten, weshalb dieses Verfahren im vorliegenden Fall nicht zur Anwendung kommen konnte [304].

6.5 Chemische Trennung

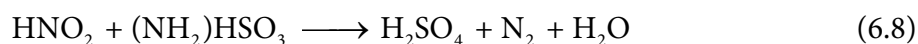
Die chemische Trennung umfasst die Entfernung der nach der Veraschung verbliebenen inaktiven Matrixbestandteile und störenden Radionuklide sowie die Aufkonzentrierung und Trennung der einzelnen Analyt-Elemente. Im analytischen Maßstab stehen hierzu zahlreiche Fällungs-, Ionenaustausch- und Extraktionsmethoden zur Verfügung [68, 73, 74, 127, 130, 132, 133, 135, 231, 289, 307]. In dieser Arbeit wurde ein Festphasenextraktionsverfahren angewandt [305, 306]. Hierzu wurde zunächst jeweils eine aufgeschlossene Probe in 10 ml einer Lösung aus Aluminiumnitrat ($c = 1 \text{ mol l}^{-1}$) in verdünnter Salpetersäure ($c = 3 \text{ mol l}^{-1}$) aufgenommen [307, 308, 309, 310, 311, 312]. Dabei war zur vollständigen Auflösung aller löslichen Probenbestandteile in vielen Fällen eine zusätzliche Verdünnung mit bis zu 20 ml verdünnter Salpetersäure ($c = 3 \text{ mol l}^{-1}$) erforderlich. Die zugesetzten Al^{3+} -Ionen banden einige störend wirkende Liganden, vor allem Phosphat und unvollständig entferntes Fluorid. Darüber hinaus wurden die Al^{3+} -Ionen stark hydrolysiert, wodurch in diesem Fall zusätzliches wirksames Nitrat freigesetzt wurde, was für die spätere Festphasenextraktion vorteilhaft war. Aus diesem Grund wirkte Al^{3+} nicht konkurrierend bei der Extraktion der Analyt-Ionen, wie etwa von Am^{3+} , sondern verbesserte sogar deren Aufnahme [313].

Die Probelösung wurde durch ein Blaubandfilter in ein 250-ml-Becherglas aus PFA filtriert. Zum Ausspülen des Aufschlussgefäßes wurden bis zu 10 ml verdünnte Salpetersäure ($c = 3 \text{ mol l}^{-1}$) eingesetzt. Anschließend wurde das Filter mit weiteren 10 ml verdünnter Salpetersäure gewaschen.

Im Gegensatz zu den meisten typischen aus der Matrix stammenden Kationen konkurrierte Fe^{3+} merklich mit Am^{3+} um die entsprechenden Bindungsplätze bei der Festphasenextraktion. Demzufolge verursachte es einen erheblichen negativen Effekt auf die Retention von Americium und gelangte außerdem in beträchtlichen Mengen in die eluierte Americium-Fraktion, was bei der Herstellung und α -spektrometrischen Messung der

Americium-Messpräparate störte. Um die Gegenwart von Fe^{3+} anzuzeigen, wurde die Probelösung mit einem Tropfen verdünnter Ammoniumthiocyanat-Lösung ($c = 1 \text{ mol l}^{-1}$) versetzt. Eine positive Reaktion war dabei an der blutroten Färbung der gegebenenfalls gebildeten Eisen(III)-thiocyanat-Komplexe zu erkennen [80, 149]. Um Fe^{3+} zu nicht störendem Fe^{2+} zu reduzieren, wurde die Lösung mit 1 ml einer frisch hergestellten Ascorbinsäure-Lösung ($c = 1 \text{ mol l}^{-1}$) versetzt. Falls dabei nach 2–3 min die rote Färbung bestehen blieb, wurde tropfenweise weitere Ascorbinsäure-Lösung hinzugegeben, bis die rote Färbung verschwunden war [309, 310, 311, 312, 314]. Die auf diese Weise reduzierte Lösung wäre an der Luft langsam wieder oxidiert worden, weshalb die weiteren Arbeitsschritte im direkten Anschluss ausgeführt wurden. Eine begrenzte Stabilisierung der Probe ließ sich durch einen geringfügigen Überschuss von Ascorbinsäure erreichen.

Durch die Einwirkung der Ascorbinsäure wurde in der Lösung teilweise auch Nitrat zu störendem Nitrit reduziert. Aus diesem Grund wurden 2 ml einer verdünnten Amidoschwefelsäure-Lösung ($c = 0,6 \text{ mol l}^{-1}$) eingesetzt, welche in der vorliegenden Lösung gemäß



eine effektive Zerstörung des Nitrits bewirkte. Um die in saurer Lösung mögliche Nebenreaktion der Salpetrigen Säure zu Salpetersäure und Stickstoffmonoxid zu unterdrücken, hat es sich bewährt, die Amidoschwefelsäure bereits vor der Reduktion mit Ascorbinsäure zuzusetzen.

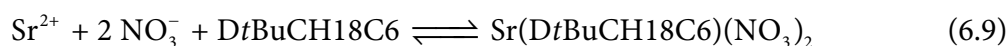
Unter den durch das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -System bestimmten Redox-Bedingungen ($E^0 \approx 0,82 \text{ V}$ bei $\text{pH} \approx -0,5$) wurde Plutonium, welches zunächst in einem undefinierten Gemisch der verschiedenen möglichen Oxidationsstufen vorlag, hauptsächlich durch die Reaktion mit Fe^{2+} in die Oxidationsstufe +III überführt (vgl. Abschn. 5.5.1). Außerdem reagierte NpO_2^+ zu Np^{4+} , während UO_2^{2+} nicht reduziert wurde, was für die folgende Trennung der Actinoide ausgenutzt wurde [80, 122, 127]. Wäre das gebildete Nitrit nicht zuvor zerstört worden, hätte es an dieser Stelle eine unerwünschte Oxidation von Pu^{3+} und Np^{4+} zu Pu^{4+} bzw. NpO_2^+ hervorgerufen (siehe auch Abb. 31).

Um vergleichbare Reaktionsbedingungen auch in den Probelösungen herzustellen, in denen eine sehr geringe Eisenkonzentration vorlag, wurde im Fall eines negativen Fe^{3+} -Nachweises (als Thiocyanat-Komplex) die Probelösung mit 2 ml einer frisch hergestellten Eisen(II)-sulfamat-Lösung ($c \approx 0,6 \text{ mol l}^{-1}$) versetzt und das dabei eventuell gebildete Fe^{3+} mit geringfügig überschüssiger Ascorbinsäure reduziert. (Zur Darstellung der Eisen(II)-sulfamat-Lösung wurden zunächst 57 g Amidoschwefelsäure in etwa 150 ml Wasser aufgenommen, auf $70 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, portionsweise mit 7 g pulverförmigem Eisen versetzt und gerührt, bis sich der Feststoff nicht weiter auflöste. Die grüne Lösung wurde abfiltriert und mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt [309, 310, 311, 312]. In einem luftdicht verschlossenen Behälter, kühl und dunkel gelagert, war diese Lösung mindestens eine Woche lang haltbar. Lösungen, die infolge einer Oxidation zu Fe^{3+} erkennbar gelb oder braun gefärbt waren, wurden nicht weiter verwendet.)

Für die Festphasenextraktion wurden Extraktionsmaterialien (sog. *Resins*) mit relativ kleinen Partikelgrößen von 50–100 μm eingesetzt, wohingegen vergleichbare, durch

Schwerkraft betriebene Trennsäulen gewöhnlich Partikelgrößen von 100–150 μm aufwiesen. Hierdurch wurde die Bandverbreiterung der zu trennenden Komponenten bei ihrer Bewegung entlang der Säule vermindert und damit die Trennleistung der Säule verbessert. Darüber hinaus besaß das feinkörnigere *Resin* den Vorteil, dass die Säulen trockenlaufen konnten, ohne dass sich Risse oder Kanäle im Säulenbett bildeten, welche die Säule unbrauchbar gemacht hätten. Dieser Umstand erlaubte es, die Säule vor jedem Wechsel des Laufmittels weitgehend zu entleeren, wodurch die unerwünschte Vermischung unterschiedlicher Laufmittel innerhalb der Säule unterdrückt wurde. Ein Nachteil der kleineren Partikelgröße war die Abnahme der durch die Schwerkraft bedingten Flussrate durch die Säule. Um trotzdem praktikable Flussraten zu erreichen, wurde die Apparatur so gestaltet, dass an die Extraktionssäule ein regelbarer Unterdruck angelegt werden konnte. Hierzu wurde in eine so genannte *Vacuum-Box* (*Eichrom vacuum box system AC-24-BOX*) ein zusätzlicher Innenbehälter (*Eichrom inner liner AC-24-LINER*) eingesetzt, um etwaige verspritzte Flüssigkeiten aufzufangen. In diesen Behälter wurde ein Zentrifugenröhrchenständer (*Eichrom inner centrifuge tube rack*) derart eingepasst, dass hiermit verschiedene Auffanggefäße, wie zum Beispiel Bechergläser, Zentrifugenröhrchen oder LSC-Probenfläschchen (sog. *Vials*), direkt unter den Extraktionssäulen positioniert werden konnten. In jede der 24 Öffnungen der *Vacuum-Box* wurde jeweils eine geeignete 1000- μl -Pipettenspitze (*Eichrom Yellow Outer Tip AC-1000-OT*) eingesetzt. Die Pipettenspitzen bildeten die Abläufe der Extraktionssäulen und sorgten für eine reproduzierbare Bildung sowie ein definiertes Abreißen der Tropfen der ablaufenden Flüssigkeiten. Um das Volumen der Abläufe und die mit Flüssigkeiten beaufschlagten Oberflächen zu verkleinern, wurde in jede Pipettenspitze eine passende Fibrinspitze (*Eichrom White Inner Tip AC-1000-IT*) eingeschoben. Dabei entsprachen die Anschlüsse der Fibrinspitzen genormten Luer-Innenkegeln, sodass kompatible Bauelemente direkt und ohne zusätzliche Befestigung aufgesetzt werden konnten [315]. Bei den nicht benötigten Öffnungen wurden die Fibrinspitzen mit Stopfen von der Größe eines Luer-Außenkegels (*Eichrom Vacuum Manifold Cover Plugs*) verschlossen [316].

Die eigentliche Extraktionssäule wurde aus 2-ml-Patronen (sog. *Cartridges*) aufgebaut. Diese besaßen an ihrer Unterseite einen Anschluss mit Luer-Außenkegel und an ihrer Oberseite eine Öffnung mit Luer-Innenkegel und konnten somit zu verschiedenen Kombinationen direkt verbunden werden. Der Aufbau der vollständigen Extraktionssäule ist in Abb. 29 schematisch dargestellt. Sofern bei der chemischen Trennung Sr^{2+} in einer separaten Fraktion gewonnen werden sollte, wie insbesondere zum Zweck der Bestimmung von ^{90}Sr , wurde auf die Fibrinspitze zunächst eine *Cartridge* aufgesetzt, die mit 2 ml kommerziell erhältlichem *Sr-Resin* der Partikelgröße 50–100 μm gefüllt war (*Eichrom Sr Resin Cartridge SR-R50-S* oder *SR-R200-S*) [308]. Hierbei handelte es sich um ein inertes und unlösliches chromatographisches Acrylester-Polymer (*Rohm and Haas Amberchrom™ CG71*), welches mit 40 % einer Lösung eines Isomerenmischs des Kronenethers 4,4'(5')-bis(*tert*-butylcyclohexano)-18-Krone-6 (*DtBuCH18C6*; (6.10)) in 1-Octanol ($c = 1 \text{ mol l}^{-1}$) beladen war, wobei sich eine Schüttdichte von etwa $0,35 \text{ g ml}^{-1}$ ergab. Dieser Kronenether bildete bevorzugt mit Sr^{2+} und dem Gegenion NO_3^- einen stabilen Komplex:



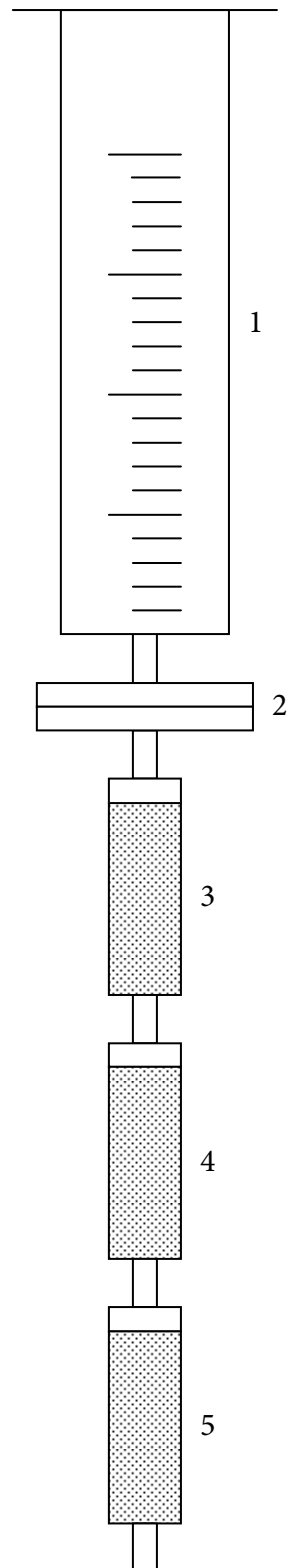
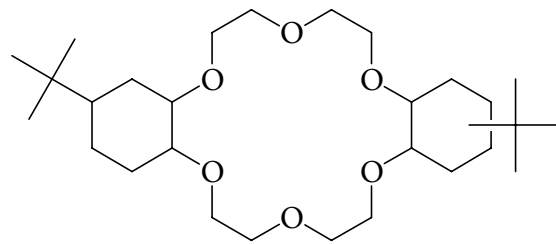


Abb. 29: Schematischer Aufbau der Extraktionsapparatur: 1) Reservoir (Einmalspritze), 2) Spritzenvorsatzfilter, 3) UTEVA®-Resin-Cartridge, 4) TRU-Resin-Cartridge, 5) Sr-Resin-Cartridge (optional)



(6.10)

Demgemäß verbesserte sich die Extraktion mit zunehmender Konzentration der Salpetersäure. Umgekehrt war eine Elution des Sr^{2+} durch Lösungen mit sehr niedriger Nitratkonzentration möglich. Die Unterscheidung ähnlicher Kationen, wie z. B. Ca^{2+} , Ba^{2+} oder Pb^{2+} beruhte dabei auf der Größenselektivität des Kronenethers. Die Arbeitskapazität der *Sr-Resin-Cartridge*, welche als 50 % der maximalen Kapazität definiert ist, entsprach etwa 13 mg Sr^{2+} , wodurch die einsetzbare Menge des Strontium-Trägers begrenzt wurde. Bei der Berechnung der erwarteten Beladung des *Resins* war außerdem das aus der Probe stammende Sr^{2+} und das noch stärker gebundene Pb^{2+} zu berücksichtigen. K^+ und Ba^{2+} wurden zwar weniger stark gebunden als Sr^{2+} , konnten jedoch bei sehr hohen Konzentrationen verdrängend wirken, weshalb in solchen Fällen eine relative Vergrößerung der eingesetzten Arbeitskapazität vorgesehen wurde. War dabei eine größere absolute Menge erforderlich, konnte entweder eine zusätzliche *Sr-Resin-Cartridge* in die Apparatur eingefügt werden, oder es wurde ganz auf *Sr-Resin-Cartridges* verzichtet und stattdessen eine separate Abtrennung

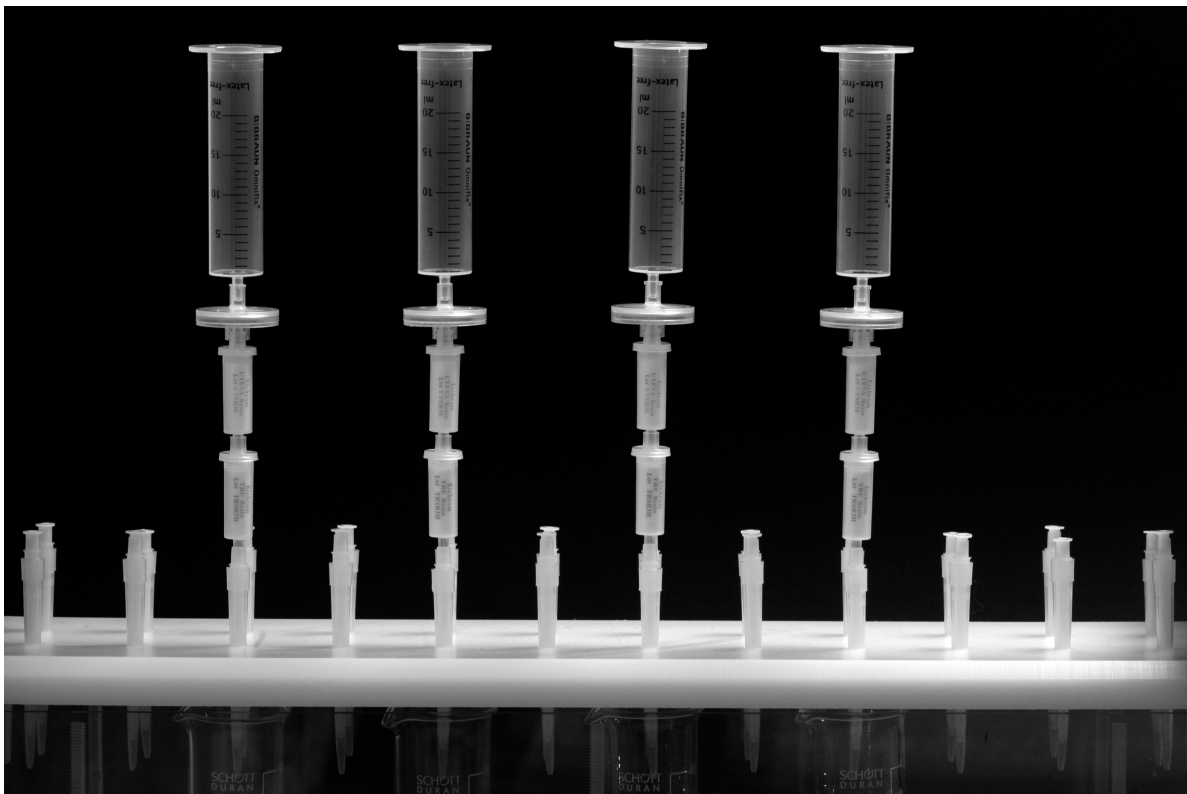
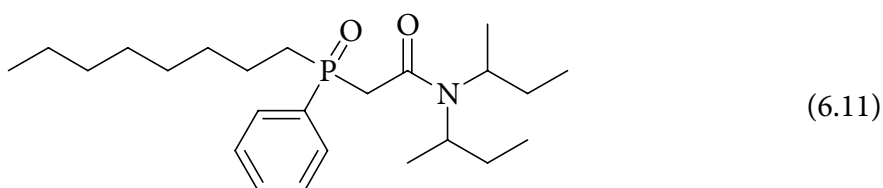


Abb. 30: Vierfach ausgeführte Extraktionsapparatur ohne optionale *Sr-Resin-Cartridges*

von Sr^{2+} aus der Probelösung nach erfolgter Extraktion der Actinoiden durchgeführt [63, 314, 317, 318, 319, 320]. Abb. 30 zeigt vier solche Extraktionssäulen, bei denen die optionalen *Sr-Resin-Cartridges* weggelassen wurden.

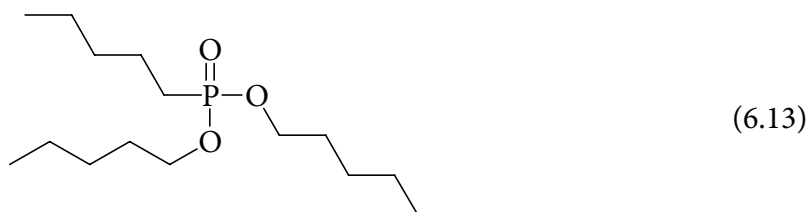
Auf die *Sr-Resin-Cartridge* bzw. unbelegte Fibrinspitze wurde direkt eine mit 2 ml kommerziell erhältlichem *TRU-Resin* (*TRans Uranium specific resin*) der Partikelgröße 50–100 μm gefüllte *Cartridge* (*Eichrom TRU Resin Cartridge TR-R50-S* oder *TR-R200-S*) aufgesetzt. Das Extraktionsmaterial bestand in diesem Fall aus einer Lösung von Octylphenyl-N,N-di-isobutyl-carbamoylphosphinoxid (CMPO; (6.11)) in Tri-*n*-butylphosphat (TBP; (6.12)), welche auf ein inertes chromatographisches Acrylester-Polymer (*Rohm and Haas Amberchrom™ CG71*) aufgebracht war, wobei sich eine Schüttdichte von etwa 0,37 g ml^{-1} ergab [319].



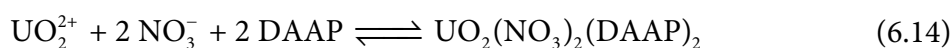
Das CMPO/TBP-System komplexierte Actinoide und vermochte diese aus verschiedenen wässrigen Lösungen zu extrahieren. Im Allgemeinen wurden Actinoid-Kationen aus salpetersauren Lösungen über weite Konzentrationsbereiche mit guten Ausbeuten sorbiert, während aus salzsauren Lösungen eine Retention meist nur bei einer relativ hohen Säurekonzentration zu beobachten war. Insbesondere für die dreiwertigen Actinoid-Kationen Am^{3+} , Cm^{3+} und Pu^{3+} war der für die Extraktion aus Salzsäure geeignete Konzentrationsbereich vergleichsweise schmal, wobei auch unter optimalen Bedingungen keine gute Retention erreicht werden konnte. Dieser Umstand konnte jedoch mit Vorteil für die spezifische Elution der dreiwertigen Actinoid-Kationen ausgenutzt werden. Die Arbeitskapazität der *TRU-Resin-Cartridge* war mit einem Äquivalent von etwa 9 mg Am^{3+} (z. B. etwa 10^9 Bq ^{241}Am) deutlich größer dimensioniert, als es für die eigentliche Abtrennung der Actinoide erforderlich war. Auf diese Weise konnte in der Probelösung auch eine gewisse Konzentration von konkurrierenden Ionen toleriert werden, ohne dass eine merkliche Verdrängung der Actinoid-Ionen auftrat [313, 314, 321].

Auf die *TRU-Resin-Cartridge* wurde direkt eine weitere *Cartridge* aufgesteckt, welche mit 2 ml kommerziell erhältlichem *UTEVA®-Resin* (*Uranium and TEtraValent Actinides specific resin*) der Partikelgröße 50–100 μm gefüllt war (*Eichrom UTEVA® Resin Cartridge UT-R50-S* oder *UT-R200-S*). Dieses Material bestand aus einem Acrylester-Polymer (*Rohm and Haas*

Amberchrom™ CG71) als inerte, feste Phase, auf der Dipentyl-pentylphosphonat (DAAP; (6.13)) fixiert war.



Dieser Ligand zeigte eine hohe Affinität zu den allgemein leicht komplexierbaren vierwertigen Actinoid-Kationen sowie zu UO_2^{2+} , während die dreiwertigen Actinoid-Kationen kaum gebunden wurden. Die Extraktion mit DAAP verlief unter Einbeziehung von Gegenionen als Hilfsliganden, welche die Ladung des Kations neutralisierten. Zum Beispiel kann für die Extraktion von UO_2^{2+} aus salpetersaurer Lösung folgendes Gleichgewicht formuliert werden:



Die Retention auf der Säule bzw. die Elution ließen sich somit über die Konzentration des Hilfsliganden steuern. Die Arbeitskapazität der *UTEVA®-Resin-Cartridge* war mit etwa 64 mg UO_2^{2+} (d. h. etwa 800 Bq ^{238}U) größer dimensioniert, als es für die Isolierung von Uran notwendig war. Dadurch konnte auch bei Anwesenheit verschiedener konkurrierender Kationen ausgeschlossen werden, dass UO_2^{2+} während der Extraktion durchbrach und auf die nachfolgende *TRU-Resin-Cartridge* gelangte [299, 314, 321, 322].

Auf die *UTEVA®-Resin-Cartridge* wurde direkt ein Spritzenvorsatzfilter mit einer hydrophilen Celluloseacetat-Membran der Porengröße 0,45 μm und Luer-Anschlüssen gesteckt. Dieses Filter diente insbesondere zum Schutz der Extraktionssäule vor Feststoffen, die während der Konditionierung der Probelösung kristallisiert waren. Im Fall einer merklichen Abnahme der Durchflussrate der Säule genügte in den meisten Fällen ein Austausch dieses Filters, um die normale Durchflussrate wiederherzustellen.

Den oberen Abschluss der Extraktionssäule bildete eine Einmalspritze mit Luer-Anschluss (ohne Kanüle), welche als Reservoir für die verschiedenen eingesetzten Flüssigkeiten diente. Das Volumen der Einmalspritze wurde entsprechend der einzusetzenden Flüssigkeitsmenge ausgewählt. Dabei wurde bei einem Wechsel der Lösung auch die Einmalspritze durch eine neue ersetzt, um eine schärfere Trennung der unterschiedlichen Wasch- und Elutionslösungen zu erreichen. Mithilfe des Kolbens der Einwegspritze konnte dem System bei Bedarf ein geringer Überdruck aufgeprägt werden. Dies war jedoch normalerweise nicht erforderlich, weswegen der Kolben in der Regel entfernt wurde.

Das freie Volumen des Säulenbetts einer *Cartridge* betrug etwa 1,3 ml. Dazu kamen die durch die verschiedenen Anschlüsse gebildeten Leerräume. Um die Säule zu konditionieren, wurden daher 5 ml verdünnte Salpetersäure ($c = 3 \text{ mol l}^{-1}$) in das Reservoir eingefüllt. Bei Verwendung der optionalen *Sr-Resin-Cartridge* wurde das Volumen der Lösung auf 7 ml

erhöht. Die Durchflussrate wurde durch Anlegen eines Unterdrucks an die *Vacuum-Box* auf $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ eingestellt.

Anschließend wurde die vorbereitete Probenlösung in das Reservoir der Säule überführt und mit einer Durchflussrate von $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ durch die Säule fließen gelassen. Hierbei konnte es durch die verschiedenen auf der Säule gebildeten Komplexe zu einer deutlichen Verfärbung der *Resins* kommen. Insbesondere wurde das *TRU-Resin* häufig durch Thiocyanat-Komplexe rot gefärbt. Nach vollständiger Aufgabe der Lösung wurde das Probengefäß mit 5 ml verdünnter Salpetersäure ($c = 3 \text{ mol l}^{-1}$) ausgespült und diese Lösung ebenfalls in das Reservoir transferiert. Dabei wurde die Durchflussrate auf $1,0\text{--}3,0 \text{ ml min}^{-1}$ erhöht. Schließlich wurden 5 ml verdünnte Salpetersäure ($c = 3 \text{ mol l}^{-1}$) direkt in das Reservoir gegeben, um die Flüssigkeit im gesamten freien Säulenvolumen vollständig durch reines Laufmittel zu ersetzen [308, 311].

Beim Durchgang durch die Säule wurden die abzutrennenden Analyt-Ionen von den verschiedenen Festphasen extrahiert. Die zuerst passierte *UTEVA®-Resin-Cartridge* entfernte UO_2^{2+} , Th^{4+} und Np^{4+} quantitativ aus der Lösung. Darüber hinaus wäre an dieser Stelle auch Pu^{4+} extrahiert worden; jedoch war dieses bei der Probenvorbereitung gezielt zu Pu^{3+} reduziert worden, um eine Differenzierung zu ermöglichen [322]. Stattdessen wurde Pu^{3+} zusammen mit Am^{3+} und Cm^{3+} von der folgenden *TRU-Resin-Cartridge* extrahiert. Ohne die vorhergehende Abtrennung durch das *UTEVA®-Resin* wären auch UO_2^{2+} , Th^{4+} und Np^{4+} am *TRU-Resin* gebunden worden. Eine eventuelle langsame Oxidation von Pu^{3+} zu Pu^{4+} , insbesondere infolge der Veränderung der Lösungszusammensetzung beim Durchgang durch die Säule, wäre an dieser Stelle akzeptabel gewesen, da Pu^{4+} ebenfalls von *TRU-Resin* extrahiert worden wäre [319]. Sr^{2+} und Pb^{2+} wurden gegebenenfalls durch die optionale *Sr-Resin-Cartridge* entfernt, während ein Großteil der verschiedenen Matrixelemente alle *Cartridges* ungehindert passieren konnte [308, 313, 314]. Sofern keine *Sr-Resin-Cartridge* verwendet wurde, konnten das während der Probenaufgabe und dem anschließenden Spülen anfallende Eluat für eine separate Sr^{2+} -Aufarbeitung eingesetzt werden [63].

Zur Trennung der drei entstandenen Elementgruppen wurde die Extraktionsapparatur zerlegt. Die einzelnen belegten *Cartridges* wurden jeweils anstelle des Verschlussstopfens auf eine unbenutzte Fibrinspitze gesteckt und mit einem neuen Reservoir versehen, sodass getrennte Extraktionssäulen entstanden, die unabhängig voneinander bearbeitet werden konnten [308, 311].

Die beladene *UTEVA®-Resin-Cartridge* wurde zunächst bei einer Durchflussrate von $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ mit 30 ml verdünnter Salpetersäure ($c = 3 \text{ mol l}^{-1}$) gespült, um eventuell extrahiertes Polonium zuverlässig zu entfernen (vgl. Abschn. 6.7.6). Nachdem die Spüllösung vollständig abgelaufen war, wurde die Säule mit 5 ml Salzsäure ($c = 9 \text{ mol l}^{-1}$) gespült, um das *UTEVA®-Resin* in das Chlorid-System zu überführen. Hierbei konnte Neptunium zum Teil von der Säule eluiert werden. Abschließend wurden 20 ml einer Oxalsäure-Lösung ($c = 0,05 \text{ mol l}^{-1}$) in Salzsäure ($c = 5 \text{ mol l}^{-1}$) in das Reservoir gegeben und mit einer Rate von 1 ml min^{-1} durch die Säule geführt. Diese Lösung eluierte Neptunium, Thorium sowie unvollständig reduziertes Pu^{4+} von der *Cartridge* und entfernte außerdem eventuell vorhandene Eisen-Ionen, die bei der späteren Herstellung von Messpräparaten gestört hätten. Es erscheint möglich, die Methode an dieser Stelle so zu erweitern, dass eine Neptunium- und eine Thoriumfraktion isoliert werden können. Da jedoch diese Elemente nicht im

Zusammenhang mit der Fragestellung dieser Arbeit standen, wurde diese Option nicht weiter untersucht. Das Eluat wurde daher verworfen. Unter dem Auslauf der Extraktions-säule wurde nun ein 50-ml-Becherglas aus PFA platziert. Die Säule wurde mit 15 ml verdünnter Salzsäure ($c = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$) bei einer Durchflussrate von $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ gespült, um das Uran zu eluieren [299, 311, 322]. Dieses Eluat konnte zur Herstellung eines Uran-Messpräparats eingesetzt werden.

Die beladene *TRU-Resin-Cartridge* wurde als Erstes mit 5 ml verdünnter Salpetersäure ($c = 2 \text{ mol l}^{-1}$) bei einer Durchflussrate von $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ gespült, um die Säurekonzentration vor dem nächsten Reaktionsschritt abzusinken. Dann wurde die Säule langsam ($\text{max. } 1 \text{ ml min}^{-1}$) mit 5 ml einer frisch angesetzten Natriumnitrit-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$) in verdünnter Salpetersäure ($c = 2 \text{ mol l}^{-1}$) gespült. Typischerweise färbte sich das *TRU-Resin* hierbei blau. Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure wurde das extrahierte Pu^{3+} effektiv zu Pu^{4+} oxidiert, jedoch nicht zu PuO_2^{2+} ; PuO_2^+ war in der vorliegenden stark sauren Lösung ($\text{pH} < 0$) nicht existenzfähig (vgl. Abschn. 5.5.1). Die theoretischen Anteile der einzelnen Oxidationsstufen von Plutonium sind in Abb. 31 in Abhängigkeit vom Redoxpotenzial dargestellt. Dabei ist unter realen Bedingungen der Bereich, in dem Pu^{4+} vorherrscht, durch Komplexstabilisierung zusätzlich vergrößert. Da aus salpetersaurer Lösung auch Pu^{4+} durch *TRU-Resin* extrahiert wurde, fand während dieses Spülschrittes keine Elution von Plutonium statt [313].

Nach der Oxidation des Plutoniums zu Pu^{4+} konnten Am^{3+} und Cm^{3+} selektiv von der *TRU-Resin-Cartridge* eluiert werden, indem die vergleichsweise schlechte Absorption

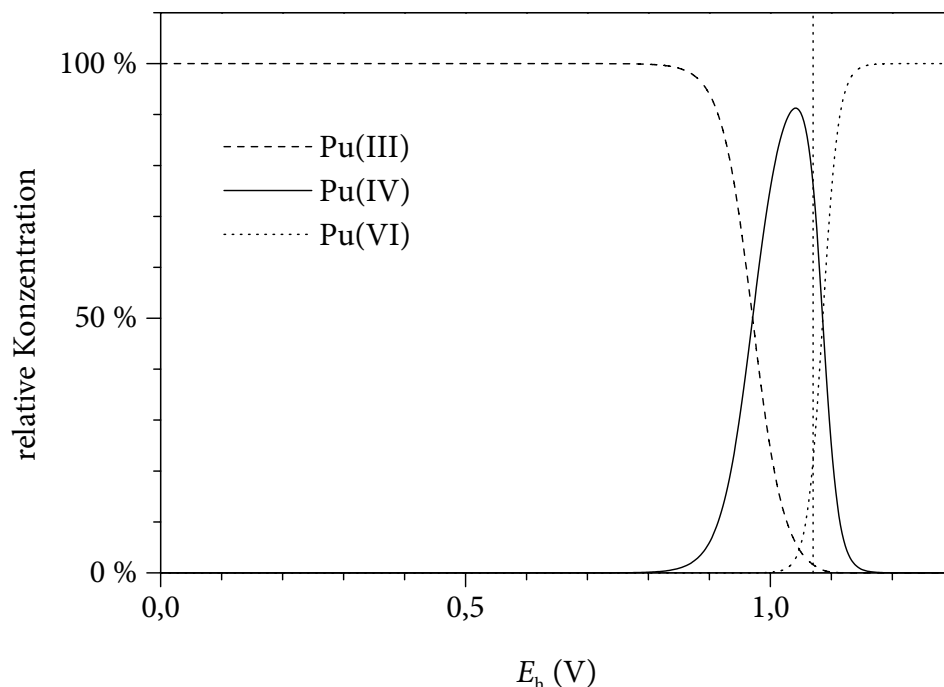


Abb. 31: Oxidationsstufen von Plutonium in saurer Lösung $c(\text{H}^+) = 2 \text{ mol l}^{-1}$ ohne Berücksichtigung von Komplexen oder schwer löslichen Verbindungen. Das Normalpotenzial (E^0) von HNO_2/NO_2 bei etwa $1,07 \text{ V}$ ist gekennzeichnet.

der dreiwertigen Actinoid-Ionen aus salzsaurer Lösung ausgenutzt wurde. Hierzu wurde zunächst durch einen Spülschritt mit 5 ml verdünnter Salpetersäure ($c = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$) die Nitratkonzentration in der *TRU-Resin-Cartridge* abgesenkt. Anschließend wurden die bis zu diesem Zeitpunkt angefallenen Eluate verworfen; die nun folgenden Eluate wurden in einem 50-ml-Becherglas aus PFA gesammelt. Um das *TRU-Resin* in das Chlorid-System zu überführen, wurden 3 ml Salzsäure mit einer Durchflussrate von $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ durch die Säule geführt. Teilweise setzte hierbei bereits die Elution von Am^{3+} und Cm^{3+} ein. Die Hauptmenge wurde danach mit 20 ml verdünnter Salzsäure ($c = 4 \text{ mol l}^{-1}$) mit einer Rate von $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ eluiert. Dieser Elutionsschritt war durch das überdimensionierte Volumen der Elutionslösung (20 ml entsprechen etwa dem 15fachen des freien Säulenvolumens) und durch die Vereinigung mit der zuvor eluierten konzentrierteren Lösung sehr konservativ ausgelegt. Auf diese Weise wurde gewährleistet, dass keine Differenzierung von Am^{3+} und Cm^{3+} , insbesondere durch elutionschromatographische Effekte, auftrat. Dies war eine unabdingbare Voraussetzung für die Verwendung von ^{243}Am als Tracer für Curium. Darüber hinaus verhielt sich auch Gd^{3+} hinreichend ähnlich wie Am^{3+} und Cm^{3+} , um ebenso vollständig in diese Fraktion zu gelangen. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, anstelle des ^{243}Am als Tracer ein α -strahlendes Gadolinium-Nuklid, wie z. B. ^{148}Gd ($t_{1/2} = 75 \text{ a}$; $E_{\alpha} = 3182,8 \text{ keV}$), einzusetzen, insbesondere um gleichzeitig ^{241}Am und ^{243}Am bestimmen zu können. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit war dies allerdings nicht erforderlich, weshalb hier grundsätzlich ^{243}Am als Tracer Verwendung fand (vgl. Abschn. 6.7.8.4). Das Am^{3+} und Cm^{3+} enthaltende Eluat wurde zur Herstellung eines entsprechenden Messpräparates eingesetzt; das entsprechende PFA-Becherglas wurde durch ein anderes Auffanggefäß ersetzt.

Zur Entfernung von eventuell durch die *UTEVA®-Resin-Cartridge* durchgebrochenem Th^{4+} wurde die *TRU-Resin-Cartridge* mit 25 ml Salzsäure ($c = 4 \text{ mol l}^{-1}$), welche $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ Flussäure enthielt, bei einer Durchflussrate von $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ gewaschen. Dabei blieb Pu^{4+} weiterhin an das *TRU-Resin* gebunden. Das anfallende Eluat wurde verworfen und ein leeres 50-ml-Becherglas aus PFA als Auffanggefäß eingesetzt. Schließlich wurden zur Elution von Plutonium 10 ml einer Ammoniumhydrogenoxalat-Lösung ($c = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$) in das Reservoir gegeben. (Ammoniumhydrogenoxalat ist im Allgemeinen nicht kommerziell erhältlich. Die Lösung wurde daher aus Oxalsäure-Dihydrat [$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$] und di-Ammoniumoxalat-Monohydrat [$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$] hergestellt.) Dieses Eluat konnte zur Herstellung eines Plutonium-Messpräparats verwendet werden.

Sofern die optionale *Sr-Resin-Cartridge* verwendet wurde, wurde diese zunächst mit 10 ml Salpetersäure ($c = 8 \text{ mol l}^{-1}$) bei einer Durchflussrate von $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ gespült. Unter anderem wurden durch diesen Schritt die bei der späteren Kernstrahlungsmessung störenden radioaktiven Cs^+ - und Ra^{2+} -Ionen entfernt. Außerdem wurde das in Umweltproben häufig vorkommende Ca^{2+} eluiert, was mit vielen anderen chemischen Methoden nur wenig effektiv von Sr^{2+} zu trennen gewesen wäre. Anschließend wurden 10 ml verdünnte Salpetersäure ($c = 3 \text{ mol l}^{-1}$) in das Reservoir gegeben, um die Elution der mit Sr^{2+} aufgrund ähnlicher Ionenradien konkurrierenden Ionen K^+ und Ba^{2+} zu vervollständigen. Außerdem wurde hierbei ein letztes Mal Y^{3+} von der Säule entfernt, sodass der Zeitpunkt dieses Spülschrittes den Beginn des Einwachsens von ^{90}Y in das radioaktive Gleichgewicht mit ^{90}Sr darstellt, was für die Berechnung der ^{90}Sr -Aktivität aus ^{90}Y -Aktivitätsmessungen ausgenutzt werden kann. Die dabei anfallenden Eluate wurden im Allgemeinen verworfen. Eine

separate Y^{3+} -Fraktion, welche zur direkten Bestimmung von ^{90}Y hätte dienen können, konnte nicht gewonnen werden, da Y^{3+} zum Teil durch die *TRU-Resin-Cartridge* abgetrennt worden war.

Schließlich wurde ein LSC-Probenfläschchen (sog. *Vial*) unter dem Auslauf der Säule platziert und das Sr^{2+} mit 18 ml verdünnter Salpetersäure ($c = 0,05 \text{ mol l}^{-1}$) bei einer Durchflussrate von $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ eluiert [308]. Hierbei verblieb das stärker durch *Sr-Resin* gebundene Pb^{2+} auf der Säule [314, 319]. Abhängig von der gewählten Methode zur Kernstrahlungsmessung wurde das Eluat entweder direkt zur Herstellung eines Messpräparats eingesetzt oder zunächst mithilfe einer Heizlampe vorsichtig bis zur Trockene eingedampft und anschließend in einem geeigneten Lösungsmittel aufgenommen.

Für den Fall, dass keine *Sr-Resin-Cartridge* eingesetzt worden war, konnten die vereinigten Eluate, welche bei der Probenaufgabe und den folgenden Spülschritten angefallen waren, für eine separate Isolierung von Sr^{2+} verwendet werden. Hierzu geeignete Methoden wurden in einer vorangegangenen Arbeit untersucht [320] und sind unter anderem auch in [231, 289, 307, 314, 317, 323] beschrieben. Der dabei gewöhnlich vorgenommene zusätzliche Reinigungsschritt zur Abtrennung vierwertiger Kationen, wie insbesondere Pu^{4+} , Np^{4+} , Ce^{4+} und Th^{4+} , konnte in diesem Fall entfallen, da diese bereits durch die Extraktion mit *UTEVA-Resin* entfernt worden waren.

6.6 Wiederverwendbarkeit der Materialien

Prinzipiell sind mit Ausnahme der Spritzenvorsatzfilter alle für die Extraktionsapparatur verwendeten Bauelemente mehrmals verwendbar. Der mehrfache Einsatz der verschiedenen, zur Festphasenextraktion genutzten *Resins* wird durch eine stetige Verminderung der Arbeitskapazität während des Gebrauchs begrenzt. Die Ursache hierfür liegt hauptsächlich in der langsamen Elution der organischen Phase durch die eingesetzten Laufmittel und des damit einhergehenden Verlustes der nicht kovalent gebundenen, sondern lediglich adsorbierten Liganden. Besonders relevant wird dies bei Dimensionierung der *Sr-Resin-Cartridge* in Relation zu den Stoffmengen des in der Probe enthaltenen Sr^{2+} und Pb^{2+} sowie des zugesetzten Sr^{2+} -Trägers. Bei der konventionellen Verwendung des *Sr-Resins* [323] beträgt der Kapazitätsverlust etwa 1–2 % pro durchgeführte chemische Trennung. Dieser Effekt lässt sich allerdings durch eine Sättigung des Laufmittels mit 1-Octanol, welches den Hauptbestandteil der organischen Phase von *Sr-Resin* darstellt, auf einen Wert von weniger als 0,5 % vermindern [320]. Für die Wiederverwendbarkeit von *TRU-Resin* und *UTEVA®-Resin* ergeben sich durch den Kapazitätsverlust keine praktischen Einschränkungen, da die typischen zu extrahierenden Stoffmengen der Actinoide vergleichsweise klein sind [321].

Grundsätzlich problematisch bei der Wiederverwendung von Materialien ist die Gefahr der Verschleppung von Kontaminationen. Dies betrifft besonders den Umgang mit trägerfreien Radionukliden, da in ihrem Fall die verschiedenen Adsorptionseffekte die größten relativen Auswirkungen zeigen (vgl. Abschn. 1.1). Aus diesem Grund ist anhand von Blindproben (sog. *Blanks*) eine regelmäßige Kontrolle des durch die Bearbeitung der Proben verursachten Beitrags zum Messeffekt bei der späteren Kernstrahlungsmessung

durchzuführen [231]. Dieser verfahrensbezogene Effekt ist unabhängig von der ohne Probe beobachteten Untergrundzählrate (dem so genannten Nulleffekt) des jeweils verwendeten Spektrometers und somit für alle entsprechend der jeweiligen Methode behandelten Proben zusätzlich zu berücksichtigen (vgl. Abschn. 6.7.7). Darüber hinaus ist eine besondere Reinigung der gebrauchten und somit potenziell kontaminierten Materialien erforderlich, bevor diese für einen neuen chemischen Trennungsgang eingesetzt werden können, sodass ein gleich bleibender und möglichst niedriger Untergrundbeitrag erreicht wird. Die in [63] vorgeschlagene Alternative, einen stetig ansteigenden Untergrundbeitrag anzunehmen, um auf diese Weise auf eine aufwendige Reinigung verzichten zu können, ist dagegen nicht statthaft. Im Fall der im Zusammenhang mit dieser Arbeit verwendeten Materialien wurde eine Reinigung zunächst dadurch erschwert, dass dabei eine Vielzahl chemisch unterschiedlicher Radionuklide zu berücksichtigen war, welche entsprechend vielfältige Dekontaminationsschritte erforderlich machten. Darüber hinaus lagen die betrachteten Actinoide ausschließlich in trägerfreier Form vor, weshalb von besonders ausgeprägten Adsorptionseffekten auszugehen war. Verstärkend wirkte dabei das durch die Dimensionen der Extraktionssäulen und verschiedenen Anschlüsse bedingte große Oberfläche-Volumen-Verhältnis der verwendeten Apparatur. Überdies war wegen der geringen Aktivitäten der typischen Kontaminationen eine direkte Erfolgskontrolle der Dekontamination nicht möglich, weshalb ein zuverlässiges Dekontaminationsverfahren, welches eine Wiederverwendung für analytische Zwecke erlaubt hätte, nicht realisierbar war. (Die Entscheidungsmessung und die Dekontamination des Materials zum Zweck des Strahlenschutzes und der Entsorgung waren dagegen wegen der höheren dabei einzuhaltenden Aktivitäten problemlos möglich.)

Dementsprechend wurde auf die mehrmalige Verwendung des Materials verzichtet. Stattdessen wurden die mit radioaktiven Lösungen beaufschlagten Bauelemente der Apparatur vollständig aus einfachen, kommerziell erhältlichen Kunststoffteilen gestaltet, die jeweils nur für einen chemischen Trennungsgang eingesetzt wurden, sodass die Verschleppung von Kontaminationen prinzipiell ausgeschlossen war. Insbesondere gehörten hierzu die für den Aufbau der Extraktionssäule verwendeten Pipettenspitzen, Fibrinspitzen, Spritzenvorsatzfilter und Einmalspritzen. Trotz des entsprechend hohen Bedarfs an diesen Verbrauchsmaterialien erwies sich dieses Verfahren auch als wirtschaftlich günstiger als die Wiederverwendung, da für eine aufwendige Dekontamination erhebliche Mengen von Reinigungsmitteln und reinen Chemikalien erforderlich gewesen wären. Für die verschiedenen *Resin-Cartridges* wurde ebenfalls nur ein einmaliger Gebrauch vorgesehen.

Dagegen erwiesen sich die aus Perfluoralkoxy-Copolymer (PFA) hergestellten Bechergläser als sehr gut dekontaminierbar, vor allem weil sie im Gegensatz zu Glasoberflächen Actinoid-Ionen nicht hydrolytisch adsorbierten (vgl. Abschn. 5.5.6) und anders als vergleichbare Geräte aus Polytetrafluorethylen (PTFE) auch nach mehrmaligem Gebrauch noch eine glatte Oberfläche aufwiesen. Sie konnten daher ebenso wie die nicht direkt mit radioaktiven Lösungen beaufschlagten Materialien nach einer gründlichen Reinigung erneut verwendet werden. Hierzu wurden die betroffenen Geräte zunächst mehrmals mit Wasser gespült, um die restlichen Lösungen vollständig zu entfernen. Anschließend wurden alle Materialien mindestens eine Stunde lang mit einem heißen Gemisch aus verdünnter Salpetersäure und verdünnter Salzsäure behandelt. Unter diesen sauren Bedingungen

wurden die meisten negativen Oberflächenladungen entweder direkt protoniert oder durch Adsorption von H^+ -Ionen neutralisiert, sodass unter anderem die Adsorption der Actinoid-Kationen zurückgedrängt wurde (vgl. Abschn. 5.5.6). Die Auflösung von schwer löslichen Actinoid-hydroxiden und -oxiden sowie ähnlichen Verbindungen wurde durch ein leicht oxidierendes Redoxpotenzial und die nicht vernachlässigbare komplexierende Wirkung der Cl^- - und NO_3^- -Ionen begünstigt [324]. Gelegentlich auftretende Eisen(III)-haltige Rückstände, welche verschiedene Radionuklide eingeschlossen oder adsorbiert haben konnten, wurden hierbei ebenfalls schnell gelöst. Nach dieser Behandlung wurden die Geräte mit Wasser säurefrei gewaschen und wie konventionelle Laborgeräte maschinell gereinigt. In der hierbei eingesetzten alkalischen Reinigungslösung wären eventuell zurückgebliebene Actinoide in Form ihrer Carbonato-Komplexe löslich. Schließlich wurden die Geräte mehrfach mit Reinstwasser gespült.

Die verschiedenen Behälter, die im Zusammenhang mit der Entnahme, dem Transport und der Vorbereitung der Probenmaterialien eingesetzt wurden, wurden nach einmaliger Verwendung entsorgt, sofern sie nicht zur Aufbewahrung von Rückstellproben oder überschüssigem Probenmaterial benötigt wurden. Diese umfassten hauptsächlich Polyethylenflaschen und -beutel, welche überwiegend trockenes Probenmaterial oder Asche enthalten hatten. Da es sich hierbei um nicht aufgeschlossenes Material handelte, wäre mithilfe von Waschlösungen ohne weiteres keine zuverlässige Dekontamination zu erreichen gewesen.

Um eine verbesserte Qualitätssicherung zu erreichen, wurde zusätzlich zu der regelmäßigen Analyse von Blindproben die Kontaminationskontrolle mithilfe einer alternierenden Probenreihenfolge eingeführt. Hierbei wurden die verschiedenen Geräte nach erfolgter Verwendung zur Abtrennung oder Messung eines Actinoids (z. B. Plutonium) als Nächstes für die Analyse eines anderen Actinoids (z. B. Uran oder Americium) eingesetzt. Eine aus der vorhergehenden Analyse verschleppte Kontamination war auf diese Weise anhand von für die jeweilige Fraktion charakteristischen Linien im α -Spektrum zu erkennen.

Weitere ähnliche Maßnahmen zur Vermeidung der Verschleppung von Kontaminationen wurden auch bei den für die Herstellung von Messpräparaten eingesetzten Apparaturen getroffen (s. Abschn. 6.7.4).

6.7 Alpha-Spektrometrie

6.7.1 Alpha-Zerfall

Der α -Zerfall tritt bevorzugt bei schweren Kernen auf, da deren Stabilität mit zunehmender Größe immer mehr abnimmt (s. Abb. 32). Bei dieser Kernreaktion wird jeweils ein Heliumkern (${}^4_2\text{He}^{2+}$; sog. α -Teilchen) freigesetzt, sodass die Massenzahl A des Kerns um vier Einheiten und die Ordnungszahl Z um zwei Einheiten vermindert werden. Ob ein Atomkern gegen α -Zerfall stabil ist, lässt sich anhand der Energiedifferenz ΔE der Umwandlung



erkennen, welche sich mithilfe der Differenz der Nuklidmassen der beiden Nuklide A und B berechnen lässt. Das α -Teilchen besitzt für einen leichten Kern eine relativ große Bindungsenergie von 28,296 MeV (7,074 MeV pro Nukleon). Ein α -Zerfall ist daher energetisch möglich, wenn bei der Verminderung von A um eine Einheit der Verlust an Bindungsenergie weniger als 7,074 MeV beträgt. Rechnerisch ist dies ab $A = 142$ der Fall. Tatsächlich ist ${}^{142}_{58}\text{Ce}$ der bisher leichteste Kern, bei dem ausgehend vom Grundzustand α -Aktivität beobachtet werden konnte. Dabei ist die Zerfallsenergie mit $\Delta E = 1,3$ MeV relativ klein und die Halbwertszeit mit $t_{1/2} = 5 \cdot 10^{16}$ a entsprechend lang. Da die Kurve der Bindungsenergie mit zunehmender Massenzahl immer flacher verläuft (s. Abb. 33), wächst in dieser Richtung die Tendenz zum α -Zerfall. Bei ${}^{238}_{92}\text{U}$ steigt die Kurve nur noch mit etwa 6 MeV / A, sodass eine Zerfallsenergie von über 4 MeV resultiert. Der Austritt eines α -Teilchens ist dabei deutlich wahrscheinlicher, was an der kürzeren Halbwertszeit von $4,47 \cdot 10^9$ a erkennbar ist. Allgemein besteht der grundsätzliche Zusammenhang, dass die Zerfallskonstante λ eines α -strahlenden Radionuklids umso größer ist, je höher die Energie des α -Zerfalls ist, wobei die typischen Energien zwischen 4 und 9 MeV und die Zerfallskonstanten um etwa 24 Zehnerpotenzen variieren (vgl. Abb. 34). Näherungsweise gilt hierbei die Beziehung

$$\log(\lambda) \approx a \log(\Delta E) + b. \quad (6.16)$$

Die Ursache hierfür ist in dem Mechanismus des α -Zerfalls zu suchen. Nach den Gesetzen der klassischen Mechanik sollten gewöhnliche α -Teilchen mit $E_\alpha \leq 9$ MeV weder einen Kern verlassen noch in einen eintreten können, da dies durch eine verhältnismäßig hohe

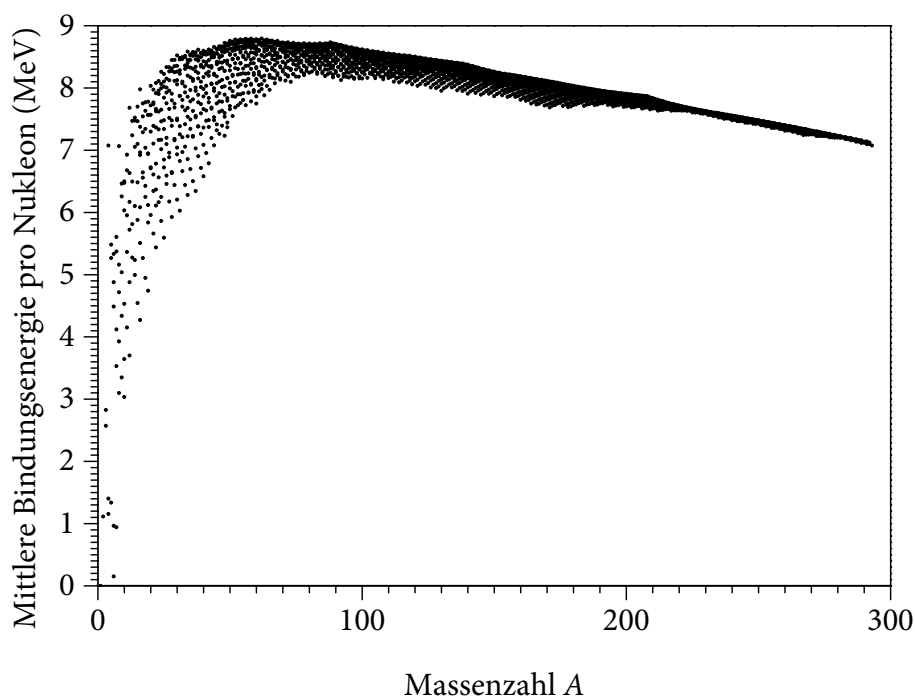


Abb. 32: Mittlere Bindungsenergie pro Nukleon [325]

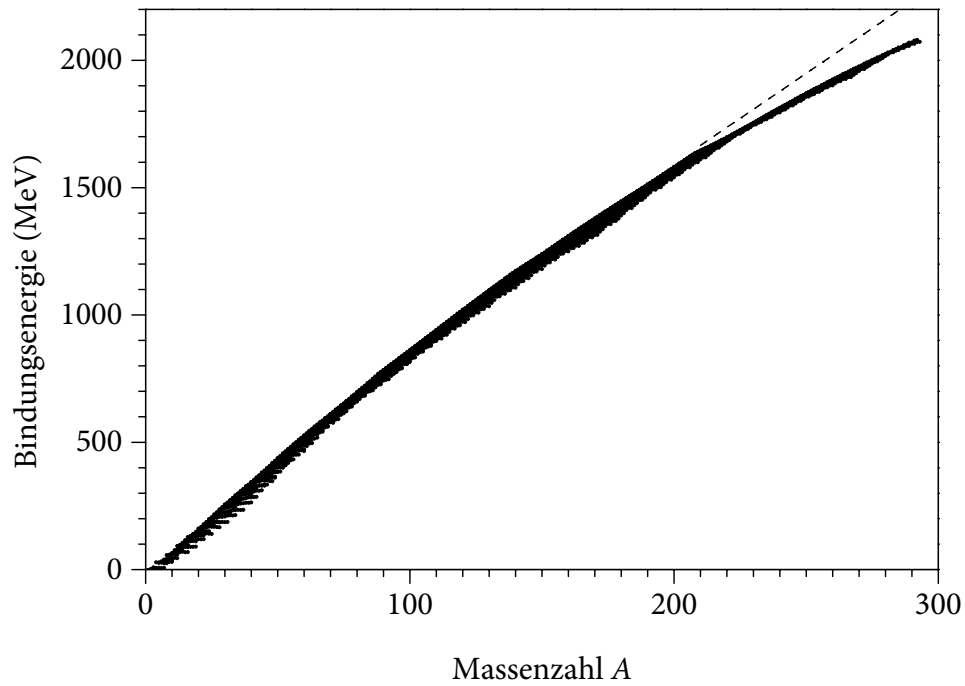


Abb. 33: Bindungsenergie der Nuklide in Abhängigkeit von der Massenzahl (Die gestrichelte Linie kennzeichnet die kritische Steigung von 7,074 MeV / A.) [325]

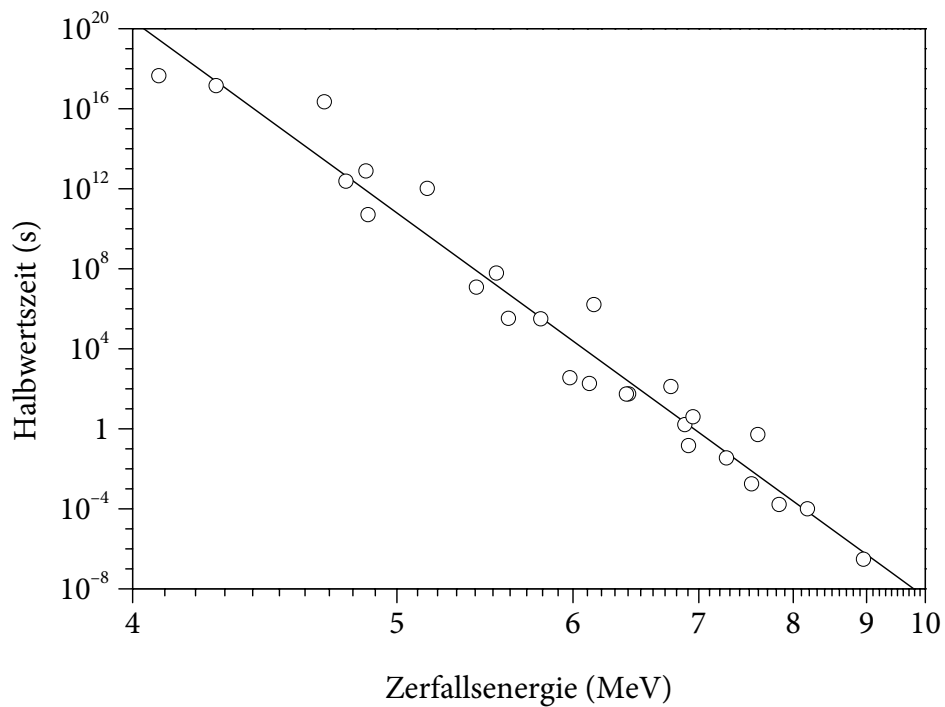


Abb. 34: Zusammenhang zwischen Zerfallsenergie und Halbwertszeit für die α -strahlenden Nuklide der ^{238}U -, ^{235}U - und ^{232}Th -Zerfallsreihe

Potenzialschwelle verhindert wird. Dabei wirkt außen die Coulomb-Abstoßung des Kerns gemäß

$$U = \frac{2 Z e^2}{4 \pi \varepsilon_0 r}, \quad (6.17)$$

während innen anziehende Kräfte das α -Teilchen mit einer gewissen Bindungsenergie festhalten. Das Auftreten von α -Teilchen mit scheinbar unzureichenden Energien lässt sich quantenmechanisch mithilfe des Tunneleffekts erklären. Eine einfache Potenzialschwelle hat dabei eine Tunnelwahrscheinlichkeit P (auch: Transmissionsfaktor T) von

$$P = e^{\left(\frac{2\sqrt{2m_\alpha}}{\hbar} \int \sqrt{U(r) - E_\alpha} dr \right)}. \quad (6.18)$$

Mit zunehmender Energie E_α steigt somit die Wahrscheinlichkeit, dass ein α -Teilchen die Potenzialschwelle des Kerns durchtunnelt, d. h., dass ein α -Zerfall stattfindet. Hieraus lässt sich für die Zerfallskonstante die Gamow-Gurney-Condon-Beziehung herleiten:

$$\log(\lambda) = c P \approx a' - b' \frac{(Z-2)}{\sqrt{\frac{2E_\alpha}{m_\alpha}}} \quad (6.19)$$

Für g, g-Kerne liefert diese Gleichung eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. In anderen Fällen bewirkt die Änderung des Drehimpulses oder des Quadrupolmomentes eine Behinderung des α -Zerfalls, woraus längere Halbwertszeiten resultieren [73].

6.7.2 Energiespektrum der Alpha-Strahlung

Die beim α -Zerfall frei werdende Energie ΔE teilt sich in die Energie E_α des α -Teilchens und die Rückstoßenergie E_R des Tochterkerns auf:

$$\Delta E = E_\alpha + E_R \quad (6.20)$$

Dabei erhalten das α -Teilchen und der Rückstoßkern gleich große Impulse p , sodass die Zerfallsenergie gemäß

$$\frac{E_\alpha}{E_R} = \frac{m_R}{m_\alpha} \quad (6.21)$$

aufgeteilt wird. Die α -Teilchen besitzen somit stets eine diskrete Energie E_α , woraus scharfe Linienspektren resultieren.

Die bei α -Zerfällen auftretenden Emissionsspektren lassen sich in drei Gruppen einteilen: Im einfachsten Fall enthalten die Spektren praktisch nur eine einzige Linie. Beispiele hierfür liefern die Nuklide ^{222}Rn ($E_\alpha = 5\,489,7$ keV; $P_\alpha = 99,928$ %), ^{218}Po ($E_\alpha = 6\,002,6$ keV; $P_\alpha = 99,979$ %) und ^{210}Po ($E_\alpha = 5\,304,5$ keV; $P_\alpha = 100,0$ %). Hierbei findet der α -Zerfall aus dem Grundzustand des Ausgangskerns statt und führt direkt zum Grundzustand des – vorzugsweise stabilen – Tochterkerns [73].

Zur zweiten Gruppe gehören Spektren mit zwei oder mehr diskreten Linien nahe benachbarter Energiewerte, wobei meistens die Linie mit der höchsten Energie die größte Emissionswahrscheinlichkeit besitzt. Zum Beispiel weist das α -Spektrum von ^{224}Ra fünf messbare α -Linien bei $5\,685,5$ keV ($P_\alpha = 94,92$ %), $5\,448,8$ keV ($P_\alpha = 5,06$ %), $5\,161,4$ keV ($P_\alpha = 0,007$ %), $5\,051,5$ keV ($P_\alpha = 0,007$ %) und $5\,034,3$ keV ($P_\alpha = 0,003$ %) auf. Die verschiedenen α -Linien kommen dadurch zustande, dass das ^{224}Ra beim α -Zerfall in verschiedene angeregte Zustände des Tochternuklids ^{220}Rn übergehen kann [73]. Die α -Zerfälle dieser Gruppe werden meistens von γ -Strahlung begleitet, die beim Übergang der angeregten Zustände in Zustände niedrigerer Energie frei wird.

Die dritte Gruppe bilden Spektren, die neben einer Hauptgruppe noch weitere Linien mit sehr viel höherer Energie aufweisen. Die Intensität dieser Nebengruppen ist dabei um den Faktor 10^4 bis 10^7 kleiner als die Intensität der Linien der Hauptgruppe. Beispielsweise zeigt ^{212}Po außer der Linie bei $8\,784,6$ keV ($P_\alpha = 100,0$ %), welche dem direkten Übergang in den Grundzustand von ^{208}Pb entspricht, auch schwache Linien bei $9\,497$ keV ($P_\alpha = 0,0037$ %), $10\,426$ keV ($P_\alpha = 0,0016$ %) und $10\,549$ keV ($P_\alpha = 0,0172$ %). Die Ursache hierfür liegt darin, dass bei der Bildung von ^{212}Po durch den β^- -Zerfall von ^{212}Bi verschiedene angeregte Zustände des ^{212}Po bevölkert werden. In den meisten Fällen geht das angeregte ^{212}Po zunächst in den Grundzustand über, bevor es sich durch α -Zerfall weiter umwandelt. In sehr seltenen Fällen können aber auch die angeregten Zustände des ^{212}Po durch α -Zerfall direkt in ^{208}Pb übergehen, wobei entsprechend höhere Zerfallsenergien frei werden [73]. Unter Einbeziehung derartiger angeregter Zustände können auch Nuklide α -aktiv werden, für die der α -Zerfall aus dem Grundzustand heraus energetisch unmöglich ist. Zum Beispiel ist ^{16}O im Grundzustand ein stabiles Nuklid. Beim β^- -Zerfall von ^{16}N entstehen jedoch wegen der hohen Zerfallsenergie von $10\,419$ keV zum Teil derart hoch angeregte Zustände des ^{16}O , dass der α -Zerfall zu ^{12}C möglich wird ($P_{\beta^-,\alpha} = 0,12$ %).

6.7.3 Absorption von Alpha-Strahlung

Das unter anderem für die Messung wichtigste charakteristische Merkmal der α -Strahlung ist ihre starke Wechselwirkung mit Materie. Die Ursache hierfür liegt zum einen in der relativ großen Masse der α -Teilchen. Sie ist mit $m_0 = 6,64424 \cdot 10^{-27}$ kg etwa 7 300-mal größer als die Ruhmasse eines Elektrons, weshalb α -Teilchen deutlich langsamer als β^- -Teilchen vergleichbarer Energie sind. Außerdem werden α -Teilchen durch die Ionisierungs- und Anregungsprozesse, die bei ihrer Bewegung durch die Materie stattfinden, kaum aus ihrer Bahn abgelenkt. Eine weitere Ursache ist die große und positive elektrische Ladung. Aus

diesen Gründen verursachen α -Teilchen entlang ihrer nahezu geradlinigen Bahn eine große Anzahl von Wechselwirkungsprozessen, hauptsächlich mit den Elektronen der Atomhüllen der durchquerten Materie. Hieraus resultieren eine kurze Reichweite und eine hohe Ionisierungsdichte [73, 231, 326], wodurch α -Teilchen in der Nebelkammer und bei Kernspurmethoden leicht erkannt werden können. Die Reichweite von α -Strahlung in Luft ist in Abb. 35 dargestellt. Sie ist abhängig von der Energie E_α und beträgt für typische α -aktive Radionuklide nur wenige cm. In festen und flüssigen Stoffen ist die Reichweite wegen der höheren Dichte deutlich kleiner. Beispielsweise beträgt die Reichweite gewöhnlicher α -Strahlung in Wasser nur etwa 10–100 μm . Üblicherweise werden die Reichweiten mit der Dichte der durchstrahlten Stoffe multipliziert und in Form der auf diese Weise erhaltenen Flächengewichte (Massenbelegungen) angegeben. Derartige Reichweiten sind in Abb. 36 für verschiedene Stoffe gegenübergestellt. Dabei wird sichtbar, dass das Bremsvermögen B (sog. *stopping power*) der Stoffe, welches durch den Energieverlust eines Teilchens pro Einheit des Weges definiert ist (6.22), mit steigender Ordnungszahl abnimmt [73, 327].

$$B(E) = -\frac{dE}{dx} \quad (6.22)$$

Die kurze Reichweite der α -Strahlung wirkt sich auf verschiedene Aspekte dieser Arbeit aus. Besonders betroffen sind die Herstellung von Messpräparaten, die Gestaltung des α -Spektrometers, die Dimensionierung des α -Detektors, die Beeinflussung des Untergrunds und die Gestalt der gemessenen α -Spektren. Die einzelnen Konsequenzen werden in den

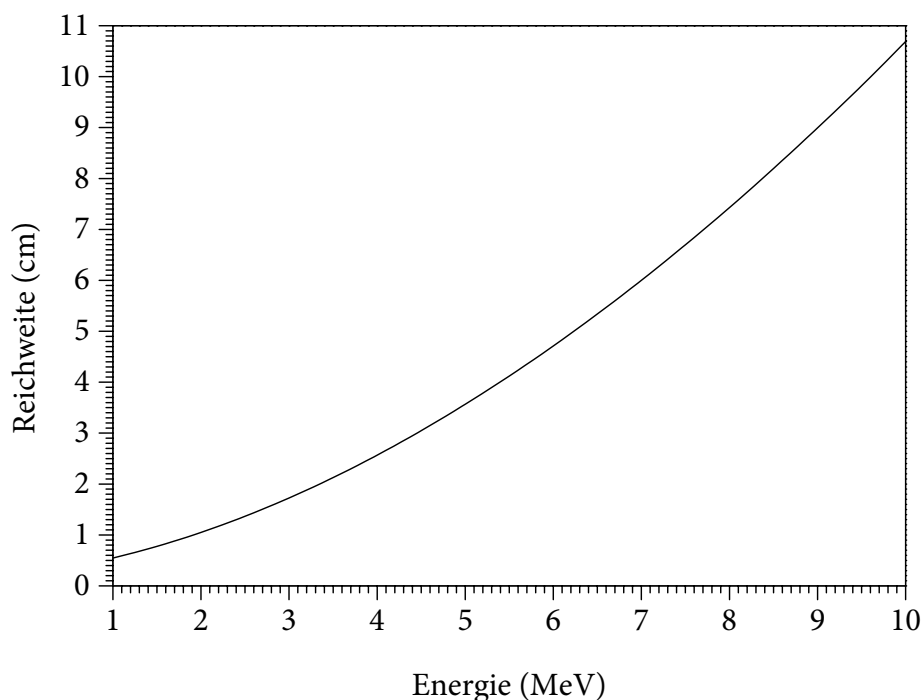


Abb. 35: Durchschnittliche Reichweite von α -Strahlung in Luft ($\rho = 1225 \text{ g m}^{-3}$) [327]

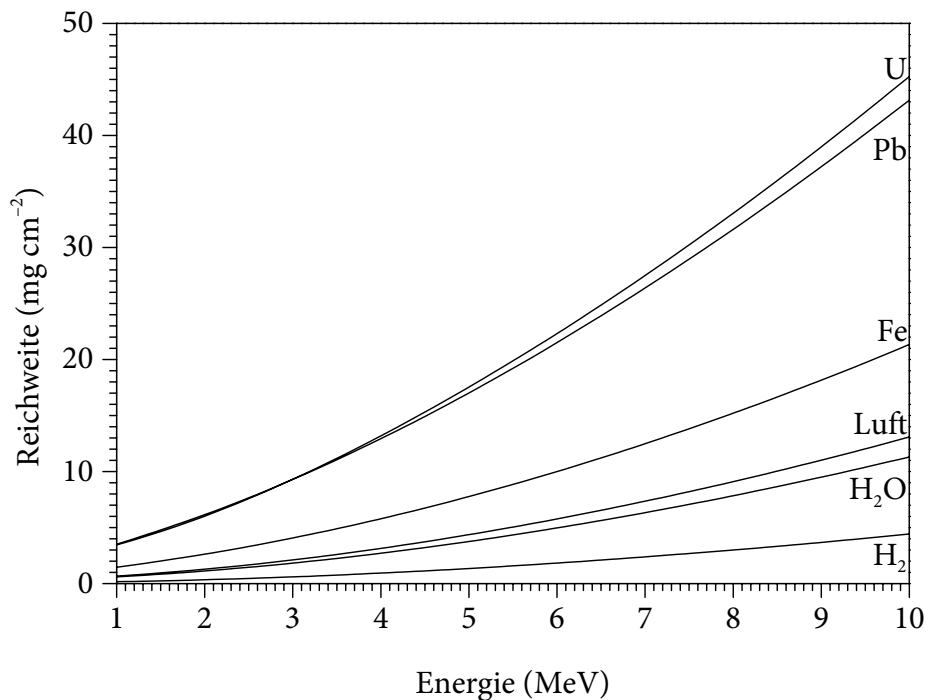


Abb. 36: Durchschnittliche Reichweite von α -Strahlung in verschiedenen Stoffen [327]

folgenden Abschnitten detaillierter beschrieben. Darüber hinaus bestimmt die starke Wechselwirkung mit Materie auch die radiologischen Wirkungen der α -aktiven Nuklide. Insbesondere findet wegen der effektiven Abschirmung der α -Strahlung durch die Luft und andere Stoffe praktisch keine externe Strahlenexposition statt, wohingegen die durch inkorporierte α -strahlende Radionuklide bewirkte Dosis im unmittelbar betroffenen Gewebe relativ hoch ist (vgl. Abschn. 5.6.4).

6.7.4 Herstellung von Messpräparaten

Für die α -Spektrometrie sind so genannte »masselose« Messpräparate erforderlich; d. h., das Präparat soll im Idealfall praktisch keine Massenbelegung aufweisen, da andernfalls die α -Strahlung bereits innerhalb des Probenmaterials teilweise oder sogar vollständig absorbiert werden würde. Je nach chemischer Zusammensetzung der Probe und der Energie der betrachteten α -Strahlung würden Massenbelegungen von wenigen mg cm^{-2} für eine effektive Abschirmung hinreichen (vgl. Abb. 36). Auch bei etwas geringeren Flächengewichten wirkt die Selbstabsorption noch störend, da die an verschiedenen Orten innerhalb des Messpräparates erzeugten α -Teilchen unterschiedlich lange Wege durch das Probenmaterial zurücklegen und somit unterschiedliche Energieverluste erfahren, was eine Verbreiterung der gemessenen Peaks zur Folge hat (vgl. Abschn. 6.7.7).

Um die Selbstabsorption so weit wie möglich zu vermindern, ist es zunächst erforderlich, bei der chemischen Trennung auch die inaktiven Bestandteile der Probe zu entfernen (vgl. Abschn. 6.5). Aus dem gleichen Grund verbietet sich die Verwendung von größeren Mengen

an Trägersubstanzen für die zu bestimmenden α -aktiven Radionuklide. Fällungs- und Mitfällungsverfahren sind somit zur Herstellung von Messpräparaten nur eingeschränkt verwendbar; allerdings stellen sie in vielen Fällen das schnellste Verfahren dar [328, 329]. Besser geeignet sind Methoden, die eine direkte chemische oder physikalische Abscheidung der Radionuklide auf einem glatten, inaktiven Substrat beinhalten [330]. Prinzipiell am einfachsten kann dies durch das Verdampfen der Radionuklide im Vakuum und das anschließende Abscheiden auf einer gekühlten Oberfläche erfolgen. Praktisch ist diese Prozedur jedoch mit einem erhöhten apparativen Aufwand und einer unerwünschten Kontamination von Geräteoberflächen verbunden. Bewährt haben sich dagegen die elektrochemische Abscheidung (sog. Deposition) aus einer wässrigen Lösung von Ammoniumchlorid, -sulfat, -oxalat oder -nitrat sowie das so genannte Elektroplating aus organischen Lösungen [231, 314, 321, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353]. Als Substrat dienen dabei meistens dünne Metallscheiben von wenigen cm Durchmesser.

Für Edelmetalle, insbesondere Polonium ($E_s^0 = +0,65$ V für Po/Po^{2+}), kann die Reduktion durch ein unedleres Substratmetall (z. B. Nickel) zur metallischen Abscheidung ausgenutzt werden (sog. Autodeposition). Die Normalpotenziale der unedlen Actinoide sind dagegen so niedrig ($E_s^0 < -1$ V für An/An^{3+}), dass eine metallische Abscheidung aus wässrigen Lösungen nicht möglich ist (vgl. Abschn. 5.2). In ihrem Fall beruht die elektrochemische Abscheidung darauf, dass bei hohen Stromdichten durch Entladung von H^+ -Ionen auf der Kathode eine dünne (etwa $10 \mu\text{m}$ dicke) alkalische Schicht erzeugt wird. Gelöste Ionen können in diese Schicht hineindiffundieren, wobei Elemente, die im alkalischen Milieu schwer lösliche Hydroxide bilden, dort ausfallen und sich auf der Kathode als Hydroxidschicht abscheiden. Zum Aufbau dieser alkalischen Schicht ist eine hohe Stromdichte von mindestens ungefähr $0,3 \text{ A cm}^{-2}$ erforderlich, die in einer entsprechend konstruierten Elektrolysezelle durch das Anlegen einer externen Spannung erzeugt wird (sog. Elektrodeposition) [354].

Für diese Arbeit wurde zur Herstellung der Messpräparate eine Elektrodepositions-methode adaptiert, die in erster Linie für Plutonium optimiert worden war (typische Ausbeute: $[98,6 \pm 3,1]$ %), sich aber auch als sehr gut für Uran ($[96,9 \pm 3,3]$ %) und Americium ($[93,8 \pm 3,4]$ %) geeignet zeigte [350, 351]. Diese Methode basierte auf dem weit verbreiteten Verfahren der Elektrodeposition aus einer Ammoniumsulfat-Oxalsäure-Lösung auf Edelstahlscheiben [336]. Im Gegensatz zu chloridhaltigen Lösungen bot diese Lösung den Vorteil, dass während der Elektrolyse kein giftiges und korrosives Chlor frei wurde. Insbesondere wurde hierdurch die Auflösung der Platin-Anode verlangsamt, wodurch weniger Platin zur Kathode gelangte, wo es zu der unerwünschten Massenbelegung des Messpräparates beigetragen hätte. Darüber hinaus verursachten chloridhaltige Lösungen eine verstärkte Korrosion der Edelstahlscheiben bei längeren Kontaktzeiten vor Beginn der Elektrodeposition. Die komplexierende Wirkung der Sulfat-Ionen verminderte die vorzeitige Hydrolyse und Ausfällung der Actinoid-Komplexe und ähnlicher Verbindungen, wie zum Beispiel Eisen(III)-Komplexen. Eine zusätzliche Unterdrückung der Störung durch verschlepptes Fe^{3+} wurde durch die Komplexierung mit Oxalat erreicht. Die genaue Zusammensetzung der Elektrodepositions-lösung wurde durch Variation der Konzentrationen der einzelnen Bestandteile optimiert. Darüber hinaus wurden durch den Zusatz des säurelöslichen Chelatliganden Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) die vorzeitige Hydrolyse

der Actinoide sowie die Adsorption durch verschleppte organische Verbindungen weiter vermindert und somit eine höhere Depositionsausbeute erreicht [350, 351].

Zur Herstellung der optimierten Elektrodepositionslösung wurden 42,63 g (0,3 mol) di-Ammoniumoxalat-Monohydrat, 52,86 g (0,4 mol) Ammoniumsulfat, 16,41 g (0,1 mol) Hydroxylammoniumsulfat und 1,967 g (0,005 mol) Diethylentriaminpentaessigsäure in etwa 900 ml Wasser gelöst. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Schwefelsäure auf 1,80 eingestellt und die Lösung auf 1000 ml aufgefüllt [351].

Die nach der chemischen Trennung erhaltenen Eluate (s. Abschn. 6.5) wurden jeweils mit 1 ml Elektrodepositionslösung versetzt und in den vorliegenden PFA-Bechergläsern mithilfe einer Heizlampe vorsichtig bis zur Trockene eingedampft. Der Zusatz der Elektrodepositionslösung erzeugte eine definierte, reproduzierbare Matrix des Eindampfrückstands, verhinderte eine Überhitzung und unterdrückte die Adsorption an den Gefäßwänden. In dieser Form konnten die Probenfraktionen bis zur Elektrodeposition aufbewahrt werden.

Für die Elektrodeposition wurden kommerziell erhältliche Elektrodepositionszellen (*Tracerlab Alpha-Electrolyse-Zelle-N*) eingesetzt. Ein Querschnitt durch eine montierte Elektrodepositionszelle ist in Abb. 37 gezeigt. Die Probenaufnahme bestand aus einem massiven Edelstahl, wodurch die stabile Aufstellung der Zelle, die Wärmeabfuhr von der Kathode und der elektrische Kontakt zur Kathode gewährleistet wurden. In die Probenaufnahme wurde eine als Kathode und Depositionssubstrat dienende Metallscheibe (sog. *Planchet*) mit einem Durchmesser von 25 mm (1,0") und einer Nenndicke von 0,30 mm oder 0,50 mm gelegt [355]. Als Substrat für die in dieser Arbeit betrachteten Präparate wurde ausschließlich der austenitische Edelstahl WNr. 1.4301 (X5CrNi18-10) in einer kaltgewalzten und blankgeglühten Ausführungsart sowie mit einer glatten, blanken und reflektierenden Oberflächenbeschaffenheit (Kurzzeichen: 2R; frühere Bezeichnung: III d) eingesetzt [16, 17, 19, 303]. Als Ausgangsmaterial diente kommerziell erhältliches Blech (*ThyssenKrupp NIROSTA® 4301*), welches einseitig mit einer 90 µm oder 100 µm dicken Polyethylenfolie (Beschichtungsart Typ I bzw. Typ II) beschichtet war. Diese Schutzfolie verhinderte eine Kontamination der Metallscheibe durch Radon-Zerfallsprodukte aus der Umgebungsluft (vgl. Abschn. 6.7.6) sowie das Anlaufen der blanken Oberfläche. Erst unmittelbar vor der Elektrodeposition wurde die Folie mithilfe einer Pinzette entfernt; etwaige Rückstände wurden mit Aceton abgewaschen. Die elektrochemische Abscheidung konnte daraufhin ohne weiteres Polieren oder Anätzen direkt auf die blanke Seite der Metallscheibe erfolgen.

Auf die Probenaufnahme wurde der Probenbehälter der Elektrodepositionszelle aufgeschraubt. Dieser bestand aus einem kommerziell erhältlichen Pulvertrichter aus Polypropylen (*Kartell 167*), welcher mittels eines Perbunan-Dichtungsringes in einer Halterung aus Poly(methylmethacrylat) (PMMA) fixiert wurde. Dabei wurde der dichte Abschluss zwischen dem Pulvertrichter und der Metallscheibe durch eine Perbunan-Dichtungsscheibe hergestellt.

In die vorbereitete Elektrodepositionszelle wurde nun die zu elektrolysierende Lösung gegeben. Hierzu wurde der in einem PFA-Becherglas vorliegende Eindampfrückstand einer Probenfraktion mit 10 ml Elektrodepositionslösung aufgelöst und in den Probenbehälter überführt. In einigen Fällen musste die Lösung zur vollständigen Auflösung des Rückstands vorsichtig erwärmt werden. Gegebenenfalls wurde das dabei verdampfte Flüssigkeitsvolumen durch Wasser ersetzt. Anschließend wurde das Becherglas mit weiteren 2 ml

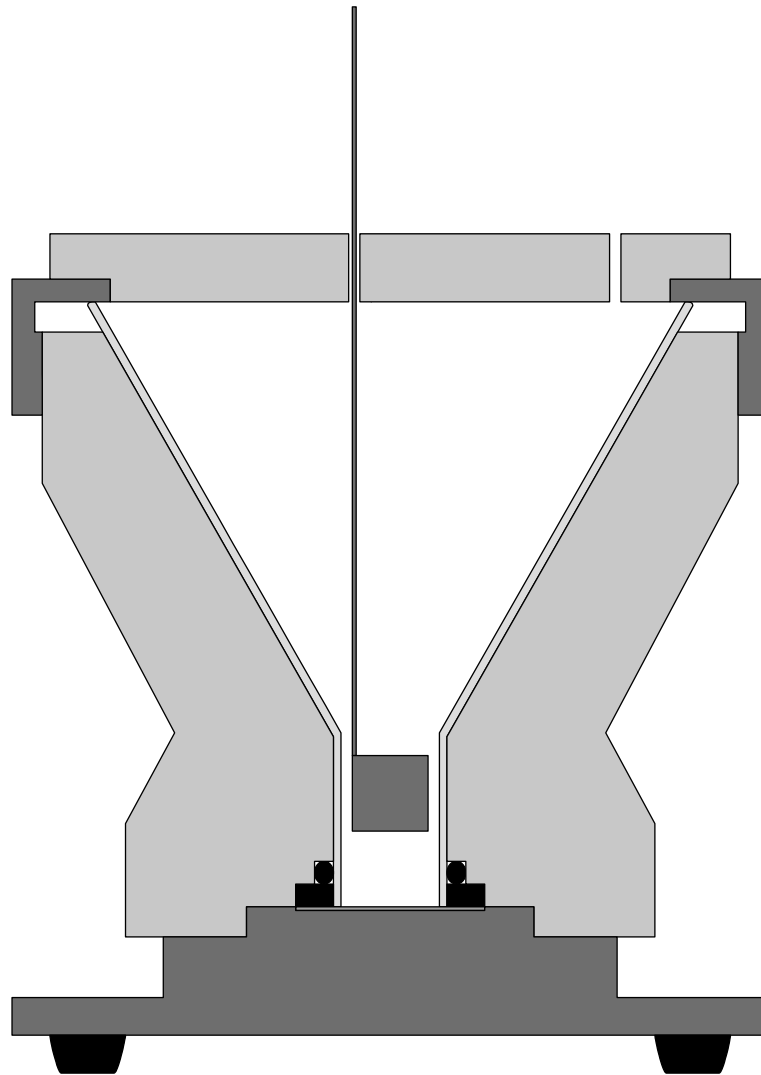


Abb. 37: Querschnitt durch eine Elektrodepositionszelle (Beschreibung im Text). Die elektrischen Anschlüsse sind nicht dargestellt.

Elektrodepositionslösung ausgespült. Diese Spüllösung wurde ebenfalls in den Probenbehälter gegeben.

Die gefüllte Elektrodepositionszelle wurde mit einem Deckel aus PMMA verschlossen. Dieser Deckel besaß drei kleine senkrechte Durchbohrungen, damit die bei der Elektrolyse entstehenden Gase entweichen konnten. Durch eine größere, schräge Durchbohrung konnte eine Pasteurpipette eingeführt werden, um das Einbringen von Flüssigkeiten in die geschlossene Elektrodepositionszelle zu ermöglichen. Eine weitere senkrechte Durchbohrung diente zur Durchführung des Anschlussdrahtes der Anode. Eine Anschlussklemme auf dem Deckel ermöglichte die Befestigung der Anode und den elektrischen Anschluss an eine Spannungsversorgung. Als Anode diente ein Platindraht, an dessen unterem Ende ein dünnes Platinblech zu einem zylindrischen Ring mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 10 mm gebogen worden war. Diese ringförmige Bauform der Elektrode ermöglichte die

Realisierung der geforderten großen und gleichmäßig verteilten Stromdichte innerhalb der Elektrodepositionszelle. Bessere Ergebnisse hätten sich nur mit einer rotierenden Elektrode realisieren lassen, welche jedoch wegen des deutlich höheren konstruktiven Aufwands in dieser Arbeit nicht zum Einsatz kam [356].

Die vorbereitete Elektrodepositionszelle wurde in einem Abzug aufgestellt und mit einer regelbaren Konstantstrom-Spannungsversorgung verbunden. Diese Apparatur ist in Abb. 38 abgebildet. Der Elektrolysestrom wurde zunächst auf $I = 0$ mA eingestellt und anschließend zügig auf $I = 950$ mA erhöht. Die hierzu erforderliche Spannung sollte durchschnittlich etwa $U = 7,5$ V betragen. Bei erheblich abweichenden Werten wurde die Spannungsversorgung vorübergehend unterbrochen und der Abstand zwischen den Elektroden durch Verschieben der Anode korrigiert. Hierbei sollte allerdings ein minimaler Abstand von 2 mm und ein maximaler Abstand von 8 mm zwischen den Elektroden nicht unter- bzw. überschritten werden. Sobald eine stabile Spannung erreicht war, wurde 2 h lang bei $I = 950$ mA elektrolysiert [350, 351].

Um zu verhindern, dass sich die abgeschiedenen Hydroxide nach beendeter Elektrolyse in der sauren Elektrodepositionslösung wieder auflösen, wurde 1 ml einer konzentrierten Ammoniak-Lösung (Gehalt = 25 %; $d_4^{20} = 0,91$ g cm⁻³) durch die schräge Öffnung im Deckel der Elektrodepositionszelle in die Elektrodepositionslösung einpipettiert. Die Elektrolyse wurde anschließend noch 1 min lang fortgesetzt und schließlich durch Abschalten der Spannungsversorgung abgebrochen. Die Elektrodepositionslösung wurde verworfen und die Elektrodepositionszelle zerlegt. Die Metallscheibe wurde mit einer Pinzette aus der

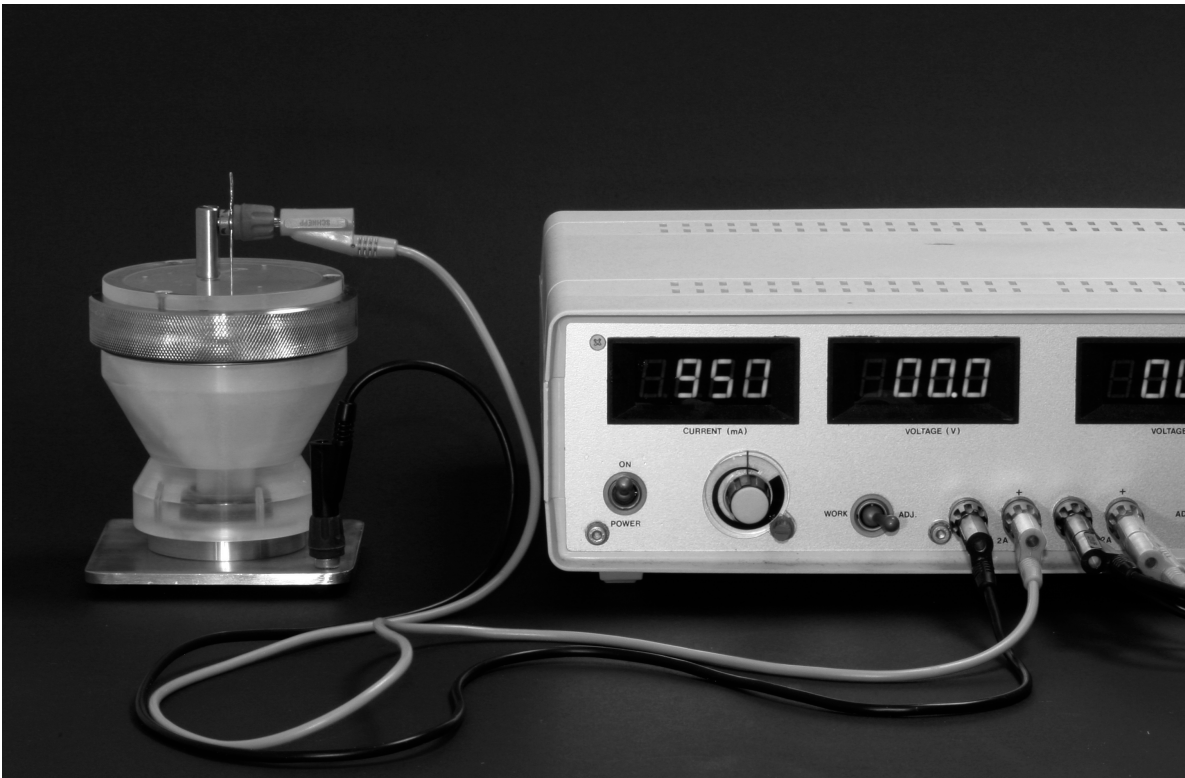


Abb. 38: Montierte Elektrodepositionszelle mit angeschlossener Spannungsversorgung

Probenaufnahme genommen und nacheinander mit einer verdünnten Ammoniak-Lösung (Gehalt = 5 %), Ethanol sowie Aceton abgespült. Nachdem das restliche Aceton verdampft war, wurde die Metallscheibe auf einer Heizplatte bei etwa 300 °C erhitzt, bis sich die Farbe der abgeschiedenen Stoffe nicht mehr veränderte, jedoch in jedem Fall mindestens 30 min lang. Hierdurch wurde das Präparat zunächst vollständig getrocknet; darüber hinaus wurden die abgeschiedenen Hydroxide zum größten Teil unter Wasserabspaltung in die entsprechenden Oxide umgewandelt, wodurch die Massenbelegung des Präparates vermindert und die chemische Beständigkeit sowie die mechanische Festigkeit der radioaktiven Stoffe erhöht wurde. Ein weiterer nützlicher Effekt war, dass etwaige flüchtige Polonium-Verbindungen entweder durch Sublimation entfernt oder durch Oxidation in weniger flüchtige Verbindungen überführt wurden (vgl. Abschn. 6.7.6) [357, 358]. Ein auf diese Weise hergestelltes Messpräparat ist in Abb. 39 abgebildet; die Abmessungen können der Zeichnung in Abb. 40 entnommen werden. Wie in beiden Abbildungen zu erkennen ist, betrug der Durchmesser der durch die Elektrodeposition erzeugten radioaktiven Fläche maximal 15 mm. Durch die Abmessungen des eingesetzten Pulvertrichters ist jedoch die Fläche, auf der eine effektive und gleichmäßige Abscheidung erreicht wurde, typischerweise auf einen Durchmesser von 12 mm beschränkt. Da zusätzliches Material die α -Strahlung des Präparates abgeschirmt hätte, durfte keine zusätzliche Abdeckung oder Fixierung der radioaktiven Stoffe vorgenommen werden. Für die Messung musste das Präparat daher als offene Strahlungsquelle erhalten bleiben. Im Gegensatz zum Umgang mit gewöhnlichen umschlossenen Strahlungsquellen musste daher in diesem Fall besonders darauf geachtet werden, dass kein Kontakt mit dem radioaktiven Bereich stattfand, um sowohl eine Kontamination der Umgebung wie auch eine Beeinflussung des Präparates zu vermeiden. Dabei konnte der äußere, inaktive Rand des Präparates zur sicheren Handhabung mittels einer Pinzette genutzt werden. Das fertig gestellte Präparat wurde bis zur α -spektrometrischen Messung in einer geschlossenen Petrischale aus Polystyrol aufbewahrt. Da eine umfangreiche Beschriftung nicht auf dem Präparat angebracht werden konnte, wurde die eindeutige Probenbezeichnung auf dem Deckel der Petrischale vermerkt. Darüber hinaus wurde auch der Zeitpunkt der Elektrodeposition notiert, um gegebenenfalls Halbwertszeitkorrekturen für abklingende oder anwachsende Aktivitäten von kurzlebigen Radionukliden durchführen zu können.

Um bei der Herstellung der Messpräparate eine Verschleppung von Radionukliden zu vermeiden, wurden ähnlich wie bereits bei der chemischen Trennung die direkt mit radioaktiven Lösungen beaufschlagten Bauteile nur einmal verwendet (vgl. Abschn. 6.6). Dies betrifft in erster Linie den Pulvertrichter und die Perbunan-Dichtungsscheibe. Darüber hinaus wurde hierzu auch der Perbunan-Dichtungsring gezählt, da dieses Material eine große Neigung zur Ansammlung von Kontaminationen zeigte. Diese drei Bauelemente waren deshalb bei der Konstruktion der Elektrodepositionszellen derart einfach ausgelegt worden, dass hierfür die Verwendung von preisgünstigen und kommerziell in großer Stückzahl erhältlichen Teilen möglich war. Die Messpräparate wurden nach der α -spektrometrischen Messung nicht gereinigt, sondern blieben für spätere Vergleichsmessungen erhalten. Die Platin-Elektrode zeigte keine auffälligen Kontaminationen, da die Actinoid-Ionen während der Elektrolyse von der Anode wegbewegt wurden. In ihrem Fall genügte ein mehrfaches Abspülen mit Wasser und verdünnter Salpetersäure, um Anhaftungen von



Abb. 39: Durch Elektrodeposition auf Edelstahl (WNr. 1.4301) hergestelltes Messpräparat (Durchmesser der Metallscheibe: 25 mm)

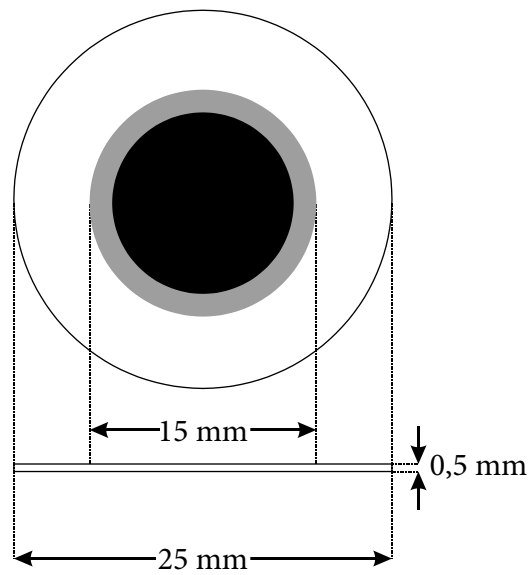


Abb. 40: Abmessungen des Messpräparats

Actinoiden auszuschließen. Danach wurde die Elektrode in verdünnter Salpetersäure aufbewahrt und erst unmittelbar vor dem nächsten Gebrauch mit Wasser säurefrei gewaschen.

Als einziges für Kontaminationen anfälliges Bauteil verblieb somit der Deckel der Elektrodepositionszelle. Dieser wurde zwar nicht direkt mit radioaktiven Lösungen beaufschlagt, jedoch konnten die während der Elektrolyse frei werdenden Gase geringe Mengen der Elektrodepositionslösung mitreißen, welche sich daraufhin an der Unterseite des Deckels niederschlugen und teilweise zurück in den Probenbehälter flossen. Auf diese Weise konnte der Deckel kontaminiert werden und eine aus vorhergehenden Elektrodepositionen stammende Kontamination in die Elektrodepositionslösung gelangen. Die Möglichkeit dieses Transports konnte im Verlauf dieser Arbeit für ^{148}Gd nachgewiesen werden und war somit auch für die Actinoide nicht auszuschließen. Die glatte und ebene Unterseite des Deckels erwies sich jedoch im demontierten Zustand als sehr leicht zugänglich und dekontaminierbar, sodass eine Verschleppung von Kontaminationen mithilfe einer intensiven Reinigung verhindert werden konnte. Der Deckel durfte dabei nicht mit Alkohol oder ähnlichen Lösemitteln in Berührung kommen, um ein Quellen der glatten Kunststoffoberfläche zu vermeiden, was möglicherweise zu einer Verschlechterung der Dekontaminierbarkeit geführt hätte.

6.7.5 Alpha-Spektrometer

Typisch für die α -Spektrometrie im Zusammenhang mit der Überwachung der Umwelt ist eine geringe zu messende Aktivität von wenigen mBq bis zu einigen Bq. Die Messung erfordert somit Messsysteme mit hoher Nachweiswahrscheinlichkeit und geringer Untergrundzählrate sowie zum Erreichen einer niedrigen zählstatistischen Unsicherheit Messzeiten von mindestens mehreren Stunden. Beispielsweise entspricht eine Aktivität von 10 mBq lediglich 864 ± 29 Zerfällen an einem Tag.

Zur Messung der α -Strahlung kann deren direkt ionisierende Wirkung auf verschiedene Weise ausgenutzt werden. Vor allem dienen hierzu gasgefüllte Ionisationsdetektoren und Halbleiterdetektoren, bei denen die durch die Ionisation ausgelösten Spannungsimpulse gezählt werden. Unter geeigneten Bedingungen kann dabei die Energie der detektierten Strahlung bestimmt werden, wodurch die relativ hochenergetische α -Strahlung von anderen Strahlungsarten unterschieden werden kann. Bei hinreichender Energieauflösung ist darüber hinaus eine Identifizierung einzelner α -aktiver Radionuklide möglich [73, 231, 290]. Ein anderes Messprinzip findet bei den Flüssigkeitsszintillationszählern (*liquid scintillation counter* – LSC) Verwendung. Hierbei werden zunächst organische Verbindungen durch die Absorption von Strahlung angeregt. Bei der anschließenden Rückkehr der Moleküle in den Grundzustand werden Photonen ausgesandt, welche mithilfe eines Photoelektronenvervielfachers (sog. *photomultiplier*) nachgewiesen werden können [73, 231, 290].

Zählende Messungen der α -Strahlung mittels LSC wurden im erweiterten Zusammenhang mit dieser Arbeit zum Zweck der β -spektrometrischen Bestimmung von ^{241}Pu durchgeführt. Die hochauflösende α -Spektrometrie erfolgte dagegen ausschließlich unter Verwendung von Halbleiterdetektoren. Zu diesem Zweck diente ein kommerziell erhältliches

α -Spektrometer (*Canberra Model 7200 Alpha Analyst Integrated Alpha Spectrometer*), in dem die gesamten benötigten elektronischen Komponenten integriert waren. Ein besonderer Vorteil dieses Messgerätes war der skalierbare modulare Aufbau, welcher eine einfache Erweiterung des Messplatzes um weitere Messkammern erlaubte. Für die in dieser Arbeit ausgeführten Messungen standen dabei zwei α -Spektrometer-Module (*Canberra Model 7200 Dual Alpha Spectrometer*), die jeweils zwei Messkammern enthielten, zur Verfügung, sodass bis zu vier α -spektrometrische Messungen gleichzeitig stattfinden konnten. Ein einzelnes solches Modul ist in Abb. 41 abgebildet. Die beiden darin enthaltenen Messkammern bestanden aus einem Edelstahl, welcher eine niedrige Untergrundzählrate aufwies. Ihre Abmessungen betragen $82,6 \text{ mm} \times 60,3 \text{ mm} \times 63,5 \text{ mm}$ ($3,25'' \times 2,375'' \times 2,5''$ H \times B \times T). Eine dicht schließende Klappe an der Frontseite jeder Messkammer erlaubte auch im eingebauten Zustand des α -Spektrometer-Moduls den Zugriff auf den in der Kammer befindlichen Detektor, den Probenhalter und das Messpräparat. Abb. 42 zeigt zwei Messkammern des vollständig montierten α -Spektrometers.

Die Messkammern konnten über fest installierte Leitungen und automatisch steuerbare Ventile evakuiert oder belüftet werden, sodass der Druck in den Messkammern

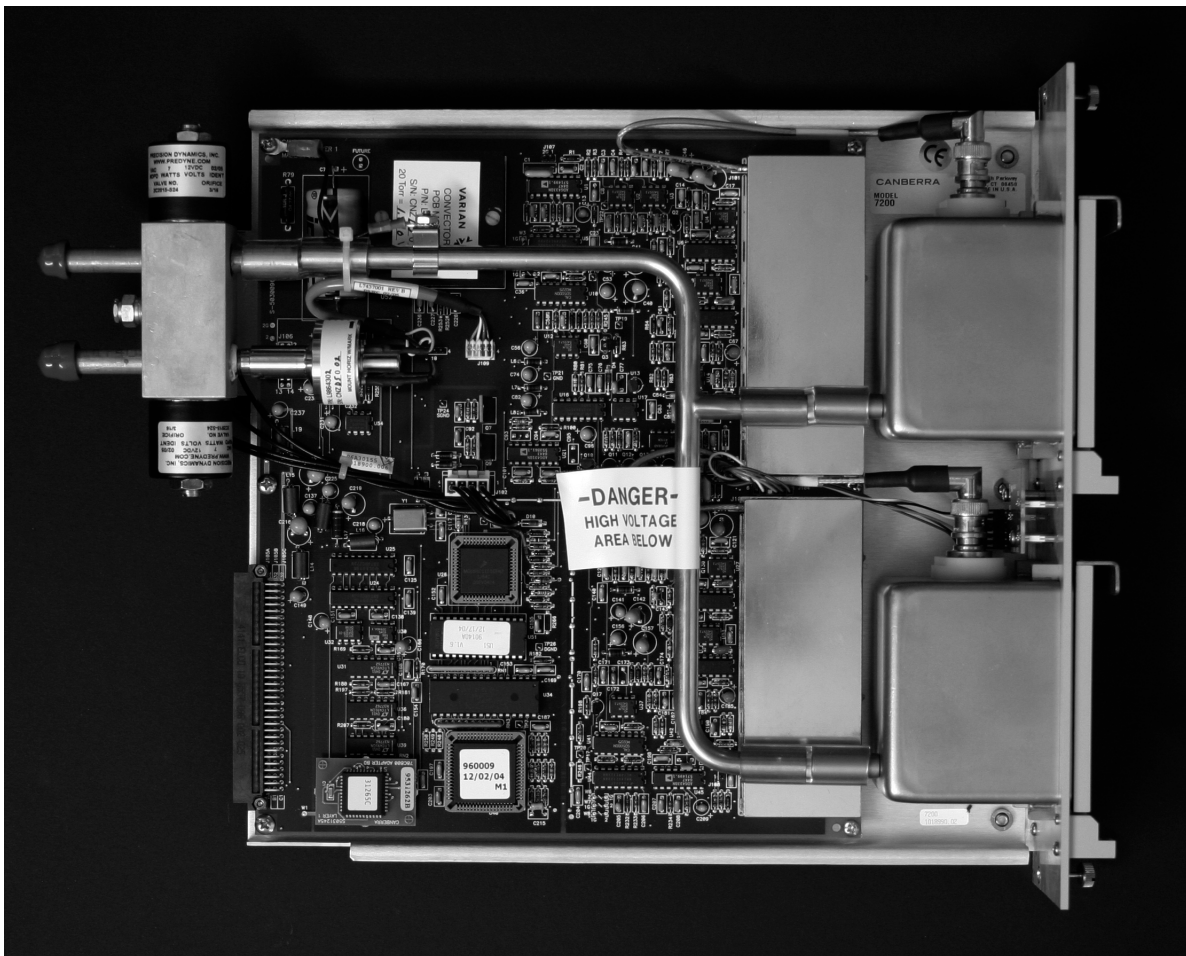


Abb. 41: α -Spektrometer-Modul (*Canberra 7200 Dual Alpha Spectrometer*) mit zwei übereinander angeordneten Messkammern (rechts im Bild).

entsprechend eines voreingestellten Werts im Bereich von $p = 0,13\text{--}2,67$ kPa (1–20 Torr) mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ geregelt werden konnte. Das hierzu notwendige Feinvakuum ($p < 0,1$ kPa) wurde durch eine externe Drehschiebervakuumpumpe erzeugt. Eine in diesem Zusammenhang vorstellbare Störungsquelle stellen die eventuell aus der Pumpe zurücksteigenden Öldämpfe dar, welche sich auf dem Messpräparat oder dem Detektor niederschlagen könnten, was zu einer verstärkten Absorption der α -Strahlung geführt hätte. Um diesen Effekt zu vermeiden, wurde die Pumpe unterhalb des Messplatzes aufgestellt und die Anschlussleitung mit einer Länge von 2,4 m (8,0') etwas überdimensioniert ausgeführt. Auf diese Weise konnte sich das Öl innerhalb der Leitung (in einer hinreichenden Entfernung von der warmen Pumpe) niederschlagen und an den Leitungswänden zur Pumpe zurückfließen. Darüber hinaus wurden die Messkammern stets mit einem höheren Druck betrieben, als dem Enddruck der Pumpe entsprach (vgl. Abschn. 6.7.6), und nach dem Erreichen des gewünschten Drucks mithilfe eines Ventils saugseitig abgesperrt. Während des Betriebs der Pumpe konnten somit keine Dämpfe bis in die Messkammern gelangen. Um bei einem Ausfall der Pumpe eine Belüftung der Messkammern durch die Pumpe zu verhindern, war zwischen der Pumpe und der Vakuumleitung ein Rückschlagventil (*Canberra Model 7400-09 Inlet Filter*) installiert worden. Dieses Ventil enthielt außerdem ein Metallfilter, um die Entfernung von Öldämpfen zu verbessern.



Abb. 42: Eine geöffnete α -Messkammer neben einer geschlossenen. Im oberen Teil der Kammer ist der Halbleiterdetektor zu erkennen; darunter befindet sich der höhenverstellbare Probenhalter mit einem Messpräparat. Die Öffnung unten links an der Rückwand dient zum Evakuieren oder Belüften der Kammer.



Abb. 43: Halbleiterdetektor (*Canberra Model A300-17AM Alpha PIPS Detector*) im eingebauten Zustand. Die kreisförmige strahlungsempfindliche Fläche (300 mm^2) ist sichtbar.

Durch den im Vergleich zum normalen Atmosphärendruck von $p_n = 101,325 \text{ kPa}$ deutlich abgesenkten Luftdruck wurde die durch die zwischen dem Messpräparat und dem Detektor befindliche Luft verursachte Absorption der α -Strahlung erheblich vermindert (vgl. Abb. 35). Dagegen wurde die aus der Umgebung der Messkammern stammende α -Strahlung in dem Material der Kammerwände vollständig absorbiert, sodass zur Erreichung einer niedrigen Untergrundzählrate keine zusätzliche Abschirmung des Messplatzes erforderlich war.

An der Oberseite jeder Messkammer war ein Anschluss (sog. *Microdot*) für den Halbleiterdetektor durchgeführt worden. In den Kammern konnten Detektoren der so genannten *Axial-Microdot*-Bauform (AM) mit einer kreisförmigen aktiven (strahlungsempfindlichen) Fläche von bis zu 1200 mm^2 verwendet werden. Ein solcher Detektor besaß einen aktiven Durchmesser von $39,1 \text{ mm}$ sowie einen typischen Gesamtdurchmesser von $48,8 \text{ mm}$ und füllte damit die nutzbare Fläche der Messkammer weitgehend aus. (Ein gewisser Abstand zwischen dem Detektor und den Kammerwänden musste zur Montage und zur elektrischen Isolierung eingehalten werden.) Um eine bessere Energieauflösung erreichen zu können (17 keV statt 30 keV für die ^{241}Am -Linie bei $E_\alpha = 5485,6 \text{ keV}$), wurden jedoch für alle vier in dieser Arbeit verwendeten Messkammern Detektoren mit einer aktiven Fläche von lediglich 300 mm^2 verwendet. Diese kommerziell erhältlichen Detektoren (*Canberra Model A300-17AM Alpha PIPS Detector*) besaßen einen aktiven Durchmesser von $19,5 \text{ mm}$, einen Gesamtdurchmesser von $28,6 \text{ mm}$ und eine Höhe von $12,3 \text{ mm}$; hinzu kam die Höhe des *Microdot*-Anschlusses von $7,1 \text{ mm}$. Bezogen auf die Frontseite des Detektors war die

strahlungsempfindliche Fläche um 1,0 mm zurückversetzt. In Abb. 43 ist ein in einer Messkammer installierter Detektor dargestellt. In dieser Position weist die aktive Fläche des Detektors nach unten.

Bei den verwendeten Halbleiterdetektoren handelte es sich um passivierte implantierte planare Siliziumdetektoren (*passivated implanted planar silicon* – PIPS). Diese repräsentieren die zurzeit modernste kommerziell erhältliche Form der planaren Siliziumdetektoren und haben die vergleichbaren Detektoren mit Oberflächensperrschicht (*silicon surface barrier* – SSB) und diffusem *p-n*-Übergang (*diffused junction* – DJ) weitgehend verdrängt. Aus elektronischer Sicht stellen alle diese Detektoren Dioden, d. h. Halbleiter mit einem *p-n*-Übergang, dar, an welche in Sperrrichtung eine Arbeitsspannung (sog. *reverse bias*) angelegt wird.

Bei DJ-Detektoren wird der *p-n*-Übergang dadurch hergestellt, dass eine *p*-leitende, monokristalline Siliziumscheibe (ein sog. *wafer*) an einer Oberfläche einer künstlichen Verunreinigung vom *n*-Typ (typischerweise Phosphor) ausgesetzt wird, welche eine Region des Kristalls in der Nähe der Oberfläche in *n*-dotiertes Material konvertiert. Auf diese Weise entsteht in einer gewissen Entfernung (typischerweise 0,1–2,0 μm) von der Oberfläche, an der Stelle, wo sich die relativen Konzentrationen der *n*- und *p*-Typ-Verunreinigungen umkehren, der *p-n*-Übergang. Da die *n*-Typ-Oberflächenschicht im Vergleich zum ursprünglichen *p*-Typ-Material sehr stark dotiert ist, erstreckt sich die Verarmungszone (sog. *depletion region*) hauptsächlich in die *p*-Seite des Übergangs. Aus diesem Grund verbleibt ein großer Teil der Oberflächenschicht außerhalb der Verarmungszone und stellt somit eine strahlungsunempfindliche Totschicht (das sog. Fenster) dar, durch die die einfallende Strahlung dringen muss, bevor sie die Verarmungszone erreicht [290]. Für α -Strahlung bedeutet das Durchqueren dieser Schicht einen nicht vernachlässigbaren Energieverlust, da die Reichweite gewöhnlicher α -Strahlung in Silizium lediglich einige 10 μm beträgt (vgl. Abb. 44) [327].

Im Fall der SSB-Detektoren wird die Verarmungszone durch eine hohe Dichte von Elektronenlöchern an der Oberfläche einer *n*-leitenden Siliziumscheibe gebildet. Die Herstellung erfolgt häufig durch Ätzen und Oxidation der Oberfläche, auf welche anschließend eine sehr dünne Goldschicht (etwa 30 nm; dies entspricht einem Äquivalent von 80 nm Silizium) als elektrischer Kontakt aufgedampft wird. Die Rückseite der Scheibe wird mit Aluminium kontaktiert. Umgekehrt können SSB-Detektoren auch ausgehend von *p*-leitendem Silizium, welches oberflächlich mit Aluminium und rückseitig mit Gold kontaktiert wird, hergestellt werden. Jedoch sind in diesem Fall die typischen Fenster mit einem Äquivalent von über 200 nm Silizium wesentlich dicker [231, 290, 359].

Bei implantierten Detektoren wird die Siliziumoberfläche nicht mit Metall bedampft, sondern mit Bor- und Arsen-Ionen implantiert, um die *p*- bzw. *n*-leitende Schicht herzustellen. Hierzu wird die Siliziumscheibe einem in einem Beschleuniger erzeugten Ionenstrahl ausgesetzt. Dabei werden durch eine festgelegte Beschleunigungsspannung (typischerweise um 10 kV) monoenergetische Ionen erzeugt, welche eine definierte Reichweite in dem Halbleitermaterial besitzen. Durch Variation der Ionenenergie kann das Konzentrationsprofil der eingebrachten Verunreinigung genau kontrolliert werden [290, 360]. Im Anschluss an die Bestrahlung wird das Halbleitermaterial gewöhnlich ausgeheizt, um Strahlenschäden im Kristallgitter auszuheilen. Die hierzu erforderliche Temperatur ist mit maximal 600 °C

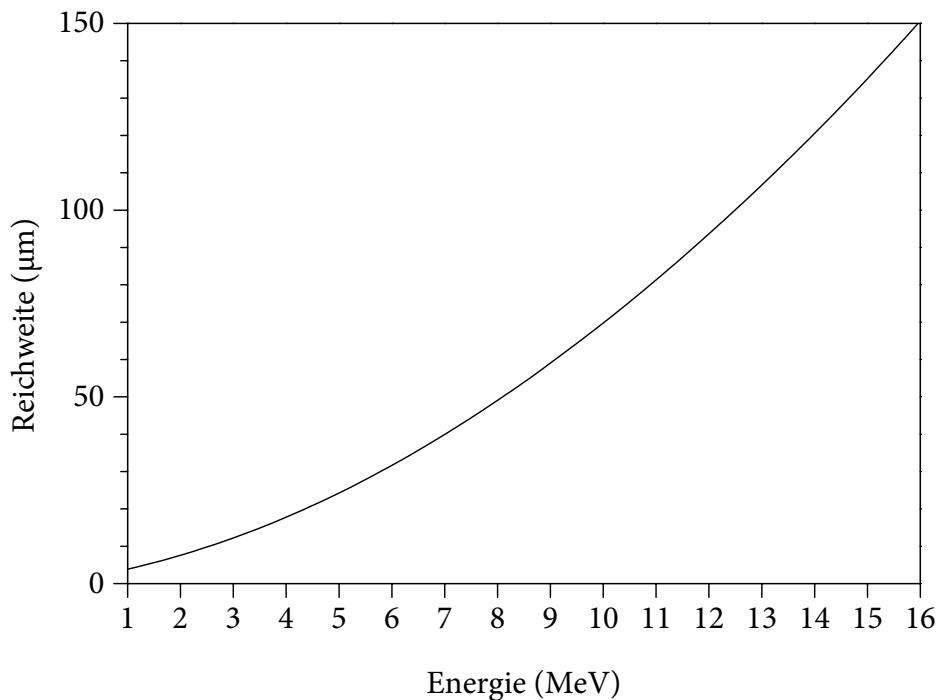


Abb. 44: Durchschnittliche Reichweite von α -Strahlung in Silizium ($\rho = 2,329 \text{ g cm}^{-3}$) [327]

niedriger als die Werte, die zur thermischen Diffusion von Dotierungselementen erforderlich sind. Die Kristallstruktur von implantierten Detektoren ist somit deutlich weniger gestört als die von DJ-Detektoren, wodurch eine verbesserte Energieauflösung und Lebensdauer erreicht werden. Im Vergleich zu SSB-Detektoren zeichnen sich implantierte Detektoren durch 5–10-mal geringere Leckströme, ein geringeres Rauschen und vor allem durch dünnere Fenster von 50 nm Silizium oder weniger aus [290, 361]. Außerdem sind implantierte Detektoren im Allgemeinen stabiler und weniger empfindlich gegenüber den Umgebungsbedingungen als SSB-Detektoren [290]. Da sich bei der kontrollierten Ionenimplantation der erzeugte p - n -Übergang nicht bis zur Kante der Siliziumscheibe erstrecken muss, sondern im Inneren des Halbleitermaterials verborgen bleiben kann, können implantierte Detektoren unanfällig gegenüber Mikroplasmaentladungen oder feuchtigkeitsbedingten Kriechströmen gestaltet werden, ohne dass hierzu eine Kantenversiegelung mit Epoxidharz erforderlich ist [290]. Da sich auf der Oberfläche keine dünne aufgedampfte Metallschicht befindet, ist ein implantierter Detektor weniger berührungsempfindlich. Bei PIPS-Detektoren wird darüber hinaus durch eine oberflächliche Oxidation des Siliziums eine Passivierung erreicht, sodass diese Detektoren sogar eingeschränkt gereinigt werden können, beispielsweise um Ölfilme, Fingerabdrücke oder Staubpartikel zu entfernen. Aus α -Zerfällen stammende Rückstoßkerne (vgl. Abschn. 6.7.6) sind dagegen häufig so tief in das Halbleitermaterial eingebettet, dass sich derartige Kontaminationen nicht durch eine Reinigung der Oberfläche entfernen lassen [231, 290, 362, 363, 364, 365].

Unterhalb des PIPS-Detektors wurde das Messpräparat (vgl. Abschn. 6.7.4) platziert, sodass die strahlungsempfindliche Fläche des Detektors und die radioaktive Fläche des



Abb. 45: Schrägansicht einer α -Messkammer zur Verdeutlichung der coaxialen Anordnung des PIPS-Detektors über dem kreisförmigen Messpräparat

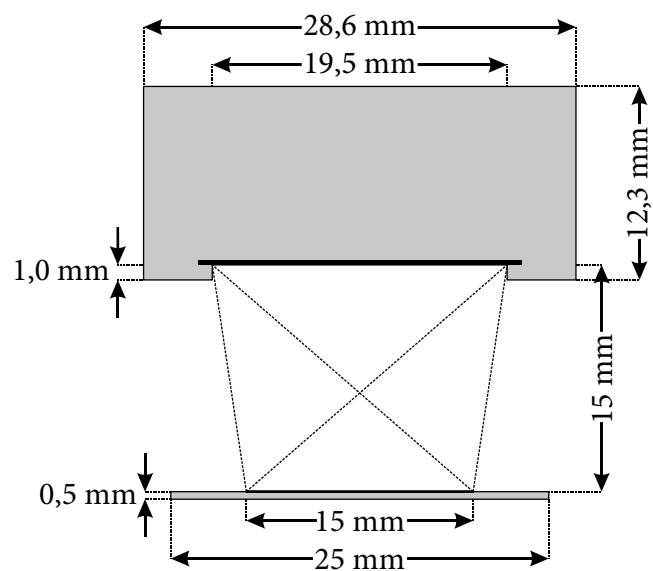


Abb. 46: Schematische Darstellung der Messanordnung. Die kreisförmige strahlungsempfindliche Fläche des PIPS-Detektors (oben) und die kreisförmige radioaktive Fläche des Präparats (unten) befinden sich auf einer Achse.

Präparats koaxial angeordnet waren. Der senkrechte Abstand zwischen dem Messpräparat und dem Detektorfenster betrug dabei 15 mm. Diese Anordnung ist in Abb. 45 abgebildet; die einzelnen Maße können der Zeichnung in Abb. 46 entnommen werden. Darüber hinaus konnten in den Messkammern auch Präparate von bis zu 51 mm (2,0") Durchmesser in 1–45 mm Abstand zum Detektor gemessen werden. Die Reproduzierbarkeit der Messgeometrie wurde durch einen stufenweise in der Höhe verstellbaren Probenhalter, welcher kreisförmige Aussparungen für verschiedene Präparatdurchmesser besaß, gewährleistet.

Da die im Messpräparat entstehende α -Strahlung gleichförmig in alle Raumrichtungen ausgesandt wurde, erreichte nur ein Teil die strahlungsempfindliche Fläche des PIPS-Detektors. Dieser Anteil und somit auch die Nachweiswahrscheinlichkeit (sog. *efficiency*) hingen allgemein von den geometrischen Parametern der Messanordnung ab; im vorliegenden Fall einer koaxialen Anordnung waren dies der Durchmesser der radioaktiven Fläche (hier: 15 mm), der Abstand zwischen Präparat und Detektor (hier: 15 mm) und der Durchmesser der strahlungsempfindlichen Fläche (hier: 19,5 mm). Mithilfe einer Monte-Carlo-Simulation über alle Punkte der radioaktiven Fläche und alle möglichen Richtungen der emittierten α -Strahlung ließ sich die theoretische Nachweiswahrscheinlichkeit berechnen [366, 367, 368]. In Abb. 47 ist diese berechnete Nachweiswahrscheinlichkeit ε für die eingesetzten Präparate und Detektoren in Abhängigkeit vom Präparat-Detektor-Abstand d dargestellt. Da die Detektorfläche größer als die radioaktive Fläche war, erhielt man für den (praktisch nicht realisierbaren) direkten Kontakt ($d = 0$) einen theoretischen Wert von

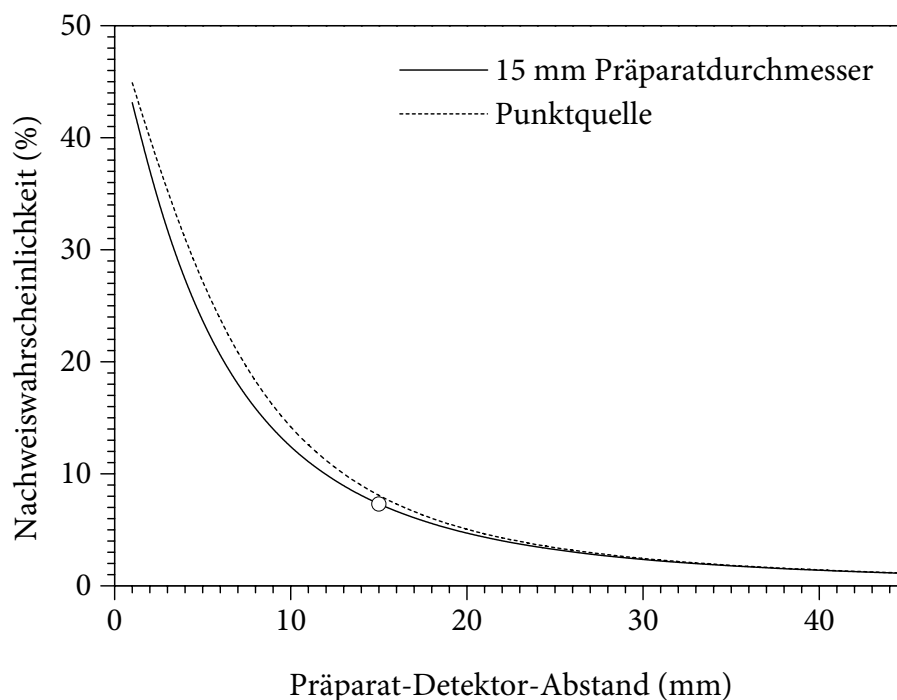


Abb. 47: Berechnete Nachweiswahrscheinlichkeit für einen Detektordurchmesser von 19,5 mm und einen Präparatdurchmesser von 15 mm in Abhängigkeit vom Präparat-Detektor-Abstand. Der Wert für den verwendeten Abstand von 15 mm ist markiert. Zum Vergleich ist die Kurve für eine ideale Punktquelle eingezeichnet.

$\varepsilon = 50\%$. Mit zunehmendem Abstand wurde die Nachweiswahrscheinlichkeit kleiner; bei dem verwendeten Wert von $d = 15\text{ mm}$ betrug sie $\varepsilon = 7,30\%$. Hierbei wurde eine mögliche Streuung der α -Strahlung nicht berücksichtigt; angesichts des stark abgesenkten Luftdrucks in der Messkammer und da sich α -Strahlung ohnehin nahezu geradlinig ausbreitet (vgl. Abschn. 6.7.3), konnte die Streuung jedoch näherungsweise vernachlässigt werden.

Damit der Anteil der α -Strahlung, der aus geometrischen Gründen den Detektor erreichte, dort auch tatsächlich detektiert werden konnte, musste eine Wechselwirkung der α -Strahlung mit dem Detektormaterial stattfinden. Um darüber hinaus das Energiespektrum messen zu können, musste dabei die gesamte Energie der α -Strahlung innerhalb des strahlungsempfindlichen Bereichs des Detektors deponiert werden. Die Dicke der Siliziumscheibe der verwendeten Halbleiterdetektoren lag zwischen 275 und $315\ \mu\text{m}$, wobei der eigentliche strahlungsempfindliche Bereich lediglich aus der Verarmungszone, welche durch das Anlegen einer Spannung an den p - n -Übergang entstand, gebildet wurde. Für die gewählte Arbeitsspannung von $U = 40\text{ V}$ betrug die Dicke dieser Verarmungszone (sog. *depletion depth*) mindestens $140\ \mu\text{m}$ [290], was hinreichend war, um α -Strahlung mit Energien von bis zu 15 MeV vollständig zu absorbieren (vgl. Abb. 44). Die Nachweiswahrscheinlichkeit für α -Strahlung, die zum Detektor gelangte, war daher praktisch 100% , sodass sich die gesamte theoretische Nachweiswahrscheinlichkeit des α -Spektrometers alleine aus der geometrischen Anordnung ergab.

Durch die direkt ionisierende Wirkung der α -Strahlung wurden im Halbleitermaterial des Detektors Elektron-Loch-Paare erzeugt, wozu in Silizium eine Energie von jeweils $E_i = 3,62\text{ eV}$ erforderlich war. Diese Energie wurde bereits von Photonen im nahen UV-Bereich erreicht, weshalb die nicht umschlossenen Halbleiterdetektoren lichtempfindlich waren. Da die Messungen jedoch grundsätzlich in dichten Vakuumkammern erfolgten, erwuchs hieraus kein praktisches Problem. Bei Impulsen, die durch α -Strahlung hervorgerufen wurden, entsprach die Anzahl der erzeugten Ladungsträger N

$$N = \frac{E_\alpha}{E_i}. \quad (6.23)$$

Zum Beispiel bedeutete dies für ein α -Teilchen der ^{241}Am -Linie bei $E_\alpha = 5\,485,6\text{ keV}$ eine Anzahl von $N = 1,52 \cdot 10^6$ Elektron-Loch-Paaren, welche im elektrischen Feld des Detektors getrennt wurden. Ein ladungsempfindlicher Vorverstärker erzeugte hieraus einen Spannungsimpuls, dessen Höhe von der gesammelten Ladung und somit der absorbierten Energie der α -Strahlung abhing. Die theoretische Auflösung dieses Impulses wird durch die Statistik der Ladungsträger begrenzt. Unter Annahme einer Poissonverteilung gilt

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N}}, \quad (6.24)$$

woraus für die Auflösung R folgt:

$$R = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} \approx 2,35\sqrt{\frac{1}{N}} = 2,35\sqrt{\frac{E_1}{E_\alpha}} \quad (6.25)$$

Für das Beispiel der ^{241}Am -Linie ergibt sich hieraus eine theoretische Auflösung von $R = 1,91 \cdot 10^{-3}$, was einer Halbwertsbreite (auch: *Full Width at Half Maximum* – FWHM) von $\Gamma = R E_\alpha = 10,5 \text{ keV}$ entspricht. Tatsächlich weicht jedoch die Statistik der Ladungsträger in Halbleiterdetektoren von der Poissonverteilung ab, weshalb die elektronische Auflösung häufig günstiger ist. Bei den vier in dieser Arbeit verwendeten PIPS-Detektoren betragen die Werte zum Zeitpunkt der ersten Inbetriebnahme 8,4–9,0 keV (bei 20 °C). Durch verschiedene weitere elektronische Einflüsse innerhalb des Detektors wird die für α -Strahlung praktisch beobachtbare Auflösung über den theoretischen Wert hinaus verschlechtert [290]. Dieser zusätzliche Beitrag nimmt für eine Detektor-Bauform etwa linear mit der strahlungsempfindlichen Detektorfläche zu. Für die eingesetzten PIPS-Detektoren (300 mm²) konnten unter günstigen Bedingungen und abhängig von der Messgeometrie Energieauflösungen von 15–17 keV erreicht werden.

Die vom Vorverstärker erzeugten Impulse wurden durch einen Linearverstärker zusätzlich verstärkt und in eine Impulsform umgewandelt, die als Eingangssignal für einen Analog-Digital-Wandler (*analog-to-digital converter* – ADC) geeignet war, d. h. in Impulse mit positiver Polarität und Amplituden von 0–10 V. Der werksseitig voreingestellte Verstärkungsfaktor (sog. *coarse gain*) war dabei so gewählt, dass Impulse mit der maximalen Amplitude von 10 V einer detektierten α -Strahlung der Energie $E_\alpha = 7,00 \text{ MeV}$ entsprachen.

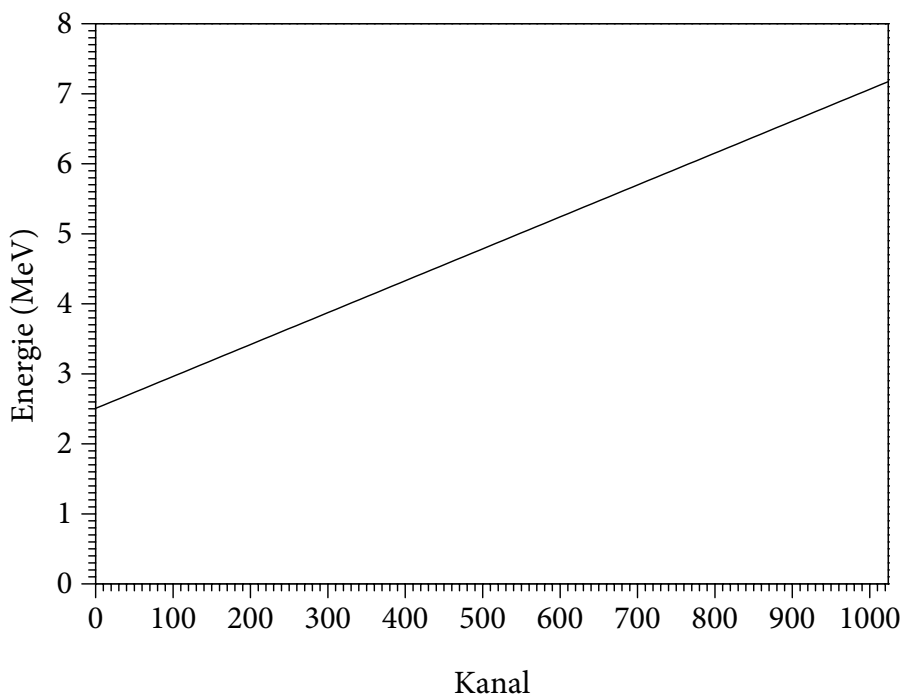


Abb. 48: Anhand der Geräteparameter (*fine gain* = 1,500; *conversion gain* = 1024; *ADC offset* = -550) berechnete Energiekalibrierung eines α -Spektrometers

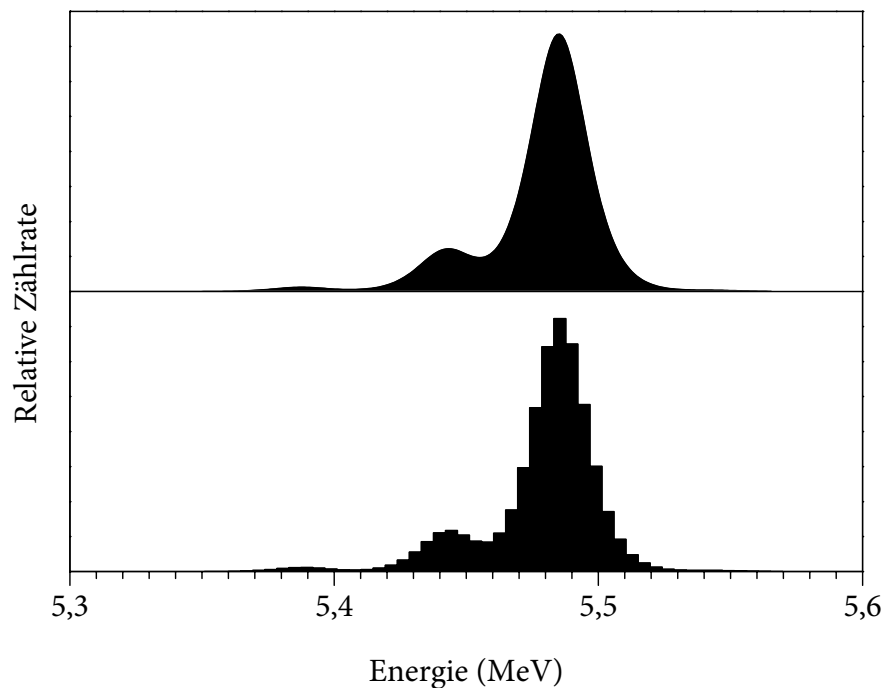


Abb. 49: Theoretische Gestalt des α -Spektrums von ^{241}Am ($E_{\alpha} = 5\,485,6$ keV; $P_{\alpha} = 85,2$ %) vor (oben) und nach der Digitalisierung mithilfe eines Analog-Digital-Wandlers (unten), bei einer elektronischen Auflösung von 17 keV und einer Kanalbreite von 4,56 keV.

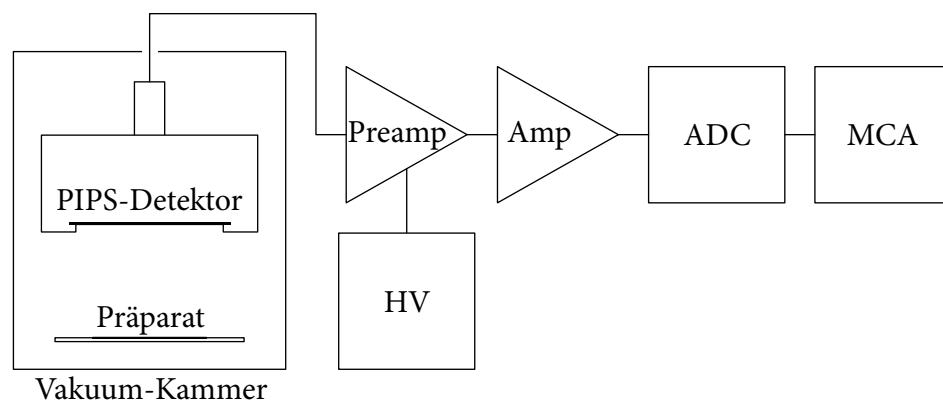


Abb. 50: Schematische Darstellung der Signalkette. An den Detektor schließen sich der Vorverstärker (Preamp) mit separater Hochspannungsversorgung (HV), der Linearverstärker (Amp), der Analog-Digital-Wandler (ADC) und der Vielkanalanalysator (MCA) an.

Durch einen zusätzlichen, einstellbaren Verstärkungsfaktor (sog. *fine gain*) von 1,500 wurde der Messbereich auf Energien von 0–4,67 MeV verkleinert, was mit einer entsprechenden Verbesserung der Energieauflösung verbunden war. Die analogen Impulse des Linearverstärkers wurden mithilfe eines Analog-Digital-Wandlers entsprechend ihrer Impulshöhe jeweils einem von 1024 digitalen Kanälen (sog. *channels*) eines Vielkanalanalysators (*multi-channel analyser* – MCA) zugeordnet. Die Zuordnung erfolgte mit einem Konversionsfaktor (sog. *conversion gain*) von 1024; d. h., ein Impuls der maximalen Amplitude von 10 V wurde in Kanal 1024 eingeordnet. Auf diese Weise entsprach der erste Kanal einer Energie von $E_{\alpha} = 0,0$ MeV und der 1024. Kanal einer Energie von $E_{\alpha} = 4,67$ MeV. Dieser nutzbare Bereich des Analog-Digital-Wandlers wurde um einen konstanten Wert (dem sog. *ADC offset*) von –550 Kanalzahlen verschoben, sodass schließlich ein Messbereich von 2,51–7,17 MeV resultierte, womit alle für diese Arbeit relevanten α -strahlenden Radionuklide erfasst werden konnten. Diese theoretische Energiekalibrierung der verwendeten α -Spektrometer ist in Abb. 48 dargestellt. Für die Breite eines einzelnen Kanals ergab sich dabei ein Wert von 4,56 keV, was hinreichend kleiner als die elektronische Energieauflösung der eingesetzten PIPS-Detektoren von 15–17 keV war, um keine zusätzliche Verschlechterung der gesamten Energieauflösung des α -Spektrometers zu verursachen. Die Veränderung des Erscheinungsbildes eines α -Spektrums durch die Digitalisierung im Analog-Digital-Wandler wird in Abb. 49 verdeutlicht.

Die Speicherkapazität des Vielkanalanalysators umfasste 32 bit für jeden einzelnen der 1024 Kanäle, sodass in jedem Kanal mehr als $4 \cdot 10^9$ Ereignisse gezählt werden konnten, was mehrere Größenordnungen über den in Umweltproben zu erwartenden Zerfallszahlen lag. Im Hinblick auf die teilweise sehr langen Messzeiten von bis zu mehreren Wochen war von besonderer Bedeutung, dass der Speicherinhalt des Vielkanalanalysators im Fall eines andauernden Ausfalls der Stromversorgung für mindestens drei Tage erhalten blieb, sodass auch im Auslegungsfall des Ausfalls der Stromversorgung an einem Freitag nach Arbeitsende und Wiederherstellung der Stromversorgung am folgenden Montag kein Datenverlust zu befürchten war.

Die gesamte Signalkette einer Messkammer ist in Abb. 50 schematisch dargestellt. In dem verwendeten α -Spektrometer war diese vierfach realisiert. Über eine Netzwerkverbindung (*10 Base 2 – thin wire Ethernet*) war das Spektrometer mit einem konventionellen Personalcomputer (PC) verbunden. Die Einstellung der verschiedenen Geräteparameter und das Auslesen der gemessenen α -Spektren erfolgten mithilfe kommerziell erhältlicher Software (*Canberra Genie-2000 Basic Spectroscopy Software – Version 2.0*) [369, 370, 371, 372].

6.7.6 Kontaminationskontrolle

Da die aus der Umgebung stammende α -Strahlung durch die Wände der Messkammern vollständig abgeschirmt wurde, wurde die Untergrundzählrate der α -Spektrometer ausschließlich durch Quellen verursacht, die sich im Inneren der Messkammer befanden. Eine besondere Beachtung verlangte dabei die Kontamination des Innenraums der Messkammer, da diese (im Gegensatz zur Radioaktivität der innerhalb der Messkammer eingesetzten Materialien) prinzipiell stark schwanken konnte. Dementsprechend wurden Maßnahmen

zur Kontaminationskontrolle getroffen, wozu sowohl die Überwachung als auch die Verminderung der Kontamination gehörten.

Die wichtigste Quelle für Kontaminationen stellten die eingesetzten radioaktiven Messpräparate dar, da diese wegen der Vermeidung der Absorption der α -Strahlung nicht umschlossen werden konnten. Daher konnten radioaktive Stoffe, die im Vakuum der Messkammer hinreichend flüchtig waren, aus den Messpräparaten entweichen, sich teilweise innerhalb der Messkammer niederschlagen und so zur Kontamination beitragen. Dies betraf insbesondere Verbindungen des Poloniums, wobei vor allem das natürlich vorkommende ^{210}Po ($E_\alpha = 5\,304,5$ keV; $P_\alpha = 100\%$) mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 138$ d eine langfristige Störung verursachen konnte.

Die Verminderung der aus den Präparaten stammenden Kontaminationen setzte bereits bei der chemischen Trennung an. Hierbei werden nicht nur die Radionuklide abgetrennt, welche die Messung der Analyt-Nuklide unmittelbar wegen ähnlicher α -Energien störten, sondern so weit wie möglich alle vorhandenen Radionuklide. Zur besonderen Behandlung von Polonium wurde bei der Aufarbeitung der beladenen *UTEVA®-Resin-Cartridge* ein zusätzlicher Spülschritt mit 30 ml verdünnter Salpetersäure eingefügt (vgl. Abschn. 6.5) [311]. Eine weitere Verminderung des Gehaltes von Polonium und anderer flüchtiger Stoffe erfolgte bei der Wärmebehandlung der Messpräparate (vgl. Abschn. 6.7.4). Zum Teil wurde Polonium hierbei auch in weniger flüchtige Verbindungen überführt [357, 358]. Eine zusätzliche Fixierung der Radionuklide fand dabei durch die Umwandlung der abgeschiedenen Actinoid-hydroxide in die entsprechende Oxid-Matrix statt [4]. Allerdings mussten die Präparate nach dieser Behandlung zunächst sorgfältig bis auf Raumtemperatur abgekühlt werden, bevor sie dem Vakuum der Messkammern ausgesetzt werden konnten, damit eine Verstärkung der Verdampfungs- bzw. Sublimationsgeschwindigkeiten vermieden wurde.

Ein anderer Mechanismus, nach dem Radionuklide aus den Messpräparaten zu einer Kontamination beitragen konnten, stellte die sog. Rückstoß-Kontamination (sog. *recoil contamination*) dar. Hierbei wurde der bei einem α -Zerfall entstehende Tochterkern durch die auf ihn übertragene Rückstoßenergie (vgl. Abschn. 6.7.2) aus dem ihn umgebenden Feststoff herausgelöst. Da die typischen Rückstoßenergien (etwa 100 keV) wesentlich größer als typische chemische Bindungsenergien (etwa 5 eV) sind, war dieser Prozess weitgehend unabhängig von der chemischen Form des Präparats und der Flüchtigkeit der radioaktiven Stoffe. Da die meisten bei α -Zerfällen entstehenden Tochterkerne ebenfalls radioaktiv sind, bedeutet die Freisetzung von Rückstoßkernen grundsätzlich eine Ausbreitung von Kontaminationen. Im Vakuum konnten die Rückstoßkerne vom Messpräparat bis zum Detektor gelangen und dort wegen ihrer hohen kinetischen Energie tief in das Kristallgitter des Detektorfensters implantiert werden. Aus diesem Grund konnten Rückstoß-Kontaminationen praktisch nicht durch eine Reinigung der Detektoroberfläche entfernt werden. Darüber hinaus war die Nachweiswahrscheinlichkeit für einen α -Zerfall, der im Material des Detektorfensters stattfand, sehr hoch (theoretisch: $\varepsilon = 50\%$).

Zur Unterdrückung der Rückstoßkontamination (sog. *recoil suppression*) wurden die Messkammern nicht mit dem von der Drehschiebervakuumpumpe erreichbaren Feinvakuum ($p < 0,1$ kPa) betrieben, sondern mit einem geregelten höheren Luftdruck, wodurch die Rückstoßkerne abgebremst wurden (nebenbei wurde hierdurch auch das Eindringen von Öldämpfen aus der Pumpe in die Messkammern verhindert (vgl. Abschn. 6.7.5)). Dabei war

für eine nahezu vollständige Absorption von Rückstoßkernen der Energie $E \approx 100$ keV eine Massenbelegung von etwa $10 \mu\text{g cm}^{-2}$ Luft hinreichend [357]. Der Zusammenhang zwischen der beobachtbaren Rückstoß-Kontamination und der eingestellten Massenbelegung wird in Abb. 51 anhand des Beispiels von ^{221}Fr gezeigt. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit, mit der der Luftdruck in den Messkammern geregelt werden konnte ($\pm 10\%$), wurde daher als Absorber eine Massenbelegung von $12 \mu\text{g cm}^{-2}$ Luft gewählt, um zuverlässig alle Rückstoßkerne unterdrücken zu können. Bei einem Präparat-Detektor-Abstand von $d = 15$ mm entsprach dies einem Restluftdruck von $p = (0,66 \pm 0,07)$ kPa ($[5,0 \pm 0,5]$ Torr). Die Reichweite von α -Strahlung im betrachteten Energiebereich von etwa $E_\alpha = 2,5\text{--}7,0$ MeV beträgt $1,7\text{--}7,4 \text{ mg cm}^{-2}$ Luft, sodass unter den gewählten Bedingungen die α -Strahlung weiterhin bis zum Detektor gelangen konnte. Allerdings war hierbei der Energieverlust durch die Wechselwirkung mit der Luft nicht vernachlässigbar, sodass die gemessene α -Strahlung bei etwas niedrigeren Energien erschien, als der theoretischen Energiekalibrierung (vgl. Abb. 48) des Detektors entsprach. Diese Verminderung der gemessenen Energie ist in Abb. 52 für das Beispiel von ^{210}Po graphisch dargestellt. Zu beachten war außerdem, dass die detektierte α -Strahlung zuvor unterschiedliche, winkelabhängige Wegstrecken durch die Luft zurückgelegt hatte, sodass die Verminderung der Energie nicht einheitlich war. Dieser Effekt nahm prinzipiell mit zunehmendem Durchmesser des Detektors und des Präparats sowie mit abnehmendem Präparat-Detektor-Abstand zu. Bei der verwendeten Messgeometrie (vgl. Abb. 46) reichte die Länge der möglichen Wegstrecken von 15 mm (senkrechte Verbindung zwischen Präparat und Detektor) bis zu 22,86 mm (vom äußersten Rand des Präparats zum gegenüberliegenden Rand des Detektors). Die Häufigkeitsverteilung der möglichen Wegstrecken ist in Abb. 53 in Form eines Säulendiagramms dargestellt. Dabei war das Auftreten von kürzeren Wegstrecken wahrscheinlicher, als das der längeren, sodass ein Mittelwert von 16,8 mm resultierte. Die wirksamen Massenbelegungen reichten dementsprechend von $(12 \pm 1) \mu\text{g cm}^{-2}$ bis zu $(18 \pm 2) \mu\text{g cm}^{-2}$ Luft. Da Luft beispielsweise für die α -Strahlung von ^{241}Am ($E_\alpha = 5485,6$ keV; $P_\alpha = 85,2\%$) ein Bremsvermögen von $B = 714 \text{ MeV cm}^2 \text{ g}^{-1}$ besitzt (vgl. Abschn. 6.7.3), bedeutet dies eine Verminderung der gemessenen Energie um 8,6–13 keV (Mittelwert: 9,6 keV) [73, 327]. Diese uneinheitliche Verminderung der gemessenen Energie ist gleichbedeutend mit einer Verbreiterung der beobachteten α -Linien. In Abb. 54 wird der Zusammenhang zwischen der Massenbelegung und der beobachteten Energieauflösung gezeigt. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Messgeometrie war der Abstand zwischen Präparat und Detektor im Vergleich zum Durchmesser des Detektors jedoch hinreichend groß gewählt worden, damit dieser Effekt nur wenig ausgeprägt war. Zum Beispiel ergab sich für die Energieverminderung der α -Strahlung von ^{241}Am eine Standardabweichung von lediglich $\sigma = 0,86$ keV, sodass dieser Beitrag zur gesamten beobachteten Energieauflösung des α -Spektrums (in günstigen Fällen etwa 17 keV) akzeptiert werden konnte.

Die durch den Restluftdruck vollständig abgebremsten Rückstoßkerne konnten durch Diffusionsvorgänge weiterhin bis zum Detektor gelangen und dort zu einer Oberflächenkontamination führen. Um dies zu verhindern, wurde ausgenutzt, dass die Rückstoßkerne nach ihrer Entstehung zunächst ionisiert waren [357]. Durch das Anlegen einer Spannung (sog. *suppression bias*) von $U = 5$ V an den Detektor wurden die Rückstoßkerne vom Detektor abgestoßen und gelangten somit überwiegend in Bereiche, in denen die

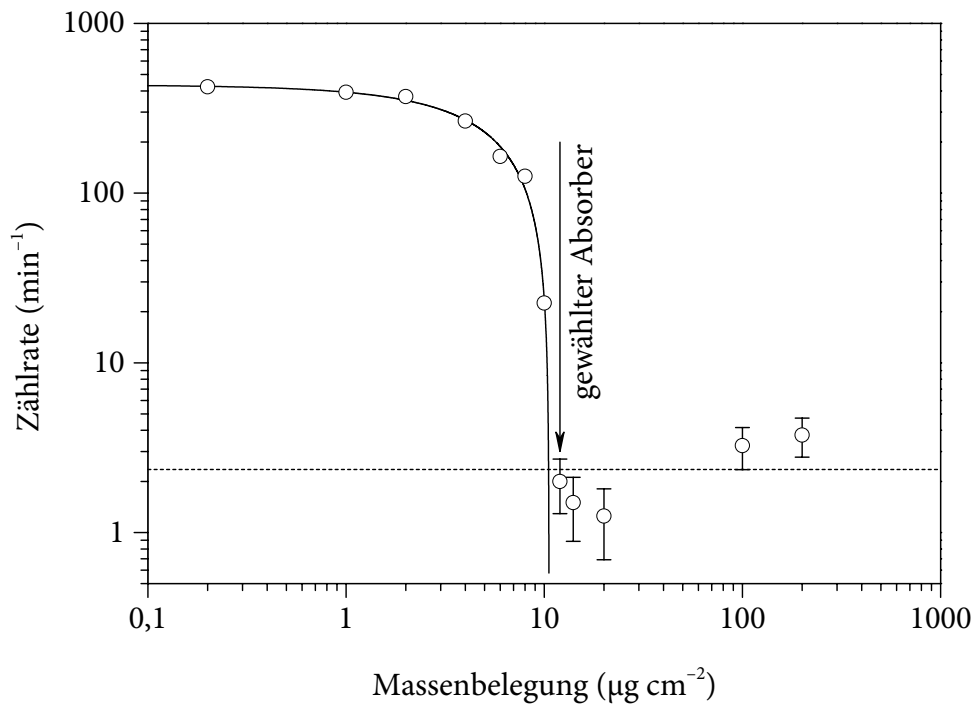


Abb. 51: Abnahme der Kontamination durch aus dem α -Zerfall von ^{225}Ac stammende ^{221}Fr -Rückstoßkerne ($E = 106 \text{ keV}$) mit zunehmendem Luftdruck [357]

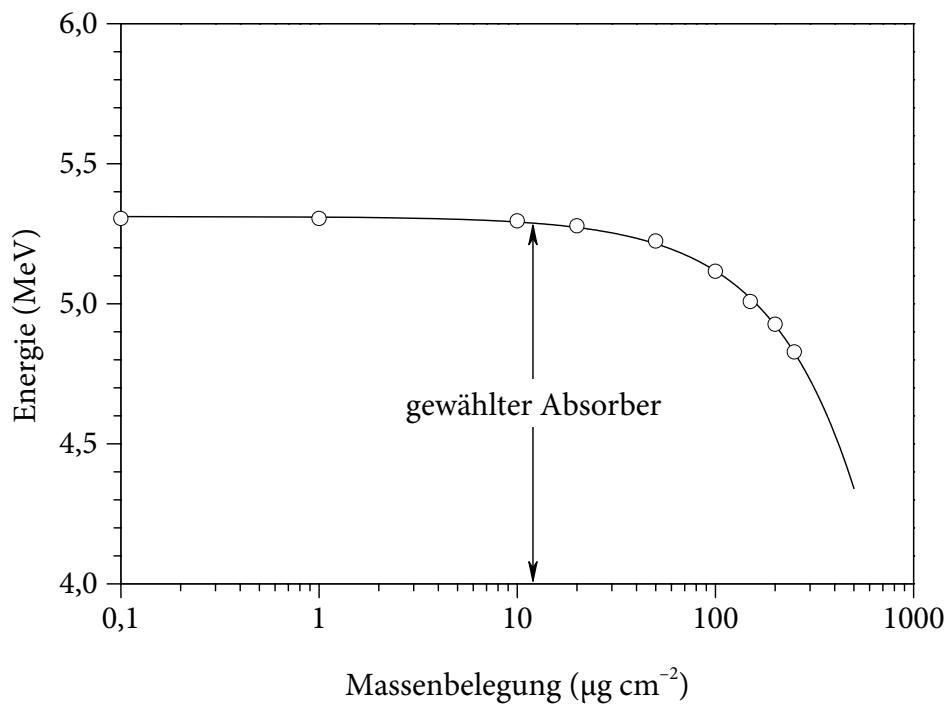


Abb. 52: Verminderung der gemessenen α -Energie für ^{210}Po ($E_{\alpha} = 5304,5 \text{ keV}$) mit zunehmendem Luftdruck (Probe-Detektor-Abstand: $d = 6,4 \text{ mm}$) [357]

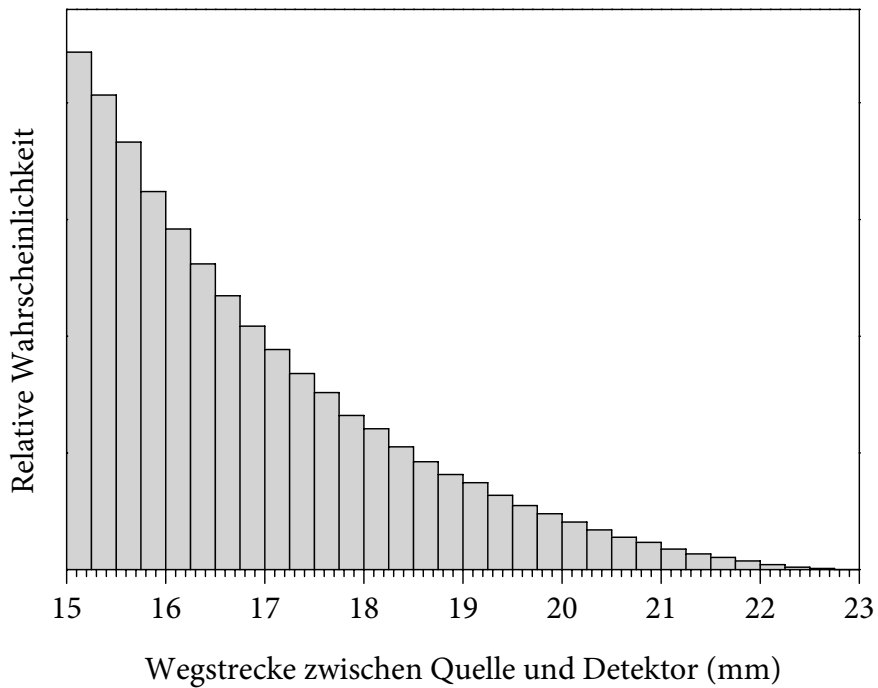


Abb. 53: Verteilung der Wegstrecken zwischen einem 15 mm durchmessenden Präparat und einem koaxialen, 19,5 mm durchmessenden Detektor im Abstand von 15 mm

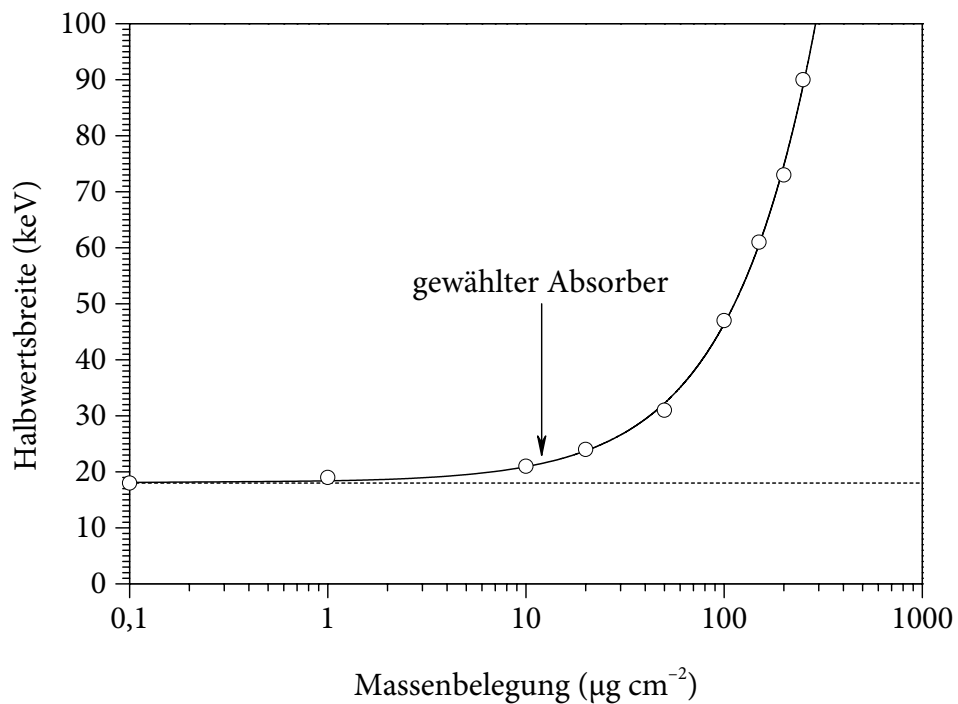


Abb. 54: Verschlechterung der Energieauflösung für ^{210}Po ($E_\alpha = 5\,304,5$ keV) mit zunehmendem Luftdruck (Probe-Detektor-Abstand: $d = 6,4$ mm) [357]

Nachweiswahrscheinlichkeit für α -Strahlung wesentlich geringer war als direkt auf der Detektoroberfläche.

Die schließlich einfachste Maßnahme zur zusätzlichen Verminderung der aus Messpräparaten stammenden Kontaminationen war die Beschränkung der Einsatzdauer der Präparate in den Messkammern. Dies beinhaltete zum einen, dass die Messzeiten nur so lang gewählt wurden, dass die aus zählstatistischen Gründen erforderliche Anzahl von Zerfällen erreicht werden konnte. Zum anderen wurden die Präparate nach dem Abschluss der Messungen unverzüglich aus den Messkammern entfernt.

Einen anderen wichtigen Beitrag zur Untergrundzählrate der α -Spektrometer lieferten die in der Luft vorhandenen Radionuklide. Besonders hoch war die Bedeutung dieser Strahlungsquelle bei den Messkammern, die nicht im Feinvakuum betrieben wurden, sondern zum Zweck der *recoil suppression* einen erhöhten Restluftdruck aufwiesen. Das im Allgemeinen wichtigste Radionuklid hierbei ist das aus der ^{238}U -Zerfallsreihe stammende radioaktive Edelgas ^{222}Rn ($E_\alpha = 5\,489,7\text{ keV}$; $P_\alpha = 99,928\%$); hinzu kommen geringere Mengen des aus der ^{232}Th -Zerfallsreihe stammenden ^{220}Rn ($E_\alpha = 6\,288,3\text{ keV}$; $P_\alpha = 99,874\%$). Die typischen Aktivitätskonzentrationen in der Luft unterliegen starken regionalen und zeitlichen Schwankungen. Für die im Zusammenhang mit dieser Arbeit relevanten Raumluft ergab sich dabei ein Mittelwert von $\bar{a}(^{222}\text{Rn}) = 55,9\text{ Bq m}^{-3}$ [373]. Für das Volumen einer Messkammer (etwa 316 cm^3 ohne Berücksichtigung der Einbauten) bedeutete dies bei Normdruck eine Aktivität von $A(^{222}\text{Rn}) = 17,7\text{ mBq}$ und bei einem Arbeitsdruck von $p = 0,66\text{ kPa}$ von etwa $A(^{222}\text{Rn}) = 0,12\text{ mBq}$. Da das Radon allerdings gleichmäßig in der gesamten Messkammer verteilt war, galt für den α -Zerfall von ^{222}Rn eine niedrigere Nachweiswahrscheinlichkeit als für einen Zerfall, der im Messpräparat stattfand. Zum Teil waren einige Bereiche des Messkammervolumens sogar vollständig zum Detektor hin abgeschirmt. Die ausgedehnte geometrische Anordnung des Radons hatte jedoch den Nachteil, dass die für den Zerfall von ^{222}Rn gemessene Linie sehr stark verbreitert war und somit einen großen Bereich des Spektrums störte.

Zusätzlich zum ^{222}Rn waren auch dessen Folgeprodukte zu berücksichtigen, von denen ^{218}Po , ^{218}At , ^{218}Rn , ^{214}Po und ^{210}Po ebenfalls α -Strahler waren. Im Gegensatz zum ^{222}Rn blieben diese Kerne zum großen Teil nicht im Gasvolumen verteilt, sondern schlugen sich auf festen Oberflächen nieder oder wurden sogar wegen ihrer Rückstoßenergie in festes Material implantiert. Die zur *recoil suppression* getroffenen Vorkehrungen bewirkten dabei, dass der Detektor von einer direkten Kontamination durch Radon-Zerfallsprodukte kaum betroffen war, sodass die Nachweiswahrscheinlichkeit für die Folgeprodukte geringer war, als für das ^{222}Rn selbst. Die Deposition der Radon-Zerfallsprodukte bedeutete hingegen auch, dass diese beim Evakuieren der Messkammern nicht zusammen mit dem Radon entfernt wurden. Aus diesem Grund konnte sich bei einer längeren Belüftung der Messkammern unter Umgebungsdruck (zum Beispiel während des Auswechselns der Messpräparate) eine Oberflächenkontamination einstellen, die dem Gleichgewicht mit der über 150-mal höheren Radonaktivität bei Umgebungsdruck entsprach und die durch das Absenken des Luftdrucks nicht beseitigt werden konnte. Wegen der kurzen Halbwertszeiten der meisten Radon-Zerfallsprodukte stellte sich dennoch schnell ein neues radioaktives Gleichgewicht ein. Die Geschwindigkeit wurde hierbei anfangs vom Zerfall des unmittelbar auf ^{222}Rn folgenden ^{218}Po ($t_{1/2} = 3,0\text{ min}$) bestimmt. Dieses Abklingen der ^{218}Po -Aktivität ist in Abb. 55 graphisch

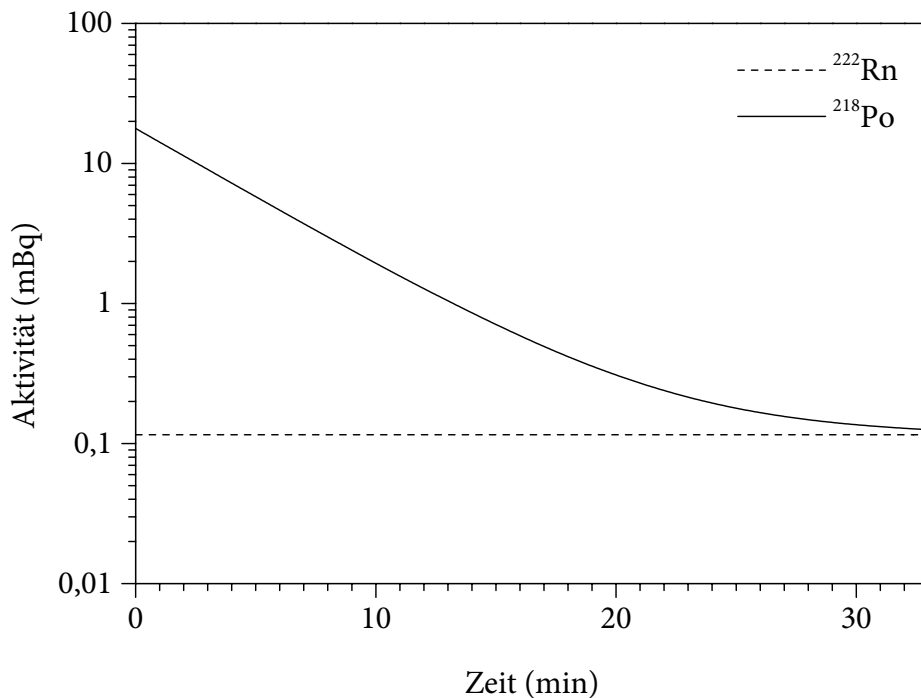


Abb. 55: Abklingen der maximalen innerhalb einer Messkammer deponierten ^{218}Po -Aktivität nach der Absenkung des Luftdrucks

dargestellt. Demzufolge konnte die Untergrundzählrate des Spektrometers alleine dadurch vermindert werden, dass nachdem in der Messkammer der Arbeitsdruck eingestellt worden war, zunächst mindestens eine halbe Stunde abgewartet wurde, bevor die Messung gestartet wurde. Die hierdurch vermiedenen Ereigniszahlen entsprachen denen von mehr als elf Stunden Messzeit unter Gleichgewichtsbedingungen. Als Nebeneffekt wurde hierdurch die auf dem Messpräparat haftende Feuchtigkeit vor Beginn der Messung entfernt und somit die Massenbelegung vermindert.

Deutlich mehr Zeit als die Gleichgewichtseinstellung von ^{218}Po benötigten die Veränderungen der Aktivität von ^{210}Po . Die Ursache hierfür lag zum einen in der längeren eigenen Halbwertszeit ($t_{1/2} = 138$ d) und zum anderen in der langen Halbwertszeit des zuvor zerfallenden ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22$ a). Es konnte sich somit weder während des Auswechslens der Messpräparate (unter Umgebungsdruck) noch während der Messungen (unter Arbeitsdruck) ein radioaktives Gleichgewicht einstellen. Stattdessen fand bei Belüftung der Messkammern ein sehr langsamer Anstieg der Kontamination mit ^{210}Po statt. Um diesen Vorgang weitgehend zu unterdrücken, wurden auch unbenutzte Messkammern grundsätzlich evakuiert.

Als zusätzliche Maßnahme zur Verminderung der Radon-Aktivität in den Messkammern konnte die zur Belüftung der Kammern eingesetzte Luft durch Stickstoff aus einer Druckgasflasche ersetzt werden (sog. *clean vent*). Weil jedoch zum Auswechslern der Messpräparate die Messkammern vollständig geöffnet werden mussten (vgl. Abb. 42) und durch geringfügige Undichtigkeiten der Dichtungen Umgebungsluft in die evakuierten Kammern eindringen konnte, war durch diese Maßnahme der von Radon verursachte Untergrund

nicht wirkungsvoll zu eliminieren. Da außerdem in dieser Arbeit nicht die Aktivitäten von Radon-Zerfallsprodukten betrachtet wurden, wurde in der Regel auf die aufwendige Belüftung mit Stickstoff verzichtet.

Eine besondere Beachtung im Zusammenhang mit Kontaminationen durch Radon-Zerfallsprodukte kam den für die Herstellung von Messpräparaten eingesetzten Metallscheiben zu. Da sie unter dem gewöhnlichen Umgebungsdruck aufbewahrt wurden, waren sie im Zeitraum von ihrer Herstellung bis zu ihrem Einsatz ständig Radon und Radon-Zerfallsprodukten ausgesetzt. Dabei stellten sich für die kurzlebigen Radionuklide die gleichen Gleichgewichtsbedingungen ein, wie sie auch in kurzzeitig belüfteten Messkammern herrschten. Im Fall des relativ langlebigen ^{210}Po konnten jedoch deutlich höhere Oberflächenaktivitäten erreicht werden. Die Ursache hierfür war neben der einfachen Deposition von Radon-Zerfallsprodukten auf der Metalloberfläche auch die Implantation von Rückstoßkernen. Insbesondere das aus dem Zerfall von ^{214}Po stammende ^{210}Pb konnte aufgrund seiner hohen Rückstoßenergie (bis zu 147 keV) tief in das Metall eindringen und somit langfristig zur Erhöhung der ^{210}Po -Aktivität beitragen. Diese implantierten Kontaminationen konnten durch eine Reinigung der Metalloberfläche teilweise nicht entfernt werden. Aus diesem Grund wurden zur Herstellung der Messpräparate Metallbleche eingesetzt, welche mit einer 90 μm oder 100 μm dicken Polyethylenfolie beschichtet waren (vgl. Abschn. 6.7.4). Mit einem Flächengewicht von etwa 8,5 mg cm^{-2} bzw. 9,4 mg cm^{-2} vermochte diese Folie nicht nur alle gewöhnlichen Rückstoßkerne, sondern sogar α -Strahlung von Energien bis zu $E_\alpha = 9,0 \text{ MeV}$ bzw. $E_\alpha = 9,6 \text{ MeV}$ vollständig zu absorbieren. Sie wurde erst unmittelbar vor der Elektrodeposition entfernt, wodurch die gesamten bis zu diesem Zeitpunkt angesammelten Kontaminationen beseitigt wurden.

Durch das Zusammenwirken aller getroffenen Maßnahmen konnte eine allgemein sehr niedrige Untergrundzählrate erreicht werden. Bei der Verwendung von fabrikneuen und somit unkontaminierten Detektoren wurde der beobachtete Untergrund hauptsächlich durch die im Detektormaterial stattfindenden radioaktiven Zerfälle und das in der Messkammer vorhandene ^{222}Rn verursacht. Dabei betrug die typische, nicht beeinflussbare Untergrundzählrate des Materials der PIPS-Detektoren bis zu $0,05 \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (bezogen auf die strahlungsempfindliche Oberfläche) im Energiebereich von 3–8 MeV. Bei der verwendeten Detektorgröße (300 mm^2) entsprach somit der Beitrag der Detektoren einer Zählrate von ungefähr $R = 0,15 \text{ h}^{-1} = 3,6 \text{ d}^{-1}$. Mit zunehmendem Alter der Detektoren nahmen die angesammelte Kontamination und damit die Untergrundzählrate nur langsam zu. Eine signifikante Veränderung der Zählrate war nur bei sehr langen Messzeiten (etwa ein Monat), großen Zeitabständen zwischen den Messungen (etwa ein Jahr) und integraler Betrachtung des gesamten gemessenen Spektrums (von Kanal 1 bis 1024, d. h. $E_\alpha = 2,51\text{--}7,17 \text{ MeV}$) zu beobachten. Die Ergebnisse solcher Messungen sind in den Abbildungen 56 bis 59 graphisch dargestellt. Dabei stieg die durchschnittliche Zählrate aller vier verwendeten Detektoren von anfänglich etwa $(8,0 \pm 1,7) \text{ d}^{-1}$ nach drei Jahren Nutzungsdauer lediglich auf etwa $(9,4 \pm 0,3) \text{ d}^{-1}$. Angesichts der sehr niedrigen Ereigniszahlen und somit ungünstigen Zählstatistik waren die den Anstieg des Untergrunds verursachenden Radionuklide experimentell weder zu identifizieren noch genau zu lokalisieren. Aus diesem Grund wurden keine Versuche unternommen, die vermutete angesammelte Kontamination zu beseitigen.

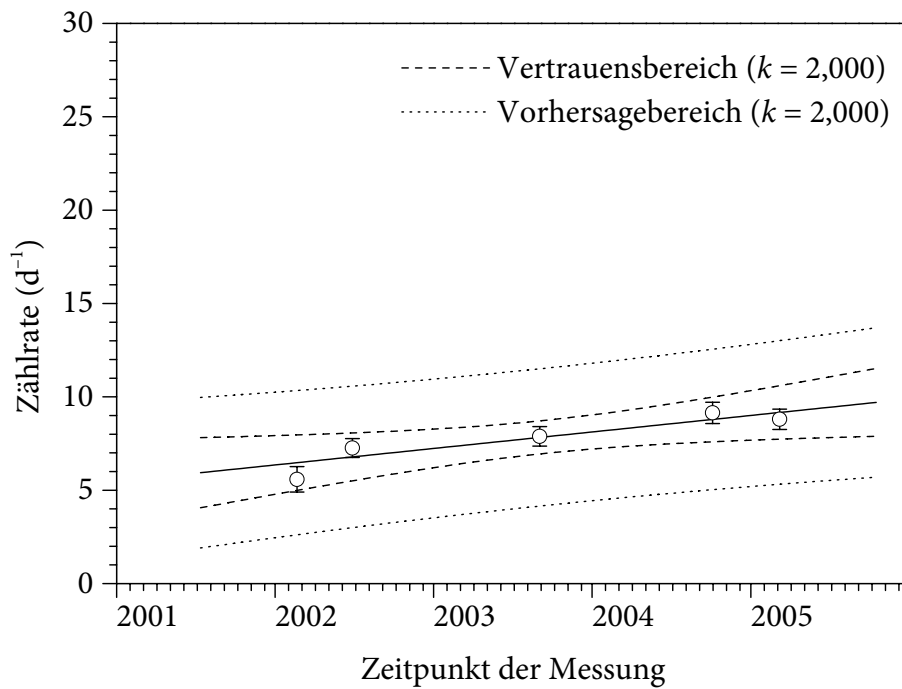


Abb. 56: Zeitliche Veränderung der integralen Untergrundzählrate (Kanal 1-1 024; $E_{\alpha} = 2,51-7,17$ MeV) von Detektor 1A

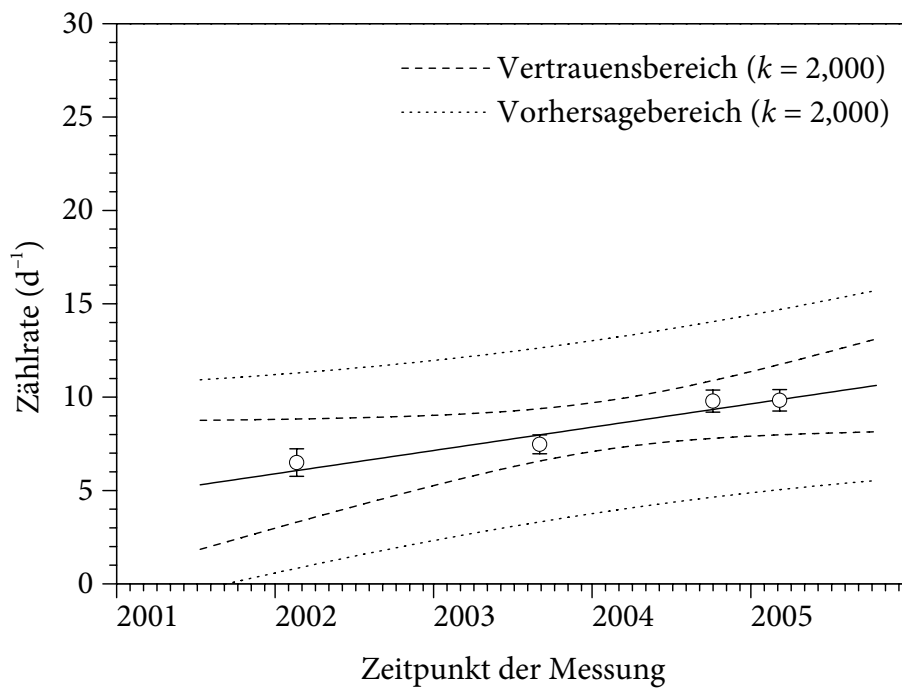


Abb. 57: Zeitliche Veränderung der integralen Untergrundzählrate (Kanal 1-1 024; $E_{\alpha} = 2,51-7,17$ MeV) von Detektor 1B

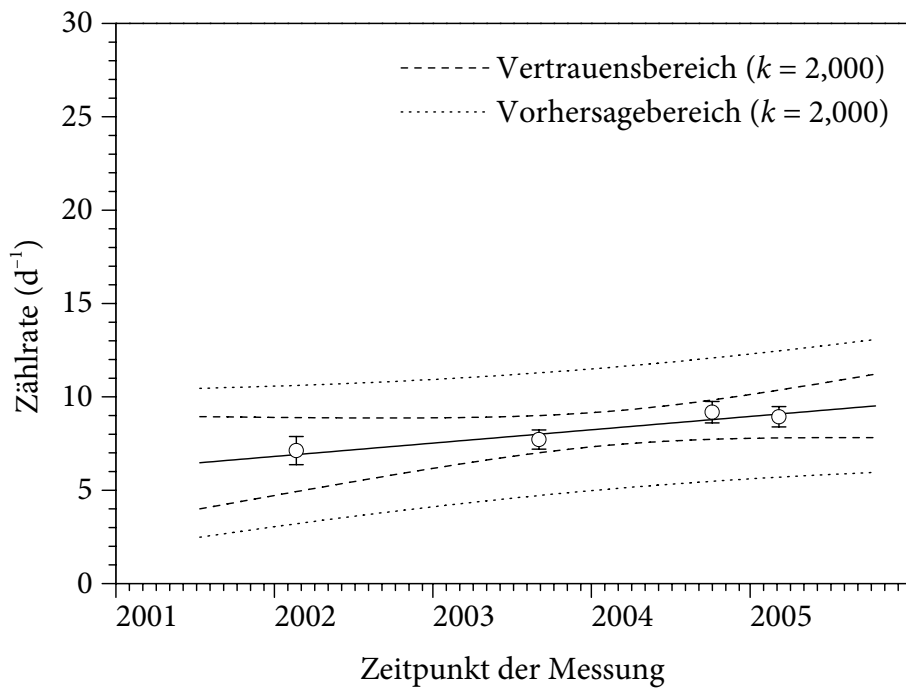


Abb. 58: Zeitliche Veränderung der integralen Untergrundzählrate (Kanal 1–1024; $E_{\alpha} = 2,51\text{--}7,17$ MeV) von Detektor 2A

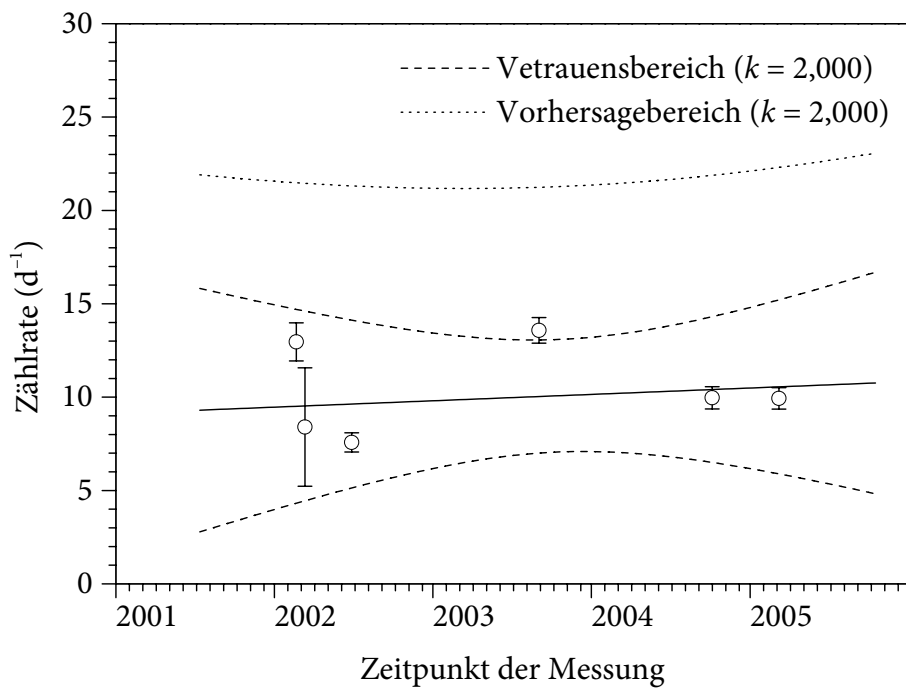


Abb. 59: Zeitliche Veränderung der integralen Untergrundzählrate (Kanal 1–1024; $E_{\alpha} = 2,51\text{--}7,17$ MeV) von Detektor 2B

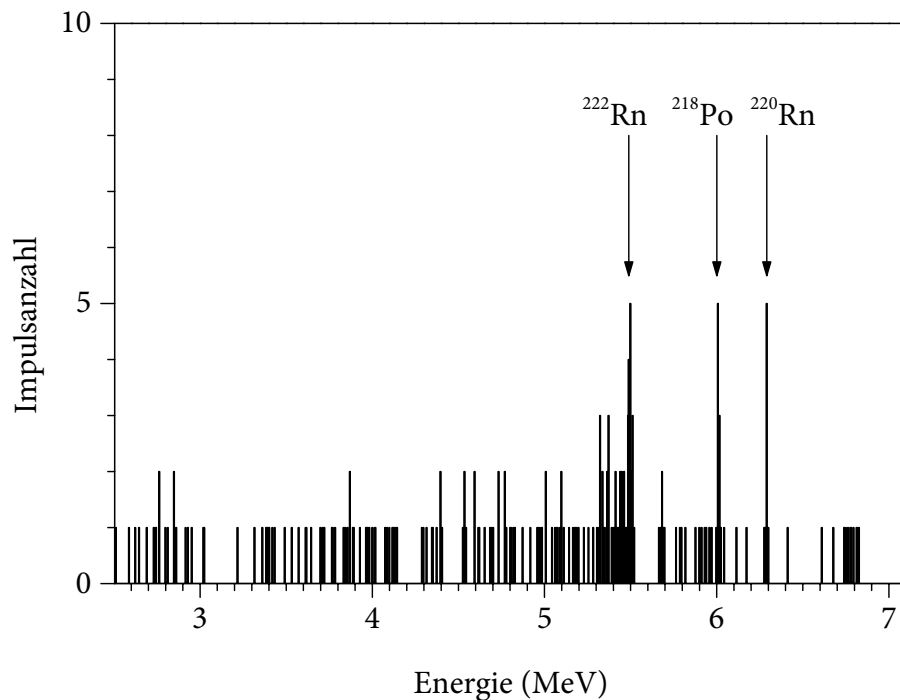


Abb. 60: Typisches Nulleffekt-Spektrum eines α -Spektrometers nach einer Messzeit von $2,52 \cdot 10^6$ s (etwa 1 Monat). Die integrale Zählrate beträgt $R = (7,9 \pm 0,5) \text{ d}^{-1}$.

Ein bei einer typischen Nulleffektmessung erhaltenes α -Spektrum ist in Abb. 60 abgebildet. Auffällig ist dabei der relativ große Peak für ^{222}Rn ($E_\alpha = 5\,489,7 \text{ keV}$; $P_\alpha = 99,928 \%$) sowie die kleineren Peaks für ^{220}Rn ($E_\alpha = 6\,288,3 \text{ keV}$; $P_\alpha = 99,874 \%$) und das ^{222}Rn -Zerfallsprodukt ^{218}Po ($E_\alpha = 6\,002,6 \text{ keV}$; $P_\alpha = 99,979 \%$). Weitere Peaks können wegen der niedrigen Ereigniszahlen (überwiegend null bis zwei Ereignisse pro Kanal) keinen bestimmten Radionukliden zugeordnet werden.

6.7.7 Gemessene Alpha-Spektren

Die praktisch gemessenen α -Spektren unterscheiden sich in ihrem Erscheinungsbild deutlich von den theoretischen Emissionsspektren der α -aktiven Radionuklide (vgl. Abschn. 6.7.2). Die Ursache hierfür lag zum einen in dem begrenzten elektronischen Auflösungsvermögen der verwendeten α -Spektrometer, wodurch die scharfen α -Linien als Peaks mit einer gewissen Halbwertsbreite erschienen (vgl. Abschn. 6.7.5). Zum anderen erfuhr die α -Strahlung einen Energieverlust durch die zwischen Quelle und Detektor durchquerte Luft, weshalb die gemessenen Linien bei etwas niedrigeren Energien erschienen als der theoretischen Energiekalibrierung des α -Spektrometers entsprach. Da dieser Energieverlust bei der verwendeten Messgeometrie nicht einheitlich, sondern winkelabhängig war, trug dieser Effekt außerdem zu einer geringfügigen Verbreiterung der Peaks bei (vgl. Abschn. 6.7.6). Eine ähnliche Absorberwirkung, wie sie die durchquerte Luft hervorrief, verursachten auch das dünne Detektorfenster sowie etwaiges auf dem Präparat oder dem Detektor haftendes

Wasser oder Pumpenöl. Die Häufigkeitsverteilung der durch diese Absorber zurückgelegten Wegstrecken war mit der Verteilung der durch die Luft führenden Bahnen (s. Abb. 53) vergleichbar, sodass sich analoge Auswirkungen auf die scheinbare Energie und die Energieauflösung der Peaks ergaben. Wegen der asymmetrischen Form dieser Häufigkeitsverteilungen erfuhren die gemessenen Peaks eine ebenfalls asymmetrische Verbreiterung (sog. Tailing) hauptsächlich zu niedrigeren Energien hin.

Eine andere Absorberwirkung entstand durch die sog. Selbstabsorption innerhalb des Präparates, da reale Präparate niemals völlig masselos waren, sondern immer ein gewisses Flächengewicht aufwiesen. Präparate, die aus sehr matrixreichen oder aufkonzentrierten Umweltproben gewonnen worden waren, waren wegen verschleppter Matrixbestandteile hiervon besonders betroffen. Bei Präparaten, die durch Verwendung von chemisch reinen Nuklidlösungen hergestellt worden waren, war dieser Effekt dagegen häufig vernachlässigbar. Dementsprechend waren die Auswirkungen der Selbstabsorption auf das Erscheinungsbild des gemessenen α -Spektrums trotz einer einheitlichen Messgeometrie nicht konstant. In jedem Fall war die Selbstabsorption für α -Strahlung, die aus der obersten Schicht der deponierten radioaktiven Stoffe stammte, am geringsten ausgeprägt. Mit zunehmender Tiefe der Schicht nahm die darüber liegende Massenbelegung und somit die Selbstabsorption zu. Auf diese Weise bewirkte auch die Selbstabsorption ein Tailing der Peaks an der niederenergetischen Seite. Wie weit sich dieses Tailing im Einzelfall erstreckte, hing hauptsächlich von der insgesamt vorliegenden Massenbelegung des Präparats ab. Im Gegensatz zur winkelabhängigen Absorption durch die Luft oder ähnliche Absorberschichten war die Selbstabsorption prinzipiell nicht geometrisch begrenzt. Wenn die Massenbelegung gar die Reichweite der betrachteten α -Strahlung überstieg, bedeutete dies für die α -Strahlung aus den tiefsten Schichten eine vollständige Absorption innerhalb des Präparats, wodurch das beobachtbare Tailing bis hinab zu $E_\alpha = 0$ keV ausgedehnt wurde. Je nach Zusammensetzung der deponierten Stoffe genügte hierzu bereits eine Massenbelegung von ungefähr 10 mg cm^{-2} (vgl. Abb. 36). In den Fällen, in denen die Energie der α -Strahlung teilweise auf Werte vermindert wurde, die unterhalb der kleinsten noch betrachteten Energie (hier: 2,51 MeV) lag, entsprach die Nachweiswahrscheinlichkeit nicht mehr dem anhand der geometrischen Verhältnisse berechneten Wert, sondern war entsprechend geringer. Ein Beispiel für ein Spektrum, das ein deutliches Tailing aufweist, ist in Abb. 61 dargestellt. Auffällig ist dabei, dass jeweils die beiden wichtigsten Linien von ^{238}U ($E_\alpha = 4198,5 \text{ keV}$; $P_\alpha = 76,8 \%$ bzw. $E_\alpha = 4150 \text{ keV}$; $P_\alpha = 23 \%$) und ^{234}U ($E_\alpha = 4774,9 \text{ keV}$; $P_\alpha = 71,37 \%$ bzw. $E_\alpha = 4722,6 \text{ keV}$; $P_\alpha = 28,42 \%$) kaum noch voneinander zu unterscheiden sind. In der logarithmischen Darstellung (s. Abb. 62) wird allerdings sichtbar, dass die Banden der einzelnen Radionuklide noch hinreichend voneinander getrennt sind, sodass eine quantitative Auswertung dieses Spektrums ohne weiteres möglich ist. Bei den meisten im Zusammenhang mit dieser Arbeit gemessenen Spektren war das Tailing nicht so stark ausgeprägt wie in diesem Beispiel; jedoch war dieser Effekt in allen Spektren erkennbar, sofern die Anzahl der registrierten Ereignisse eine Analyse der Peakform zuließ.

Das Auftreten des Tailings unterstreicht die Bedeutsamkeit der möglichst geringen Massenbelegung der Messpräparate. So ist es im Allgemeinen nicht ausreichend, die Massenbelegung nur soweit zu vermindern, dass keine α -Strahlung innerhalb des Präparats absorbiert werden konnte (d. h. auf Werte von höchstens 1 mg cm^{-2}). Um darüber hinaus

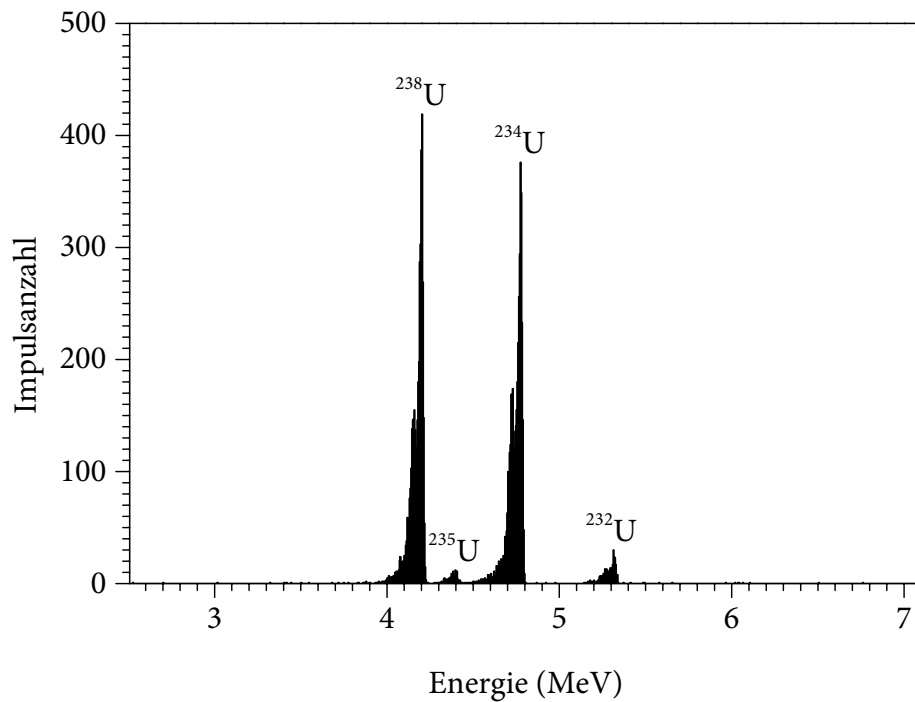


Abb. 61: Ausgeprägtes Tailing der Peaks im α -Spektrum der Uran-Fraktion einer aufkonzentrierten Bodenprobe (^{232}U wurde als Tracer zugesetzt)

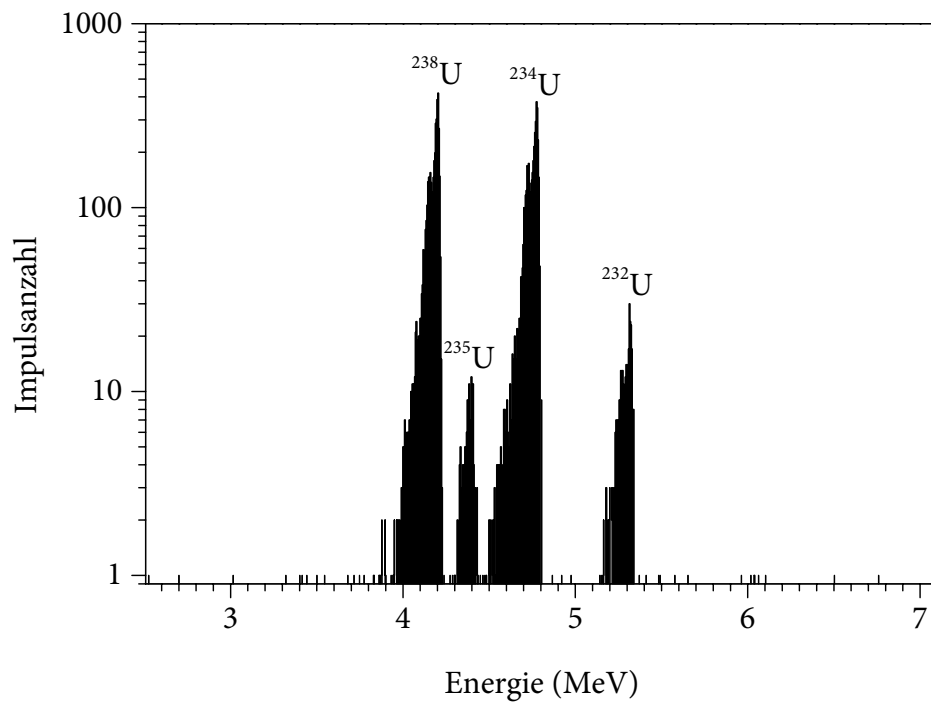


Abb. 62: Gleiches α -Spektrum wie in Abb. 61, jedoch in logarithmischer Darstellung

eine für die Unterscheidung einzelner Radionuklide hinreichende Energieauflösung zu erhalten, sollte sich das Tailing höchstens über etwa 100 keV erstrecken, was für die Massenbelegung einen Maximalwert von ungefähr $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ bedeutet.

Um alle praktisch vorkommenden α -aktiven Radionuklide unterscheiden oder gar die einzelnen Linien eines Nuklids auflösen zu können, sind noch höhere Energieauflösungen und somit auch eine weitere Verminderung des Tailings erforderlich. Mit einem erhöhten präparativen Aufwand sind Energieauflösungen bis hinab zur elektronischen Auflösung der Detektoren praktisch realisierbar. Noch niedrigere Werte ($< 10 \text{ keV}$) lassen sich nur durch besonders kleine Detektoren, veränderte Präparate und optimierte Messgeometrien erreichen, wobei jedoch auch die Nachweiswahrscheinlichkeit erheblich verkleinert wird.

Allerdings verbleibt auch bei einem für ein ideales Messpräparat in einer idealen Messgeometrie erhaltenen α -Spektrum ein gewisses unvermeidbares Tailing. Dies gilt sogar für den theoretischen Fall, dass ausschließlich monoenergetische α -Strahlung den Detektor erreicht. Die Ursache hierfür sind Kollisionen der eindringenden α -Teilchen mit Silicium-Atomen entlang der wenige $10 \mu\text{m}$ langen Bahn durch das Detektormaterial. Die hierdurch angeregten schweren Silicium-Ionen geben ihre Energie zum Teil durch Stöße mit anderen Silicium-Atomen des Kristalls ab und entsprechend weniger durch Ionisationsprozesse (vgl. Abschn. 6.7.3). Ein Teil der von der α -Strahlung im Detektor deponierten Energie wird daher in Form von Rückstoßenergien, Kristallgitterdefekten und Gitterschwingungen verteilt, sodass dieser Anteil nicht zur gemessenen Höhe des detektierten elektronischen Impulses beitragen kann [374, 375, 376].

In dieser Arbeit wurde in Anbetracht der genannten Umstände auf eine weitere Verbesserung der Energieauflösung der α -Spektrometer verzichtet. Um dennoch Radionuklide mit ähnlichen α -Energien unterscheiden zu können, wurde eine chemische Trennung der Actinoide vorgenommen (vgl. Abschn. 6.5). Auf diese Weise konnte ^{238}Pu ($E_\alpha = 5\,499,3 \text{ keV}$; $P_\alpha = 71,04 \%$) von ^{241}Am ($E_\alpha = 5\,485,6 \text{ keV}$; $P_\alpha = 85,2 \%$) sowie das als Tracer eingesetzte ^{232}U (wichtigste Linie: $E_\alpha = 5\,320,28 \text{ keV}$; $P_\alpha = 68,8 \%$) von ^{243}Am ($E_\alpha = 5\,275,7 \text{ keV}$; $P_\alpha = 88 \%$) unterschieden werden. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 63 simulierte α -Spektren der drei in dieser Arbeit betrachteten Actinoid-Fractionen dargestellt, die ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu , ^{241}Am , ^{243}Am , ^{242}Cm , ^{244}Cm , ^{232}U und ^{238}U mit jeweils gleichen Aktivitäten sowie ^{234}U und ^{235}U im natürlichen Verhältnis zu ^{238}U enthalten.

Bei der chemischen Trennung wurden auch die nicht zu untersuchenden Radionuklide entfernt, sodass zum Beispiel keine Störung der Linien von ^{232}U und ^{243}Am durch ^{210}Po ($E_\alpha = 5\,304,5 \text{ keV}$; $P_\alpha = 100 \%$) auftrat. Weder chemisch zu trennen noch α -spektrometrisch zu unterscheiden waren dagegen ^{239}Pu ($E_\alpha = 5\,156,2 \text{ keV}$; $P_\alpha = 73,3 \%$) und ^{240}Pu ($E_\alpha = 5\,168,3 \text{ keV}$; $P_\alpha = 72,9 \%$). Im Zusammenhang mit dieser Arbeit konnte allerdings auf eine Unterscheidung dieser durchaus wichtigen Radionuklide verzichtet werden, da sie sich nicht nur chemisch gleich verhielten und ähnliche Strahlungen emittierten, sondern auch vergleichbare Halbwertszeiten besaßen, was im kausalen Zusammenhang mit der ähnlichen Zerfallsenergie stand, und dementsprechend auch gleiche Dosisfaktoren aufwiesen (vgl. Abschn. 5.6.4).

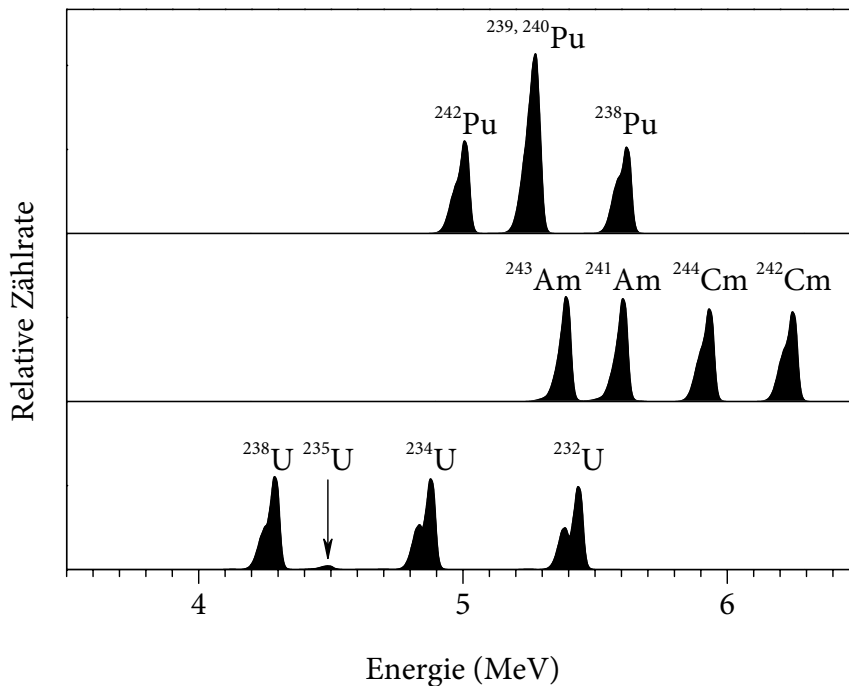


Abb. 63: Simulierte α -Spektren für gleiche Aktivitäten von ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu , ^{241}Am , ^{243}Am , ^{242}Cm , ^{244}Cm , ^{232}U und ^{238}U . Außerdem sind ^{234}U und ^{235}U im natürlichen Verhältnis zu ^{238}U berücksichtigt.

6.7.8 Kalibrierung

Die wichtigsten Parameter eines α -Spektrometers, insbesondere die Energiekalibrierung, die Energieauflösung, die Peakform und die Nachweiswahrscheinlichkeit, lassen sich wie beschrieben innerhalb gewisser Grenzen vorausberechnen. Sogar die zu erwartende Untergrundzählrate kann anhand der Rahmenbedingungen abgeschätzt werden. Aus verschiedenen Gründen können die praktischen Werte jedoch mehr oder weniger von diesen theoretischen Annahmen abweichen. Um genauere Werte zu erhalten, müssen diese experimentell kalibriert werden.

6.7.8.1 Energiekalibrierung

Die experimentelle Energiekalibrierung (*energy calibration*) lässt sich mithilfe eines Messpräparats durchführen, welches bekannte α -strahlende Radionuklide enthält. Da die Energiekalibrierung eines Halbleiterdetektors für α -Strahlung praktisch linear verläuft, genügen hierzu bereits zwei unterschiedliche Radionuklide; um jedoch den linearen Verlauf experimentell nachzuweisen, sind mindestens drei Radionuklide mit energetisch deutlich unterschiedlichen α -Linien erforderlich. Dabei sollte das Kalibrierpräparat ähnliche

Dimensionen und eine vergleichbare Selbstabsorption wie die eigentlichen Messpräparate aufweisen. Sollte kein entsprechendes Kalibrierpräparat mit mehreren α -Linien (sog. Mehr-Nuklid-Standard) verfügbar sein, können stattdessen mehrere unterschiedliche Kalibrierpräparate, die nur jeweils ein Radionuklid enthalten (sog. Einzel-Nuklid-Standards), nacheinander gemessen werden [231, 314].

In dieser Arbeit wurde ein zertifiziertes, kommerziell erhältliches Kalibrierpräparat (*AEA Technology QSA QCRB2500 Alpha reference source*), welches jeweils etwa 1 kBq ^{239}Pu , ^{241}Am und ^{244}Cm enthielt, eingesetzt. Dieses Präparat war durch Deposition der Radionuklide aus chemisch hochreinen Lösungen auf eine Edstahlscheibe mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von 0,5 mm hergestellt worden. Anschließend war eine thermische Behandlung zur Verbesserung der mechanischen Fixierung und der chemischen Passivierung erfolgt. Die Ausführungsform des Kalibrierpräparats entsprach somit der optimalen Form der eigentlichen Messpräparate (vgl. Abschn. 6.7.4). Lediglich der Durchmesser der radioaktiven Fläche war mit 7 mm kleiner als bei den Messpräparaten (12–15 mm); jedoch waren bei dem gewählten Abstand von 15 mm zwischen Präparat und Detektor die Auswirkungen dieser Diskrepanz auf die Energiekalibrierung vernachlässigbar.

In Abb. 64 ist ein gemessenes α -Spektrum des Kalibrierpräparats dargestellt. Die experimentelle Energiekalibrierung wurde mithilfe solcher Spektren anhand der jeweils wichtigsten α -Linie von ^{239}Pu ($E_\alpha = 5\,156,2$ keV; $P_\alpha = 73,3$ %), ^{241}Am ($E_\alpha = 5\,485,6$ keV; $P_\alpha = 85,2$ %) und ^{244}Cm ($E_\alpha = 5\,804,96$ keV; $P_\alpha = 76,98$ %) durchgeführt. Diese α -Linien lagen ungefähr in der Mitte des für diese Arbeit interessanten Energiebereichs (vgl. Abb. 63) und

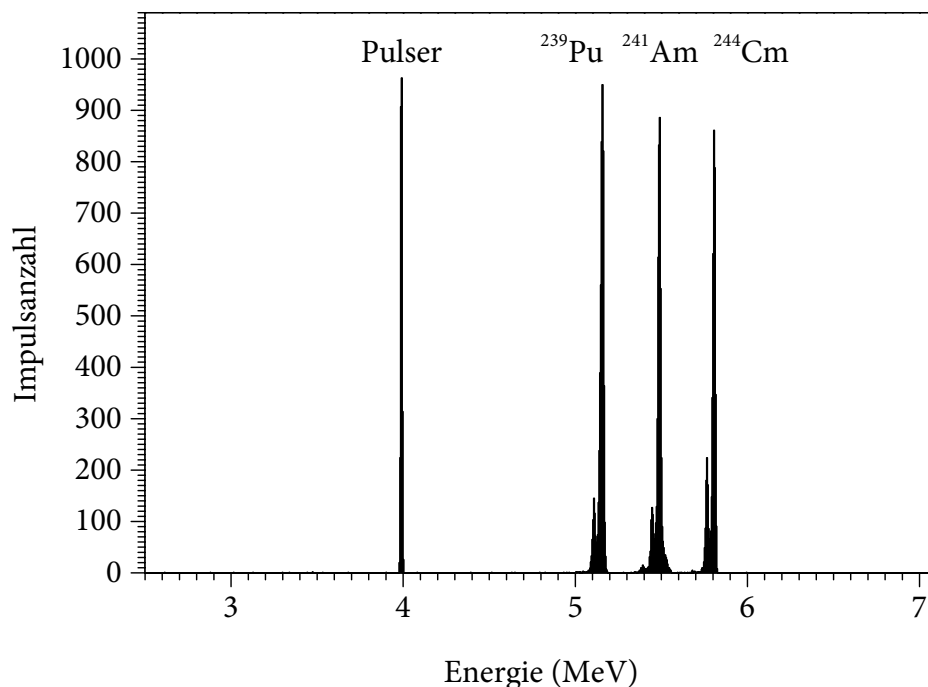


Abb. 64: Unter Anwendung eines Pulsers bei 4 MeV gemessenes Spektrum des Kalibrierpräparats (*AEA Technology QSA QCRB2500 Alpha reference source*)

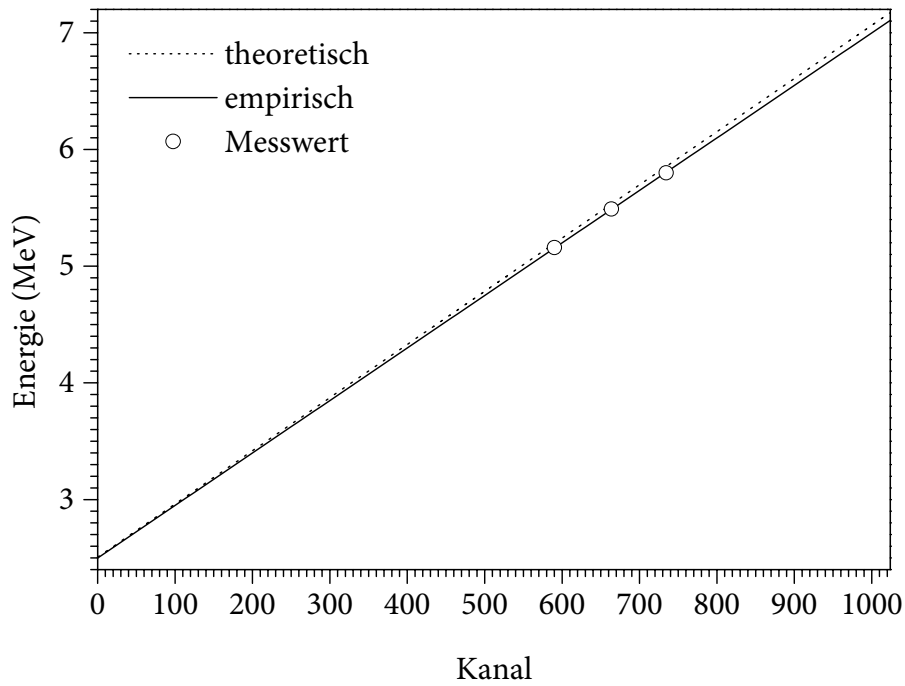


Abb. 65: Vergleich der empirischen Energiekalibrierung von Detektor 1A mit der anhand der Geräteparameter berechneten Kurve (vgl. Abb. 48; s. a. Tab. 27)

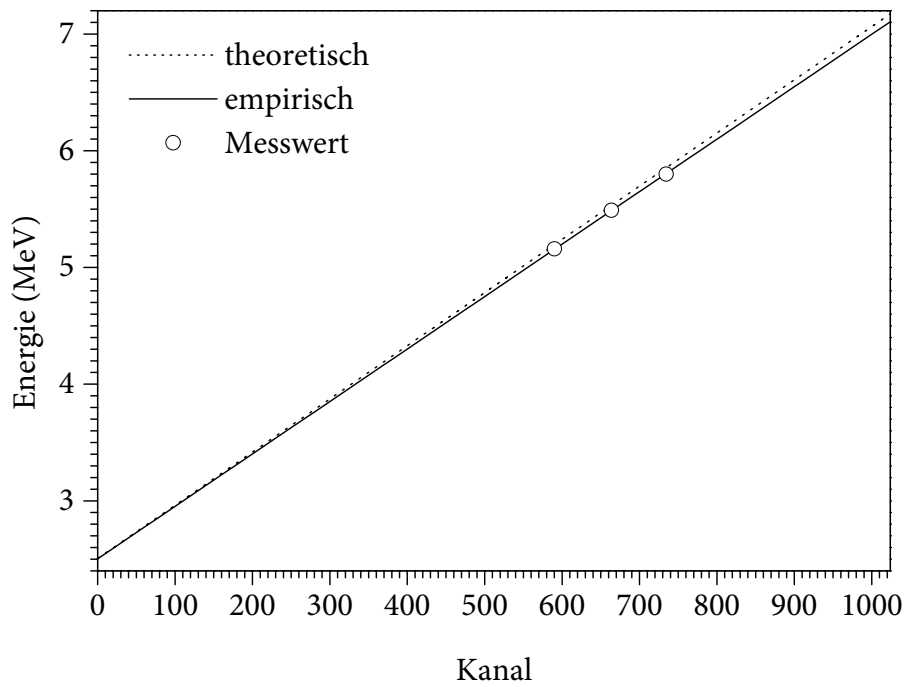


Abb. 66: Vergleich der empirischen Energiekalibrierung von Detektor 1B mit der anhand der Geräteparameter berechneten Kurve (vgl. Abb. 48; s. a. Tab. 27)

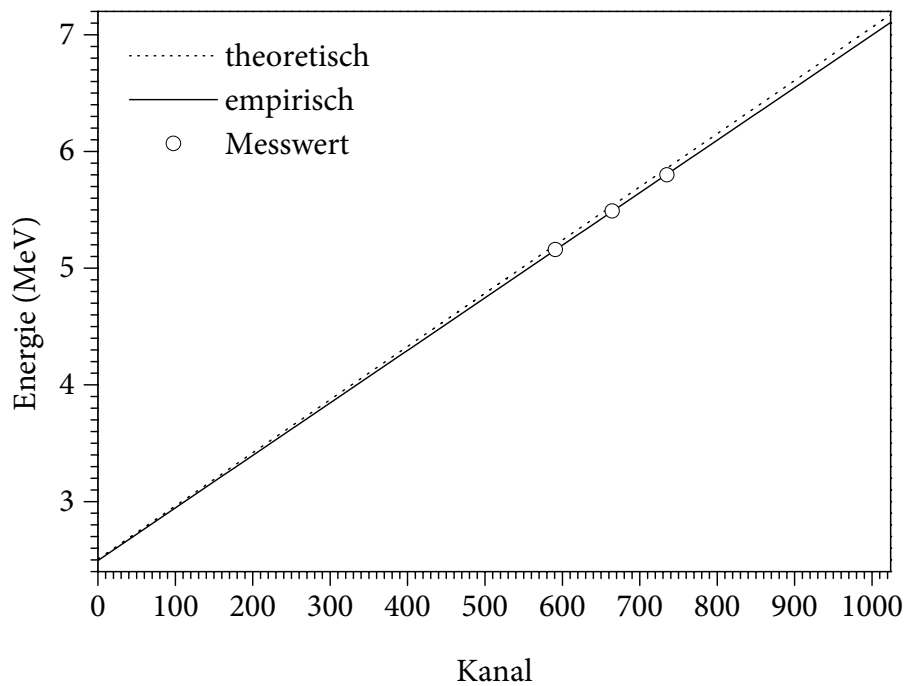


Abb. 67: Vergleich der empirischen Energiekalibrierung von Detektor 2A mit der anhand der Geräteparameter berechneten Kurve (vgl. Abb. 48; s. a. Tab. 27)

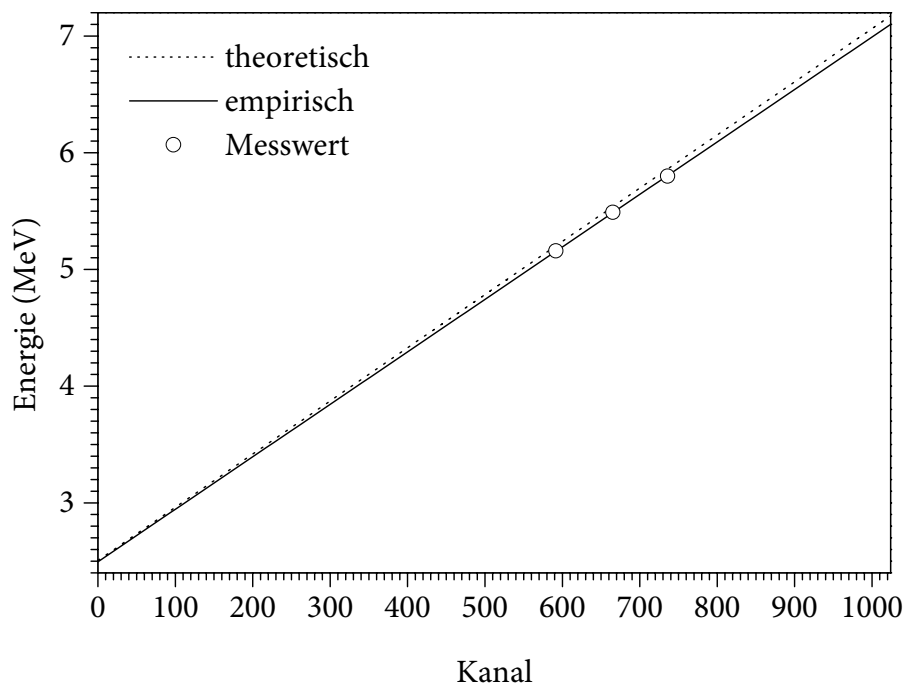


Abb. 68: Vergleich der empirischen Energiekalibrierung von Detektor 2B mit der anhand der Geräteparameter berechneten Kurve (vgl. Abb. 48; s. a. Tab. 27)

Tab. 27: Vergleich der theoretischen und empirischen Energiekalibrierungen

| Detektor | Gleichung der Energiekalibrierung |
|--------------------|---|
| Alle (theoretisch) | $E_{\alpha} = 2,507 \text{ MeV} + 4,557 \cdot 10^{-3} \text{ MeV} \cdot \text{Kanalzahl}$ |
| 1A (empirisch) | $E_{\alpha} = 2,499 \text{ MeV} + 4,500 \cdot 10^{-3} \text{ MeV} \cdot \text{Kanalzahl}$ |
| 1B (empirisch) | $E_{\alpha} = 2,503 \text{ MeV} + 4,495 \cdot 10^{-3} \text{ MeV} \cdot \text{Kanalzahl}$ |
| 2A (empirisch) | $E_{\alpha} = 2,495 \text{ MeV} + 4,502 \cdot 10^{-3} \text{ MeV} \cdot \text{Kanalzahl}$ |
| 2B (empirisch) | $E_{\alpha} = 2,495 \text{ MeV} + 4,497 \cdot 10^{-3} \text{ MeV} \cdot \text{Kanalzahl}$ |

waren mit einer Energiedifferenz von jeweils über 300 keV hinreichend voneinander getrennt, um eine Bestimmung der Steigung der Kalibriergeraden zu ermöglichen.

Die Ergebnisse der experimentellen Energiekalibrierungen der vier verwendeten α -Spektrometer sind in den Abbildungen 65–68 gezeigt. Zum Vergleich sind die theoretischen Energiekalibrierungen (vgl. Abb. 48) eingezeichnet. In allen Fällen stimmten die empirischen Daten nahezu mit den theoretischen Werten überein. Die größte relative Abweichung wurde jeweils am oberen Ende des betrachteten Energiebereichs beobachtet und betrug maximal 1,0 %. Die Koeffizienten der einzelnen Energiekalibrierungen sind in Tab. 27 aufgeführt. Die auf diese Weise erreichbare Unsicherheit ($< 1 \text{ keV}$) ist deutlich kleiner als die Standardabweichung der Peaklagen für verschiedene Präparate (etwa 11 keV für ^{241}Am).

Als zusätzliches Hilfsmittel zur Ermittlung und wiederkehrenden Überprüfung der Energiekalibrierung stand in jeder Messkammer der verwendeten α -Spektrometer ein unabhängiger elektronischer Impulsgeber (sog. Pulser) zur Verfügung. Dieser Pulser konnte im Vorverstärker (vgl. Abschn. 6.7.5) elektronische Impulse mit einer Frequenz von 40,69 Hz erzeugen. Die Impulshöhe war innerhalb eines Bereichs, der einer detektierten α -Energie von 0–10 MeV entsprach, in 4 096 Stufen (12 bit) zu jeweils etwa 2,5 keV einstellbar.

Der Pulser eignete sich vor allem zur direkten Überprüfung der aus Vorverstärker, Linearverstärker, Analog-Digital-Wandler und Vielkanalanalysator bestehenden elektronischen Signalkette. Einflüsse durch den Detektor, das Präparat oder die Messgeometrie konnten dabei jedoch nicht erfasst werden, weshalb die vollständige Energiekalibrierung nicht alleine mithilfe des Pulsers ermittelt werden konnte. Diese Differenzierung war allerdings für die Eingrenzung einer eventuellen Störungssuche vorteilhaft. Dabei konnten neben der Kanallage des vom Pulser erzeugten Peaks auch die Peakbreite und -form ausgewertet werden, um ein etwaiges langsames Driften der Energiekalibrierung nachzuweisen.

Da bei der Verwendung des Pulsers – im Unterschied zur Messung von Kalibrierpräparaten – nicht die Gefahr der Kontaminierung des Detektors bestand, eignete sich der Pulser vorzüglich zur häufigen routinemäßigen Überprüfung der α -Spektrometer. Sofern die scheinbare Energie des Pulsers so gewählt worden war, dass keine Überschneidung des erzeugten Peaks mit anderen gemessenen Peaks auftrat, fand keine Beeinflussung des gemessenen Spektrums statt, weshalb der Pulser bei jeder Messung eingesetzt werden konnte. Auf diese Weise konnte unabhängig vom gemessenen Spektrum die Gültigkeit der Energiekalibrierung während der gesamten Messzeit des Spektrums überprüft werden.

Der Pulser konnte auch zur Ergänzung der Messung des Kalibrierpräparats verwendet werden. In Abb. 64 ist ein Beispiel für ein auf diese Weise erhaltenes Spektrum dargestellt. Dabei erwies es sich als günstig, dass der vom Pulser erzeugte Peak und die für die Radionuklide gemessenen Peaks bei der gewählten Messanordnung ungefähr die gleiche Peakhöhe aufwiesen.* Hierdurch waren die Eigenschaften der Peaks direkt miteinander vergleichbar, was Rückschlüsse auf die Quellen etwaiger Veränderungen oder Störungen erlaubte. Beispielsweise war eine gleichförmige Verschiebung aller Peaks in der Regel auf eine Störung innerhalb der elektronischen Signalkette (z. B. durch eine Instabilität der Spannungsversorgung oder ein temperaturabhängiges Driften) zurückzuführen. Waren dagegen nur die Peaks des Kalibrierpräparats von einer Veränderung betroffen, war die Ursache bei dem Präparat, dem Detektor, der Vakuumregelung oder der Messgeometrie zu suchen.

Zum Nachweis der Gültigkeit der Energiekalibrierung in gemessenen Spektren konnten auch die zur Bestimmung der chemischen Ausbeute eingesetzten Tracer (vgl. Abschn. 6.4.2) herangezogen werden. In dieser Arbeit handelte es sich dabei je nach abgetrennter chemischer Fraktion um ^{232}U , ^{242}Pu , ^{243}Am oder ^{148}Gd . Diese Radionuklide waren unter anderem unter Berücksichtigung der Energie ihrer α -Strahlung ausgewählt worden, sodass keine Überschneidungen des Tracerpeaks mit anderen Peaks der jeweiligen Fraktion auftreten konnten (vgl. Abb. 63). In allen gemessenen α -Spektren war somit zumindest der Tracerpeak erkennbar. Da die dazugehörige Energie bekannt war, zeigte seine Kanallage direkt die Gültigkeit der Energiekalibrierung an. Von besonderer Bedeutung war diese Kontrolle der Energiekalibrierung bei gemessenen α -Spektren, in denen die Ereignisanzahlen aller Analytpeaks unterhalb der jeweiligen Erkennungsgrenze lagen und demgemäß nicht auswertbar waren. In diesem Fall konnte nur der Tracerpeak eindeutig einem Radionuklid und damit einer Energie zugeordnet werden. Seine Kanallage zeigte, ob die Energiekalibrierung gültig und somit die Aktivitäten der Analyt-Nuklide tatsächlich unter ihren Erkennungsgrenzen lagen, oder ob die Analytpeaks lediglich wegen einer falschen Energiekalibrierung nicht an der erwarteten Stelle im Spektrum erschienen.

Sofern es möglich war, neben dem Tracerpeak noch weitere auswertbare Peaks zweifelsfrei bestimmten Radionukliden zuzuordnen, konnten diese ebenso in die Berechnung der Energiekalibrierung einbezogen werden. Als einfaches Hilfsmittel zur Identifizierung der Peaks konnten auffällige Aktivitätsverhältnisse in der Probe (z. B. das typische natürliche Verhältnis von ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U) dienen. Sofern eine hierfür ausreichende Energieauflösung erreicht wurde, konnten auch die charakteristischen schwächeren α -Linien neben der Hauptlinie eines Peaks eine Zuordnung erleichtern (vgl. Abschn. 6.7.2). Dieses Verfahren, eine Energiekalibrierung eines α -Spektrums ausschließlich anhand des gemessenen Spektrums selbst durchzuführen, eignete sich vor allem zur Überprüfung der Koeffizienten einer bestehenden Energiekalibrierung. Für die erstmalige Kalibrierung eines α -Spektrometers war sie dagegen wegen der schwierigen Beweisführung bei der Zuordnung der Peaks weniger brauchbar.

* Die Aktivität der Radionuklide von jeweils 1 kBq entsprach bei der gewählten Messgeometrie mit $\varepsilon = 7,89\%$ einer Zählrate von etwa 79 s^{-1} , wovon auf die jeweilige Hauptlinie $58\text{--}67\text{ s}^{-1}$ entfielen. Der vom

Pulser erzeugte Peak besaß eine Zählrate von $40,69\text{ s}^{-1}$ und war etwas weniger verbreitert, sodass ähnliche Peakhöhen auftraten.

Eine besondere Anwendung der letztgenannten Methode war das Präzisieren einer bestehenden Energiekalibrierung für ein einzelnes α -Spektrum. Die Auswirkungen der unvermeidbaren Abweichungen der Messgeometrie und Selbstabsorption zwischen verschiedenen Messpräparaten auf die Energiekalibrierung ließen sich durch diese Nachkalibrierung ausgleichen. Dies war besonders nützlich, wenn die Geometrie der Messpräparate nur näherungsweise durch die Kalibrierpräparate repräsentiert wurde. Die auf diese Weise verbesserte Genauigkeit der Energieskala des α -Spektrums erlaubte eine engere Festlegung der Grenzen eines Energiefensters (sog. *region of interest* – ROI) und damit eine Verminderung der Untergrundzählrate. Sie erleichterte außerdem die spektrale Entfaltung von sich überschneidenden Peaks (sog. Multipletts) und die Identifizierung von unbekanntem Peaks. Darüber hinaus war sie eine Grundvoraussetzung für die Anwendung von automatischen Algorithmen, die in gemessenen Spektren Peaks anhand der bekannten α -Energien der Radionuklide suchten (sog. Bibliothek- oder Katalogsuche) [377].

Als effektivste Vorgehensweise zur vollständigen Energiekalibrierung eines α -Spektrometers erwies sich eine Kombination aus mehreren genannten Verfahren: Zunächst war die theoretische Energiekalibrierung mithilfe der Geräteparameter zu ermitteln. Ihre Genauigkeit reichte bereits aus, um als Nächstes die Feineinstellung der Koeffizienten anhand der gemessenen α -Spektren vorzunehmen. Zur ständigen Kontrolle der Kalibrierung dienten der Tracerpeak und der Pulser. Auf den Einsatz von speziellen Kalibrierpräparaten, welcher mit zusätzlichen Kosten und einer besonders großen Gefahr der Kontaminierung der Detektoren verbunden war, konnte auf diese Weise verzichtet werden.

6.7.8.2 Kalibrierung der Peakform

Die Kalibrierung der Peakform (*shape calibration*) war vor allem für automatische Algorithmen zur Peaksuche erforderlich, um Kriterien festzulegen, anhand derer die Peaks in gemessenen Spektren zuverlässig erkannt werden konnten. Darüber hinaus war die genaue Kenntnis der Form eines einzelnen Peaks unentbehrlich, um eventuelle Überschneidungen von Peaks nachzuweisen oder um spektrale Entfaltungen derartiger Multipletts durchzuführen. Angaben über die Peakform erleichterten außerdem die Festlegung der Grenzen von Energiefenstern, da ein optimales Energiefenster zum einen die Fläche des betrachteten Peaks möglichst vollständig abdecken musste, zum anderen aber insgesamt möglichst schmal sein sollte, um die zu berücksichtigende Untergrundzählrate zu minimieren.

Zur Berücksichtigung der Peakform bei der Auswertung von α -Spektren sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden. Sie reichen von der simplen Betrachtung der gesamten Ereignisanzahlen innerhalb festgelegter Energiefenster [378, 379] über die Anwendung von Korrekturfaktoren auf diese Ereignisanzahlen [380, 381] bis zum Anpassen (sog. *fitting*) von vielfältigen mathematischen Funktionen an einzelne Peaks [376, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389].

In dieser Arbeit wurde zur Beschreibung eines einzelnen Peaks eine einfache zusammengesetzte Funktion gewählt. Hierzu wurde in erster Näherung für die Verteilung der Ereignisanzahlen F_i in Abhängigkeit von der Kanallage x_i eine Normalverteilung der Form

$$F_i = H e^{-\frac{(x_i - c_p)^2}{2\sigma^2}} \quad (6.26)$$

angenommen. Die dabei verwendeten Parameter waren die Peakhöhe H , die Peakbreite σ (ausgedrückt als Standardabweichung der Normalverteilung) sowie die Kanallage der Peakmitte c_p ; der Index i bezeichnet die Nummer des betrachteten Kanals. Zur Berücksichtigung des Tailings (vgl. Abschn. 6.7.7) wurde an der niederenergetischen Seite des Peaks die Funktion (6.26) durch die Exponentialfunktion

$$F_i = H e^{-\frac{T(2x_i - 2c_p + T)}{2\sigma^2}} \quad (6.27)$$

ersetzt, wobei als zusätzlicher Parameter der Tailing-Parameter T eingeführt wurde. An der Stelle $x = c_p - T$ gingen die beiden Funktionen ineinander über, sodass die zusammengesetzte Modellfunktion

$$F_i = \begin{cases} H e^{-\frac{(x_i - c_p)^2}{2\sigma^2}}, & x_i > c_p - T \\ H e^{-\frac{T(2x_i - 2c_p + T)}{2\sigma^2}}, & x_i < c_p - T \end{cases} \quad (6.28)$$

stetig war [388]. Die Beziehung auf Kanalzahlen anstelle von Energien ermöglichte die direkte Anpassung der Modellfunktion an die indizierten Daten eines gemessenen α -Spektrums. Die in Kanalzahlen ausgedrückten Größen x_i , c_p , H , σ und T konnten gleichwohl mithilfe der jeweils gültigen Energiekalibrierung in die entsprechenden energetischen Größen umgerechnet werden; allerdings waren die auf Kanalzahlen bezogenen Parameter bewusst unabhängig von der Energiekalibrierung und damit auch von deren Unsicherheit. Aus diesem Grund war eine Veränderung der Energiekalibrierung, insbesondere die in Abschn. 6.7.8.1 beschriebene präzisierende Nachkalibrierung anhand des gemessenen Spektrums, jederzeit möglich, ohne dass sich die Parameter der Modellfunktion (6.28) ebenfalls änderten. Darüber hinaus konnte diese Modellfunktion auch ganz ohne eine Energiekalibrierung verwendet werden, was es umgekehrt erlaubte, die Peaklagen c_p der verschiedenen Peaks eines α -Spektrums als Eingangsgrößen bei der Bestimmung einer experimentellen Energiekalibrierung einzusetzen, um sie ihren entsprechenden α -Energien zuzuordnen.

Die Anpassung der Parameter der Modellfunktion (6.28) an die gemessenen Ereignisanzahlen y_i eines Peaks erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (sog. *non-linear least squares fit* – NLSF), welche verlangte, dass die Größe

$$\chi^2 = \sum_i w_i (y_i - F_i)^2 \quad (6.29)$$

minimal wurde [377, 390, 391]. Da die Unsicherheiten der einzelnen Ereignisanzahlen y_i

nicht gleich waren, wurden die Datenpunkte durch den Faktor

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (6.30)$$

ihren Standardabweichungen σ_i entsprechend unterschiedlich gewichtet. Für poissonverteilte Daten gilt allgemein

$$\sigma_i = \sqrt{y_i}, \quad (6.31)$$

woraus für den Gewichtungsfaktor folgte:

$$w_i = \frac{1}{y_i} \quad (6.32)$$

Dies traf für die α -Spektroskopie zu, da hier – anders als bei der γ -Spektroskopie – kein Kontinuum von den Datenpunkten abgezogen wurde [377, 390, 391]. Die Minimierung von χ^2 erfolgte automatisch durch die Spektroskopie-Software (*Canberra Genie-2000 Basic Spectroscopy Software – Version 2.0*) [369, 370], wobei ein iterativer Algorithmus eingesetzt

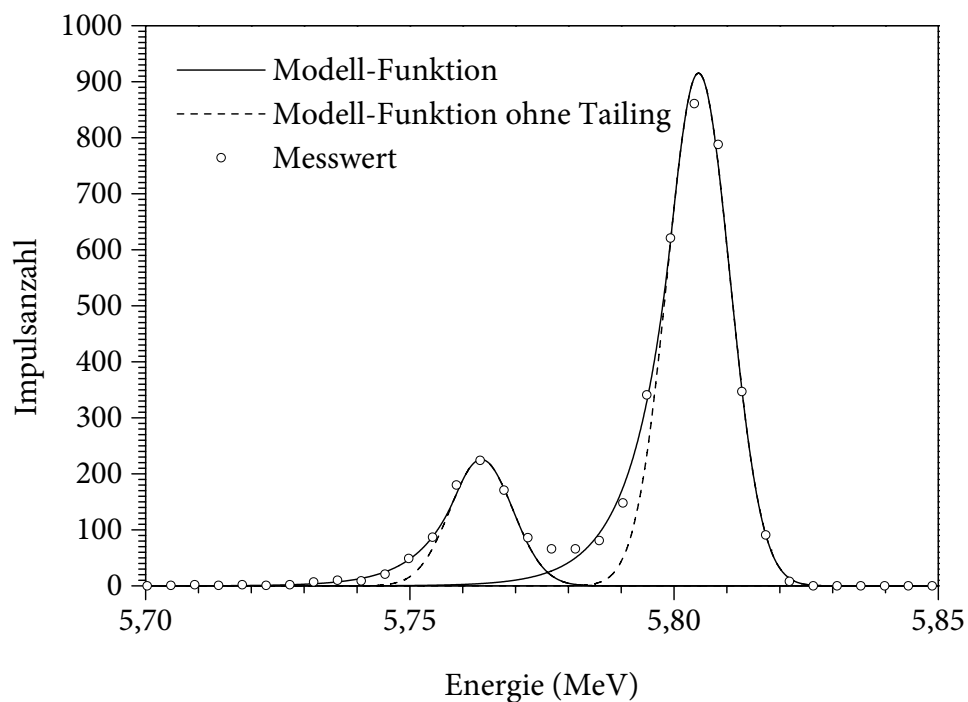


Abb. 69: Anpassung der Modell-Funktion (6.28) an gemessene Peaks von ^{244}Cm ($E_\alpha = 5804,96 \text{ keV}$; $P_\alpha = 76,98 \%$ bzw. $E_\alpha = 5762,84 \text{ keV}$; $P_\alpha = 23 \%$)

wurde [377], welcher auf dem weit verbreiteten Marquardt-Algorithmus basierte [392]. Ergänzend zu der automatischen Peak-Analyse konnte auch eine interaktive Anpassung der Funktionsparameter durchgeführt werden [393]. Dies war besonders geeignet, um die Qualität der Anpassung zu beurteilen (z. B. anhand der Residuen oder mithilfe des sog. χ^2 -Tests [390, 391]), oder um die Anpassung qualitativ zu beeinflussen (z. B. durch das Hinzufügen eines weiteren Peaks zu einem Multipllett). Das Ergebnis einer solchen Anpassung der Modell-Funktion (6.28) an die Peaks eines gemessenen Spektrums ist in Abb. 69 am Beispiel der beiden wichtigsten Peaks von ^{244}Cm dargestellt. Zur Verdeutlichung des Tailings ist auch der niederenergetische Teil der symmetrischen Funktion (6.26) eingezeichnet.

Die Peakform war nahezu unabhängig von der Energie der α -Strahlung; stattdessen wurde sie hauptsächlich von der Messgeometrie, der Selbstabsorption im Messpräparat, dem Detektor und der elektronischen Signalkette bestimmt (vgl. Abschn. 6.7.7). Aus diesem Grund konnte für alle Peaks eines α -Spektrums näherungsweise eine einheitliche Peakform angenommen werden. Die Parameter σ und T der Modell-Funktion (6.28) besaßen somit für alle Peaks innerhalb eines α -Spektrums die gleichen Werte. Diese Einschränkung und die daraus resultierende Verminderung der Freiheitsgrade bei der Anpassung der Modell-Funktion verbesserten die statistischen Unsicherheiten der angepassten Parameter, insbesondere für Peaks mit sehr niedrigen Ereignisanzahlen. Die Gleichsetzung der Peakform war jedoch nicht statthaft, wenn nicht auszuschließen war, dass die verschiedenen betrachteten Radionuklide im Messpräparat ungleichförmig verteilt waren. Zum Beispiel konnte es bei der Herstellung von Präparaten durch Eindampfen von Lösungen, welche mehrere radioaktive Stoffe enthielten, wegen unterschiedlicher Löslichkeiten zu sukzessiven Abscheidungen kommen, woraus uneinheitliche Selbstabsorptionen resultieren würden. Ebenfalls unzulässig war die Einbeziehung eines etwaigen Pulserpeaks, da dieser durch den Detektor, die Messgeometrie und die verschiedenen Absorptionseffekte nicht beeinflusst wurde und somit eine deutlich andere Form als die anderen Peaks besaß. Darüber hinaus konnte die beschriebene Modellfunktion nicht verwendet werden, wenn (z. B. wegen einer unzureichenden Energieauflösung) mehrere α -Linien messtechnisch oder rechnerisch zu einem Peak zusammengefasst wurden.

Die Kalibrierung der Peakform, d. h. der Parameter σ und T der Modell-Funktion (6.28), konnte durch Messung eines beliebigen Kalibrierpräparats, welches repräsentativ für die betrachteten Messpräparate war, erfolgen. Sie musste für jedes α -Spektrometer und jede Messgeometrie separat vorgenommen werden; allerdings war bei der Verwendung von identischen Messgeometrien die Kalibrierung auf baugleiche α -Spektrometer (insbesondere mit identischen Detektor-Typen) näherungsweise übertragbar. Für die im Zusammenhang mit dieser Arbeit ausgeführten Messungen konnte die Peakform-Kalibrierung mithilfe des gleichen Kalibrierpräparats (*AEA Technology QSA QCRB2500 Alpha reference source*) erstellt werden, welches auch zur Energiekalibrierung diente (vgl. Abschn. 6.7.8.1). Die auf diese Weise erhaltenen Werte für den Parameter σ betrug typischerweise 1,3–1,6 Kanäle (5,8–7,4 keV), was einer Halbwertsbreite (FWHM) von drei bis vier Kanälen ($\Gamma = 15\text{--}17$ keV) entsprach. Dabei wurden für den Tailing-Parameter T Werte von 0,9–1,8 Kanälen (4–8 keV) festgestellt.

Bei Umweltproben mit erheblichen Unterschieden in der Zusammensetzung der Matrix zeigte sich eine deutliche Variabilität der Peakform, welche auf abweichende Massen-

belegungen durch verschleppte Matrixbestandteile zurückzuführen war. Die Breite der beobachteten Peaks konnte hierdurch um einen Faktor von bis zu zwei schwanken [394]. Die Peakform-Kalibrierung war dementsprechend nur näherungsweise auf andere α -Spektren übertragbar. Diese Näherung reichte dennoch aus, um automatische Algorithmen zur Peak-suche einsetzen zu können [369, 370, 377]. Allerdings durften die Parameter σ und T bei der Peak-Analyse nicht auf die bei der Kalibrierung erhaltenen Werte festgelegt werden, sondern mussten entweder variabel bleiben oder speziell für das betrachtete Spektrum genau bestimmt werden.

Ähnlich wie die Präzisierung der Energiekalibrierung konnte auch die Kalibrierung der Peakform anhand des gemessenen Spektrums selbst erfolgen, wobei die durch die Übertragung von einem anderen Präparat verursachten Unsicherheiten der Parameter σ und T umgangen wurden. Diese Vorgehensweise war jedoch grundsätzlich problematisch, da zum einen zur Kalibrierung der Peakform ausschließlich Einzelpeaks herangezogen werden durften, zum anderen aber Einzelpeaks von Multipletts nur mithilfe einer gültigen Peakform-Kalibrierung zuverlässig voneinander unterschieden werden konnten. Darüber hinaus erforderte die genaue Bestimmung der Form eines Peaks eine gewisse Ereignisanzahl (abhängig von der Energieauflösung des Analog-Digital-Wandlers und der Breite des Peaks), welche im Fall von Realproben häufig nicht gegeben war.

Bei den in dieser Arbeit gemessenen α -Spektren stand im Allgemeinen der Tracerpeak zur Nachkalibrierung der Peakform zur Verfügung. Da wegen der gezielten Auswahl der Tracer-Nuklide keine Überschneidungen des Tracerpeaks mit den Peaks anderer Radionuklide zu befürchten waren und weil gewöhnlich eine hinreichend große Ereignisanzahl für diesen Peak erreicht werden konnte, konnte die Modellfunktion (6.28) problemlos an diesen Peak angepasst werden. Die dabei erhaltenen Parameter σ und T wurden durch einen Vergleich mit den für ein separates Kalibrierpräparat gewonnenen Ergebnissen auf ihre Plausibilität überprüft und konnten anschließend zur Analyse des restlichen α -Spektrums verwendet werden. Bei der Anpassung der Modellfunktion (6.28) an die übrigen Peaks wurden dementsprechend die Parameter σ und T auf die für den Tracerpeak gefundenen Werte festgelegt und bei der Minimierung von χ^2 nicht variiert. Auf diese Weise konnte die Modellfunktion (6.28) auch an Peaks mit sehr niedrigen Ereignisanzahlen angepasst werden, da als einzige Freiheitsgrade die Peaklage c_p und die Peakhöhe H verblieben. Bei bekannten Radionukliden ließ sich die Qualität der Anpassung durch Einbeziehung zusätzlicher Informationen weiter verbessern: Die Peaklage c_p konnte unter Berücksichtigung der Unsicherheit der Energiekalibrierung auf die nahe Umgebung der theoretischen α -Energie begrenzt werden. Bei der Bestimmung der Peakhöhe H konnte berücksichtigt werden, dass das Verhältnis der Ereignisanzahlen der einzelnen Peaks eines Radionuklids die Emissionswahrscheinlichkeiten P_α der einzelnen α -Linien widerspiegeln sollte.

Eine genaue Kalibrierung der Peakform erlaubte eine teilweise Automatisierung der Analyse eines α -Spektrums und ermöglichte die spektrale Entfaltung von Multipletts, welche aus den Peaks verschiedener Radionuklide oder aus den Linien eines einzelnen Radionuklids bestanden. Angesichts der von der α -Spektrometrie erreichbaren Energieauflösung erscheint es aussichtsreich, dass unter Ausschöpfung der beschriebenen analytischen Möglichkeiten sogar das von ^{239}Pu und ^{240}Pu gebildete komplizierte Multiplett entfaltet werden kann. Zur Verifizierung eines solchen Verfahrens wäre allerdings eine unabhängige Bestimmung des

$^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ -Verhältnisses erforderlich, welche nur mithilfe der Massenspektrometrie (bei Umweltproben vorzugsweise der Beschleuniger-Massenspektrometrie [*accelerator mass spectrometry* – AMS]) realisierbar wäre. Da diesem insgesamt sehr hohen Aufwand kein für die dosimetrische Fragestellung dieser Arbeit relevanter Informationsgewinn gegenüberstand, wurde dieser Ansatz jedoch nicht weiterverfolgt.

Die individuelle Bestimmung der Peakform für die einzelnen Messpräparate konnte als Mittel zur Beurteilung der Qualität der Präparate genutzt werden. Hiervon wurde zum einen bei der Entwicklung und Optimierung der chemischen Trennung (vgl. Abschn. 6.5) und der Herstellung der Messpräparate (vgl. Abschn. 6.7.4) Gebrauch gemacht; zum anderen diente die Peakform als Kriterium für die routinemäßige Überprüfung der Messergebnisse und trug damit zur Qualitätssicherung der Messungen bei. Grundsätzlich wurde dabei zunächst eine kleine Peakbreite σ und ein nur geringfügig ausgeprägtes Tailing (gemäß der Formulierung der Modellfunktion entsprach dies einem großen Tailing-Parameter T) angestrebt. Die Bewertung der erreichten Parameter geschah auf Grundlage der theoretischen Überlegungen zur Ursache der Peakform (vgl. Abschn. 6.7.7) und durch Vergleich mit den nicht beeinflussbaren Beiträgen zur Peakbreite. Das wichtigste Orientierungsmerkmal war die vom Hersteller der verwendeten Detektoren (*Canberra Model A300-17AM Alpha PIPS Detector*) garantierte (und vermutlich konservative) Energieauflösung von 17 keV, welche bei annähernd normalverteilten Impulsanzahlen eines Peaks einer Standardabweichung von $\sigma = 7,2$ keV entsprach. Zusätzlich war die durch den zur Unterdrückung der Rückstoßkontamination eingesetzten Restluftdruck verursachte Peakverbreiterung von theoretisch $\sigma = 0,86$ keV zu berücksichtigen (vgl. Abschn. 6.7.6), welche die gesamte Peakbreite geringfügig erhöhte ($\sigma \approx 7,3$ keV). Im Vergleich dazu waren die tatsächlich beobachteten Werte von $\sigma = 5,8\text{--}7,4$ keV überwiegend günstiger und demzufolge vermutlich nicht wesentlich zu verbessern. Einen anderen Anhaltspunkt zur Beurteilung der Peakform lieferte der vom elektronischen Impulsgeber erzeugte Peak (vgl. Abschn. 6.7.8.1). An ihn konnte die Modellfunktion (6.28) ebenfalls angepasst werden, wobei eine typische Peakbreite von $\sigma = 4,5$ keV zu beobachten war, welche alleine von der elektronischen Signalkette des α -Spektrometers bestimmt wurde (vgl. Abschn. 6.7.5) und somit nicht beeinflusst werden konnte. Aus dem Unterschied zu der Peakbreite für detektierte α -Strahlung ergab sich somit rechnerisch ein Beitrag von 3,7–5,9 keV, welcher durch die Messgeometrie, die Absorptionseffekte und das Ansprechvermögen des Detektors bewirkt wurde.

Die nach der Optimierung der Präparation erhaltenen Peakform-Parameter sollten zum Zweck der Qualitätssicherung bei den weiteren Messungen innerhalb gewisser Grenzen (gewöhnlich ± 50 %) reproduziert werden. Ähnlich wie bei der Überprüfung der Energiekalibrierung (vgl. Abschn. 6.7.8.1) wurde dabei zweckmäßigerweise sowohl die Peakform des Tracerpeaks als auch die des Pulserpeaks betrachtet. Waren beide Peaks etwa im gleichen Maße von einer Veränderung betroffen, lag eine Störung innerhalb der elektronischen Signalkette vor, deren Beseitigung eine Reparatur des α -Spektrometers erforderte. Eine ausschließliche Veränderung des Tracerpeaks zeigte dagegen eine Abweichung im Bereich des Präparats, der Messgeometrie oder des Detektors an, welche zwar identifiziert und beseitigt werden musste, die weitere Nutzung des α -Spektrometers jedoch nicht behinderte. Beispielsweise konnte es bei einigen Bodenproben mit besonders hohen Fe^{3+} -Gehalten zu einer Verschleppung dieses Kations in die Am^{3+} -Fraktion kommen, welche zu einer

Erhöhung der Massenbelegung der entsprechenden Messpräparate führte und durch die damit verbundene verstärkte Selbstabsorption eine Verbreiterung der beobachteten Peaks bewirkte. Die Ursache war häufig an einer gleichzeitigen Verfärbung der Messpräparate durch deponierte Eisen-Verbindungen erkennbar. In diesem Fall wurde durch eine Erweiterung der Spülschritte bei der chemischen Trennung oder eine erhöhte Ascorbinsäure-Konzentration bei der Konditionierung der Probelösung (vgl. Abschn. 6.5) der Verschleppung von Fe^{3+} entgegengewirkt, bis die geforderte Peakform wieder erreicht wurde.

6.7.8.3 Kalibrierung der Nachweiswahrscheinlichkeit

Die Kalibrierung der Nachweiswahrscheinlichkeit ϵ (*efficiency calibration*) eines α -Spektrometers war zur Umrechnung der beobachteten Zählraten in die entsprechenden Aktivitäten unumgänglich. Die Angabe von Aktivitätsverhältnissen der Radionuklide innerhalb eines α -Spektrums war allerdings auch ohne die Kenntnis der Nachweiswahrscheinlichkeit möglich.

Da die Nachweiswahrscheinlichkeit hauptsächlich durch die Geometrie der Messanordnung bestimmt wurde, konnte sie vorab theoretisch berechnet werden (s. Abschn. 6.7.5). Dabei wurde jedoch angenommen, dass die Radionuklide gleichmäßig in der aktiven Fläche des Präparats verteilt waren und dass die verschiedenen auftretenden Absorptionseffekte zu keiner Verminderung der Nachweiswahrscheinlichkeit führten. Darüber hinaus waren die Einflüsse von Streuungs- und Rückstreuungseffekten unberücksichtigt geblieben. Diese Annahmen stellten zwar eine begründete Näherung dar; dennoch bedurften sie einer experimentellen Überprüfung.

Die experimentelle Kalibrierung der Nachweiswahrscheinlichkeit konnte prinzipiell mithilfe von Kalibrierpräparaten erfolgen, welche bekannte Aktivitäten α -strahlender Radionuklide enthielten. Da die Nachweiswahrscheinlichkeit nahezu unabhängig von der Energie der α -Strahlung war, reichte es dabei gewöhnlich aus, die Bestimmung mit nur einem Kalibrierpräparat durchzuführen [231, 314]. Die Herstellung und Zertifizierung geeigneter Kalibrierpräparate war jedoch wegen verschiedener Schwierigkeiten sehr kostenintensiv. Hierbei handelte es sich zunächst um die allgemeinen Diffizilitäten der Absolutmessung der Aktivitäten von Radionukliden. Diese wurden im Fall der α -Aktivität durch die hohe Absorbierbarkeit der α -Strahlung noch zusätzlich verschärft, da sie die Gestaltungsmöglichkeiten der Messgeometrien erheblich einschränkte. Aus diesem Grund war auch eine direkte Vergleichbarkeit von auf unterschiedliche Weise gewonnenen Messergebnissen nicht gegeben, was die Rückführbarkeit der betrachteten Aktivitäten erschwerte.

In dieser Arbeit wurde die experimentelle Kalibrierung der Nachweiswahrscheinlichkeit mithilfe des bereits zur Kalibrierung der Energieskala und der Peakform herangezogenen Kalibrierpräparats (*AEA Technology QSA QCRB2500 Alpha reference source*) ausgeführt. Dabei waren jedoch die Aktivitäten der drei enthaltenen Radionuklide (jeweils etwa 1 kBq ^{239}Pu , ^{241}Am und ^{244}Cm) nur mit relativ großen Unsicherheiten von $\pm 30\%$ ($k = 2$; $p = 95\%$) angegeben, was für eine Kalibrierung der Nachweiswahrscheinlichkeit unzureichend war. Allerdings war die zertifizierte Unsicherheit der gesamten α -Aktivität mit $\pm 5\%$ ($k = 2$; $p = 95\%$) deutlich geringer, was für die Kalibrierung ausgenutzt wurde.

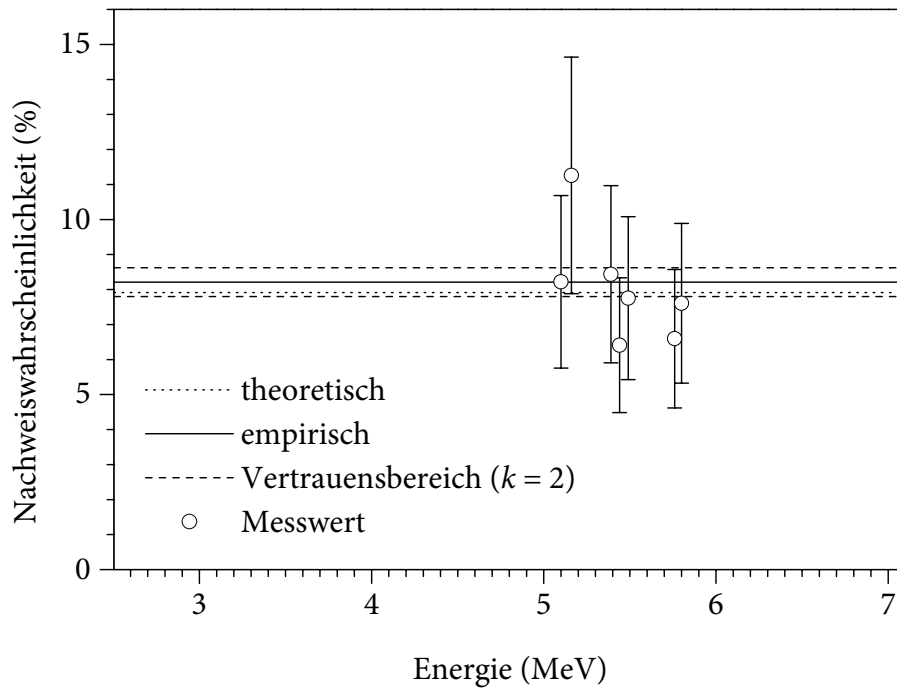


Abb. 70: Vergleich der empirischen Nachweiswahrscheinlichkeit von Detektor 1A mit dem anhand der Messgeometrie berechneten Wert

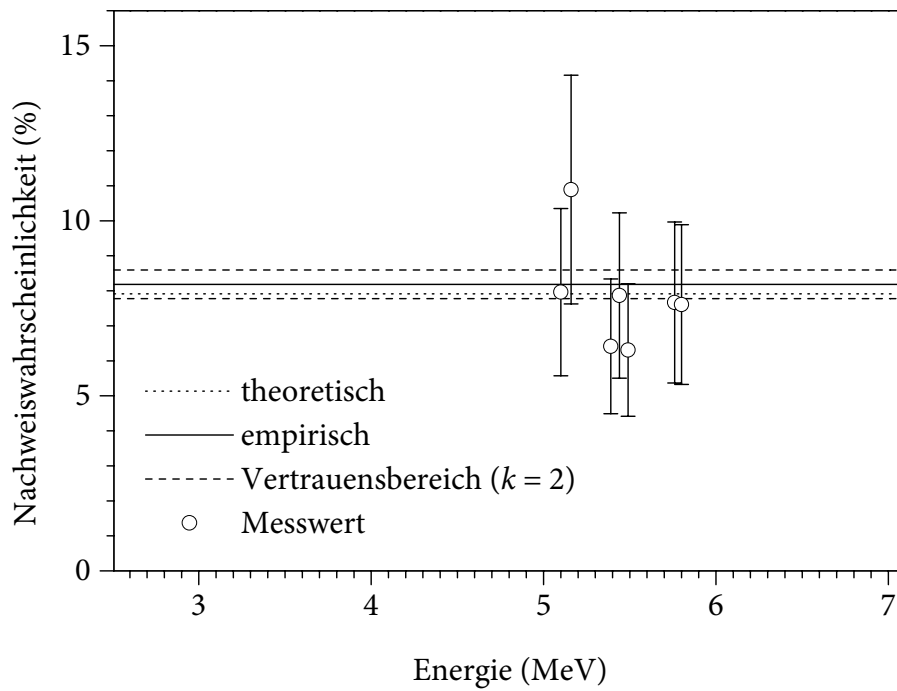


Abb. 71: Vergleich der empirischen Nachweiswahrscheinlichkeit von Detektor 1B mit dem anhand der Messgeometrie berechneten Wert

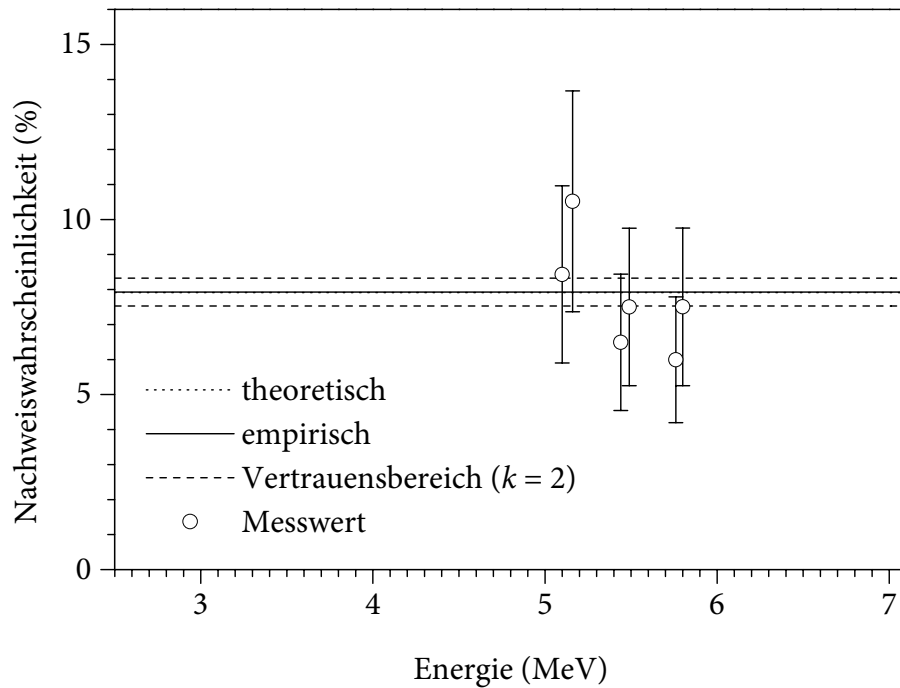


Abb. 72: Vergleich der empirischen Nachweiswahrscheinlichkeit von Detektor 2A mit dem anhand der Messgeometrie berechneten Wert

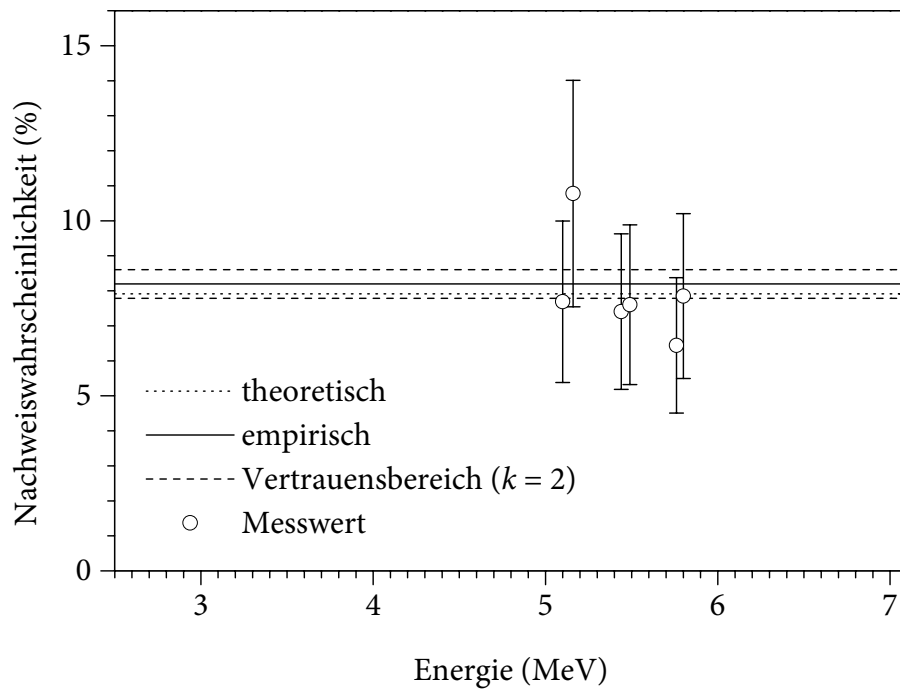


Abb. 73: Vergleich der empirischen Nachweiswahrscheinlichkeit von Detektor 2B mit dem anhand der Messgeometrie berechneten Wert

Zur Kalibrierung der vier verwendeten α -Spektrometer wurde das Kalibrierpräparat jeweils mindestens so lange gemessen, bis die der gewünschten zählstatistischen Unsicherheit entsprechende Ereignisanzahl erreicht war, jedoch nicht wesentlich länger, um die Gefahr einer Kontamination des Detektors zu begrenzen. Im vorliegenden Fall wurde bereits bei Ereignisanzahlen von mehr als $1,6 \cdot 10^3$ die zertifizierte Unsicherheit der α -Aktivität des Tracers zur bestimmenden Größe, weshalb das angestrebte Messergebnis auf etwa 10^3 – 10^4 Ereignisse pro Radionuklid beschränkt wurde. Für die gemessenen α -Spektren wurde zunächst eine möglichst genaue Kalibrierung der Energieskala und der Peakform vorgenommen. Anschließend wurde an jeden erkennbaren Peak eine Modellfunktion (6.28) angepasst und die dem Peakflächeninhalt entsprechende Ereignisanzahl berechnet. Dabei erlaubte die günstige Energieauflösung die getrennte Betrachtung der einzelnen Peaks eines Radionuklids. Mithilfe der ermittelten Peaklagen c_p und der Energiekalibrierung wurde jeder Peak anhand seiner Energie einer α -Linie eines Radionuklids zugeordnet. Die jeweilige Zählrate konnte dann der Aktivität des Radionuklids gegenübergestellt werden, wobei die Emissionswahrscheinlichkeit P_α der jeweiligen α -Linie zu berücksichtigen war. Die Aktivität der Radionuklide zum Zeitpunkt der Messung ergab sich dabei aus der zertifizierten Aktivität zu einem bestimmten Referenzdatum und der Halbwertszeit des jeweiligen Radionuklids. Wegen der langen Halbwertszeiten der verwendeten Actinoide (kleinster Wert: $t_{1/2} = 18,1$ a für ^{244}Cm) war die sich hieraus ergebende Veränderung jedoch gering. Aus dem gleichen Grund konnte die Aktivität der Radionuklide während der kurzen Messzeit von nur etwa einer Minute näherungsweise als konstant angesehen werden.

Die empirischen Nachweiswahrscheinlichkeiten, die aus den Ergebnissen der Kalibriermessungen berechnet wurden, sind in den Abbildungen 70–73 graphisch dargestellt. Dabei waren für die einzelnen α -Linien relativ große Unsicherheiten zu verzeichnen, die hauptsächlich aus den Unsicherheiten der Aktivitätsangaben für die einzelnen Radionuklide resultierten. Für die mittleren Nachweiswahrscheinlichkeiten sind die Unsicherheiten jedoch erheblich geringer, da sie sich auf die genauer bekannte gesamte α -Aktivität beziehen. Zum Vergleich ist die für die vorliegende Messgeometrie berechnete theoretische Nachweiswahrscheinlichkeit (vgl. Abschn. 6.7.5) von 7,915 % eingezeichnet, welche in jedem Fall innerhalb des Vertrauensbereichs ($k = 2$; $p = 95$ %) der empirischen Nachweiswahrscheinlichkeit lag. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 28 zusammengestellt.

Tab. 28: Vergleich der theoretischen und empirischen Nachweiswahrscheinlichkeiten

| Detektor | Nachweiswahrscheinlichkeit ε (%) |
|--------------------|--|
| Alle (theoretisch) | 7,915 |
| 1A (empirisch) | $8,21 \pm 0,41$ |
| 1B (empirisch) | $8,18 \pm 0,41$ |
| 2A (empirisch) | $7,93 \pm 0,40$ |
| 2B (empirisch) | $8,20 \pm 0,41$ |

Da in dieser Arbeit allen Proben eine bekannte Aktivität A eines Tracers zugesetzt worden war, konnte anhand der Anzahl der während der Messzeit t für den Tracerpeak registrierten Ereignisse n der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor φ der gesamten analytischen Methode bestimmt werden, welcher sich aus der Nachweiswahrscheinlichkeit ε des α -Spektrometers und der gesamten chemischen Ausbeute η aller radiochemischen Arbeitsschritte (Aufschluss, chemische Trennung und Herstellung des Messpräparats) zusammensetzte:

$$A = \varphi \frac{n}{t} \quad (6.33)$$

$$\varphi = \frac{1}{\varepsilon \cdot \eta} \quad (6.34)$$

Unter Verwendung der empirischen oder theoretischen Nachweiswahrscheinlichkeit ε konnte somit nach (6.34) die chemische Ausbeute η bestimmt werden, welche zur Beurteilung der radiochemischen Methode herangezogen werden konnte. Die Betrachtung dieser vom α -Spektrometer unbeeinflussten Größe war besonders nützlich bei der Entwicklung und Optimierung der radiochemischen Methode. Die chemische Ausbeute konnte darüber hinaus als Bewertungsgröße zur Qualitätssicherung der radiochemischen Methode dienen (vgl. Abschn. 6.7.10).

Wegen der guten Übereinstimmung von theoretischen und empirischen Nachweiswahrscheinlichkeiten war für den Fall einer vollständig bekannten Messgeometrie der Verzicht auf eine experimentelle Kalibrierung der Nachweiswahrscheinlichkeit grundsätzlich möglich. Die ausschließliche Verwendung der theoretischen Werte erschien insbesondere in Anbetracht der zusätzlichen Kosten für zertifizierte Kalibrierpräparate und der erhöhten Kontaminationsgefahr durch die hierbei eingesetzten großen Aktivitäten sinnvoll. Einer theoretischen Kalibrierung war vor allem dann der Vorzug zu geben, wenn die Abmessungen der verfügbaren Kalibrierpräparate nur näherungsweise der Geometrie der verwendeten Messpräparate entsprachen. Darüber hinaus war bei Messungen, die unter Verwendung eines Tracers durchgeführt wurden, die genaue Kenntnis der Nachweiswahrscheinlichkeit häufig unnötig, da die quantitative Auswertung eines α -Spektrums alleine mithilfe des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors φ ausgeführt werden konnte, welcher sich direkt aus (6.33) ergab (vgl. Abschn. 6.7.9).

6.7.8.4 Kalibrierung mit internem Standard

Vor der radiochemischen Behandlung wurden jeder Probe interne Standards (sog. Tracer) zugegeben (vgl. Abschn. 6.4.2). Mit ihrer Hilfe konnten die chemische Ausbeute η , die Energieskala (vgl. Abschn. 6.7.8.1), die Peakformparameter σ und T (vgl. Abschn. 6.7.8.2) und die Nachweiswahrscheinlichkeit ε (vgl. Abschn. 6.7.8.3) für jede einzelne Probe genau kalibriert werden. Damit ein Tracer zu diesen verschiedenen Zwecken herangezogen werden

konnte, musste er bestimmte Bedingungen erfüllen, welche die Auswahl der hierfür geeigneten Nuklide einschränkte.

Um die betrachteten Radionuklide einer Probe repräsentieren zu können, musste sich der Tracer bei allen durchgeführten Arbeitsschritten chemisch ebenso wie diese verhalten [68, 231]. Grundsätzlich am zuverlässigsten ist hierzu die Verwendung eines isotopen Tracers. Allerdings ist alleine dadurch, dass der Tracer und die zu messenden Radionuklide Nuklide des identischen Elements sind, noch nicht grundsätzlich gewährleistet, dass diese auch chemisch gleich sind. Zum Beispiel könnte in einer ^{242}Pu -Tracerlösung lösliches $^{242}\text{PuO}_2^{2+}$ vorhanden sein, wohingegen gleichzeitig das zu bestimmende ^{239}Pu in einer Probe als schwer lösliches $^{239}\text{PuO}_2$ vorliegen könnte. Ohne besondere Maßnahmen würde in diesem Fall der chemische Austausch der beiden Plutonium-Nuklide so langsam verlaufen, dass sich das ^{242}Pu effektiv anders als das ^{239}Pu verhalten würde. Eine derartige Differenzierung war bei den in dieser Arbeit betrachteten Proben nicht zu befürchten, weil durch den chemischen Aufschluss (vgl. 6.4.2) die vollständige Durchmischung und chemische Äquilibrierung der Tracer- und Analyt-Nuklide sichergestellt wurde.

Der Tracer und die zu messenden Radionuklide müssen jedoch nicht unbedingt Nuklide des identischen Elements sein, um sich bei den radiochemischen Arbeitsschritten hinreichend ähnlich zu verhalten [231, 395]. Sofern die Bandbreite der Reaktionsschritte klar begrenzt wird und dabei die Reaktionsbedingungen genau kontrolliert werden, können sich auch Verbindungen unterschiedlicher Elemente nahezu gleich verhalten und somit schließlich nach einer chemischen Trennung in die gleichen Fraktionen gelangen. Dieser im Fall der Verschleppung von Matrixelementen oder Verunreinigungen unerwünschte Effekt kann mit Vorteil für den Einsatz von nicht-isotopen Tracern ausgenutzt werden. Auf diese Weise konnte in dieser Arbeit ^{243}Am als Tracer für Curium-Nuklide verwendet werden, da unter allen Reaktionsbedingungen ausschließlich die jeweils analog reagierenden Komplexe der dreiwertigen Ionen Am^{3+} und Cm^{3+} vorlagen. (Die Ähnlichkeit dieser Ionen ging so weit, dass eine absichtliche chemische Trennung nur durch eine lange Folge von fraktionierten Kristallisationen oder durch chromatographische Methoden möglich gewesen wäre [122, 124].) Um dabei eine unerwünschte Differenzierung von Am^{3+} und Cm^{3+} durch chromatographische Effekte bei der Elution von den verwendeten Extraktionssäulen zu vermeiden, wurde das Elutionsmittelvolumen sehr konservativ dimensioniert (vgl. Abschn. 6.5). Wie experimentell gezeigt werden konnte, verhielt sich unter den gewählten Bedingungen auch das mit Curium elementhomologe Gadolinium ähnlich wie Americium und Curium, sodass es nach der chemischen Trennung quantitativ in die gleiche Fraktion gelangte. (In Abb. 74 ist das α -Spektrum einer Probe, welche ^{148}Gd und ^{243}Am enthielt und dem vollständigen radiochemischen Verfahren unterworfen worden war, dargestellt.) Das Elutionsmittelvolumen der Fraktion musste hierzu nicht zusätzlich vergrößert werden, da bei der Elutionschromatographie die Bande von Gd^{3+} zwischen den Banden von Am^{3+} und Cm^{3+} erschien. Aus diesem Grund konnte bei der in dieser Arbeit verwendeten Methode auch das α -aktive ^{148}Gd ($t_{1/2} = 75$ a; $E_{\alpha} = 3182,8$ keV) als Tracer für Americium- und Curium-Nuklide herangezogen werden (vgl. Abschn. 6.5). Umgekehrt war auch das exotische Verfahren einer Bestimmung von α -aktiven Gadolinium-Nukliden mithilfe eines Americium- oder Curium-Tracers zu verwirklichen.

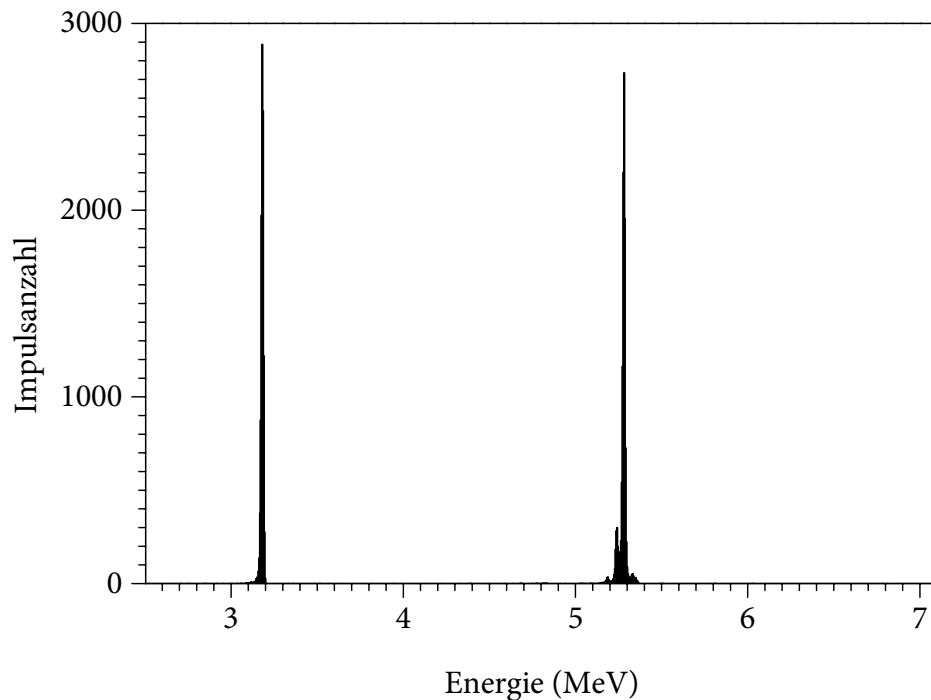


Abb. 74: α -Spektrum einer Probe, welche ^{148}Gd ($t_{1/2} = 75$ a; $E_{\alpha} = 3\,182,8$ keV; $P_{\alpha} = 100$ %) und ^{243}Am ($E_{\alpha} = 5\,275,7$ keV; $P_{\alpha} = 88$ %) enthält

Eine weitere wichtige Bedingung war, dass die Tracer-Nuklide in den zu messenden Proben nicht oder nur in vernachlässigbaren Mengen vorhanden waren [231]. Die in den in dieser Arbeit untersuchten Proben zu erwartenden Actinoide konnten anhand der bei dem Unfall von Tschernobyl 4 freigesetzten Aktivitäten (vgl. Abschn. 4.3) und der gewöhnlichen Quellen für Actinoide in der Umwelt (vgl. Abschn. 4.4) abgeschätzt werden. Für Radionuklide, die bei diesen Betrachtungen nicht auftraten, war grundsätzlich eine Verwendung als Tracer denkbar. Ob allerdings die Aktivitäten dieser Nuklide in den Proben tatsächlich vernachlässigbar waren, konnte nur experimentell nachgewiesen werden. Zu diesem Zweck mussten repräsentative Proben, denen kein Tracer zugefügt worden war, gemessen werden. Da ohne den Tracer keine Angabe der chemischen Ausbeute möglich war, konnten nur Aktivitätsverhältnisse innerhalb eines α -Spektrums bestimmt werden, wohingegen absolute Aktivitäten lediglich anhand der kalibrierten Nachweiswahrscheinlichkeit ε und Erfahrungswerten für die chemische Ausbeute η abgeschätzt werden konnten. Für die Beurteilung der Eignung eines Radionuklids als Tracer waren diese Ergebnisse jedoch ausreichend. Wenn auf diese Weise die Aktivitätsverhältnisse einer Probe bestimmt wurden, war prinzipiell auch die Anwesenheit des als Tracer verwendeten Nuklids in der Probe akzeptabel, da gegebenenfalls der aus der Probe stammende Beitrag zum Tracerpeak rechnerisch korrigiert werden konnte.

Um unabhängig von den Peaks der zu messenden Radionuklide auswertbar zu sein, musste der Tracerpeak möglichst deutlich von diesen unterscheidbar sein. Dementsprechend bildete er im Idealfall kein Multiplett mit Peaks anderer Nuklide. Hierzu musste die α -Energie des Tracerpeaks hinreichend von den Werten anderer Peaks abweichen [231]. Wie

groß diese Differenz sein sollte, hing von der erreichten Energieauflösung ab. Da der Tracer-peak in vielen Fällen den größten Peak eines α -Spektrums darstellte und somit auch die größten Ereignisanzahlen innerhalb seines Tailings aufwies, konnte es zweckmäßig sein, als Tracer ein Radionuklid auszuwählen, dessen α -Energie geringer war als die aller anderen Peaks, damit das restliche α -Spektrum von dem Tailing unbeeinflusst blieb [231]. Von ^{148}Gd wurde diese Bedingung übermäßig deutlich erfüllt (vgl. Abb. 74); aber auch die anderen in dieser Arbeit verwendeten Tracer ^{242}Pu , ^{243}Am und ^{232}U waren unter typischen Bedingungen hinreichend von anderen Peaks getrennt (vgl. Abb. 63).

Falls kein geeigneter α -aktiver Tracer zur Verfügung stand, konnte unter Umständen auf einen γ -strahlenden oder einen inaktiven Tracer zurückgegriffen werden. In diesem Fall wurde die Bestimmung der chemischen Ausbeute η mithilfe einer separaten γ - bzw. massenspektrometrischen Messung durchgeführt [231]. Über die Nachweiswahrscheinlichkeit ε des α -Spektrometers konnte auf diese Weise keine Aussage erlangt werden, weshalb diese zusätzlich theoretisch oder empirisch zu kalibrieren war. In dieser Arbeit wurden derartige Verfahren nur im Verlauf der Entwicklung und Optimierung der radiochemischen Trennung angewandt, wobei insbesondere die Aktivitäten von ^{239}Np , ^{241}Am und ^{243}Am mithilfe der γ -Spektrometrie bestimmt wurden (s. a. Abschn. 6.1).

Wie bei allen anderen Radionukliden war auch bei den Tracern die Halbwertszeit $t_{1/2}$ des radioaktiven Zerfalls zu berücksichtigen. Da sich in den meisten Fällen das Bezugsdatum einer Messung von dem Referenzdatum der Tracer-Aktivität um die sog. Abklingzeit t_w unterschied, war bei der Auswertung eine entsprechende Korrektur der Aktivität mithilfe des durch

$$K_w = e^{-\frac{\ln(2) \cdot t_w}{t_{1/2}}} \quad (6.35)$$

festgelegten Korrekturfaktors K_w vorzunehmen [377]. Da die Halbwertszeiten mit gewissen Unsicherheiten $u(t_{1/2})$ behaftet waren, entstand für die korrigierten Aktivitäten eine zusätzliche Unsicherheit von

$$u(K_w) = \frac{K_w \cdot \ln(2) \cdot t_w}{t_{1/2}^2} \cdot u(t_{1/2}). \quad (6.36)$$

Bei den besonders langen Halbwertszeiten einiger Actinoide, wie z. B. ^{242}Pu ($t_{1/2} = 3,74 \cdot 10^5$ a) oder ^{243}Am ($t_{1/2} = 7,4 \cdot 10^3$ a), waren die dabei zu verzeichnenden Veränderungen und die daraus resultierenden Unsicherheiten jedoch näherungsweise vernachlässigbar. In jedem Fall sollte die Halbwertszeit des Tracers so lang sein, dass die während der Zeitdauer der Messung t_c (nicht zu verwechseln mit der Netto-Messzeit t – vgl. Abschn. 6.7.9) stattfindende Änderung der Tracer-Aktivität ignoriert werden konnte, welche durch den Korrekturfaktor

$$K_c = \frac{t_{1/2}}{\ln(2) \cdot t_c} \left(1 - e^{-\frac{\ln(2) \cdot t_c}{t_{1/2}}} \right) \quad (6.37)$$

mit einer entsprechenden Unsicherheit von

$$u(K_c) = \frac{1 + K_c}{t_{1/2}} \cdot u(t_{1/2}) \quad (6.38)$$

gegeben war [377]. In dieser Arbeit war bei Messzeiten von einigen Tagen selbst im Fall des vergleichsweise kurzlebigen ^{232}U ($t_{1/2} = 69,8$ a) keine solche Korrektur erforderlich. Die Bevorzugung einer langen Halbwertszeit für den Tracer unterstreicht die bereits zur Vermeidung einer Störung durch das Tailing geäußerte Forderung nach Tracern mit niedrigen Zerfallsenergien.

Bei der Auswahl der Tracer waren auch die aus ihrem radioaktiven Zerfall stammenden, meistens ebenfalls radioaktiven Tochternuklide zu berücksichtigen [231]. Eine besondere Bedeutung konnten diese Radionuklide bei der Auftrennung einer Probe in verschiedene Fraktionen und der damit verbundenen gleichzeitigen Verwendung von mehreren Tracern erlangen. Zum Beispiel bildete sich in der Lösung des ^{232}U -Tracers im Verlauf mehrerer Jahre eine erhebliche ^{228}Th -Aktivität ($t_{1/2} = 1,91$ a). Da allerdings im Zusammenhang mit dieser Arbeit keine Thorium-Fractionen gemessen wurden, stellte dieser spezielle Fall kein Problem dar. Andernfalls wäre die Tracerlösung in regelmäßigen Zeitabständen von den Zerfallsprodukten zu reinigen gewesen. Sofern der Zeitpunkt der letzten Abtrennung der Tochternuklide bekannt war, konnten deren Aktivitäten auch rechnerisch korrigiert werden. Unter Umständen war es darüber hinaus möglich, ein solches Tochternuklid ebenfalls als Tracer zu verwenden. Die Aktivitäten von ^{239}Pu und ^{238}U , welche aus den zugefügten Tracern ^{243}Am bzw. ^{242}Pu entstanden waren, konnten wegen der langen dabei zu berücksichtigenden Halbwertszeiten vernachlässigt werden.

Neben den Tochternukliden der Tracer konnten auch andere radioaktive Verunreinigungen in den Tracerlösungen enthalten sein und bei der α -Spektrometrie störend wirken. Abhängig von der Darstellungsmethode der Tracer konnte es sich hierbei vor allem um Isotope oder Isobare Nuklide handeln [102]. Um derartige Störungen festzustellen und gegebenenfalls zu quantifizieren, mussten regelmäßig die Aktivitätsverhältnisse in den Tracerlösungen anhand von Blindproben bestimmt werden. Sofern dabei auch Analyt-Nuklide oder Radionuklide mit ähnlichen α -Energien gefunden wurden, waren ihre Beiträge zu den Anzahlen der registrierten Ereignisse bei den Probenmessungen zu berücksichtigen (vgl. Abschn. 6.7.9). Angesichts der allgemein niedrigen Untergrundzählraten von α -Spektrometern konnten diese Beiträge teilweise zur bestimmenden Größe bei der Festlegung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen werden (vgl. Abschn. 6.7.9.6 bzw. 6.7.9.7). Unter Umständen waren die Tracerlösungen durch zusätzliche radiochemische Reinigungsschritte von den störenden Verunreinigungen zu befreien, was jedoch nicht auf Isotope Nuklide anwendbar war [396]. In Hinblick auf die Reinheit der Tracerlösungen waren wiederum langlebige Tracer-Nuklide von Vorteil, da in ihrem Fall auf alte Stammlösungen zurückgegriffen werden konnte, in denen die kurzlebigeren Verunreinigungen bereits weitgehend abgeklungen waren.

Um den störenden Einfluss der in den Tracerlösungen enthaltenen Radionuklide und damit die Erkennungsgrenze zu minimieren, musste die zugefügte Tracer-Aktivität so klein

wie möglich gewählt werden (vgl. Abschn. 6.7.9.6). Andererseits war zum Erreichen von niedrigen Unsicherheiten und damit auch einer niedrigen Nachweisgrenze eine möglichst große Zahl von registrierten Ereignissen für den Tracer notwendig (vgl. Abschn. 6.7.9.5 und 6.7.9.7), wozu eine entsprechend hohe Tracer-Aktivität erforderlich war. Als Kompromiss hatte es sich bewährt, die Tracer-Aktivität etwa so groß wie die zu messenden Aktivitäten zu wählen [231]. Die Aktivitäten der Verunreinigungen in der Tracerlösung waren dann häufig deutlich kleiner als die entsprechenden Analyt-Aktivitäten, allerdings selten ganz vernachlässigbar. Gleichzeitig war die Anzahl der registrierten Ereignisse und somit auch die zählstatistische Unsicherheit für den Tracer bereits ungefähr so groß wie für die zu messenden Radionuklide, sodass eine weitere Erhöhung der Tracer-Aktivität keine deutliche Verbesserung der Gesamtunsicherheit bewirkt hätte und somit unnötig war.

6.7.9 Auswertung von Alpha-Spektren

6.7.9.1 Allgemeines Verfahren bei Messungen mit internem Standard

Die Umrechnung der Anzahl der im α -Spektrum einer Probe für die einzelnen Radionuklide registrierten Ereignisse n in die entsprechenden Aktivitäten A konnte prinzipiell nach (6.33) erfolgen. Hierzu war die Kenntnis der Messzeit t und des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors φ , welcher sich gemäß (6.34) aus der Nachweiswahrscheinlichkeit ε und der chemischen Ausbeute η zusammensetzte, erforderlich.

Die Messzeit t konnte mit vernachlässigbaren Unsicherheiten der Angabe des α -Spektrometers entnommen werden. Dabei war jedoch ausschließlich die Netto-Messzeit t (sog. *live time*), während der das α -Spektrometer tatsächlich messbereit war, zu berücksichtigen. Die gesamte Brutto-Messzeit t_c (sog. *real time*) umfasste darüber hinaus auch die elektronische Totzeit (sog. *dead time*), während der die elektronische Signalkette keine Ereignisse registrieren konnte, sowie die Zeiten, in denen der Restluftdruck in den Messkammern einen vorgegebenen Wert überstieg, sodass die α -Strahlung nicht verlustfrei vom Messpräparat bis zum Detektor gelangen konnte [290].

Der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor φ musste entweder selbst kalibriert oder durch separate Kalibrierungen der Nachweiswahrscheinlichkeit ε und der chemischen Ausbeute η gewonnen werden (vgl. Abschn. 6.7.8.3 und 6.7.8.4). Angesichts der deutlichen Unterschiede in den Zusammensetzungen der in dieser Arbeit untersuchten Proben, traten jedoch erhebliche Schwankungen bei der chemischen Ausbeute auf, was für den verfahrensbezogenen Kalibrierfaktor nicht vernachlässigbare Unsicherheiten bedeutete.

Um diese Unsicherheiten zu eliminieren, wurden alle in dieser Arbeit untersuchten Proben mithilfe eines internen Standards kalibriert (vgl. Abschn. 6.7.8.4). Der Kalibrierfaktor φ ergab sich dabei gemäß (6.33) aus der bekannten Aktivität A_T des hinzugefügten Tracers (T) und der Anzahl der für den Tracerpeak registrierten Ereignisse n_T :

$$\varphi = \frac{A_T \cdot t}{n_T} \quad (6.39)$$

Da dieser Kalibrierfaktor φ unabhängig von der α -Energie war (vgl. Abschn. 6.7.8.3), konnte er innerhalb eines α -Spektrums auch auf alle anderen Radionuklide, für die der Tracer repräsentativ war, direkt übertragen werden. Da ferner die Messzeit t zwangsläufig für alle Peaks eines α -Spektrums gleich war, ergab sich für die Aktivität A_x eines zu bestimmenden Radionuklids (x) und die Anzahl der registrierten Ereignisse n_x für den entsprechenden Peak die folgende Beziehung:

$$\frac{A_x}{n_x} = \frac{A_T}{n_T} \quad (6.40)$$

Die Aktivität A_x ließ sich dementsprechend ohne Kenntnis des Kalibrierfaktors φ , der Nachweiswahrscheinlichkeit ε oder der chemischen Ausbeute η berechnen:

$$A_x = n_x \frac{A_T}{n_T} \quad (6.41)$$

Die entsprechenden Unsicherheiten $u(\varphi)$, $u(\varepsilon)$ und $u(\eta)$ konnten somit unberücksichtigt bleiben. Darüber hinaus gestattete es dieser Ansatz, bei der Auswertung auf die Verwendung von Zählraten zu verzichten; stattdessen konnte direkt mit Ereignisanzahlen gerechnet werden. Auf diese Weise wurde eine sehr anschauliche Betrachtung der zählstatistischen Unsicherheiten ermöglicht, da die Ereignisanzahlen die eigentlichen unmittelbar statistisch verteilten Größen darstellten [73, 290].

6.7.9.2 Eingangsgrößen

Wie bei jeder anderen Kernstrahlungsmessung war auch bei der α -Spektrometrie ein durch verschiedene Strahlungsquellen verursachter Untergrund zu berücksichtigen (vgl. Abschn. 6.7.6). Zum einen handelte es sich hierbei um den Untergrund des α -Spektrometers (dem sog. Nulleffekt oder *environmental background*), dessen Beitrag zu der Anzahl der registrierten Ereignisse proportional zur Messzeit t war. Um diesen Anteil für eine Probenmessung zu bestimmen, wurde unter den gleichen Bedingungen (insbesondere mussten die Messkammer, der Detektor, die Messgeometrie und der Restluftdruck identisch sein) eine Nulleffektmessung anhand eines Leerpräparats (eine neue Edelstahlscheibe wie in Abschn. 6.7.4 beschrieben) durchgeführt. Dabei durfte lediglich die Messzeit abweichend (vorzugsweise länger) gewählt werden. Zum anderen wurde der Untergrund von radioaktiven Verunreinigungen in den Tracerlösungen und den sonstigen verwendeten Reagenzien verursacht. Um die auf den Tracer bezogenen relativen Aktivitäten der relevanten Verunreinigungen in einer Fraktion zu bestimmen, wurden Blindproben (sog. *reagent blanks*) gemessen, die mithilfe der gleichen radiochemischen Methode (insbesondere unter Verwendung der gleichen Tracerlösungen und der gleichen sonstigen Reagenzien) hergestellt worden waren, jedoch kein Probenmaterial enthielten. Da während der Messung der Blindprobe ebenfalls

der Nulleffekt des α -Spektrometers auftrat, musste dieser auch für diese Messbedingungen (die nicht unbedingt mit den Bedingungen der Probenmessung übereinstimmen mussten) bestimmt werden.

Insgesamt waren somit für eine Probe vier unabhängige α -spektrometrische Messungen erforderlich, bei denen jeweils die Anzahl der registrierten Ereignisse n für den betrachteten Probenpeak (x) und den Tracerpeak (T) zu bestimmen waren. Außerdem war die jeweilige Messzeit t festzuhalten. Die dementsprechend zu unterscheidenden und für die Auswertung benötigten Eingangsgrößen [397, 398, 399] sind in Tab. 29 zusammengestellt. Um dabei eine Verwechslung ähnlicher Größen zu vermeiden, wird durch die Indizes der jeweilige Bezug einer Größe definiert: Der Index »P« kennzeichnet die Messung einer Probe, der Index »B« die einer Blindprobe. Der Zusatz »0« bezeichnet die entsprechenden Nulleffektmessungen. Innerhalb eines α -Spektrums werden die Peaks durch den Index »x« für das zu messende Radionuklid bzw. »T« für den Tracer unterschieden.

Tab. 29: Bezeichnungen der Eingangsgrößen

| Messung | Messzeit | Anzahl der registrierten Ereignisse (Probenpeak) | Anzahl der registrierten Ereignisse (Tracerpeak) |
|-----------------------------|-----------|--|--|
| Probe | t_P | $n_{x,P}$ | $n_{T,P}$ |
| Nulleffekt (zur Probe) | $t_{P,0}$ | $n_{x,P,0}$ | $n_{T,P,0}$ |
| Blindprobe | t_B | $n_{x,B}$ | $n_{T,B}$ |
| Nulleffekt (zur Blindprobe) | $t_{B,0}$ | $n_{x,B,0}$ | $n_{T,B,0}$ |

6.7.9.3 Nulleffekt-Korrektur

Die um den jeweiligen Nulleffekt korrigierten Netto-Ereignisanzahlen n_n für den Probenpeak (x) und den Tracerpeak (T) ergaben sich unter Berücksichtigung der möglicherweise unterschiedlichen Messzeiten zu

$$n_{x,P,n} = n_{x,P} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}, \quad (6.42)$$

$$n_{T,P,n} = n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}, \quad (6.43)$$

$$n_{x,B,n} = n_{x,B} - n_{x,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}} \text{ bzw.} \quad (6.44)$$

$$n_{T,B,n} = n_{T,B} - n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}. \quad (6.45)$$

Unter Berücksichtigung, dass für die Unsicherheit $u(n)$ von poissonverteilten Ereignisanzahlen n die Beziehung

$$u^2(n) = n \quad (6.46)$$

gilt, erhielt man mithilfe der Grundregeln zur Fortpflanzung von Unsicherheiten [231, 390, 391] die Unsicherheiten der gemäß (6.42), (6.43), (6.44) und (6.45) berechneten Nettoereignisanzahlen zu

$$u^2(n_{x,P,n}) = u^2\left(n_{x,P} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}\right) = u^2(n_{x,P}) + u^2(n_{x,P,0}) \frac{t_P}{t_{P,0}} = n_{x,P} + n_{x,P,0} \frac{t_P^2}{t_{P,0}^2}, \quad (6.47)$$

$$u^2(n_{T,P,n}) = u^2\left(n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}\right) = u^2(n_{T,P}) + u^2(n_{T,P,0}) \frac{t_P}{t_{P,0}} = n_{T,P} + n_{T,P,0} \frac{t_P^2}{t_{P,0}^2}, \quad (6.48)$$

$$u^2(n_{x,B,n}) = u^2\left(n_{x,B} - n_{x,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}\right) = u^2(n_{x,B}) + u^2(n_{x,B,0}) \frac{t_B}{t_{B,0}} = n_{x,B} + n_{x,B,0} \frac{t_B^2}{t_{B,0}^2} \text{ bzw.} \quad (6.49)$$

$$u^2(n_{T,B,n}) = u^2\left(n_{T,B} - n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}\right) = u^2(n_{T,B}) + u^2(n_{T,B,0}) \frac{t_B}{t_{B,0}} = n_{T,B} + n_{T,B,0} \frac{t_B^2}{t_{B,0}^2}. \quad (6.50)$$

Nach Abzug des Nulleffekts wurde für jeden Probenpeak ein Signifikanztest (*critical level test*) durchgeführt [370]. Dabei wurde anhand einer Erkennungsgrenze $n_{x,P,n}^*$ [400] geprüft, ob ein signifikanter Beitrag des Messpräparats zum betroffenen Peak im α -Spektrum zu erkennen war, wozu die Bedingung

$$n_{x,P,n} > n_{x,P,n}^* \quad (6.51)$$

erfüllt sein musste. Die Erkennungsgrenze $n_{x,P,n}^*$ ergab sich aus den gemäß (6.42) und (6.47) erwarteten Beziehungen für den wahren Wert der Netto-Ereignisanzahl $\nu_{x,P,n}$ und dessen Unsicherheit $\tilde{u}(\nu_{x,P,n})$:

$$\nu_{x,P,n} = n_{x,P} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \quad (6.52)$$

$$\tilde{u}^2(v_{x,P,n}) = n_{x,P} + n_{x,P,0} \frac{t_P^2}{t_{P,0}^2} \quad (6.53)$$

Aus (6.52) folgte unmittelbar

$$n_{x,P} = v_{x,P,n} + n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \quad (6.54)$$

und durch Einsetzen von (6.54) in (6.53)

$$\begin{aligned} \tilde{u}^2(v_{x,P,n}) &= v_{x,P,n} + n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} + n_{x,P,0} \frac{t_P^2}{t_{P,0}^2} \\ &= v_{x,P,n} + n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P,0}} \right). \end{aligned} \quad (6.55)$$

Damit ergab sich für $v_{x,P,n} = 0$

$$\tilde{u}^2(0) = n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P,0}} \right). \quad (6.56)$$

Auf diese Weise erhielt man die Erkennungsgrenze $n_{x,P,n}^*$ zu

$$n_{x,P,n}^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) = k_{1-\alpha} \sqrt{n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P,0}} \right)}. \quad (6.57)$$

Dabei war $k_{1-\alpha}$ ein Faktor für die statistische Sicherheit, welcher dem Quantil [401, 402] der standardisierten Normalverteilung [403] zur Wahrscheinlichkeit $p = 1 - \alpha$ entsprach. Für die Wahrscheinlichkeit α eines Fehlers erster Art [404] (d. h. irrtümlich einen Beitrag des Messpräparats anzunehmen, obwohl tatsächlich keiner vorlag) wurde gemäß allgemeinen Gepflogenheiten für bilanzierende Messungen ein Wert von $\alpha = 5\%$ gewählt, woraus $k_{1-\alpha} = 1,645$ folgte [231, 370, 405, 406, 407, 408]. Peaks, für die die Bedingung (6.51) nicht erfüllt war, wurden aus der Peakliste des α -Spektrums entfernt und bei der weiteren Auswertung nicht beachtet, da für sie kein Beitrag aus dem Messpräparat zu erkennen war. Dieser Fall trat jedoch bei den in dieser Arbeit betrachteten Proben selten auf, da bei typischen Werten von $t_{P,0} = 4 \cdot 10^6$ s, $t_P = 6 \cdot 10^5$ s und $n_{x,P,0} = 10$ –100 noch Peaks mit Netto-Ereignisanzahlen bis hinab zu $n_{x,P,n} = 3$ –7 erkannt werden konnten.

Für den Tracerpeak war grundsätzlich ein Beitrag des Messpräparats anzunehmen, da jeder Probe eine hinreichende Aktivität des Tracers zugefügt worden war. Hätte dennoch die

Netto-Ereignisanzahl $n_{T,P,n}$ oder $n_{T,B,n}$ ihre entsprechende Erkennungsgrenze

$$n_{T,P,n}^* = k_{1-\alpha} \sqrt{n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P,0}} \right)} \quad \text{bzw.} \quad (6.58)$$

$$n_{T,B,n}^* = k_{1-\alpha} \sqrt{n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}} \left(1 + \frac{t_B}{t_{B,0}} \right)} \quad (6.59)$$

nicht deutlich überschritten, wäre eine schwerwiegende Störung während der radiochemischen Arbeitsschritte anzunehmen gewesen (z. B. eine Verwechslung von Fraktionen), welche das Messpräparat unbrauchbar gemacht hätte.

6.7.9.4 Modell der Auswertung für den Fall $n_{x,B,n} > n_{x,B,n}^*$

Sofern ein Probenpeak im α -Spektrum der Blindprobe erkennbar war, d. h.,

$$n_{x,B,n} > n_{x,B,n}^* \quad (6.60)$$

mit

$$n_{x,B,n}^* = k_{1-\alpha} \sqrt{n_{x,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}} \left(1 + \frac{t_B}{t_{B,0}} \right)}, \quad (6.61)$$

war das Ergebnis der Probenmessung um den entsprechenden Blindwert zu korrigieren:

$$n_x = n_{x,P,n} - n_{x,B,n} \frac{n_{T,P,n}}{n_{T,B,n}} \quad (6.62)$$

Die für das allgemeine Modell der Auswertung [397] (6.41) benötigte Ereignisanzahl n_T entsprach dagegen direkt der Netto-Ereignisanzahl für den Tracerpeak:

$$n_T = n_{T,P,n} \quad (6.63)$$

Durch Einsetzen von (6.62) und (6.63) in das allgemeine Modell der Auswertung (6.41) erhielt man das spezielle Modell der Auswertung für den Fall $n_{x,B,n} > n_{x,B,n}^*$:

$$\begin{aligned}
 A_x &= \left(n_{x,P,n} - n_{x,B,n} \frac{n_{T,P,n}}{n_{T,B,n}} \right) \frac{A_T}{n_{T,P,n}} \\
 &= A_T \left(\frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} - \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right)
 \end{aligned} \tag{6.64}$$

Mithilfe der Gleichungen (6.42), (6.43), (6.44) und (6.45) konnte dieses Modell auf die Eingangsgrößen (vgl. Tab. 29) zurückgeführt werden:

$$A_x = A_T \left(\frac{n_{x,P} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}}{n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}} - \frac{n_{x,B} - n_{x,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}}{n_{T,B} - n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}} \right) \tag{6.65}$$

Zur vollständigen Angabe und Beurteilung eines auf diese Weise berechneten Messergebnisses [409, 410, 411] waren die charakteristischen Grenzen, d. h. die Erkennungsgrenze (*decision threshold*), die Nachweisgrenze (*detection limit*) und die Vertrauensgrenzen (*confidence limits*) erforderlich [399]. Ihre Herleitung erfolgte gemäß einem genormten allgemeinen Verfahren aus [412] und wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

6.7.9.5 Vertrauensgrenzen für den Fall $n_{x,B,n} > n_{x,B,n}^*$

Die Vertrauensgrenzen der nach (6.64) berechneten Aktivität A_x wurden durch die Unsicherheit $u(A_x)$ beschrieben [410, 411]. Für diese galt direkt:

$$u^2(A_x) = u^2 \left[A_T \left(\frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} - \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right) \right] \tag{6.66}$$

Durch schrittweise Anwendung der Grundregeln zur Fortpflanzung von Unsicherheiten [231, 390, 391] erhielt man zunächst:

$$u^2 \left[A_T \left(\frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} - \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right) \right] = u^2(A_T) \cdot \left(\frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} - \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right)^2 + A_T^2 \cdot u^2 \left(\frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} - \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right) \tag{6.67}$$

Dabei war

$$u^2 \left(\frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} - \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right) = u^2 \left(\frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} \right) + u^2 \left(\frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right). \tag{6.68}$$

Ferner galten die Gleichungen

$$u^2\left(\frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}}\right) = \frac{u^2(n_{x,P,n})}{n_{T,P,n}^2} + \frac{n_{x,P,n}^2 \cdot u^2(n_{T,P,n})}{n_{T,P,n}^4} \quad (6.69)$$

und

$$u^2\left(\frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}}\right) = \frac{u^2(n_{x,B,n})}{n_{T,B,n}^2} + \frac{n_{x,B,n}^2 \cdot u^2(n_{T,B,n})}{n_{T,B,n}^4}, \quad (6.70)$$

womit sich schließlich die Unsicherheit $u(A_x)$ als Funktion der Netto-Ereignisanzahlen n_n und ihrer Unsicherheiten $u(n_n)$ formulieren ließ:

$$u^2(A_x) = u^2(A_T) \cdot \left(\frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} - \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right)^2 + A_T^2 \left[\frac{u^2(n_{x,P,n})}{n_{T,P,n}^2} + \frac{n_{x,P,n}^2 \cdot u^2(n_{T,P,n})}{n_{T,P,n}^4} + \frac{u^2(n_{x,B,n})}{n_{T,B,n}^2} + \frac{n_{x,B,n}^2 \cdot u^2(n_{T,B,n})}{n_{T,B,n}^4} \right] \quad (6.71)$$

Durch Einsetzen von (6.42), (6.43), (6.44) und (6.45) für die Netto-Ereignisanzahlen n_n sowie (6.47), (6.48), (6.49) und (6.50) für die Unsicherheiten $u(n_n)$ konnte die Unsicherheit $u(A_x)$ auf die Eingangsgrößen (vgl. Tab. 29) zurückgeführt werden:

$$u^2(A_x) = u^2(A_T) \cdot \left(\frac{n_{x,P} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}}{n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}} - \frac{n_{x,B} - n_{x,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}}{n_{T,B} - n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}} \right)^2 + A_T^2 \left[\frac{n_{x,P} + n_{x,P,0} \frac{t_P^2}{t_{P,0}^2}}{\left(n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \right)^2} + \frac{\left(n_{x,P} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \right)^2 \cdot \left(n_{T,P} + n_{T,P,0} \frac{t_P^2}{t_{P,0}^2} \right)}{\left(n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \right)^4} + \frac{n_{x,B} + n_{x,B,0} \frac{t_B^2}{t_{B,0}^2}}{\left(n_{T,B} - n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}} \right)^2} + \frac{\left(n_{x,B} - n_{x,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}} \right)^2 \cdot \left(n_{T,B} + n_{T,B,0} \frac{t_B^2}{t_{B,0}^2} \right)}{\left(n_{T,B} - n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}} \right)^4} \right] \quad (6.72)$$

6.7.9.6 Erkennungsgrenze für den Fall $n_{x,B,n} > n_{x,B,n}^*$

Für den wahren Wert der Aktivität α_x wurde gemäß (6.64) die Beziehung

$$\alpha_x = A_T \left(\frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} - \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right) \quad (6.73)$$

erwartet, woraus unmittelbar folgte:

$$n_{x,P,n} = n_{T,P,n} \left(\frac{\alpha_x}{A_T} + \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right) \quad (6.74)$$

Durch Einsetzen von (6.42) erhielt man

$$n_{x,P} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} = n_{T,P,n} \left(\frac{\alpha_x}{A_T} + \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right), \quad (6.75)$$

woraus folgte:

$$n_{x,P} = n_{T,P,n} \left(\frac{\alpha_x}{A_T} + \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right) + n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \quad (6.76)$$

Der Gleichung (6.71) entsprechend galt für die Unsicherheit $\tilde{u}(\alpha_x)$ des wahren Werts der Aktivität:

$$\begin{aligned} \tilde{u}^2(\alpha_x) = & u^2(A_T) \cdot \left(\frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} - \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right)^2 \\ & + A_T^2 \left[\frac{u^2(n_{x,P,n})}{n_{T,P,n}^2} + \frac{n_{x,P,n}^2 \cdot u^2(n_{T,P,n})}{n_{T,P,n}^4} + \frac{u^2(n_{x,B,n})}{n_{T,B,n}^2} + \frac{n_{x,B,n}^2 \cdot u^2(n_{T,B,n})}{n_{T,B,n}^4} \right] \end{aligned} \quad (6.77)$$

Nach Einsetzen von (6.42) für $n_{x,P,n}$ und (6.47) für $u^2(n_{x,P,n})$ ergab sich

$$\tilde{u}^2(\alpha_x) = u^2(A_T) \cdot \left(\frac{n_{x,P} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}}{n_{T,P,n}} - \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right)^2 + A_T^2 \left[\frac{n_{x,P} + n_{x,P,0} \frac{t_P^2}{t_{P,0}^2} + \left(n_{x,P} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \right)^2 \cdot u^2(n_{T,P,n})}{n_{T,P,n}^2 + n_{T,P,n}^4} + \frac{u^2(n_{x,B,n}) + \frac{n_{x,B,n}^2 \cdot u^2(n_{T,B,n})}{n_{T,B,n}^4}}{n_{T,B,n}^2} \right]. \quad (6.78)$$

Durch Verwendung von (6.76) für $n_{x,P}$ erhielt man

$$\tilde{u}^2(\alpha_x) = u^2(A_T) \cdot \left[\frac{n_{T,P,n} \left(\frac{\alpha_x}{A_T} + \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right) + n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}}{n_{T,P,n}} - \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right]^2 + A_T^2 \left\{ \frac{n_{T,P,n} \left(\frac{\alpha_x}{A_T} + \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right) + n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} + n_{x,P,0} \frac{t_P^2}{t_{P,0}^2}}{n_{T,P,n}^2} + \frac{\left[n_{T,P,n} \left(\frac{\alpha_x}{A_T} + \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right) + n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \right]^2 \cdot u^2(n_{T,P,n})}{n_{T,P,n}^4} + \frac{u^2(n_{x,B,n}) + \frac{n_{x,B,n}^2 \cdot u^2(n_{T,B,n})}{n_{T,B,n}^4}}{n_{T,B,n}^2} \right\}, \quad (6.79)$$

was sich zu

$$\tilde{u}^2(\alpha_x) = u^2(A_T) \cdot \left(\frac{\alpha_x}{A_T} \right)^2 + A_T^2 \left[\frac{\frac{\alpha_x}{A_T} + \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}}}{n_{T,P,n}} + \frac{n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P,0}} \right) + \left(\frac{\alpha_x}{A_T} + \frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}} \right)^2 \cdot u^2(n_{T,P,n})}{n_{T,P,n}^2} + \frac{u^2(n_{x,B,n}) + \frac{n_{x,B,n}^2 \cdot u^2(n_{T,B,n})}{n_{T,B,n}^4}}{n_{T,B,n}^2} \right] \quad (6.80)$$

vereinfachen ließ. Für einen wahren Wert der Aktivität von $\alpha_x = 0$ galt dann:

$$\tilde{u}(0) = A_T \sqrt{\frac{\frac{n_{x,B,n}}{n_{T,P,n} \cdot n_{T,B,n}} + \frac{n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P,0}}\right) + \left(\frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}}\right)^2 \cdot u^2(n_{T,P,n})}{n_{T,P,n}^2} + \frac{u^2(n_{x,B,n})}{n_{T,B,n}^2} + \frac{n_{x,B,n}^2 \cdot u^2(n_{T,B,n})}{n_{T,B,n}^4}}{n_{T,P,n}^2}} \quad (6.81)$$

Daraus folgte für die Erkennungsgrenze

$$A_x^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) = k_{1-\alpha} \cdot A_T \sqrt{\frac{\frac{n_{x,B,n}}{n_{T,P,n} \cdot n_{T,B,n}} + \frac{n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P,0}}\right) + \left(\frac{n_{x,B,n}}{n_{T,B,n}}\right)^2 \cdot u^2(n_{T,P,n})}{n_{T,P,n}^2} + \frac{u^2(n_{x,B,n})}{n_{T,B,n}^2} + \frac{n_{x,B,n}^2 \cdot u^2(n_{T,B,n})}{n_{T,B,n}^4}}{n_{T,P,n}^2}} \quad (6.82)$$

Mithilfe der Gleichungen (6.43), (6.44), (6.45), (6.48), (6.49) und (6.50) konnte die Erkennungsgrenze auf die Eingangsgrößen (s. Tab. 29) zurückgeführt werden:

$$A_x^* = k_{1-\alpha} \cdot A_T \sqrt{\frac{\frac{n_{x,B} - n_{x,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}}{\left(n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}\right) \cdot \left(n_{T,B} - n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}\right)} + \frac{n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P,0}}\right) + \frac{\left(n_{x,B} - n_{x,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}\right)^2}{\left(n_{T,B} - n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}\right)} \cdot \left(n_{T,P} + n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}\right)}{\left(n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}\right)^2} + \frac{n_{x,B} + n_{x,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}}{\left(n_{T,B} - n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}\right)^2} + \frac{\left(n_{x,B} - n_{x,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}\right)^2 \cdot \left(n_{T,B} + n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}\right)}{\left(n_{T,B} - n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}\right)^4}}{n_{T,P,0}^2}} \quad (6.83)$$

Dabei wurde als Faktor für die statistische Sicherheit wiederum $k_{1-\alpha} = 1,645$ gewählt (vgl. Abschn. 6.7.9.3).

6.7.9.7 Nachweisgrenze für den Fall $n_{x, B, n} > n_{x, B, n}^*$

Die Nachweisgrenze α_x^* war festgelegt durch

$$\alpha_x^* = A_x^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(\alpha_x^*). \quad (6.84)$$

Mit (6.80) ergab sich hierfür:

$$\alpha_x^* = A_x^* + k_{1-\beta} \cdot \left[\begin{array}{l} u^2(A_T) \cdot \left(\frac{\alpha_x^*}{A_T} \right)^2 \\ \frac{\frac{\alpha_x^*}{A_T} + \frac{n_{x, B, n}}{n_{T, B, n}}}{n_{T, P, n}} \\ n_{x, P, 0} \frac{t_P}{t_{P, 0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P, 0}} \right) + \left(\frac{\alpha_x^*}{A_T} + \frac{n_{x, B, n}}{n_{T, B, n}} \right)^2 \cdot u^2(n_{T, P, n}) \\ + \frac{n_{x, P, 0}^2}{n_{T, P, n}^2} \\ + \frac{u^2(n_{x, B, n})}{n_{T, B, n}^2} + \frac{n_{x, B, n}^2 \cdot u^2(n_{T, B, n})}{n_{T, B, n}^4} \end{array} \right] \quad (6.85)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (6.43), (6.44), (6.45), (6.48), (6.49) und (6.50) konnte die Nachweisgrenze als Funktion der Eingangsgrößen (s. Tab. 29) formuliert werden:

$$\begin{aligned}
\alpha_x^* = A_x^* + k_{1-\beta} \cdot & \left[u^2(A_T) \cdot \left(\frac{\alpha_x^*}{A_T} \right)^2 \right. \\
& + A_T^2 \left[\frac{\frac{\alpha_x^*}{A_T} + \frac{n_{x,B} - n_{x,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}}{n_{T,B} - n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}}}{n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}} \right. \\
& + \frac{n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P,0}} \right) + \left(\frac{\alpha_x^*}{A_T} + \frac{n_{x,B} - n_{x,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}}{n_{T,B} - n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}}} \right)^2 \cdot \left(n_{T,P} + n_{T,P,0} \frac{t_P^2}{t_{P,0}^2} \right)}{\left(n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \right)^2} \\
& + \frac{n_{x,B} + n_{x,B,0} \frac{t_B^2}{t_{B,0}^2}}{\left(n_{T,B} - n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}} \right)^2} + \frac{\left(n_{x,B} - n_{x,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}} \right)^2 \cdot \left(n_{T,B} + n_{T,B,0} \frac{t_B^2}{t_{B,0}^2} \right)}{\left(n_{T,B} - n_{T,B,0} \frac{t_B}{t_{B,0}} \right)^4} \left. \right]
\end{aligned} \tag{6.86}$$

Dabei war $k_{1-\beta}$ ein Faktor für die statistische Sicherheit, welcher dem Quantil der standardisierten Normalverteilung zur Wahrscheinlichkeit $p = 1 - \beta$ entsprach. Für die Wahrscheinlichkeit β eines Fehlers zweiter Art [404] (d. h. irrtümlich keinen Beitrag des Messpräparats anzunehmen, obwohl tatsächlich einer vorlag) wurde ein allgemein üblicher Wert von $\beta = 5\%$ gewählt, woraus $k_{1-\beta} = 1,645$ folgte [231, 370, 405, 406, 407, 408].

6.7.9.8 Modell der Auswertung für den Fall $n_{x,B,n} \leq n_{x,B,n}^*$

Für den Fall $n_{x,B,n} \leq n_{x,B,n}^*$, d. h., dass kein signifikanter Probenbeitrag im α -Spektrum der Blindprobe erkennbar war, war für das Ergebnis der Probenmessung keine Blindwert-Korrektur erforderlich. Die für das allgemeine Modell der Auswertung (6.41) benötigte Ereignisanzahl n_x entsprach somit direkt

$$n_x = n_{x,P,n} \tag{6.87}$$

Für die Ereignisanzahl n_T galt dabei weiterhin (6.63). Durch Einsetzen von (6.87) und (6.63) in das allgemeine Modell der Auswertung (6.41) erhielt man das spezielle Modell der Auswertung für den Fall $n_{x,B,n} \leq n_{x,B,n}^*$ zu

$$A_x = A_T \frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}}, \quad (6.88)$$

welches mithilfe der Gleichungen (6.42) und (6.43) auf die Eingangsgrößen (vgl. Tab. 29) zurückgeführt werden konnte:

$$A_x = A_T \frac{n_{x,P} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}}{n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}} \quad (6.89)$$

6.7.9.9 Vertrauensgrenzen für den Fall $n_{x,B,n} \leq n_{x,B,n}^*$

Für die Unsicherheit $u(A_x)$ der durch (6.88) beschriebenen Aktivität A_x galt direkt:

$$u^2(A_x) = u^2 \left(A_T \frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} \right) \quad (6.90)$$

Gemäß den Grundregeln zur Fortpflanzung von Unsicherheiten [231, 390, 391] folgte daraus

$$u^2(A_x) = u^2(A_T) \cdot \left(\frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} \right)^2 + A_T^2 \cdot u^2 \left(\frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} \right). \quad (6.91)$$

Durch Einsetzen von (6.69) ließ sich die Unsicherheit $u(A_x)$ als Funktion der Netto-Ereignisanzahlen n_n und ihrer Unsicherheiten $u(n_n)$ formulieren:

$$u^2(A_x) = u^2(A_T) \cdot \left(\frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} \right)^2 + A_T^2 \cdot \left(\frac{u^2(n_{x,P,n})}{n_{T,P,n}^2} + \frac{n_{x,P,n}^2 \cdot u^2(n_{T,P,n})}{n_{T,P,n}^4} \right) \quad (6.92)$$

Unter Verwendung von (6.42) und (6.43) für die Netto-Ereignisanzahlen n_n sowie (6.47) und (6.48) für die Unsicherheiten $u(n_n)$ konnte die Unsicherheit $u(A_x)$ auf die Eingangsgrößen (vgl. Tab. 29) zurückgeführt werden:

$$\begin{aligned}
u^2(A_x) = u^2(A_T) \cdot & \left(\frac{n_{x,P} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}}{n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}} \right)^2 \\
& + A_T^2 \cdot \left[\frac{n_{x,P} + n_{x,P,0} \frac{t_P^2}{t_{P,0}^2}}{\left(n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \right)^2} + \frac{\left(n_{x,P} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \right)^2 \cdot \left(n_{T,P} + n_{T,P,0} \frac{t_P^2}{t_{P,0}^2} \right)}{\left(n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \right)^4} \right] \quad (6.93)
\end{aligned}$$

6.7.9.10 Erkennungsgrenze für den Fall $n_{x,B,n} \leq n_{x,B,n}^*$

Nach (6.88) wurde für den wahren Wert der Aktivität α_x die Beziehung

$$\alpha_x = A_T \frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} \quad (6.94)$$

erwartet, woraus unmittelbar folgte:

$$n_{x,P,n} = n_{T,P,n} \frac{\alpha_x}{A_T} \quad (6.95)$$

Durch Einsetzen von (6.42) erhielt man

$$n_{x,P} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} = n_{T,P,n} \frac{\alpha_x}{A_T}, \quad (6.96)$$

woraus folgte:

$$n_{x,P} = n_{T,P,n} \frac{\alpha_x}{A_T} + n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \quad (6.97)$$

Für die Unsicherheit $\tilde{u}(\alpha_x)$ galt nach (6.92):

$$\tilde{u}^2(\alpha_x) = u^2(A_T) \cdot \left(\frac{n_{x,P,n}}{n_{T,P,n}} \right)^2 + A_T^2 \cdot \left(\frac{u^2(n_{x,P,n})}{n_{T,P,n}^2} + \frac{n_{x,P,n}^2 \cdot u^2(n_{T,P,n})}{n_{T,P,n}^4} \right) \quad (6.98)$$

Durch Einsetzen von (6.42) für $n_{x,P,n}$ und (6.47) für $u(n_{x,P,n})$ erhielt man

$$\begin{aligned} \tilde{u}^2(\alpha_x) = & u^2(A_T) \cdot \left(\frac{n_{x,P} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}}{n_{T,P,n}} \right)^2 \\ & + A_T^2 \cdot \left[\frac{n_{x,P} + n_{x,P,0} \frac{t_P^2}{t_{P,0}^2}}{n_{T,P,n}^2} + \frac{\left(n_{x,P} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \right)^2 \cdot u^2(n_{T,P,n})}{n_{T,P,n}^4} \right]. \end{aligned} \quad (6.99)$$

Mit (6.97) für $n_{x,P}$ ergab sich daraus

$$\begin{aligned} \tilde{u}^2(\alpha_x) = & u^2(A_T) \cdot \left(\frac{n_{T,P,n} \frac{\alpha_x}{A_T} + n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}}{n_{T,P,n}} \right)^2 \\ & + A_T^2 \cdot \left[\frac{n_{T,P,n} \frac{\alpha_x}{A_T} + n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} + n_{x,P,0} \frac{t_P^2}{t_{P,0}^2}}{n_{T,P,n}^2} \right. \\ & \left. + \frac{\left(n_{T,P,n} \frac{\alpha_x}{A_T} + n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} - n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \right)^2 \cdot u^2(n_{T,P,n})}{n_{T,P,n}^4} \right], \end{aligned} \quad (6.100)$$

was sich zu

$$\begin{aligned} \tilde{u}^2(\alpha_x) = & u^2(A_T) \cdot \left(\frac{\alpha_x}{A_T} \right)^2 \\ & + A_T^2 \cdot \left[\frac{\alpha_x}{A_T \cdot n_{T,P,n}} + \frac{n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P,0}} \right) + \left(\frac{\alpha_x}{A_T} \right)^2 \cdot u^2(n_{T,P,n})}{n_{T,P,n}^2} \right] \end{aligned} \quad (6.101)$$

vereinfachen ließ. Für einen wahren Wert der Aktivität von $\alpha_x = 0$ galt dann:

$$\tilde{u}(0) = \frac{A_T}{n_{T,P,n}} \sqrt{n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P,0}}\right)} \quad (6.102)$$

Daraus folgte für die Erkennungsgrenze

$$\begin{aligned} A_x^* &= k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) \\ &= k_{1-\alpha} \frac{A_T}{n_{T,P,n}} \sqrt{n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P,0}}\right)}. \end{aligned} \quad (6.103)$$

Mithilfe der Gleichung (6.43) konnte die Erkennungsgrenze auf die Eingangsgrößen (s. Tab. 29) zurückgeführt werden:

$$\begin{aligned} A_x^* &= k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) \\ &= k_{1-\alpha} \frac{A_T}{n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}}} \sqrt{n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P,0}}\right)} \end{aligned} \quad (6.104)$$

Wie zuvor (vgl. Abschn. 6.7.9.3) wurde dabei als Faktor für die statistische Sicherheit $k_{1-\alpha} = 1,645$ gewählt.

6.7.9.11 Nachweisgrenze für den Fall $n_{x,B,n} \leq n_{x,B,n}^*$

Aus (6.84) und (6.101) folgte für die Nachweisgrenze

$$\alpha_x^* = A_x^* + k_{1-\beta} \sqrt{u^2(A_T) \cdot \left(\frac{\alpha_x^*}{A_T}\right)^2 + A_T^2 \cdot \left[\frac{\alpha_x^*}{A_T \cdot n_{T,P,n}} + \frac{n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P,0}}\right) + \left(\frac{\alpha_x^*}{A_T}\right)^2 \cdot u^2(n_{T,P,n})}{n_{T,P,n}^2} \right]}. \quad (6.105)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (6.43) und (6.48) konnte die Nachweisgrenze als Funktion der Eingangsgrößen (s. Tab. 29) formuliert werden:

$$\alpha_x^* = A_x^* + k_{1-\beta} \cdot \left[u^2(A_T) \cdot \left(\frac{\alpha_x^*}{A_T} \right)^2 + A_T^2 \cdot \left[\frac{\alpha_x^*}{A_T \cdot \left(n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \right)} + \frac{n_{x,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \left(1 + \frac{t_P}{t_{P,0}} \right) + \left(\frac{\alpha_x^*}{A_T} \right)^2 \cdot \left(n_{T,P} + n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \right)}{\left(n_{T,P} - n_{T,P,0} \frac{t_P}{t_{P,0}} \right)^2} \right] \right] \quad (6.106)$$

Dabei wurde als Faktor für die statistische Sicherheit wiederum $k_{1-\beta} = 1,645$ festgelegt (vgl. Abschn. 6.7.9.7).

6.7.10 Qualitätssicherung

Als wichtigste Maßnahme zur Qualitätssicherung des beschriebenen Verfahrens wurden verschiedene Leistungsparameter überwacht [413]. Dieser zusätzliche Aufwand war vor allem während der Entwicklung und Optimierung des Verfahrens erforderlich, um die gesamte Methode oder einzelne Arbeitsschritte auf ihre grundsätzliche Brauchbarkeit und die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit zu überprüfen (sog. Validierung) [414]. Darüber hinaus wurde diese Überwachung auch während der routinemäßigen Anwendung des optimierten Verfahrens fortgesetzt, um die Zuverlässigkeit und die Einhaltung der während der Optimierung erreichten Leistungsfähigkeit sicherzustellen.

Für diese Überwachung wurden alle Leistungsparameter herangezogen, die messtechnisch zugänglich waren, auch wenn diese scheinbar keinen unmittelbaren Einfluss auf das Messergebnis hatten. Im Fall einer Störung stand somit eine große Zahl von Informationen zur Verfügung, die eine schnelle und eindeutige Identifizierung der Ursache erlaubte. Außerdem konnte unter Umständen eine unerwünschte Veränderung bereits frühzeitig anhand von nur mittelbar relevanten Parametern erkannt werden, noch bevor die eigentlichen Messergebnisse störend beeinflusst wurden.

Die wichtigsten Parameter, die bei jedem gemessenen α -Spektrum erfasst werden konnten, waren die Kanallagen c_p des Tracer- und des Pulserpeaks (vgl. Abschn. 6.7.8.1), die Peakform-Parameter σ und T des Tracer- und des Pulserpeaks sowie die mithilfe der theoretischen Nachweiswahrscheinlichkeit ε berechnete chemische Ausbeute η des Tracers (vgl. Abschn. 6.7.8.3). Der zeitliche Verlauf der hierfür jeweils unter gleichen Bedingungen festgestellten Werte wurde in einer Regelkarte (sog. *QA Chart*) dokumentiert. Als Beispiel für eine solche Regelkarte ist in Abb. 75 der zeitliche Verlauf der Kanallage c_p des ^{243}Am -Tracers bei Messungen mit Detektor 1A dargestellt. Dabei ergaben sich die Warngrenzen (*investigate limits*) aus der mit $k = 2$ erweiterten Standardabweichung der beobachteten Werte. Einzelwerte, die außerhalb der Warngrenzen (im sog. Warnbereich) erschienen, bedurften einer

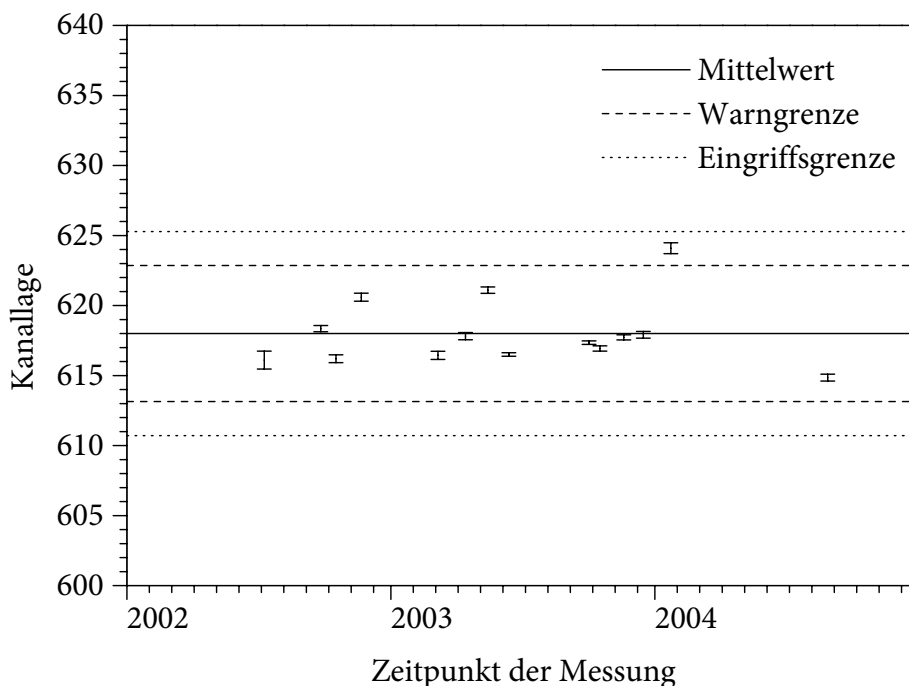


Abb. 75: Regelkarte der Kanallage des ^{243}Am -Tracerpeaks bei Messungen mit Detektor 1A. Der Wert vom Januar 2004 lag im Warnbereich und bedurfte dementsprechend einer genaueren Überprüfung.

besonderen Überprüfung. Darüber hinaus wurden Eingriffsgrenzen (*action limits*) durch die mit $k = 3$ erweiterte Standardabweichung definiert. Das Auftreten von Einzelwerten außerhalb dieser Eingriffsgrenzen (im. sog. Eingriffsbereich) war normalerweise sehr unwahrscheinlich ($p = 0,27\%$), sodass bei Eintritt eines solchen Ereignisses die Vermutung nahe lag, dass sich der betroffene Prozess geändert hatte [413].

Wegen der langen Messzeiten waren zusätzliche Maßnahmen unerlässlich, um Veränderungen der Messbedingungen im Verlauf der unbeaufsichtigten Messungen festzustellen. Zu diesem Zweck verfügte das verwendete α -Spektrometer über einen Fehlerpeicher, in dem besondere Ereignisse aufgezeichnet wurden. Als wichtigste in diesem Zusammenhang zu nennende Störungen waren ein Ausfall der Spannungsversorgung oder ein Zusammenbruch des Vakuums in den Messkammern zu erwarten. Geringfügigere Schwankungen im Bereich der Spannungsversorgung, elektronischen Signalkette oder Vakuumregelung hätten zu einer Verbreiterung der Peaks geführt, welche mithilfe der Regelkarten der Peakform-Parameter erkannt worden wäre.

Da nicht alle Leistungsparameter im Rahmen der routinemäßigen Messungen überprüft werden konnten, waren zur vollständigen Qualitätssicherung zusätzliche Messungen notwendig. Vor allem gehörten hierzu wiederkehrende Messungen des Nulleffekts (vgl. Abschn. 6.7.6) und des Blindwerts, um den bei den Messungen angenommenen Untergrund zu verifizieren. Außerdem waren Kontrollmessungen mithilfe von Kalibrierpräparaten erforderlich, um die Gültigkeit der berechneten Nachweiswahrscheinlichkeit ε nachzuweisen. Da diese für die gewöhnlichen Messungen keine kritische Größe darstellte (vgl. Abschn. 6.7.9.1)

und im Gegensatz zum Nulleffekt sehr robust gegenüber variierenden Bedingungen war, war es zulässig, solche Kontrollmessungen deutlich seltener auszuführen. Schließlich waren auch Messungen von Referenzmaterialien, deren Aktivitäten bekannt waren, erforderlich, um die vollständige radiochemische Methode zu validieren. Hierbei wurde insbesondere auch die Äquilibrierung des Tracers mit den Analyt-Verbindungen und die Aktivität des Tracers in die Überprüfung einbezogen. In dieser Arbeit wurde für derartige Vergleichsmessung hauptsächlich ein kommerziell erhältliches Referenzmaterial (*Reference Material IAEA-375 – Radionuclides and Trace Elements in Soil*) eingesetzt. Hierbei handelte es sich um eine Bodenprobe (oberste Bodenschichten bis zu einer Tiefe von 20 cm), welche 1990 in der Nähe von Brjansk (Russland) entnommen worden war. Der beprobte Boden war mit den bei dem Unfall von Tschernobyl freigesetzten Radionukliden kontaminiert worden und somit vorzüglich geeignet, um die Bedingungen der in dieser Arbeit betrachteten Proben zu repräsentieren [415]. Die Ergebnisse einer solchen Vergleichsmessung, die unter identischen Bedingungen wie im Fall der übrigen untersuchten Bodenproben durchgeführt wurde, sind in Tab. 30 zusammengestellt. Dabei waren keine signifikanten Abweichungen zwischen den Messergebnissen dieser Arbeit und den empfohlenen Sollwerten erkennbar.

Tab. 30: Vergleich der Messergebnisse (mit 95%-Vertrauensbereich) für das Referenzmaterial IAEA-375

| Radionuklid | a in Bq kg ⁻¹ (diese Arbeit) | a in Bq kg ⁻¹ (empfohlene Werte [415]) |
|------------------------|--|--|
| ²³⁴ U | 25,8 ± 2,4 | 25 ± 8 |
| ²³⁸ U | 24,2 ± 2,2 | 24,4 ± 5,4 |
| ²³⁸ Pu | 0,096 ± 0,050 | 0,071 ± 0,014 |
| ^{239, 240} Pu | 0,325 ± 0,064 | 0,30 ± 0,04 |
| ²⁴¹ Am | 0,15 ± 0,19 | 0,13 ± 0,02 |

7 Ergebnisse der Aktivitätsmessungen

7.1 Bodenprofile

7.1.1 Lewkow

Um die für das hauptsächlich betrachtete Untersuchungsgebiet in der kontaminierten Zone gewonnenen Messergebnisse vergleichend beurteilen zu können, wurde zunächst das niedrig kontaminierte Gebiet in der Umgebung von Shitomir (Житомир) untersucht. Offiziell gilt dieser Bereich als nicht eingeschränkt (vgl. Tab. 2) [45]; tatsächlich findet man dort Depositionsdichten von 3–7 kBq m⁻² ¹³⁷Cs (zerfallskorrigiert zum 26. 4. 1986) [58], welche in der Größenordnung des typischen Kernwaffen-Fallouts (weltweit: 2,8 kBq m⁻²; Nordhalbkugel: 3,0 kBq m⁻²; nördliche gemäßigte Zone [40°–50° N]: 4,6 kBq m⁻² [100, 101]) liegen.

Die Kontamination dieses Gebiets mit Actinoiden wurde in dieser Arbeit exemplarisch anhand eines außerhalb von Lewkow (Левков) bei 50° 14' N 28° 51' E (etwa 156 km südwestlich von Tschernobyl 4) entnommenen Bodenprofils (vgl. Abschn. 6.3.1) untersucht. Die hierfür gemessenen Aktivitätskonzentrationen sind in Tab. 31 zusammengestellt. Dabei bezeichnet »Streu« den sog. L-Horizont (von engl. *litter*), d. h. die Ansammlung von nicht oder wenig zersetzter Pflanzensubstanz an der Bodenoberfläche [416].

Zuverlässige Angaben über die ²⁴¹Am-Aktivität sind wegen der Unsicherheit der relativen Beiträge der anfänglichen ²⁴¹Pu- und ²⁴¹Am-Aktivitäten nur für den Zeitpunkt der Messung möglich. Die gefundenen tiefenabhängigen Verteilungen der einzelnen Nuklide spiegeln den Zustand des Bodens zum Zeitpunkt der Probenentnahme (1995) wider. Eine rein

Tab. 31: Auf Trockenmassen bezogene Aktivitätskonzentrationen im Bodenprofil »Lewkow« (Referenzdatum: 1. 7. 2003). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als »< Nachweisgrenze« dokumentiert (vgl. Abschn. 6.7.9).

| Tiefe (cm) | $a(^{234}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{235}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{239, 240}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{241}\text{Am})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{244}\text{Cm})$ (Bq kg ⁻¹) |
|---------------|---|---|---|--|---|--|--|
| Streu | 72,8 ± 3,9 | 2,37 ± 0,21 | 72,0 ± 3,9 | 0,30 ± 0,17 | 0,292 ± 0,116 | 0,177 ± 0,084 | 0,035 ± 0,027 |
| 0–1 | 84,7 ± 5,7 | 2,76 ± 0,30 | 83,7 ± 5,7 | 0,28 ± 0,15 | 0,248 ± 0,099 | 0,151 ± 0,072 | 0,030 ± 0,023 |
| 1–2 | 11,61 ± 0,51 | 0,430 ± 0,047 | 11,62 ± 0,51 | 0,190 ± 0,029 | 0,391 ± 0,033 | < 0,12 | 0,021 ± 0,016 |
| 2–3 | 3,82 ± 0,26 | 0,189 ± 0,043 | 5,09 ± 0,32 | 0,246 ± 0,044 | 0,500 ± 0,034 | 0,323 ± 0,054 | 0,020 ± 0,013 |
| 3–5 | 102,3 ± 5,3 | 3,90 ± 0,30 | 102,4 ± 5,3 | 0,232 ± 0,052 | 0,417 ± 0,064 | < 0,15 | < 0,059 |
| 5–10 | 218 ± 13 | 8,64 ± 0,66 | 217 ± 13 | < 0,064 | 0,169 ± 0,026 | 0,180 ± 0,037 | 0,015 ± 0,012 |
| 10–15 | 121,9 ± 8,2 | 5,75 ± 0,60 | 121,5 ± 8,2 | < 0,14 | 0,366 ± 0,063 | < 0,096 | < 0,045 |
| 15–20 | 23,0 ± 1,0 | 1,041 ± 0,093 | 23,9 ± 1,0 | < 0,19 | 0,354 ± 0,077 | < 0,13 | < 0,060 |
| 20–25 | 28,2 ± 1,1 | 1,018 ± 0,089 | 29,3 ± 1,2 | < 0,14 | 0,133 ± 0,043 | 1,36 ± 0,11 | 0,037 ± 0,020 |
| 25–40 | 35,4 ± 1,7 | 1,24 ± 0,14 | 34,5 ± 1,7 | < 0,096 | < 0,082 | < 0,099 | < 0,032 |

Tab. 32: Zerfallskorrektur der gemessenen Aktivitäten (Referenzdatum: 1. 7. 2003) für den Zeitpunkt des Unfalls (26. 4. 1986)

| Nuklid | Halbwertszeit (a) | Korrekturfaktor K_w |
|-------------------|-------------------|-----------------------|
| ^{90}Sr | 29,1 | 1,51 |
| ^{137}Cs | 30,0 | 1,49 |
| ^{235}U | $7,04 \cdot 10^8$ | 1,00 |
| ^{238}U | $4,47 \cdot 10^9$ | 1,00 |
| ^{238}Pu | 88 | 1,15* |
| ^{239}Pu | $2,41 \cdot 10^4$ | 1,00 |
| ^{240}Pu | $6,57 \cdot 10^3$ | 1,00 |
| ^{241}Am | 433 | 1,03 [†] |
| ^{244}Cm | 18,1 | 1,93 |

* ohne Berücksichtigung der Neubildung aus ^{242}Cm

† ohne Berücksichtigung der Neubildung aus ^{241}Pu

rechnerische Korrektur der Aktivitäten für einen anderen Bezugszeitpunkt ist mithilfe von (6.35) möglich. Entsprechende Korrekturfaktoren K_w für den Zeitpunkt des Unfalls (26. April 1986) sind in Tab. 32 angegeben. Dabei sind die Veränderungen der Aktivitäten der langlebigen Nuklide ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{239}Pu und ^{240}Pu vernachlässigbar.

Das maßgebende betrachtete Actinoid im Bodenprofil »Lewkow« ist das Uran. Die Nuklide ^{238}U , ^{235}U und ^{234}U weisen mit $(67,0 \pm 3,8) \text{ Bq kg}^{-1}$, $(2,69 \pm 0,25) \text{ Bq kg}^{-1}$ bzw. $(67,3 \pm 3,8) \text{ Bq kg}^{-1}$ die höchsten durchschnittlichen Aktivitätskonzentrationen in den betrachteten Bodenproben auf. Dies entspricht einer Uran-Konzentration von $(5,42 \pm 0,31) \text{ mg kg}^{-1}$. Im Vergleich mit den typischen im Oberboden vorkommenden Uran-Konzentrationen, welche sich im Allgemeinen durch eine logarithmische Normalverteilung (in Europa mit einem Median von $2,00 \text{ mg kg}^{-1}$ und einer geometrischen Standardabweichung von 1,64 [417, 418]; weltweit mit einem Median von $2,8 \text{ mg kg}^{-1}$ [85], welcher mit der mittleren Uran-Konzentration in der Erdkruste übereinstimmt [122, 419]) beschreiben lassen (s. Abb. 76), erscheint dieses Ergebnis zwar hoch; dennoch ist es ohne weiteres möglich, dass das vorgefundene Uran ausschließlich natürlichen Ursprungs ist. (Die theoretische Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des gemessenen oder gar eines höheren Werts beträgt etwa $P = 2 \%$, d. h., die Uran-Konzentration im Oberboden ist signifikant, jedoch nicht hochsignifikant erhöht.)

Mithilfe einer einfachen und konservativen Abschätzung lässt sich zeigen, dass trotz der erhöhten Uran-Konzentration an dieser Stelle kein Beitrag von aus Tschernobyl 4 stammendem Uran anzunehmen ist: Angesichts der großen Variabilität der natürlichen Uran-Konzentrationen kann eine signifikant ($P < 5 \%$) über die gewöhnlichen Konzentrationen hinausgehende Erhöhung erst bei Werten über $4,50 \text{ mg kg}^{-1}$ ($55,9 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{238}U) angenommen werden (vgl. Abb. 76). Bei einer mittleren Uran-Konzentration von $2,36 \text{ mg kg}^{-1}$ ($29,3 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{238}U) entspricht dies durchschnittlich mindestens $2,14 \text{ mg kg}^{-1}$

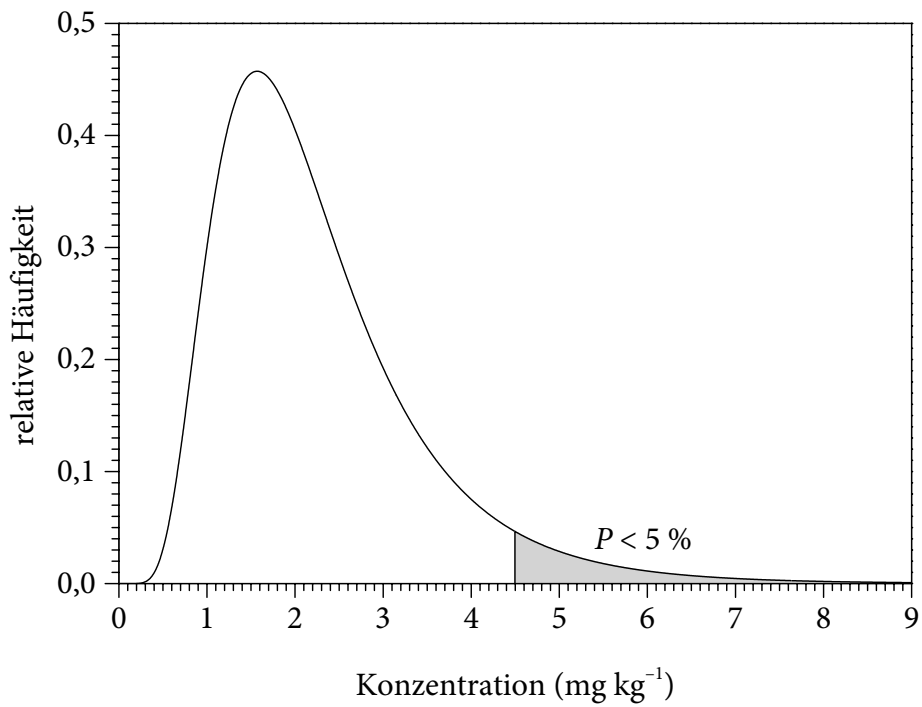


Abb. 76: Theoretische Verteilung der Uran-Konzentrationen im Oberboden in Europa (Median: 2,00 mg kg⁻¹; geometrische Standardabweichung: 1,64) [417, 418]

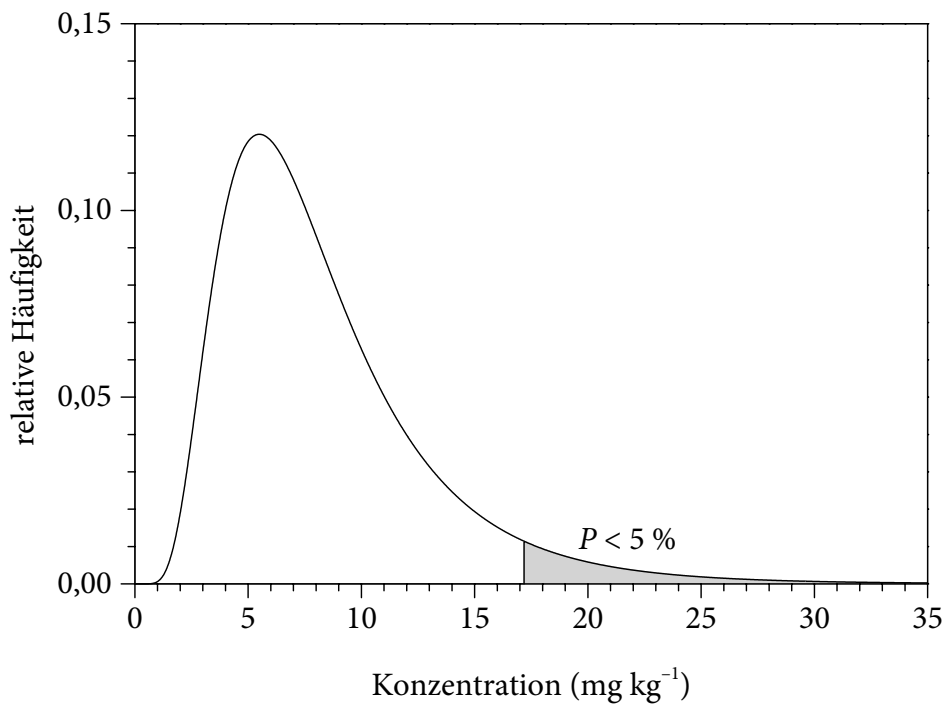


Abb. 77: Theoretische Verteilung der Thorium-Konzentrationen im Oberboden in Europa (Median: 7,24 mg kg⁻¹; geometrische Standardabweichung: 1,69) [417]

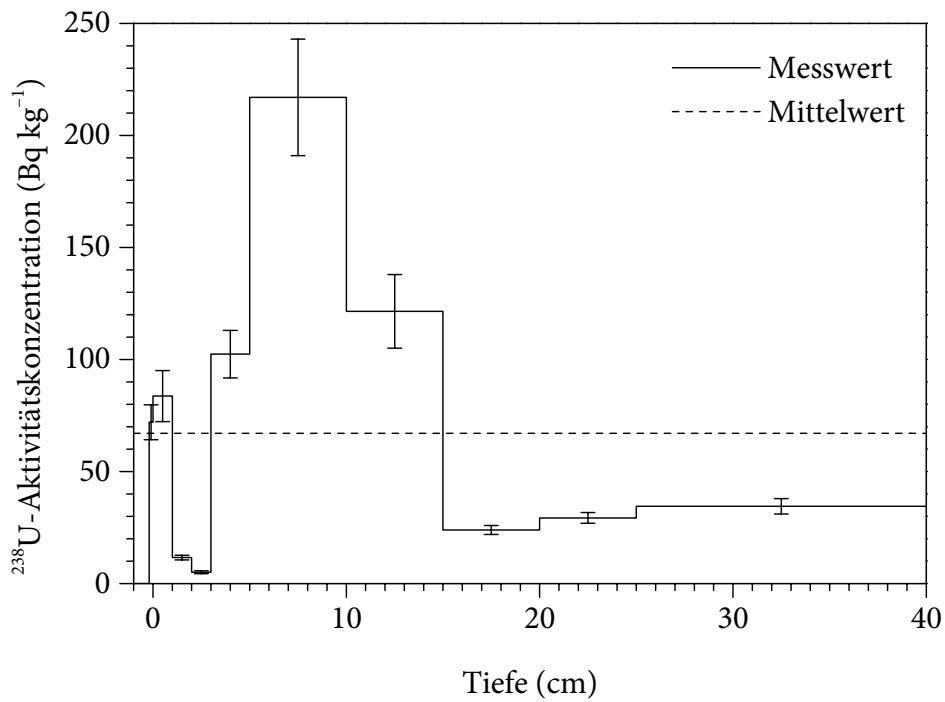


Abb. 78: ²³⁸U-Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Lewkow«

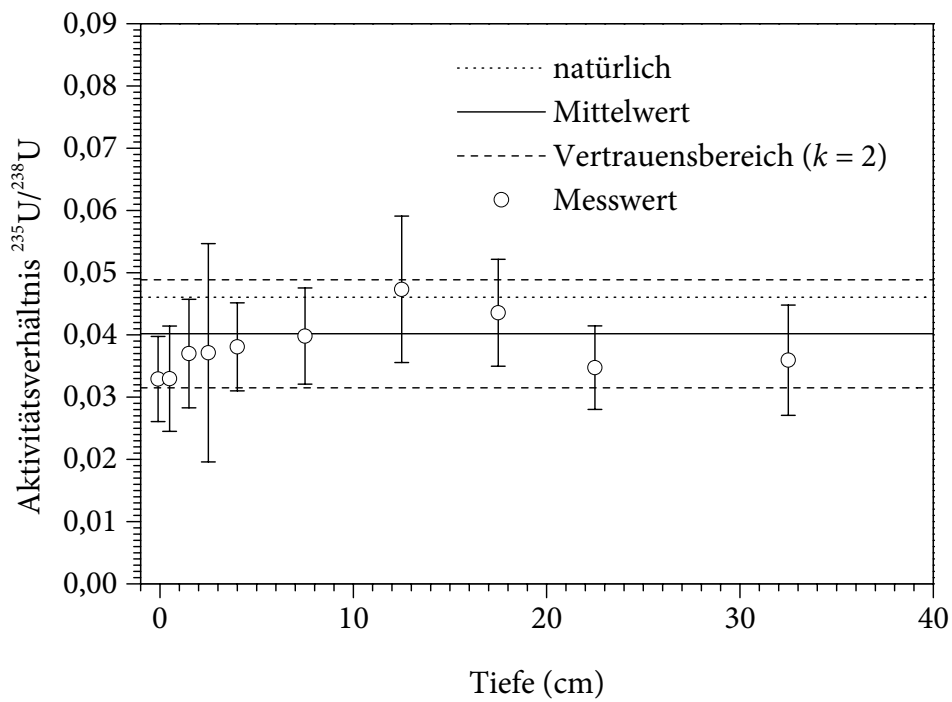


Abb. 79: ²³⁵U/²³⁸U-Aktivitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Lewkow«. Die Unsicherheiten sind erweiterte Standardunsicherheiten ($k = 2$).

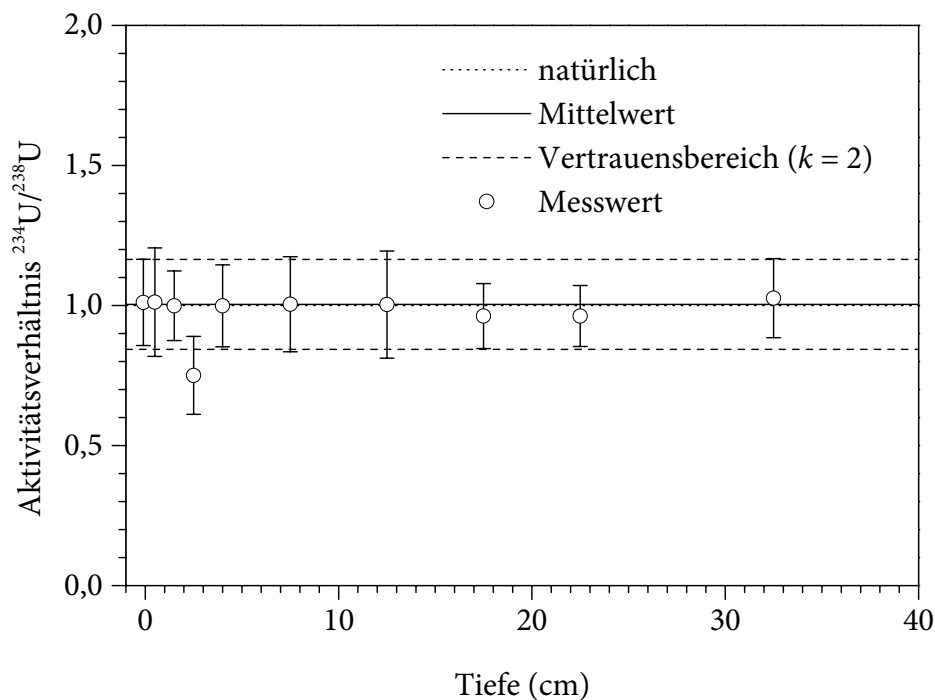


Abb. 80: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Lewkow«. Die Unsicherheiten sind erweiterte Standardunsicherheiten ($k = 2$).

zusätzlichem Uran ($26,6 \text{ Bq kg}^{-1} \text{ } ^{238}\text{U}$). Um dies innerhalb der obersten 30 cm (Pflugschartiefe) von typischen Böden ($\rho = 1,3 \text{ g cm}^{-3}$) zu erreichen, wären Uran-Depositionsdichten von durchschnittlich mindestens 833 mg m^{-2} ($1,04 \cdot 10^4 \text{ Bq m}^{-2} \text{ } ^{238}\text{U}$) erforderlich. Selbst unter optimaler Ausnutzung der freigesetzten ^{238}U -Aktivität von schätzungsweise $6,9 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$ (s. Abschn. 2.5) wäre dies lediglich für eine Fläche von deutlich weniger als 7 km^2 möglich gewesen, welche einem Umkreis von weniger als $1,5 \text{ km}$ Entfernung zum Reaktor entspricht. Eine signifikante Uran-Kontamination des Bodens könnte dementsprechend höchstens im Nahbereich des Reaktors aufgetreten sein, wo sie jedoch durch die inzwischen getroffenen Sanierungsmaßnahmen (insbesondere durch die Abtragung des Oberbodens) weitgehend beseitigt worden wäre. Eine Erhöhung der Uran-Konzentration durch den zusätzlichen Beitrag von aus Tschernobyl 4 stammendem Uran ist somit im Allgemeinen nicht in Betracht zu ziehen [420, 421].

Dessen ungeachtet ist jedoch nicht auszuschließen, dass in dem betrachteten Bodenprofil »Lewkow« ein anders gearteter anthropogener Einfluss vorliegt. Insbesondere fällt bei der Betrachtung der Abhängigkeit der ^{238}U -Aktivitätskonzentration von der Tiefe (s. Abb. 78) auf, dass nur die obersten Bodenschichten (Tiefe: 3–15 cm) erhöhte Werte aufweisen, während in den darunter liegenden Schichten (Tiefe: 15–40 cm) eine durchschnittliche Uran-Konzentration von etwa $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ($31 \text{ Bq kg}^{-1} \text{ } ^{238}\text{U}$) vorliegt, welche mittleren natürlichen Werten entspricht. Aus diesem Grund erscheint es möglich, dass ein zusätzlicher, von der Bodenoberfläche ausgegangener Eintrag von Uran stattgefunden hat. Eine hierbei denkbare Quelle ist beispielsweise phosphathaltiger Mineraldünger, welcher typischerweise mehrere Hundert $\text{Bq kg}^{-1} \text{ } ^{238}\text{U}$ enthält [83, 420, 422].

Unabhängig von ihrer Ursache bestätigt die scharfe Uran-Signatur die vorausgesetzte Annahme, dass es sich bei dem Bodenprofil »Lewkow« um einen weitgehend ungestörten Boden handelt. Eine ackerbauliche Nutzung hätte dagegen zu einer Durchmischung der Bodenschichten geführt. Dementsprechend wären insbesondere innerhalb der Pflugschartiefe (typischerweise 0–30 cm) deutlich ausgeglichene Konzentrationen zu erwarten.

Die unter Umständen zur Identifikation des Ursprungs einer Uran-Kontamination nutzbaren Aktivitätsverhältnisse von $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ und $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (vgl. Abschn. 4.4) sind im betrachteten Bodenprofil »Lewkow« durchweg unauffällig (s. Abb. 79 und Abb. 80). Dabei unterscheidet sich das mittlere $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis mit einem Wert von $0,0402 \pm 0,0043$ nicht signifikant von dem gewöhnlichen natürlichen Wert von 0,046. Das gefundene $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von $1,004 \pm 0,080$ entspricht dem theoretischen Gleichgewichtswert von 1,000. Bezüglich der Tiefenabhängigkeit beider Aktivitätsverhältnisse sind keine Trends erkennbar, die über die Messunsicherheiten hinausgehen.

Ein Beitrag von aus Tschernobyl 4 stammendem Uran wäre anhand des $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisses nicht zu erkennen, da dieses Verhältnis in dem betroffenen Kernbrennstoff von dem anfänglichen Wert von etwa 0,131 infolge des Abbrands auf durchschnittlich 0,042 abgesunken ist, was in Umweltproben ohne weiteres nicht von dem gewöhnlichen natürlichen Verhältnis unterscheidbar ist. Allerdings können wegen des uneinheitlichen Abbrands des Kerns von Tschernobyl 4 (vgl. Abschn. 4.2) lokal begrenzt, insbesondere in isolierten kernbrennstoffhaltigen Partikeln, auch vom Mittelwert abweichende $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse auftreten (theoretisch von 0,03 bis 0,13). Im Gegensatz zum mittleren $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis ist das $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis

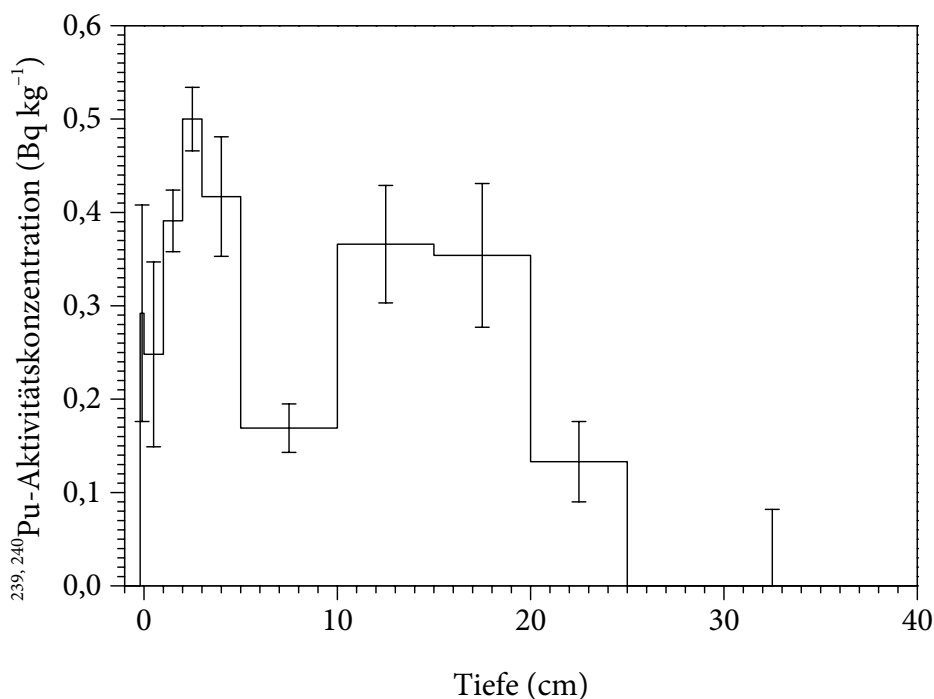


Abb. 81: $^{239, 240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Lewkow«. Für die Tiefe von 25–40 cm ist die Nachweisgrenze dargestellt.

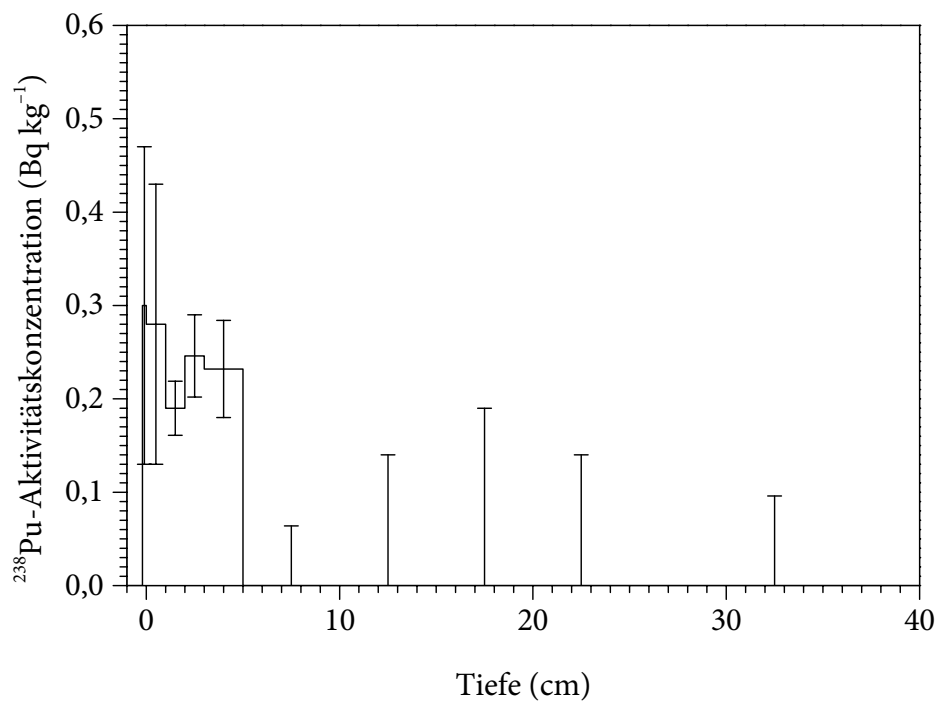


Abb. 82: ^{238}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Lewkow«. Für die Tiefe von 5–40 cm sind die jeweiligen Nachweisgrenzen dargestellt.

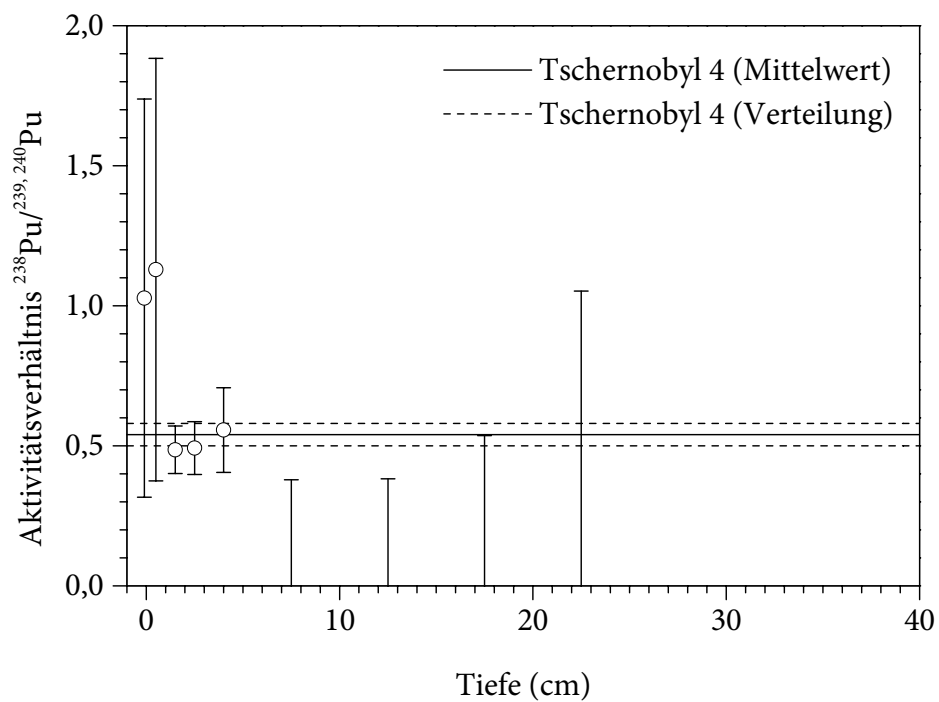


Abb. 83: $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis im Bodenprofil »Lewkow«. Die Unsicherheiten sind erweiterte Standardunsicherheiten ($k = 2$).

in diesem Kernbrennstoff, welches ursprünglich durch die Anreicherung auf etwa 4,1 gesteigert worden war, auch nach dem teilweisen Abbrand mit einem geschätzten Wert von etwa 3,8 weiterhin deutlich erhöht. Eine nennenswerte Kontamination einer Umweltprobe mit aus Tschernobyl 4 stammendem Uran könnte daher prinzipiell anhand des $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisses erkannt werden, sofern für den natürlichen Uran-Anteil das Vorliegen des radioaktiven Gleichgewichts angenommen werden darf. Diese Annahme ist jedoch bei vielen Umweltproben nicht uneingeschränkt gerechtfertigt, da durch das unterschiedliche geochemische Verhalten von Uran, Thorium und Protactinium eine An- oder Abreicherung von ^{234}Th oder $^{234\text{m}}\text{Pa}$ denkbar ist, woraus gemäß (4.1) ein Ungleichgewicht zwischen den Aktivitäten von ^{238}U und ^{234}U resultieren kann.

Anders als das Uran ist das im Bodenprofil »Lewkow« vorgefundene Plutonium fast ausschließlich anthropogenen Ursprungs. Der typische natürliche Anteil von ungefähr $10^{-4} \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{239}Pu in den obersten 30 cm der Erdkruste ist im Vergleich dazu vernachlässigbar (vgl. Abschn. 4.4). Bei dem Plutonium im Bodenprofil »Lewkow« handelt es sich hauptsächlich um $^{239,240}\text{Pu}$. Der tiefenabhängige Verlauf der $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration ist in Abb. 81 graphisch dargestellt, wobei in den obersten Bodenschichten Werte von einigen Hundert mBq kg^{-1} $^{239,240}\text{Pu}$ zu verzeichnen sind. Unterhalb von etwa 25 cm kann dagegen kein Plutonium mehr erkannt werden.

Neben dem $^{239,240}\text{Pu}$ ist im Bodenprofil »Lewkow« auch ^{238}Pu vorhanden, allerdings in geringeren Aktivitätskonzentrationen (s. Abb. 82). Bemerkenswert ist dabei, dass die ^{238}Pu -Kontamination nicht so tief hinabreicht wie die $^{239,240}\text{Pu}$ -Kontamination; bereits unterhalb von etwa 5 cm ist kein ^{238}Pu mehr erkennbar. Dieser Befund deutet darauf hin, dass der Boden mit Plutonium aus mindestens zwei verschiedenen Quellen (vgl. Abschn. 4.4) und zu mindestens zwei verschiedenen Zeitpunkten kontaminiert worden ist. Der Unterschied wird besonders deutlich, wenn das $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Tiefe betrachtet wird (s. Abb. 83). Dabei liegt oberhalb von etwa 5 cm ein durchschnittliches Aktivitätsverhältnis von ungefähr 0,5–0,6 vor, welches sehr gut mit dem zerfallskorrigierten Erwartungswert von $0,54 \pm 0,04$ für Plutonium aus Tschernobyl 4 übereinstimmt, wohingegen die darunter liegende und somit ältere Plutonium-Kontamination mit dem typischen Kernwaffen-Fallout auf der Nordhalbkugel (Aktivitätsverhältnis $< 0,04$) vergleichbar ist (vgl. Abschn. 4.4). Diese räumliche Trennung ist mit den unterschiedlichen Depositionszeitpunkten für den globalen Fallout (hauptsächlich 1962–1966; vgl. Abschn. 4.4) und Plutonium aus Tschernobyl 4 (1986) sowie der erwarteten Migrationsgeschwindigkeit von Plutonium in Böden in Höhe von $0\text{--}1 \text{ cm a}^{-1}$ (vgl. Abschn. 5.5.7) konsistent. Die Annahme von vergleichbaren Beiträgen von Plutonium aus Tschernobyl 4 sowie aus dem Kernwaffen-Fallout zur Bodenkontamination wird darüber hinaus durch die entsprechenden Depositionsdichten gestützt (vgl. Abschn. 7.1.8). Daraus ergibt sich wiederum die Schlussfolgerung, dass sich noch nahezu das gesamte anthropogene Plutonium innerhalb der obersten 30 cm des Bodens erfassen lässt.

Bei der Zerfallskorrektur der ^{238}Pu -Aktivität ist zu beachten, dass zusätzlich zu dem radioaktiven Zerfall des ^{238}Pu ($t_{1/2} = 88 \text{ a}$) auch eine Neubildung von ^{238}Pu aus dem α -Zerfall von ^{242}Cm ($t_{1/2} = 162,9 \text{ d}$) stattfindet. Ohne diese Nachbildung wäre das $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis in aus Tschernobyl 4 stammendem Plutonium von ursprünglich $0,52 \pm 0,04$ (vgl. Abschn. 4.4) bis zum Referenzdatum (1. 7. 2003) auf einen Wert von

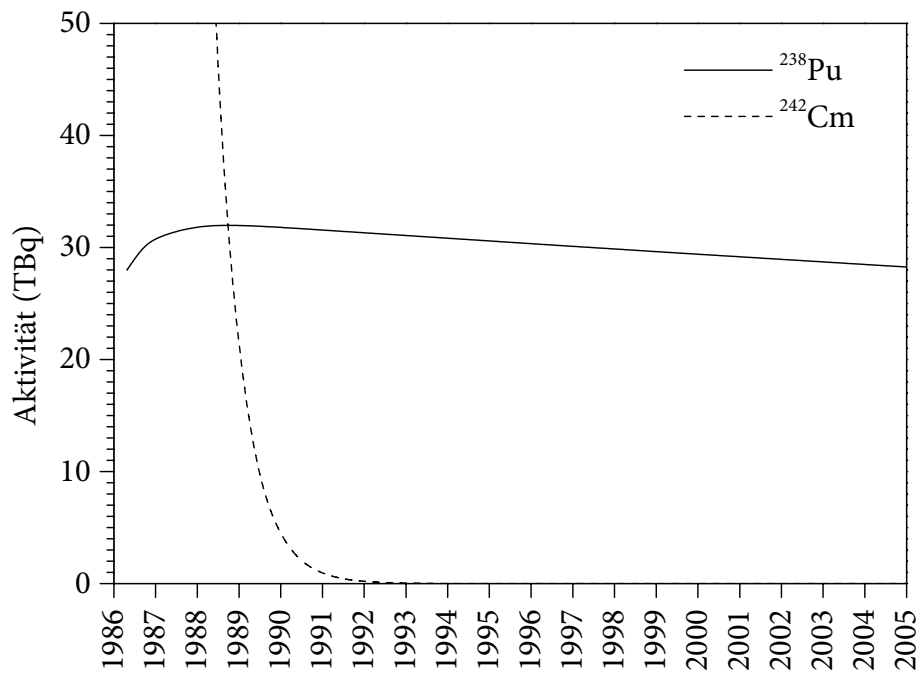


Abb. 84: Zeitliche Änderung der aus Tschernobyl 4 freigesetzten Aktivitäten von ^{238}Pu und ^{242}Cm

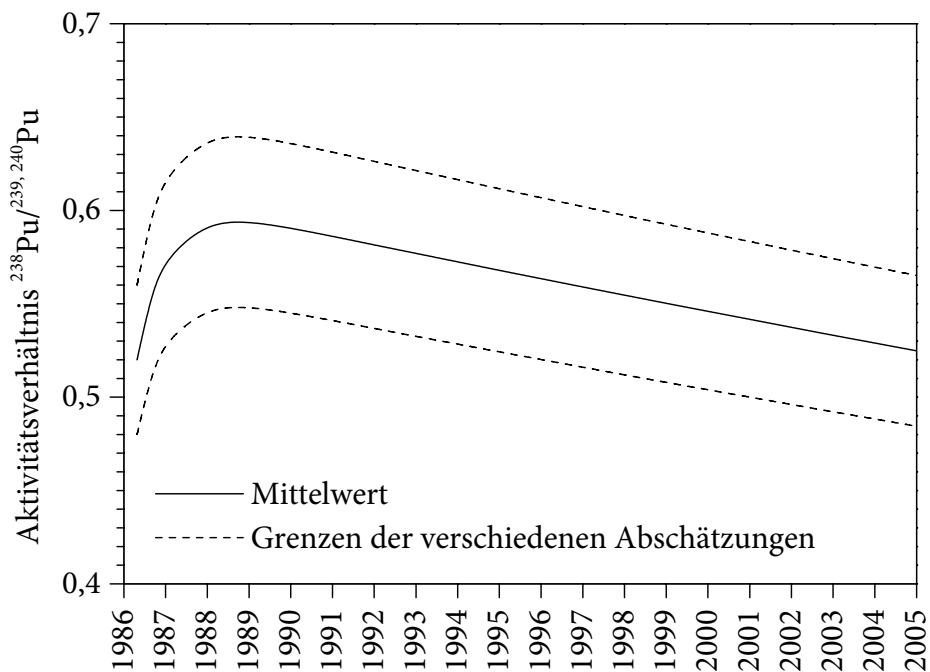


Abb. 85: Anhand von verschiedenen Abschätzungen erwartetes $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis für Plutonium aus Tschernobyl 4 (vgl. Abschn. 4.4)

0,45 ± 0,03 abgesunken. Stattdessen ist wegen der relativ hohen freigesetzten ^{242}Cm -Aktivität (s. Tab. 1) die ^{238}Pu -Aktivität zunächst angestiegen. Sie erreichte ihr Maximum, welches einem Aktivitätsverhältnis von $0,59 \pm 0,05$ entsprach, im Jahr 1988. Die zeitliche Entwicklung der freigesetzten Aktivitäten von ^{238}Pu und ^{242}Cm ist in Abb. 84 graphisch dargestellt. Abb. 85 zeigt die daraus resultierenden Auswirkungen auf das erwartete $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis.

Die Unsicherheiten bei derartigen Berechnungen werden grundsätzlich durch die Unsicherheiten der angenommenen Anfangsaktivitäten bestimmt. Bei der Betrachtung des $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnisses in einzelnen Proben entsteht darüber hinaus eine zusätzliche Komplikation durch das unterschiedliche chemische Verhalten von Curium und Plutonium. In unzersetzten kernbrennstoffhaltigen Partikeln findet zunächst nahezu keine Trennung von Curium und Plutonium statt, sodass sich das $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis innerhalb der Partikel gleichartig wie das der gesamten freigesetzten Aktivität entwickelt. Dagegen können sich nach teilweiser oder vollständiger Auflösung des Kernbrennstoffs (s. a. Abschn. 5.5.3) die Curium- und Plutonium-Verbindungen unabhängig voneinander bewegen. Auf diese Weise können in Umweltmedien Bereiche entstehen, in denen ^{242}Cm gegenüber ^{238}Pu an- oder abgereichert ist, woraus erhebliche Abweichungen von der theoretischen Entwicklung des mittleren $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnisses erwachsen würden. Durch eine frühzeitige Abreicherung von ^{242}Cm wird die Nachbildung von ^{238}Pu vermindert, wodurch das Aktivitätsverhältnis zum Referenzzeitpunkt theoretisch bis auf $0,45 \pm 0,03$ gesunken sein kann. Umgekehrt kann das Aktivitätsverhältnis in mit ^{242}Cm angereicherten Bereichen theoretisch unbegrenzt groß werden. Solche Mechanismen können eine Erklärung für die weite, von 0,42 bis 0,64 reichende Verteilung der für die aus Tschernobyl 4 stammenden Kernbrennstoffe gemessenen Aktivitätsverhältnisse darstellen (vgl. Abschn. 4.4).

Eine derartige Erhöhung des $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnisses liegt möglicherweise in der obersten Bodenschicht (0–1 cm) des Bodenprofils »Lewkow« sowie der aufliegenden Streu vor, da dieser Bereich große Mengen zersetzter Pflanzensubstanz enthält und dementsprechend hohe Konzentrationen von schwer löslichen Huminstoffen aufweist, welche eine hohe Affinität zu Cm^{3+} zeigen und somit ^{242}Cm anreichern können (vgl. Abschn. 5.5.4). Ob jedoch dieser Effekt an dieser Stelle tatsächlich auftritt, lässt sich anhand der durchgeführten Messungen nicht belegen, da die beobachtete Abweichung des Aktivitätsverhältnisses von dem erwarteten Wert nicht signifikant über die zu berücksichtigenden Messunsicherheiten hinausgeht.

Für eventuelle Abweichungen des $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnisses von dem erwarteten Wert sind darüber hinaus auch andere Ursachen denkbar. So wirken sich Unstimmigkeiten der angenommenen Anfangsaktivitäten von ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$ und ^{242}Cm auf das Ausmaß des Aktivitätsverhältnisses und auch auf dessen zeitlichen Verlauf aus (vgl. Abschn. 4.4). Dabei spielen nicht nur die Unsicherheiten des ursprünglichen Aktivitätsinventars von Tschernobyl 4 (vgl. Abschn. 4.3), sondern auch die Heterogenität des freigesetzten Kernbrennstoffs eine Rolle (vgl. Abschn. 4.2).

Eine unterschiedliche Mobilität von ^{238}Pu und $^{239,240}\text{Pu}$ könnte nicht nur durch den Zerfall von ^{242}Cm vorgetäuscht werden, sondern tatsächlich durch eine abweichende kern- oder strahlenchemische Vorgeschichte dieser Nuklide herbeigeführt worden sein. Aus den

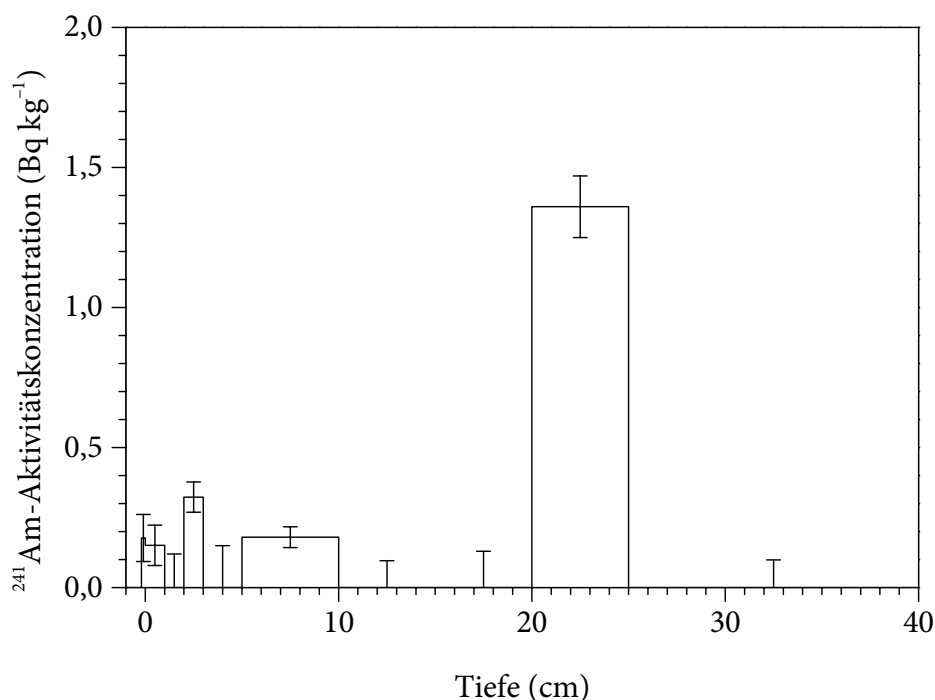


Abb. 86: ²⁴¹Am-Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Lewkow«

Bildungsreaktionen (4.3) bzw. (4.4) lassen sich jedoch keine qualitativen Unterschiede ableiten, die beispielsweise die Annahme einer selektiven Szilard-Chalmers-Reaktion [73] rechtfertigen würden, da alle betroffenen Plutonium-Nuklide aus Abfolgen von energetisch ähnlichen (n, γ)-Reaktionen und β^- -Zerfällen hervorgegangen waren. Bei der Betrachtung der Bestrahlungseffekte, die nicht zu Kernreaktionen führen, ergeben sich ebenso wenige auffällige Abweichungen. Eine derartige Differenzierung der Plutonium-Nuklide hätte eine unterschiedliche Freisetzungsrates während der langsamen Auflösung von kernbrennstoffhaltigen Partikeln zur Folge gehabt haben können (vgl. Abschn. 5.5.3), allerdings bestehen hierfür zurzeit keine besonderen Anzeichen, die nicht auch durch andere Effekte erklärbar sind, weshalb solche Mechanismen vernachlässigt werden können.

In Einzelfällen kann die Ursache für erhöhte ²³⁸Pu/^{239,240}Pu-Aktivitätsverhältnisse auch in einer unzureichenden chemischen Abtrennung von Americium zu suchen sein, da ²⁴¹Am ($E_\alpha = 5485,6$ keV; $P_\alpha = 85,2$ %), welches in von Tschernobyl 4 beeinflussten Proben in relativ hohen Aktivitätskonzentrationen vorhanden sein kann, eine erhöhte Zahlrate für ²³⁸Pu ($E_\alpha = 5499,3$ keV; $P_\alpha = 71,04$ %) vortäuschen kann (vgl. Abschn. 6.2), weshalb in diesem Zusammenhang der Qualitätssicherung der Analytik eine besondere Bedeutung zukommt (vgl. Abschn. 6.7.10).

Als weitere Actinoide waren im Bodenprofil »Lewkow« auch ²⁴¹Am und sogar ²⁴⁴Cm nachweisbar (vgl. Tab. 31). Der tiefenabhängige Verlauf der ²⁴¹Am-Aktivitätskonzentration ist in Abb. 86 graphisch dargestellt; von einer entsprechenden Darstellung der ²⁴⁴Cm-Aktivitätskonzentration wurden wegen der hohen dabei zu berücksichtigenden Unsicherheiten abgesehen. Auffällig ist dabei, dass sich die Hauptmenge des gefundenen ²⁴¹Am in

einer Tiefe von etwa 20–25 cm befindet, also in tiefere Bodenschichten vorgedrungen ist, als das anthropogene Plutonium. Das bedeutet, dass Americium in dem betrachteten Boden erheblich mobiler ist, als Plutonium. Da jedoch nicht ohne weiteres nachweisbar ist, ob das Americium aus Tschernobyl 4 oder dem Kernwaffen-Fallout stammt, kann direkt hieraus keine Migrationsgeschwindigkeit abgelesen werden.

Beim Vergleich der Migrationsgeschwindigkeiten von Americium und Plutonium ist zu beachten, dass der größte Teil des vorhandenen ^{241}Am ($t_{1/2} = 433$ a) in Form seines Mutternuklids ^{241}Pu ($t_{1/2} = 14,4$ a) deponiert worden war, welches erst nach der Deposition zu ^{241}Am zerfiel (vgl. Abschn. 4.3). Nur etwa 3,8 % der zum Referenzzeitpunkt (1. 7. 2003) messbaren ^{241}Am -Aktivität in aus Tschernobyl 4 stammenden Kontaminationen ist ursprünglich auch als ^{241}Am freigesetzt worden. Aus diesem Grund wurde die Verteilung des ^{241}Am im Boden zum Teil durch die Mobilität des ^{241}Pu bestimmt. Dabei stimmt die Verteilung des ^{241}Pu mit der des gleichzeitig deponierten $^{239,240}\text{Pu}$ (jedoch wegen des Einflusses des ^{242}Cm nicht unbedingt mit der des ^{238}Pu) überein. Im Bodenprofil »Lewkow« befindet sich das aus Tschernobyl 4 stammende ^{241}Pu somit hauptsächlich in einer Tiefe von 0–5 cm (inklusive aufliegender Streu). Der $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in diesem Bereich von $0,41 \pm 0,03$ Bq kg⁻¹ entspricht dabei eine konservativ geschätzte ^{241}Pu -Aktivitätskonzentration von 32 ± 2 Bq kg⁻¹ (zerfallskorrigiert zum 26. 4. 1986; vgl. Abschn. 2.5). Bis zum Referenzdatum (1. 7. 2003) ist diese Aktivität auf 14 ± 1 Bq kg⁻¹ abgeklungen, wobei rechnerisch eine mittlere ^{241}Am -Aktivitätskonzentration von $0,59 \pm 0,04$ Bq kg⁻¹ entstand (ohne Berücksichtigung der direkten ^{241}Am -Deposition); jedoch beträgt die tatsächliche ^{241}Am -Aktivitätskonzentration in diesem Bereich lediglich $0,09 \pm 0,06$ Bq kg⁻¹. Die Differenz resultiert daraus, dass wegen der größeren Mobilität des Americiums im Vergleich zu der des Plutoniums ein großer Teil des Americiums den Bereich der Plutonium-Kontamination (0–5 cm) verlassen hat. Rechnerisch hält sich in diesem Bereich nur noch das ^{241}Am auf, welches im Verlauf der letzten drei bis vier Jahre aus dem Zerfall von ^{241}Pu entstanden war. In der darunter folgenden Bodenschicht (5–10 cm) befindet sich ^{241}Am , welches etwa vier bis elf Jahre alt ist. Unter Annahme einer Fortführung dieser Ausbreitung in den tieferen Bodenschichten ist zu erwarten, dass das restliche, etwa 11–17 a alte ^{241}Am in eine Tiefe von 10–20 cm vorgedrungen ist, wo es eine mittlere ^{241}Am -Aktivitätskonzentration von etwa $0,1$ Bq kg⁻¹ erreicht haben sollte [423]. Angesichts der realisierbaren Nachweisgrenze konnte diese Vermutung jedoch nicht experimentell überprüft werden. Nicht unwahrscheinlich ist allerdings, dass das restliche Americium wegen einer anderen Bodenbeschaffenheit in der Tiefe von 10–20 cm diesen Bereich schneller durchquert hat und sich somit bereits in einer Tiefe von 20–25 cm befindet. Sollte hingegen die konservativ abgeschätzte ^{241}Pu -Anfangsaktivität deutlich überschätzt sein, wäre das tatsächliche Alter der betrachteten ^{241}Am -Fraktionen entsprechend höher als angenommen. Unter Verwendung eines niedrigeren, aus Messungen von Bodenproben erhaltenen $^{241}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnisses von 69,6 [70] erhält man für das Alter des ^{241}Am in 0–5 cm Tiefe einen Wert von 0–4 a und in 5–10 cm Tiefe von 4–12 a. Die mittlere ^{241}Am -Aktivitätskonzentration in 10–20 cm Tiefe beträgt dann $0,09$ Bq kg⁻¹.

Im Bodenprofil »Lewkow« ist in einer Tiefe von 20–25 cm die ^{241}Am -Aktivitätskonzentration stark erhöht. Hierbei handelt es sich zum einen um das ältere (es ist vor etwa 11–17 a aus ^{241}Pu entstanden) auf den Unfall von Tschernobyl 4 zurückzuführende ^{241}Am ,

zum anderen um das aus dem Kernwaffen-Fallout stammende ^{241}Am . Im Fall des Kernwaffen-Fallouts ist zu berücksichtigen, dass die Hauptmenge (etwa 80–90 %) des ^{241}Pu bereits zu ^{241}Am zerfallen ist, weshalb die Nachbildung von ^{241}Am in den durch Kernwaffen-Plutonium kontaminierten Bodenschichten (etwa 5–25 cm Tiefe) nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. In diesem Zusammenhang ist auffällig, dass das Americium mit einer erreichten Tiefe von etwa 20–25 cm sich zwar auch an dieser Stelle schneller als das Plutonium bewegt; doch ist der Unterschied der Migrationsgeschwindigkeiten hier nicht so groß wie in den höheren Bodenschichten. Darüber hinaus ist diese ^{241}Am -Kontamination auf eine ungewöhnlich dünne Bodenschicht konzentriert [423]. Beide Umstände zeigen, dass die Migrationsgeschwindigkeit unterhalb von 20 cm deutlich vermindert ist, was zum Beispiel durch ein effektiveres Sorptionsvermögen der betroffenen Bodenschicht bewirkt werden kann (vgl. Abschn. 5.5.6). Die Vermutung einer derartigen Differenzierung einzelner Schichten des Bodenprofils wird auch durch die ungleichmäßige Verteilung des natürlichen Urans (s. Abb. 78) gestützt. Die durch die stärker sorbierende Bodenschicht gebildete Barriere ermöglicht die Wiederfindung des durch den vertikalen Transport aus den oberen Bodenschichten entfernten Americiums, welches andernfalls über einen größeren Tiefenbereich verteilt sein würde und somit angesichts der erreichbaren Nachweisgrenze nicht mehr beobachtet werden könnte.

7.1.2 Kupetsch'

In der Umgebung von Korosten' (Коростень) wurden Bodenproben entnommen, die repräsentativ für das mittelmäßig kontaminierte Gebiet der dritten Zone um Tschernobyl 4 sind, welche durch ^{137}Cs -Depositionsdichten von 185–555 kBq m^{-2} (zerfallskorrigiert zum 26. 4. 1986) charakterisiert ist (vgl. Abschn. 2.7) [56]. Eine Probenahmestelle in diesem Gebiet liegt in Kupetsch' (Купечь) bei $51^{\circ} 01' \text{ N } 28^{\circ} 46' \text{ E}$ (etwa 102 km westsüdwestlich von Tschernobyl 4). In Tab. 33 sind die gemessenen Aktivitätskonzentrationen für das an dieser Stelle entnommene Bodenprofil (vgl. Abschn. 6.3.1) aufgeführt.

Unter den im Bodenprofil »Kupetsch'« gemessenen α -strahlenden Actinoiden herrscht das natürliche Uran mit einer mittleren Konzentration von $(1,12 \pm 0,05) \text{ mg kg}^{-1}$ vor. Dieser Wert ist vergleichsweise niedrig (vgl. Abb. 76), aber nicht ungewöhnlich. Der entsprechende tiefenabhängige Verlauf der ^{238}U -Aktivitätskonzentration ist in Abb. 87 dargestellt. Bemerkenswert ist dabei, dass die ^{238}U -Aktivitätskonzentration innerhalb des betrachteten Tiefenbereichs (0–40 cm) nahezu konstant ist, was darauf hindeutet, dass in diesem Bereich keine ausgeprägte Differenzierung von Bodenschichten vorliegt. Lediglich in der aufliegenden Streu ist eine geringfügige, aber nicht signifikante Verminderung erkennbar, die vermutlich auf den Beitrag von pflanzlichem Material mit einem geringen Uran-Gehalt zurückzuführen ist. Die resultierenden mittleren Aktivitätskonzentrationen der drei natürlichen Radionuklide betragen $13,8 \pm 0,6 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{238}U , $0,53 \pm 0,07 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{235}U sowie $14,7 \pm 0,7 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{234}U . Das entsprechende $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von $0,038 \pm 0,006$ und das $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von $1,06 \pm 0,07$ weichen nicht signifikant von den theoretischen Werten für natürliches Uran ab. Im tiefenabhängigen Verlauf beider Aktivitätsverhältnisse (s. Abb. 88 bzw. Abb. 89) sind keine Trends erkennbar.

Tab. 33: Auf Trockenmassen bezogene Aktivitätskonzentrationen im Bodenprofil »Kupetsch'« (Referenzdatum: 1. 7. 2003). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als »< Nachweisgrenze« dokumentiert (vgl. Abschn. 6.7.9).

| Tiefe (cm) | $a(^{234}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{235}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{239,240}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{241}\text{Am})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{244}\text{Cm})$ (Bq kg ⁻¹) |
|------------|--|--|--|---|---|---|---|
| Humus | 12,89 ± 0,58 | 0,420 ± 0,058 | 12,04 ± 0,55 | 0,194 ± 0,044 | 0,646 ± 0,069 | 0,102 ± 0,024 | < 0,025 |
| 0-1 | 16,30 ± 0,80 | 0,612 ± 0,084 | 14,69 ± 0,73 | 0,166 ± 0,035 | 0,659 ± 0,059 | < 0,26 | < 0,089 |
| 1-2 | 15,01 ± 0,77 | 0,451 ± 0,077 | 14,71 ± 0,76 | 0,182 ± 0,037 | 0,533 ± 0,052 | < 0,34 | < 0,19 |
| 2-3 | 13,90 ± 0,62 | 0,475 ± 0,056 | 13,30 ± 0,60 | 0,568 ± 0,047 | 1,141 ± 0,073 | 0,21 ± 0,11 | < 0,12 |
| 3-5 | 14,24 ± 0,66 | 0,563 ± 0,065 | 14,17 ± 0,65 | 0,248 ± 0,034 | 0,681 ± 0,056 | < 0,26 | < 0,15 |
| 5-10 | 15,78 ± 0,73 | 0,417 ± 0,056 | 14,99 ± 0,77 | < 0,18 | 0,470 ± 0,058 | < 0,34 | < 0,17 |
| 10-15 | 14,89 ± 0,77 | 0,589 ± 0,080 | 13,85 ± 0,64 | < 0,099 | 0,335 ± 0,057 | < 0,26 | < 0,13 |
| 15-20 | 14,66 ± 0,67 | 0,553 ± 0,074 | 14,37 ± 0,70 | < 0,14 | 0,381 ± 0,060 | < 0,30 | < 0,15 |
| 20-25 | 15,17 ± 0,90 | 0,497 ± 0,067 | 13,26 ± 0,60 | < 0,057 | 0,129 ± 0,060 | < 0,22 | < 0,11 |
| 25-40 | 14,23 ± 0,73 | 0,568 ± 0,077 | 13,50 ± 0,61 | < 0,074 | < 0,099 | < 0,24 | < 0,12 |

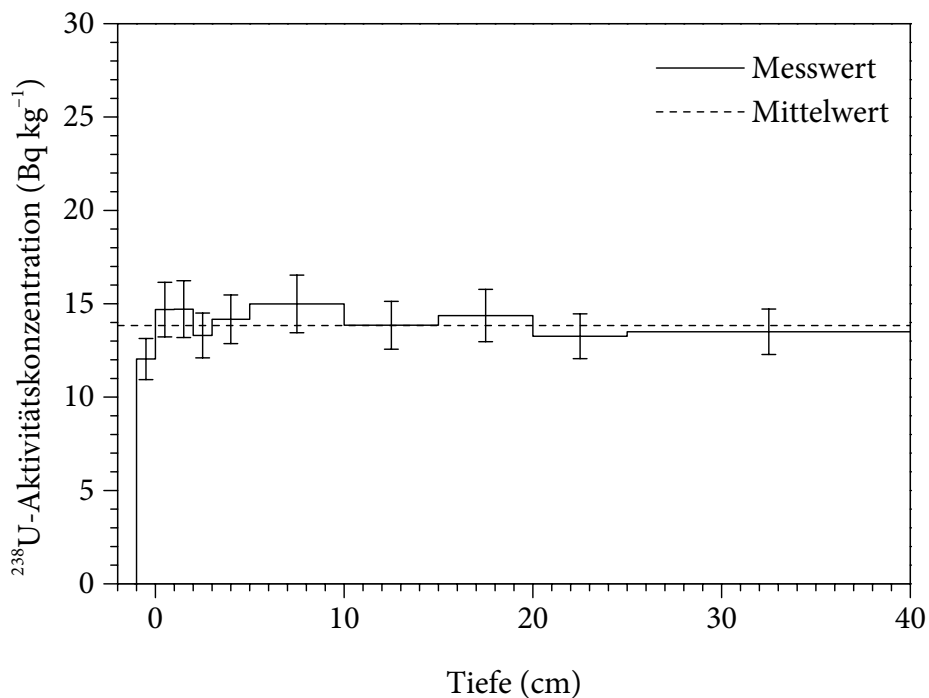


Abb. 87: ²³⁸U-Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Kupetsch'«

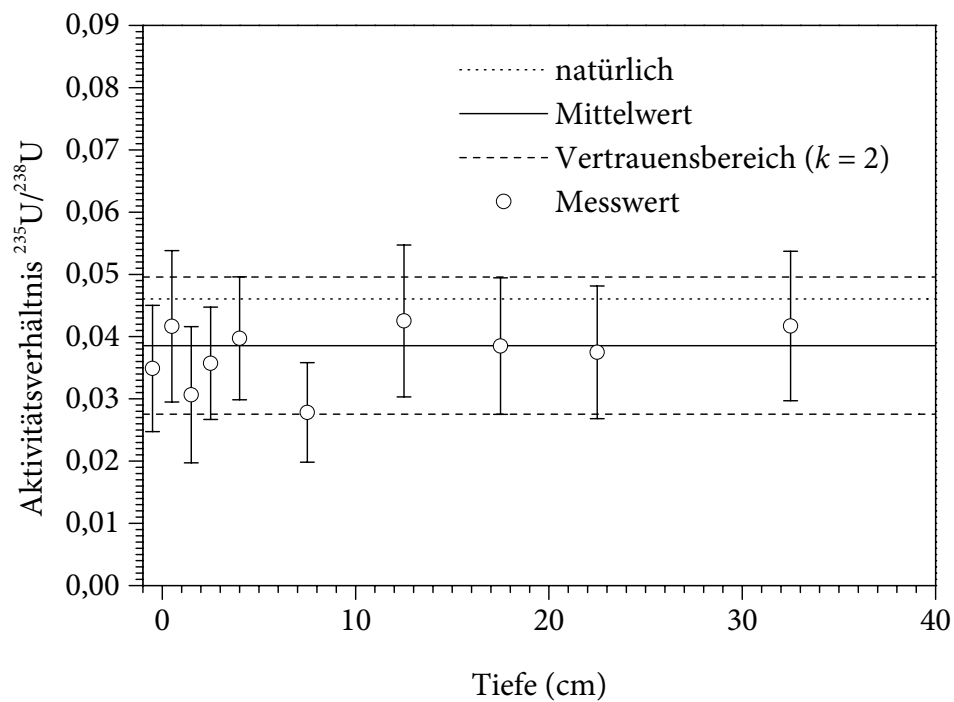


Abb. 88: $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Kupetsch«. Die Unsicherheiten sind erweiterte Standardunsicherheiten ($k = 2$).

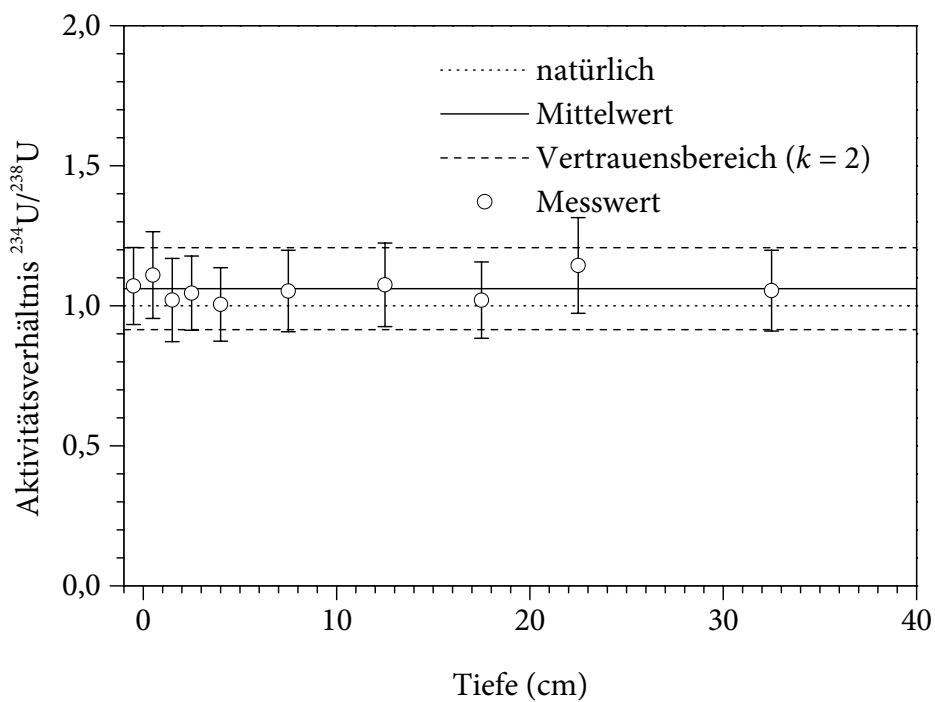


Abb. 89: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Kupetsch«. Die Unsicherheiten sind erweiterte Standardunsicherheiten ($k = 2$).

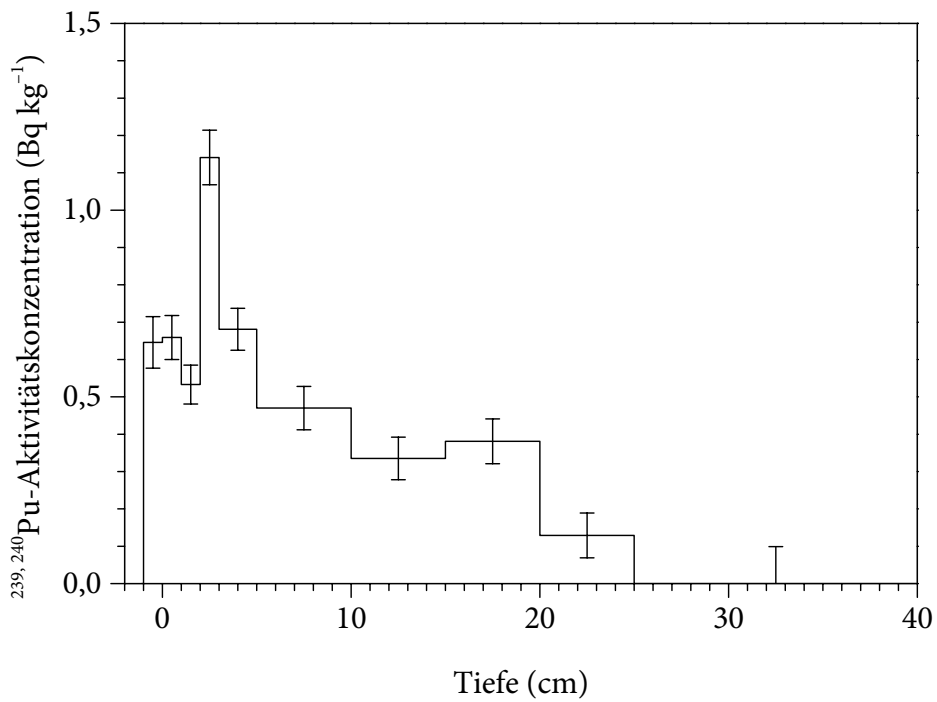


Abb. 90: $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Kupetsch«

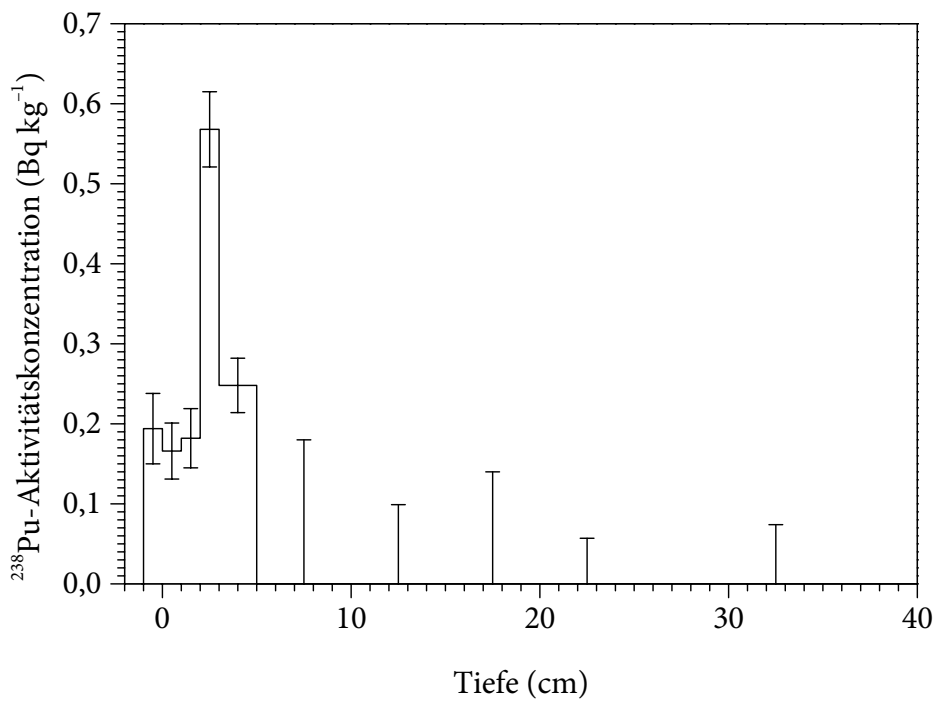


Abb. 91: ^{238}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Kupetsch«

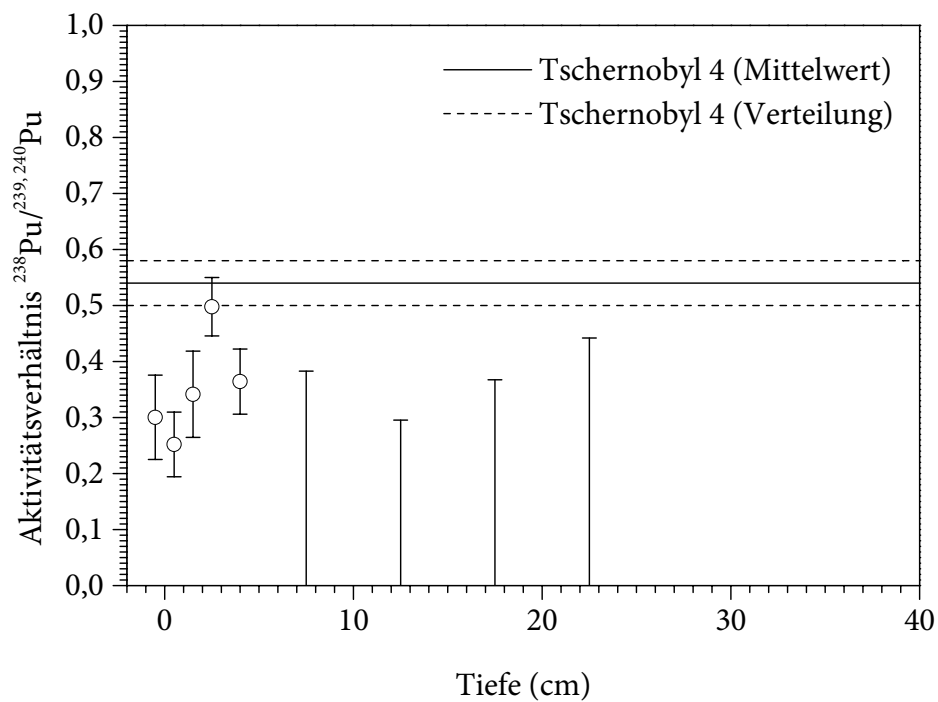


Abb. 92: $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Kupetsch«. Die Unsicherheiten sind erweiterte Standardunsicherheiten ($k = 2$).

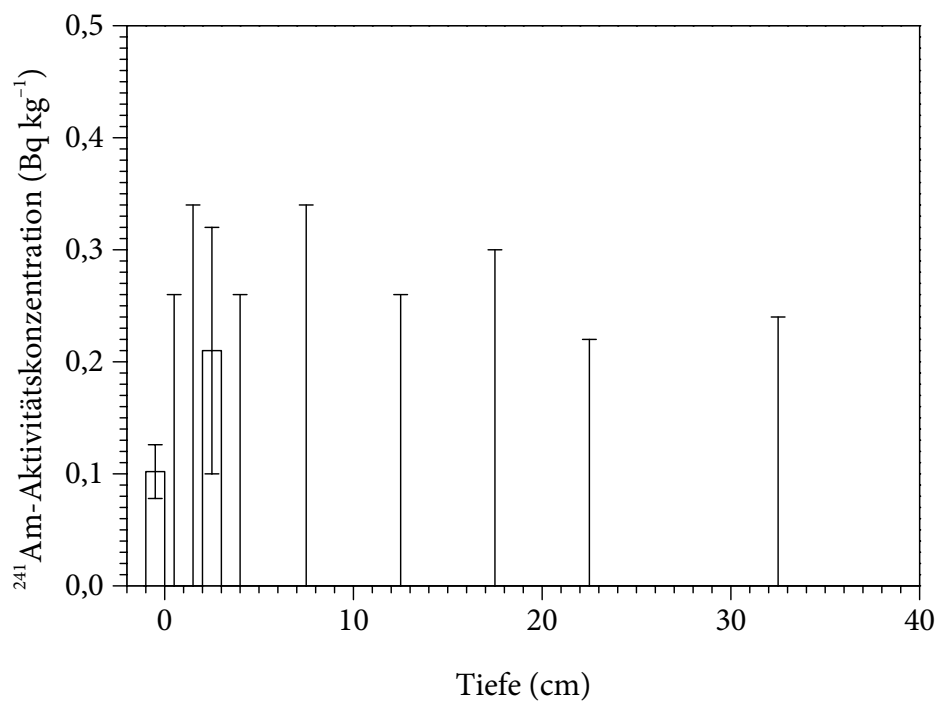


Abb. 93: ^{241}Am -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Kupetsch«

Im Gegensatz zum gleichförmig verteilten Uran zeigt das Plutonium im Bodenprofil »Kupetsch'« einen Verlauf, wie er für kurzzeitig oberflächlich kontaminierte Böden typisch ist. Die vertikale Migration des Plutoniums lässt sich dabei näherungsweise durch einen konvektiv-dispersiven Transport (sog. CDE-Modell) unter Annahme eines linearen Sorptionsgleichgewichts (vgl. Abschn. 5.5.7) beschreiben [152, 423]. Wie in Abb. 90 gezeigt ist, liegt das Maximum der $^{239,240}\text{Pu}$ -Kontamination in einer Tiefe von nur etwa 2–3 cm. Mit zunehmender Tiefe nimmt die Aktivitätskonzentration ab; unterhalb von 25 cm ist kein $^{239,240}\text{Pu}$ mehr nachweisbar. Die ^{238}Pu -Aktivität, welche den Beitrag von Plutonium aus Tschernobyl 4 anzeigt, reicht dagegen nur bis in eine Tiefe von 5 cm. In der Tiefe von 5–25 cm liegt somit nahezu ausschließlich älteres Plutonium vor, welches aus dem Kernwaffen-Fallout stammt. Wie anhand des tiefenabhängigen Verlaufs des $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnisses (s. Abb. 92) deutlich wird, besteht die Kontamination der obersten Bodenschichten zum Teil aus Plutonium, welches aus Tschernobyl 4 stammt (Aktivitätsverhältnis $0,54 \pm 0,04$), sowie aus etwa $0,1\text{--}0,3 \text{ Bq kg}^{-1}$ Plutonium, das dem Kernwaffen-Fallout (Aktivitätsverhältnis $< 0,04$) zuzuordnen ist. Die Signatur der auffällig erhöhten $^{239,240}\text{Pu}$ - und ^{238}Pu -Aktivitätskonzentrationen in 2–3 cm Tiefe stimmt gut mit der des Plutoniums aus Tschernobyl 4 überein, was die Vermutung nahe legt, dass kernbrennstoffhaltige Partikel oder zumindest schwer lösliche Plutonium-Verbindungen bis in diese Bodenschicht gelangt sind [424].

In der Tiefe von 2–3 cm befindet sich mit $(0,21 \pm 0,11) \text{ Bq kg}^{-1}$ auch die höchste ^{241}Am -Aktivitätskonzentration des Bodenprofils »Kupetsch'«. Allerdings ist dieser Wert kleiner, als die an dieser Stelle aus dem fortgeschrittenen Zerfall von ^{241}Pu gebildete ^{241}Am -Aktivitätskonzentration von schätzungsweise $1,5 \text{ Bq kg}^{-1}$. Die Ursache hierfür ist, wie beim Bodenprofil »Lewkow« gezeigt werden konnte, eine höhere Mobilität des Americiums im Vergleich zu der des Plutoniums. Ein großer Teil des ^{241}Am ist auf diese Weise bereits in tiefere Bodenschichten gelangt. Im Gegensatz zum Bodenprofil »Lewkow« existiert beim Bodenprofil »Kupetsch'« jedoch keine als Barriere wirkende, tiefer gelegene Bodenschicht, welche eine Wiederfindung des vertikal transportierten Americiums gestatten würde. Stattdessen wurde das ^{241}Am bereits so weit verteilt, dass die Aktivitätskonzentrationen in den meisten Bodenschichten bereits unter der Nachweisgrenze liegen. Außer in der am stärksten kontaminierten Schicht in 2–3 cm Tiefe ist lediglich in der aufliegenden Streu die ^{241}Am -Aktivität messbar. Die relativ hohe Konzentration von Americium in der obersten Bodenschicht ist vermutlich auf die Anwesenheit von schwer löslichen Huminstoffen, welche bei der Zersetzung von pflanzlichem Material entstanden sind, zurückzuführen.

7.1.3 Woronowo

Das Bodenprofil »Woronowo« (Вороново) wurde bei $51^{\circ} 00' \text{ N } 28^{\circ} 42' \text{ E}$ (etwa 106 km west-südwestlich von Tschernobyl 4) entnommen. Es stammt somit wie das Bodenprofil »Kupetsch'« aus der mittelmäßig kontaminierten Umgebung von Korosten' (3. Zone um Tschernobyl 4). Somit sind in erster Näherung vergleichbare Depositionsdichten der betrachteten Böden zu erwarten. Die in den separierten Bodenschichten gemessenen Aktivitätskonzentrationen sind in Tab. 34 angegeben.

Tab. 34: Auf Trockenmassen bezogene Aktivitätskonzentrationen im Bodenprofil »Woronowo« (Referenzdatum: 1. 7. 2003). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als »< Nachweisgrenze« dokumentiert (vgl. Abschn. 6.7.9).

| Tiefe (cm) | $a(^{234}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{235}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{239,240}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{241}\text{Am})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{244}\text{Cm})$ (Bq kg ⁻¹) |
|---------------|---|---|---|--|--|--|--|
| Streu | 5,80 ± 0,30 | 0,215 ± 0,029 | 5,64 ± 0,31 | 1,24 ± 0,10 | 2,49 ± 0,15 | 0,116 ± 0,041 | < 0,050 |
| 0–1 | 8,38 ± 0,56 | 0,347 ± 0,059 | 8,58 ± 0,51 | 0,297 ± 0,056 | 0,890 ± 0,067 | < 0,24 | < 0,10 |
| 1–2 | 8,41 ± 0,40 | 0,327 ± 0,046 | 8,59 ± 0,41 | 0,157 ± 0,028 | 0,693 ± 0,054 | 0,141 ± 0,037 | < 0,046 |
| 2–3 | 5,40 ± 0,34 | 0,226 ± 0,051 | 5,40 ± 0,34 | 0,157 ± 0,027 | 0,627 ± 0,050 | 0,074 ± 0,035 | < 0,056 |
| 3–5 | 12,13 ± 0,66 | 0,446 ± 0,073 | 11,74 ± 0,64 | 0,181 ± 0,030 | 0,466 ± 0,045 | 0,097 ± 0,052 | < 0,086 |
| 5–10 | 10,55 ± 0,45 | 0,426 ± 0,093 | 10,68 ± 0,59 | < 0,12 | 0,209 ± 0,047 | < 0,14 | < 0,052 |
| 10–15 | 10,69 ± 0,74 | 0,399 ± 0,061 | 10,45 ± 0,54 | < 0,11 | 0,180 ± 0,044 | < 0,20 | < 0,078 |
| 15–20 | 10,16 ± 0,45 | 0,415 ± 0,046 | 10,42 ± 0,54 | < 0,12 | 0,112 ± 0,046 | < 0,31 | < 0,12 |
| 20–25 | 9,76 ± 0,62 | 0,392 ± 0,057 | 10,08 ± 0,68 | < 0,12 | < 0,11 | < 0,17 | < 0,063 |
| 25–40 | 11,08 ± 0,51 | 0,412 ± 0,046 | 10,44 ± 0,64 | < 0,11 | < 0,090 | < 0,22 | < 0,083 |

Bei der Betrachtung der tiefenabhängigen Verteilung der ²³⁸U-Aktivitätskonzentration im Bodenprofil »Woronowo« (s. Abb. 94) zeigt sich eine Differenzierung der Bodenzusammensetzung: In den hauptsächlich mineralischen Bodenschichten unterhalb von etwa 3–5 cm liegt eine nahezu konstante ²³⁸U-Aktivitätskonzentration von durchschnittlich 10,5 Bq kg⁻¹ vor. In den obersten Bodenschichten ist dagegen die Aktivitätskonzentration deutlich abgesenkt, da hier zu den uranhaltigen mineralischen Bodenbestandteilen noch uranarmer Humus hinzukommt. Dabei weichen das mittlere ²³⁵U/²³⁸U-Aktivitätsverhältnis von 0,039 ± 0,006 (vgl. Abb. 95) und das mittlere ²³⁴U/²³⁸U-Aktivitätsverhältnis von 1,02 ± 0,08 (vgl. Abb. 96) nicht signifikant von den typischen natürlichen Werten ab. Für die durchschnittliche Uran-Konzentration resultiert ein Wert von 0,83 ± 0,05 mg kg⁻¹, was im Vergleich mit anderen Böden (vgl. Abb. 76) zwar niedrig, aber nicht ungewöhnlich ist. Auf die einzelnen natürlichen Uran-Nuklide ²³⁸U, ²³⁵U und ²³⁴U entfallen dabei (10,2 ± 0,6) Bq kg⁻¹, (0,40 ± 0,06) Bq kg⁻¹ bzw. (10,4 ± 0,5) Bq kg⁻¹.

Die tiefenabhängige Verteilung der ^{239,240}Pu-Aktivitätskonzentration im Bodenprofil »Woronowo« (s. Abb. 97) ist typisch für den Fall einer oberflächlichen Kontamination durch wenig mobile Radionuklide. Anders als beim Bodenprofil »Kupetsch« ist hier die Hauptmenge des Plutoniums auf der Bodenoberfläche zurückgehalten worden und ist nicht bereits bei der Deposition teilweise in den Boden eingedrungen. Die höchsten ^{239,240}Pu-Aktivitätskonzentrationen bestehen dementsprechend mit (0,890 ± 0,067) Bq kg⁻¹ in der obersten Bodenschicht (0–1 cm Tiefe) und mit (2,49 ± 0,15) Bq kg⁻¹ in der aufliegenden Streu. Die Plutonium-Kontamination ist daher besonders anfällig gegenüber einer Resuspension (vgl. Abschn. 5.6.1). Mit zunehmender Tiefe geht die ^{239,240}Pu-Aktivitätskonzentration kontinuierlich zurück, bis unterhalb von etwa 20 cm kein ^{239,240}Pu mehr nachweisbar ist. Einen ähnlichen Verlauf zeigt die ²³⁸Pu-Aktivitätskonzentration (s. Abb. 98), allerdings ist in diesem Fall bereits unterhalb von 5 cm die Nachweisgrenze unterschritten. Bei dem tiefer gelegenen

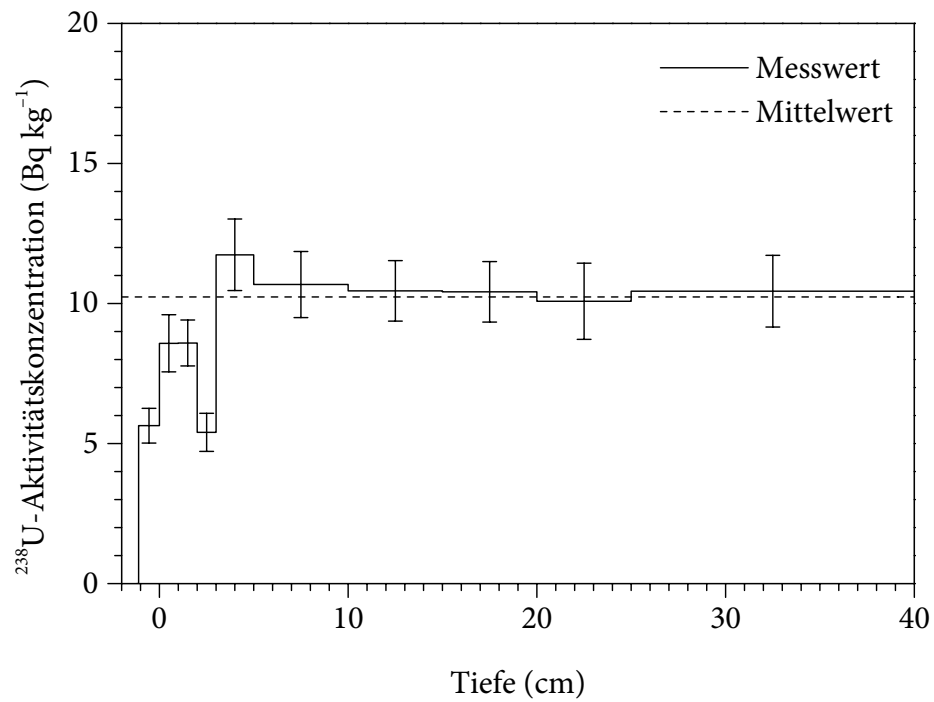


Abb. 94: ^{238}U -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Woronowo«

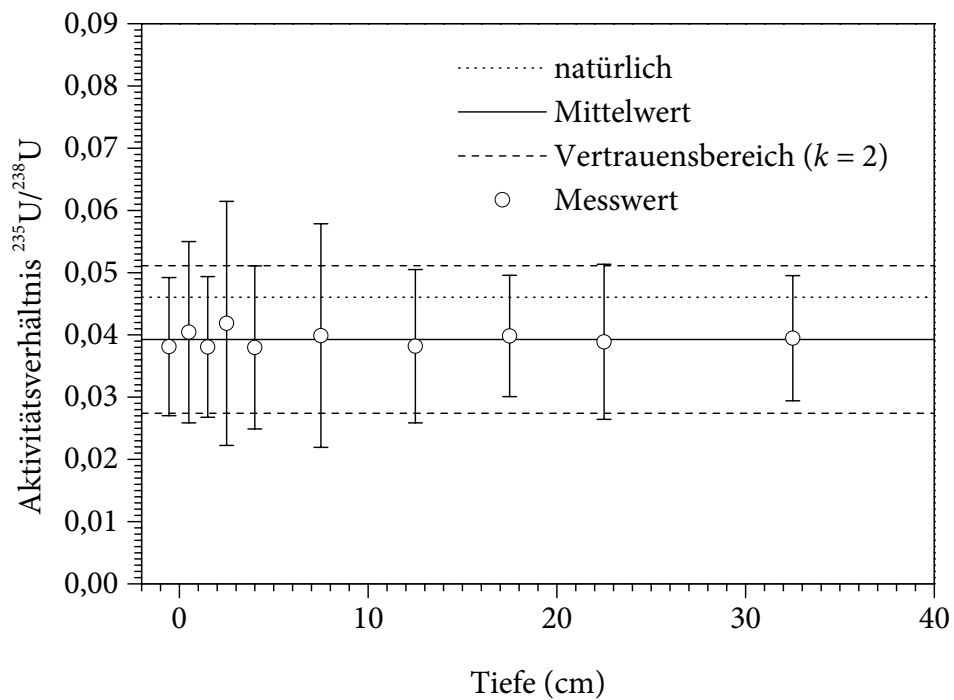


Abb. 95: $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Woronowo«. Die Unsicherheiten sind erweiterte Standardunsicherheiten ($k = 2$).

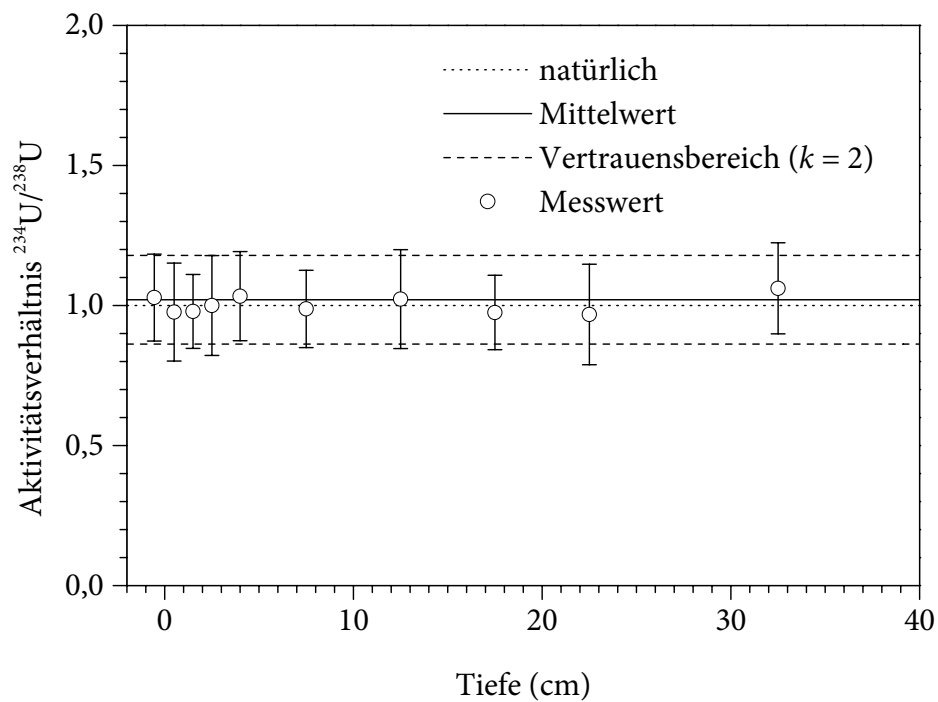


Abb. 96: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Woronowo«. Die Unsicherheiten sind erweiterte Standardunsicherheiten ($k = 2$).

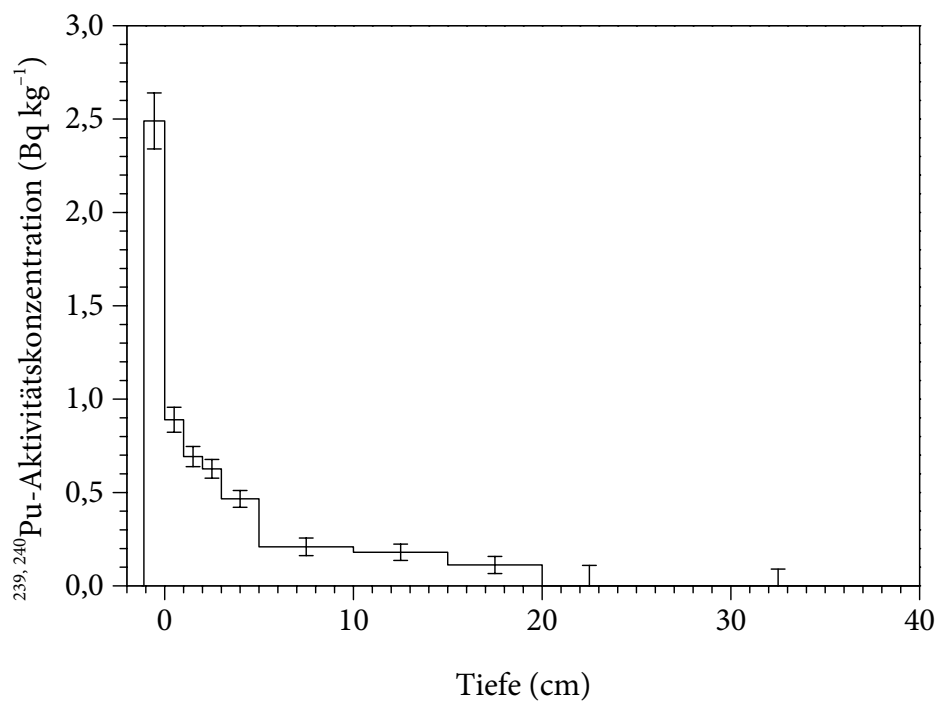


Abb. 97: $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Woronowo«

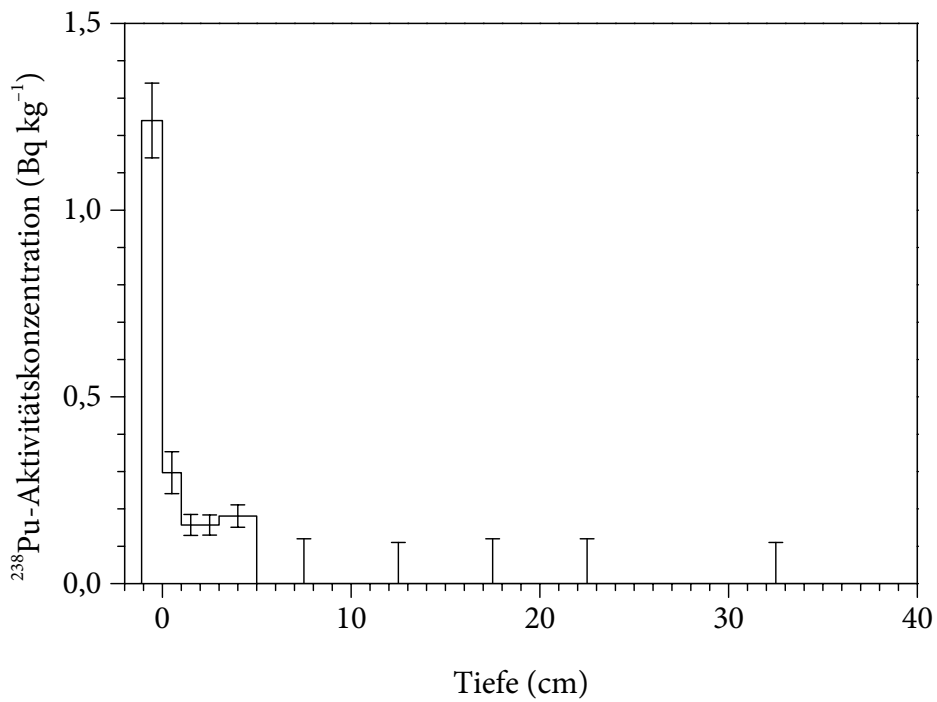


Abb. 98: ²³⁸Pu-Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Woronowo«

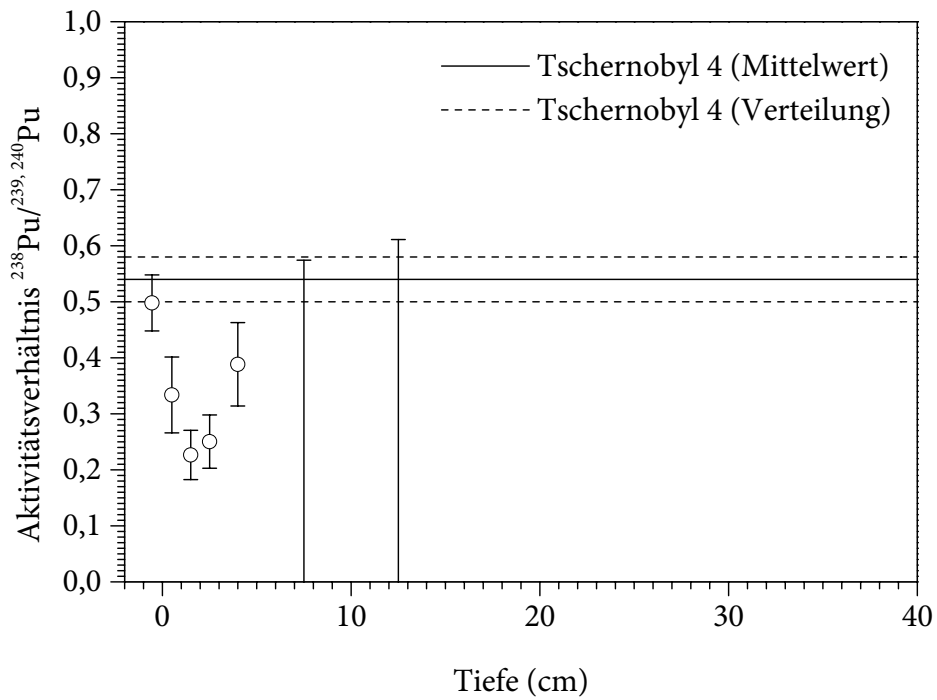


Abb. 99: ²³⁸Pu/^{239,240}Pu-Aktivitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Woronowo«. Die Unsicherheiten sind erweiterte Standardunsicherheiten ($k = 2$).

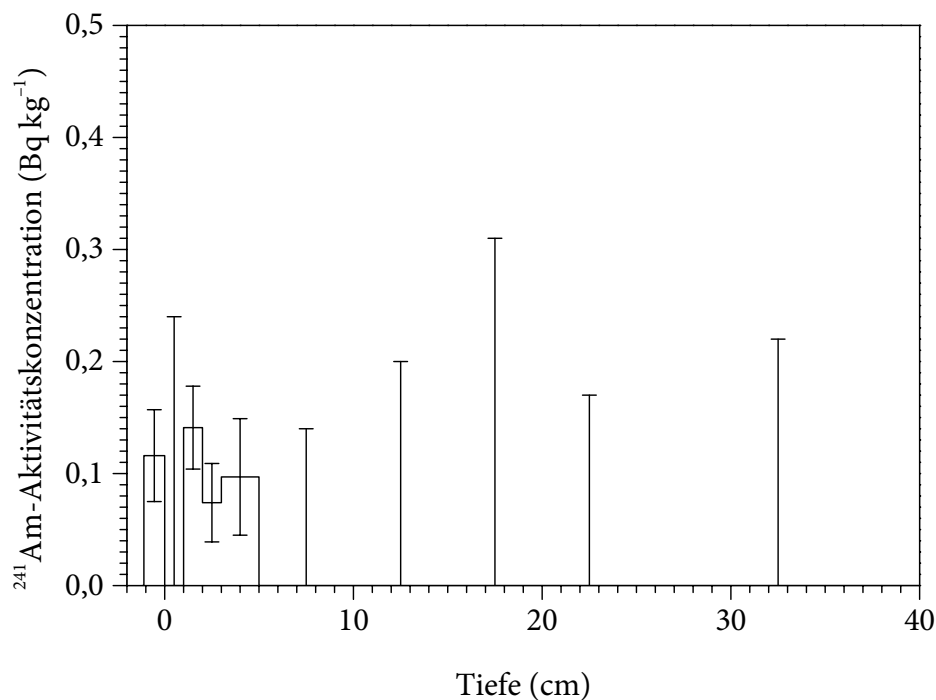


Abb. 100: ²⁴¹Am-Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Woronowo«

Plutonium handelt es sich somit hauptsächlich um Kernwaffen-Fallout. Wie der tiefenabhängige Verlauf des ²³⁸Pu/^{239, 240}Pu-Aktivitätsverhältnisses (s. Abb. 99) zeigt, stammt das in 0–5 cm Tiefe vorhandene Plutonium dagegen zum Teil auch aus Tschernobyl 4. Die besonders hohe Plutoniumkonzentration auf der Bodenoberfläche ist anhand ihres ²³⁸Pu/^{239, 240}Pu-Aktivitätsverhältnisses von 0,5 sogar nahezu ausschließlich auf die Kontamination mit dem Kernbrennstoff aus Tschernobyl 4 zurückzuführen.

Der tiefenabhängige Verlauf der ²⁴¹Am-Aktivitätskonzentration (Abb. 100) spiegelt nicht den Verlauf der Plutonium-Kontamination wider, obschon das ²⁴¹Am zum größten Teil erst nach der Deposition aus ²⁴¹Pu entstanden war. Die Ursache hierfür ist in der größeren Mobilität des Americiums zu suchen. Vermutlich ähnlich wie im Bodenprofil »Kupetsch« ist somit das ²⁴¹Am weiter vertikal verteilt worden, sodass es bis in eine größere Tiefe als das Plutonium vorgedrungen ist, wodurch die mittleren Aktivitätskonzentrationen in den einzelnen Bodenschichten entsprechend vermindert wurden.

7.1.4 Tschigiri

Das Bodenprofil »Tschigiri« (Чигири) stammt wie die Bodenprofile »Kupetsch« und »Woronowo« aus der mittelmäßig kontaminierten Umgebung von Korosten' (3. Zone um Tschernobyl 4). Es wurde bei 51° 00' N 28° 37' E (etwa 112 km westsüdwestlich von Tschernobyl 4) entnommen. In Tab. 35 sind die gemessenen Aktivitätskonzentrationen für die an dieser Stelle entnommenen Bodenproben (vgl. Abschn. 6.3.1) zusammengefasst.

Tab. 35: Auf Trockenmassen bezogene Aktivitätskonzentrationen im Bodenprofil »Tschigiri« (Referenzdatum: 1. 7. 2003). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als »< Nachweisgrenze« dokumentiert (vgl. Abschn. 6.7.9).

| Tiefe (cm) | $a(^{234}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{235}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{239, 240}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{241}\text{Am})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{244}\text{Cm})$ (Bq kg ⁻¹) |
|---------------|---|---|---|--|---|--|--|
| Streu | 9,44 ± 0,36 | 0,384 ± 0,035 | 9,70 ± 0,37 | 0,286 ± 0,048 | 0,798 ± 0,079 | < 0,053 | < 0,063 |
| 0–1 | 14,15 ± 0,63 | 0,535 ± 0,063 | 14,75 ± 0,65 | 0,466 ± 0,050 | 0,748 ± 0,063 | 0,290 ± 0,054 | < 0,045 |
| 1–2 | 12,61 ± 0,55 | 0,479 ± 0,048 | 13,55 ± 0,58 | 0,047 ± 0,016 | 0,240 ± 0,025 | 0,076 ± 0,024 | < 0,031 |
| 2–3 | 14,51 ± 0,70 | 0,564 ± 0,071 | 15,76 ± 0,75 | 0,055 ± 0,021 | 0,216 ± 0,028 | < 0,086 | < 0,020 |
| 3–5 | 14,3 ± 1,3 | 0,66 ± 0,17 | 17,3 ± 1,5 | < 0,069 | 0,225 ± 0,030 | < 0,10 | < 0,019 |
| 5–10 | 13,47 ± 0,77 | 0,470 ± 0,071 | 13,34 ± 0,74 | < 0,11 | 0,220 ± 0,033 | < 0,12 | < 0,065 |
| 10–15 | 13,86 ± 0,73 | 0,595 ± 0,088 | 15,25 ± 0,84 | < 0,11 | 0,176 ± 0,051 | < 0,053 | < 0,028 |
| 15–20 | 16,07 ± 0,86 | 0,652 ± 0,095 | 17,11 ± 0,95 | < 0,13 | < 0,12 | < 0,068 | < 0,036 |
| 20–25 | 15,06 ± 0,80 | 0,580 ± 0,083 | 15,93 ± 0,88 | < 0,11 | < 0,11 | < 0,068 | < 0,037 |
| 25–40 | 15,30 ± 0,81 | 0,593 ± 0,084 | 15,29 ± 0,85 | < 0,10 | < 0,099 | < 0,091 | < 0,049 |

Insgesamt weist das Bodenprofil »Tschigiri« eine große Ähnlichkeit zum Bodenprofil »Woronowo« auf. Die tiefenabhängige Uran-Konzentration schwankt nur geringfügig um den Mittelwert von $1,25 \pm 0,07 \text{ mg kg}^{-1}$; lediglich an der Bodenoberfläche ist sie durch den Einfluss des pflanzlichen Materials vermindert. Der Verlauf der entsprechenden ^{238}U -Aktivitätskonzentration ist in Abb. 101 dargestellt. Ihr Mittelwert beträgt $(15,4 \pm 0,9) \text{ Bq kg}^{-1}$. Die $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ - und $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse der einzelnen Bodenschichten werden in Abb. 102 bzw. Abb. 103 gezeigt, wobei keine Trends im tiefenabhängigen Verlauf erkennbar sind. Das mittlere $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von $0,038 \pm 0,006$ sowie das mittlere $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis weichen nicht signifikant von den typischen natürlichen Werten ab. Die entsprechenden durchschnittlichen Aktivitätskonzentrationen betragen $(0,58 \pm 0,09) \text{ Bq kg}^{-1}$ für ^{235}U und $(14,8 \pm 0,8) \text{ Bq kg}^{-1}$ für ^{234}U .

Das Tiefenprofil der $^{239, 240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration (s. Abb. 104) stellt wie das entsprechende Profil »Woronowo« einen typischen Vertreter für den Fall einer relativ jungen (in Anbetracht der für Plutonium zu erwartenden geringen Migrationsgeschwindigkeiten) oberflächlichen Bodenkontamination dar, d. h., die $^{239, 240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration ist an der Bodenoberfläche am größten und nimmt in tieferen Bodenschichten deutlich ab. Ein Großteil des Plutoniums ist hier nicht tiefer als 1 cm in den Boden eingedrungen. Unterhalb von etwa 15 cm ist kein $^{239, 240}\text{Pu}$ zu erkennen. Einen ähnlichen Verlauf zeigt die ^{238}Pu -Aktivitätskonzentration (s. Abb. 105); allerdings ist bereits unterhalb von etwa 3 cm kein ^{238}Pu mehr nachweisbar. Wie das in Abb. 106 gezeigte $^{238}\text{Pu}/^{239, 240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis zeigt, stammt das Plutonium der obersten Bodenschicht (0–1 cm) zum größten Teil aus Tschernobyl 4. Die leichte Abreicherung von ^{238}Pu in der aufliegenden Streu ist möglicherweise infolge einer Mobilisierung von ^{242}Cm durch Huminsäuren entstanden. Bereits unterhalb von 1 cm Tiefe wird der größte Teil der Plutonium-Kontamination durch den Kernwaffen-Fallout gebildet.

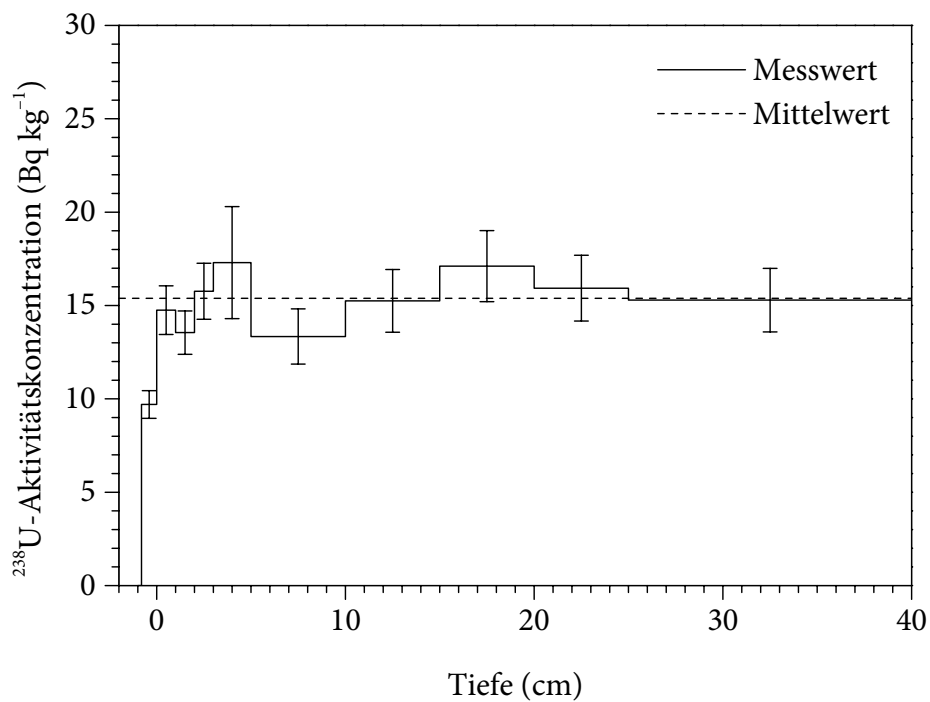


Abb. 101: ^{238}U -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Tschigiri«

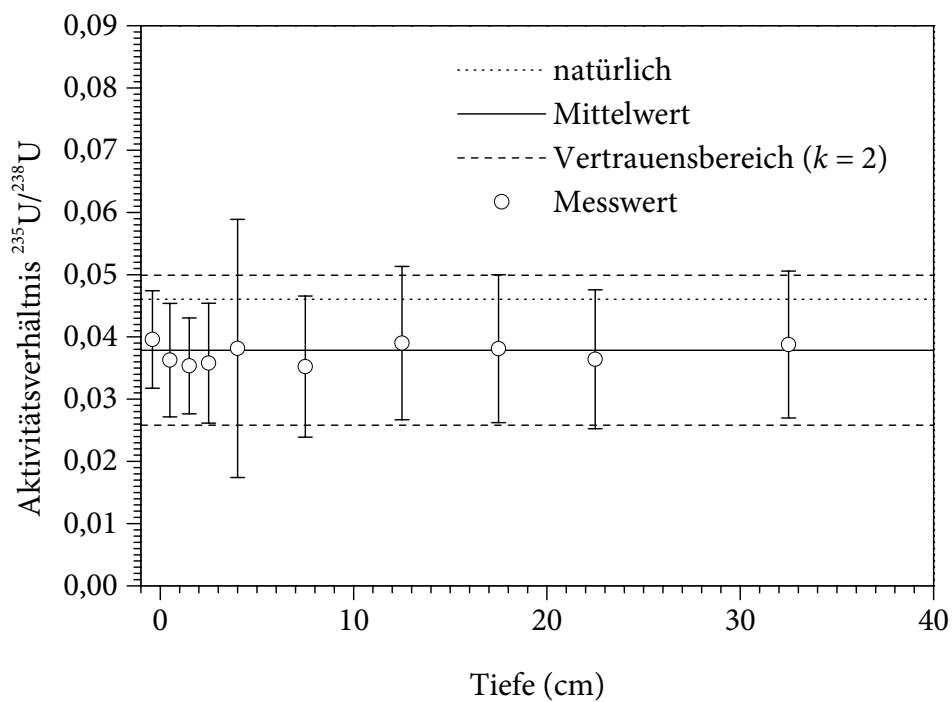


Abb. 102: $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Tschigiri«. Die Unsicherheiten sind erweiterte Standardunsicherheiten ($k = 2$).

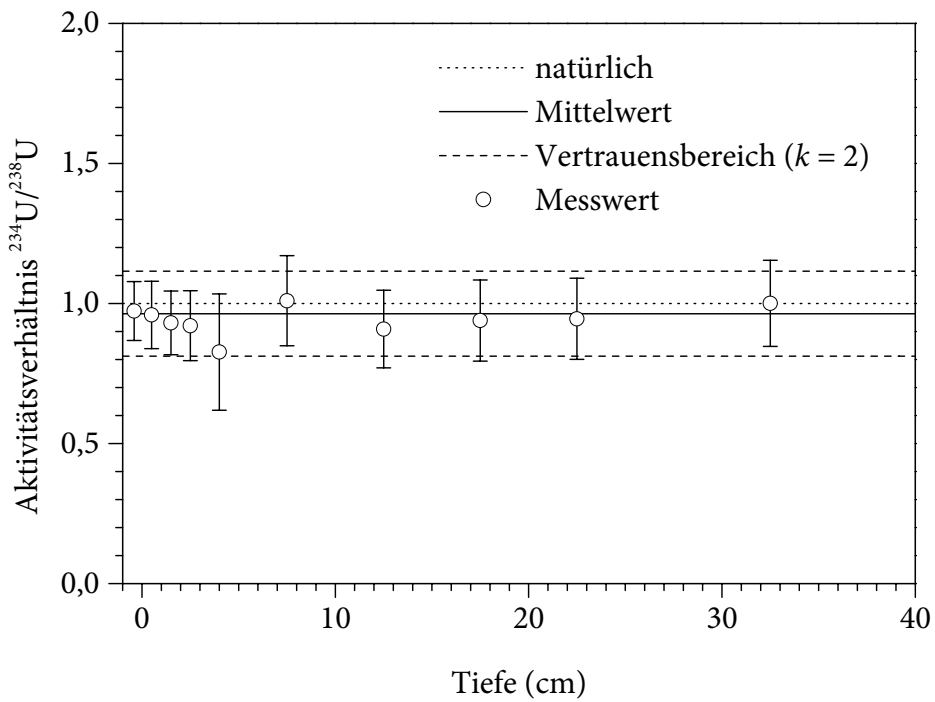


Abb. 103: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Tschigiri«. Die Unsicherheiten sind erweiterte Standardunsicherheiten ($k = 2$).

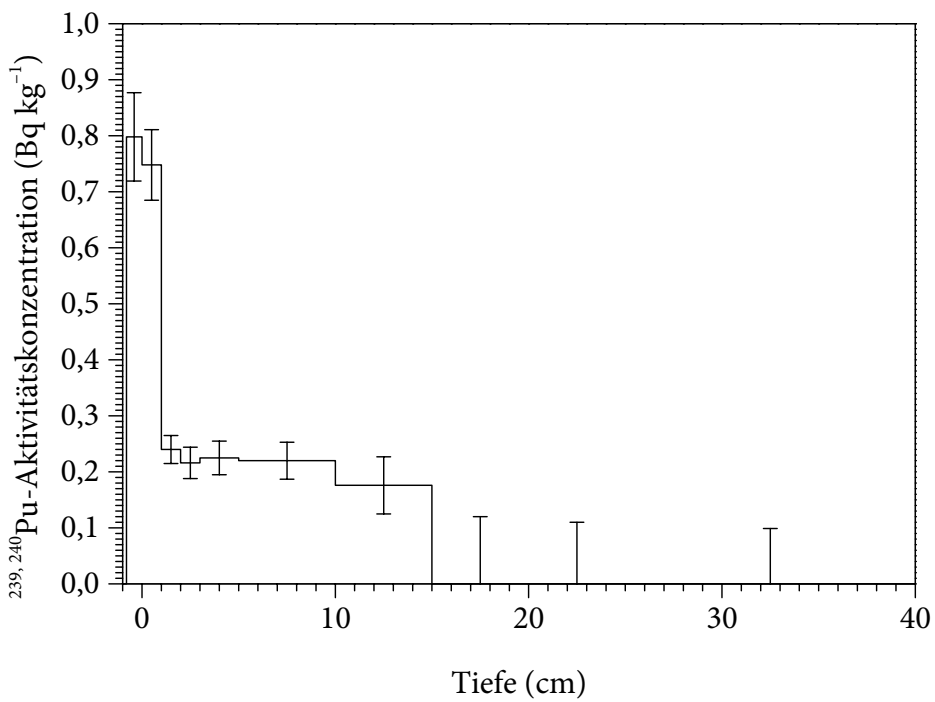


Abb. 104: $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Tschigiri«

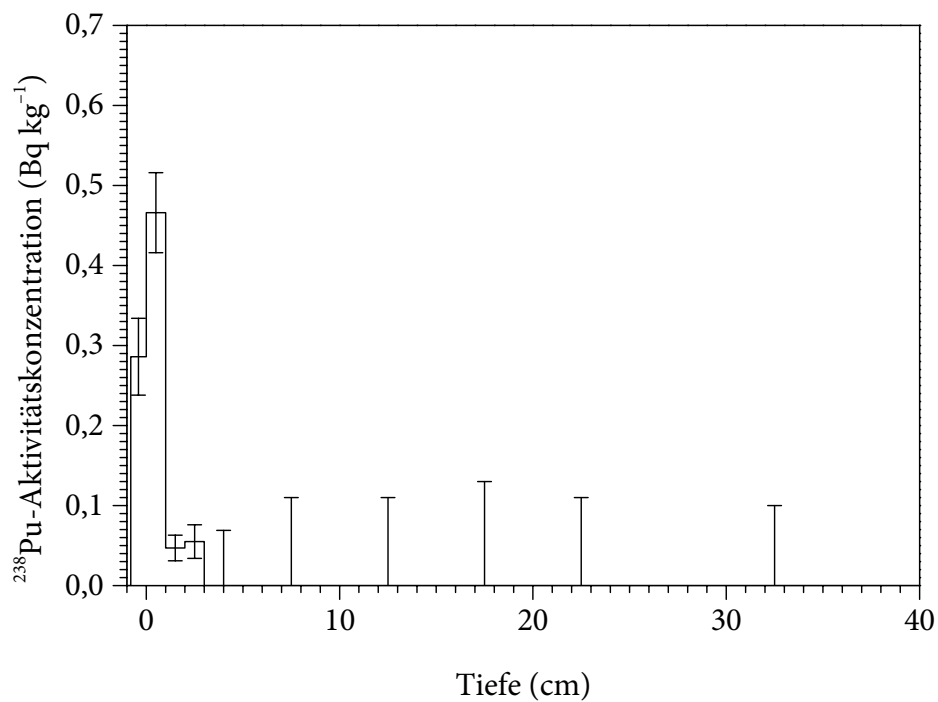


Abb. 105: ^{238}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Tschigiri«

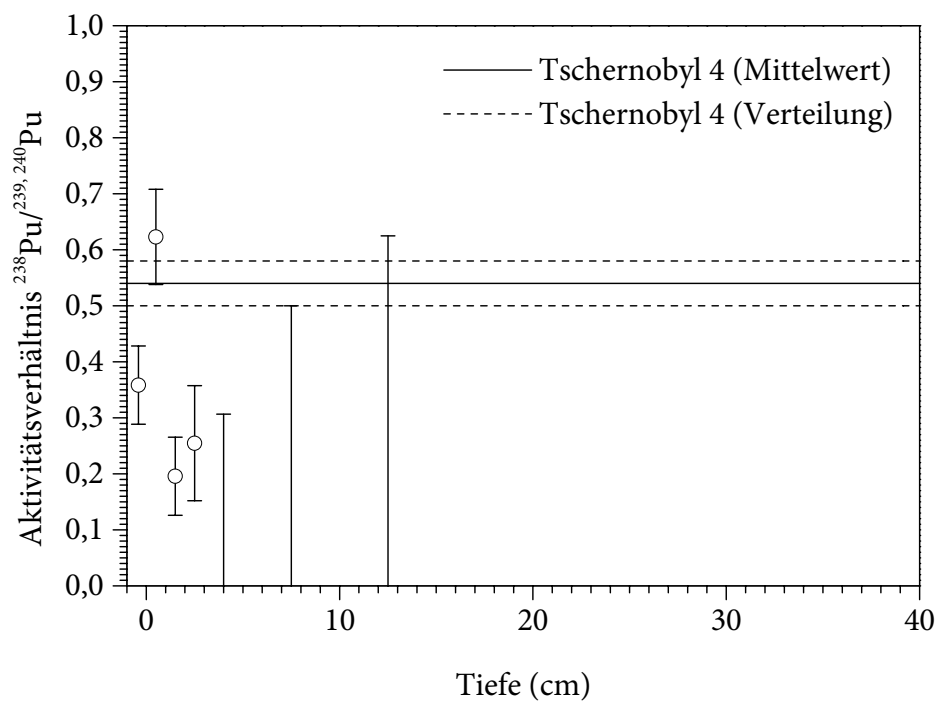


Abb. 106: $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Tschigiri«. Die Unsicherheiten sind erweiterte Standardunsicherheiten ($k = 2$).

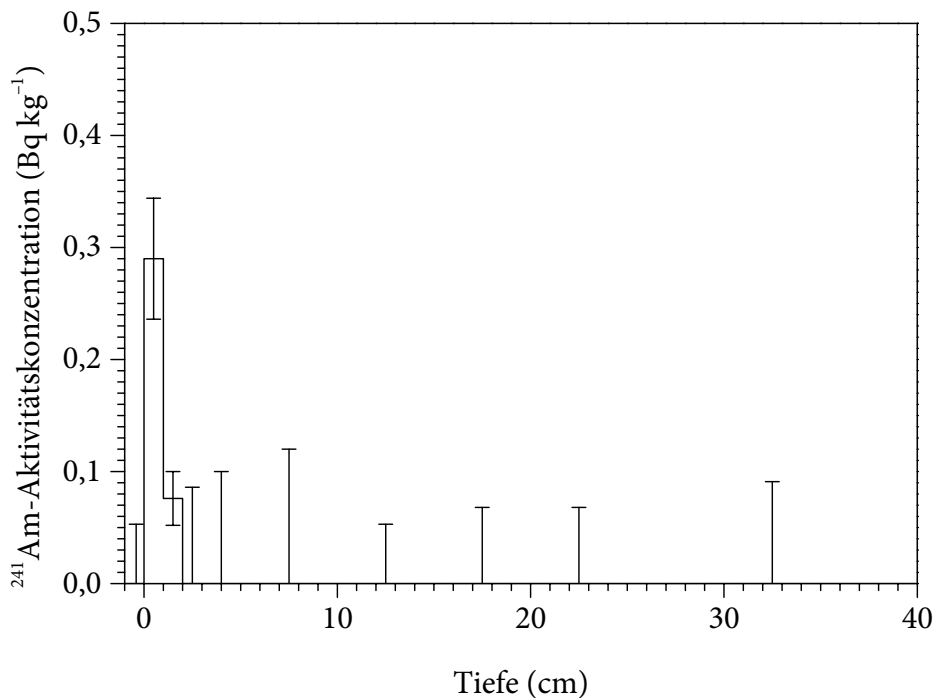


Abb. 107: ²⁴¹Am-Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Tschigiri«

Die ²⁴¹Am-Aktivitätskonzentration weist wie die Plutonium-Kontamination in einer Tiefe von 0–1 cm die höchsten Werte auf (vgl. Abb. 107). Unterhalb von 1 cm Tiefe fällt sie steil ab und liegt unterhalb von 2 cm Tiefe bereits unter der Nachweisgrenze. Auch bei diesem Bodenprofil erscheint die insgesamt vorgefundene ²⁴¹Am-Aktivität im Vergleich zu der angenommenen ursprünglichen ²⁴¹Pu-Aktivität zu gering, was vermutlich durch eine Verlagerung des Americiums in größere Tiefenbereiche verursacht wurde, welche auf eine erhöhte Mobilität des Americiums im Vergleich zu der des Plutoniums zurückzuführen ist. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, dass in der aufliegenden Streu kein ²⁴¹Am nachweisbar ist, obwohl in dieser Schicht relativ hohe Plutonium-Aktivitätskonzentrationen vorherrschen. Dieser Befund ist durch die Mobilisierung des Americiums durch Huminsäuren zu erklären. Diese Vorstellung ist konsistent mit der Annahme, dass die verminderte ²³⁸Pu-Aktivitätskonzentration in ebendieser Schicht auf eine analoge Mobilisierung von ²⁴²Cm herbeigerufen wurde.

7.1.5 Christinowka Flussufer

Das in dieser Arbeit schwerpunktmäßig untersuchte Gebiet ist das Dorf Christinowka (Христиновка), welches in Nähe von Naroditschi (Народичи) bei 51° 14' N 29° 12' E (etwa 64 km westsüdwestlich von Tschernobyl 4) liegt. Es befindet sich somit in der hoch kontaminierten zweiten Zone (s. a. Abschn. 3.2). Die räumliche Verteilung der Deposition in diesem Gebiet wurde in vorangegangenen Arbeiten anhand der ¹³⁷Cs-Kontamination

Tab. 36: Auf Trockenmassen bezogene Aktivitätskonzentrationen im Bodenprofil »Christinowka Flussufer« (Referenzdatum: 1. 7. 2003). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als »< Nachweisgrenze« dokumentiert (vgl. Abschn. 6.7.9).

| Tiefe (cm) | $a(^{234}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{235}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{239,240}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{241}\text{Am})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{244}\text{Cm})$ (Bq kg ⁻¹) |
|---------------|---|---|---|--|--|--|--|
| Streu | 27,8 ± 1,3 | 0,778 ± 0,090 | 21,4 ± 1,0 | 1,447 ± 0,095 | 2,26 ± 0,12 | 0,93 ± 0,16 | 0,072 ± 0,038 |
| 0–1 | 30,4 ± 2,1 | 1,12 ± 0,20 | 23,6 ± 1,6 | 1,482 ± 0,098 | 2,46 ± 0,14 | 0,492 ± 0,058 | < 0,042 |
| 1–2 | 32,02 ± 0,84 | 1,067 ± 0,083 | 25,22 ± 0,68 | 1,44 ± 0,10 | 3,59 ± 0,21 | 1,13 ± 0,21 | 0,176 ± 0,081 |
| 2–3 | 26,3 ± 1,0 | 0,781 ± 0,071 | 21,51 ± 0,86 | 8,97 ± 0,43 | 17,78 ± 0,82 | 9,09 ± 0,81 | 0,095 ± 0,068 |
| 3–5 | 24,6 ± 1,1 | 0,87 ± 0,10 | 21,9 ± 1,0 | 3,27 ± 0,22 | 5,07 ± 0,30 | 2,35 ± 0,31 | 0,182 ± 0,074 |
| 5–10 | 22,9 ± 1,3 | 0,83 ± 0,13 | 21,2 ± 1,2 | < 0,15 | 0,104 ± 0,055 | < 0,24 | < 0,072 |
| 5–15 | 26,3 ± 1,0 | 0,92 ± 0,10 | 24,2 ± 1,4 | < 0,14 | < 0,12 | < 0,10 | < 0,031 |
| 15–20 | 24,0 ± 1,2 | 0,85 ± 0,10 | 22,2 ± 1,0 | < 0,12 | < 0,11 | < 0,23 | < 0,070 |
| 20–25 | 21,6 ± 1,2 | 0,81 ± 0,10 | 19,98 ± 0,56 | < 0,13 | < 0,12 | < 0,18 | < 0,076 |
| 25–40 | 23,6 ± 1,5 | 0,99 ± 0,11 | 21,22 ± 0,81 | < 0,11 | < 0,10 | < 0,14 | < 0,056 |

detailliert charakterisiert [56, 57, 58, 59, 60, 61, 64, 65, 66]. Dabei wurde die höchste Depositionsdichte mit $(4,2 \pm 0,4)$ MBq m⁻² (zerfallskorrigiert zum 26. 4. 1986) im Auenboden (*Fluvisol*) eines Flussufers vorgefunden [58]. Die entsprechenden Bodenproben wurden auch für die Bestimmung der Kontamination durch Actinoide herangezogen, um eine konservative Abschätzung für das gesamte Untersuchungsgebiet zu erhalten. Die dabei erhaltenen Messergebnisse sind in Tab. 36 aufgeführt.

Trotz der beträchtlichen Kontamination des Bodens entfallen die höchsten Beiträge zu den gemessenen α -Aktivitätskonzentrationen auch hier auf ²³⁸U mit durchschnittlich $(21,7 \pm 0,9)$ Bq kg⁻¹ und ²³⁴U mit $(23,8 \pm 1,3)$ Bq kg⁻¹. Der tiefenabhängige Verlauf der ²³⁸U-Aktivitätskonzentration ist in Abb. 108 graphisch dargestellt. Dabei sind keine Abweichungen vom Mittelwert erkennbar, die über die Messunsicherheiten hinausgehen. Das ²³⁵U/²³⁸U-Aktivitätsverhältnis (s. Abb. 109) ist näherungsweise unabhängig von der Tiefe und weicht mit einem Durchschnittswert von $0,042 \pm 0,005$ nicht signifikant von dem typischen natürlichen Verhältnis ab. Das ²³⁴U/²³⁸U-Aktivitätsverhältnis (s. Abb. 110) kann weitgehend ebenfalls als konstant angenommen werden, lediglich in den obersten Bodenschichten (0–2 cm, einschließlich aufliegender Streu) ist eine geringfügige Erhöhung zu verzeichnen. Der Mittelwert von $1,10 \pm 0,08$ unterscheidet sich allerdings nicht signifikant vom theoretischen natürlichen Verhältnis. Die mittlere Uran-Konzentration von $(1,76 \pm 0,08)$ mg kg⁻¹ ist mit dem durchschnittlichen Gehalt in gewöhnlichen Oberböden vergleichbar (vgl. Abb. 76).

Die stärkere Kontamination des Bodens mit aus Tschernobyl 4 stammenden radioaktiven Stoffen zeigt sich in der deutlich erhöhten ^{239,240}Pu-Aktivitätskonzentration, welche in Abb. 111 in Abhängigkeit von der Tiefe graphisch dargestellt ist. In 2–3 cm Tiefe reicht sie mit $(17,78 \pm 0,82)$ Bq kg⁻¹ beinahe bis an den Wert für ²³⁸U heran, woraus ersichtlich wird, dass brennstoffhaltige Partikel bei der Deposition direkt bis in diese Tiefe gelangt sind [424]. Im Gegensatz zum Uran liegt das ^{239,240}Pu jedoch hauptsächlich nur in 0–5 cm Tiefe vor,

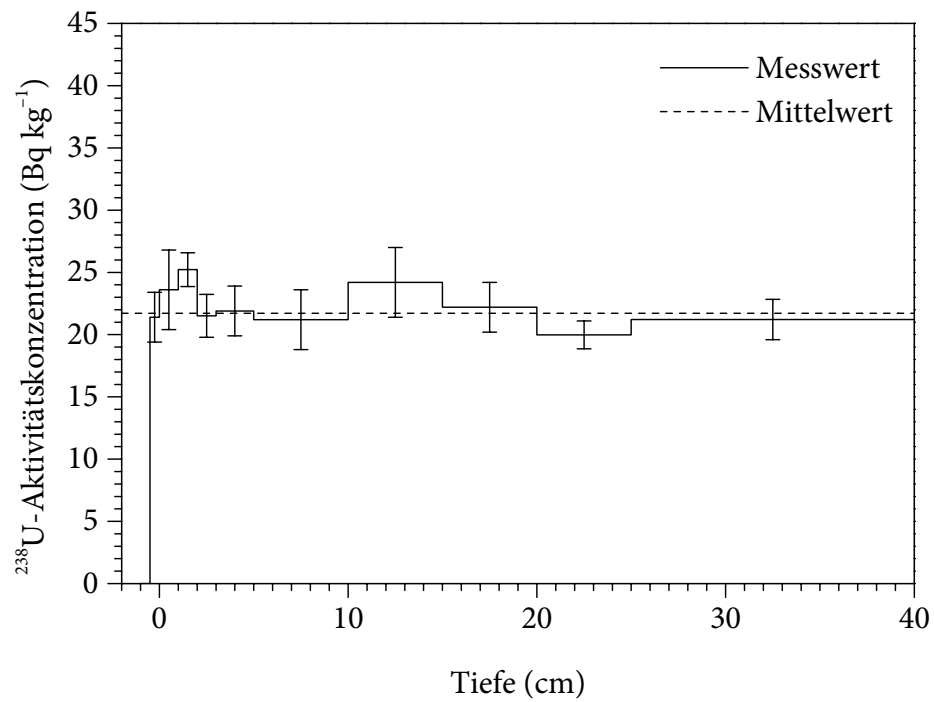


Abb. 108: ^{238}U -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Christinowka Flussufer«

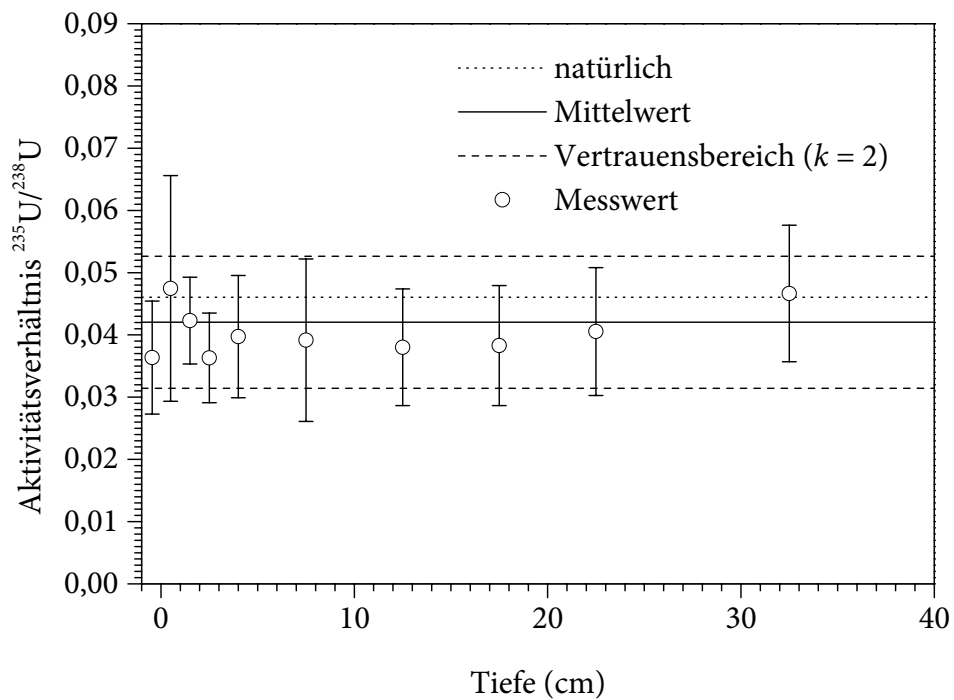


Abb. 109: $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis (mit erweiteren Standard-Unsicherheiten [$k = 2$]) in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Christinowka Flussufer«

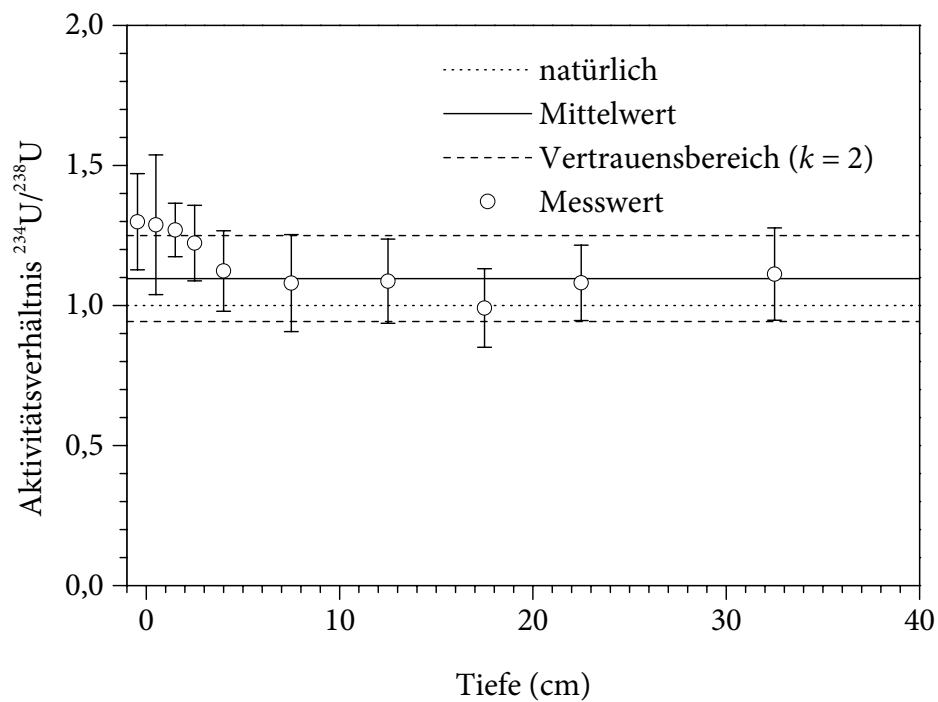


Abb. 110: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis (mit erweiteren Standard-Unsicherheiten [$k = 2$]) in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Christinowka Flussufer«

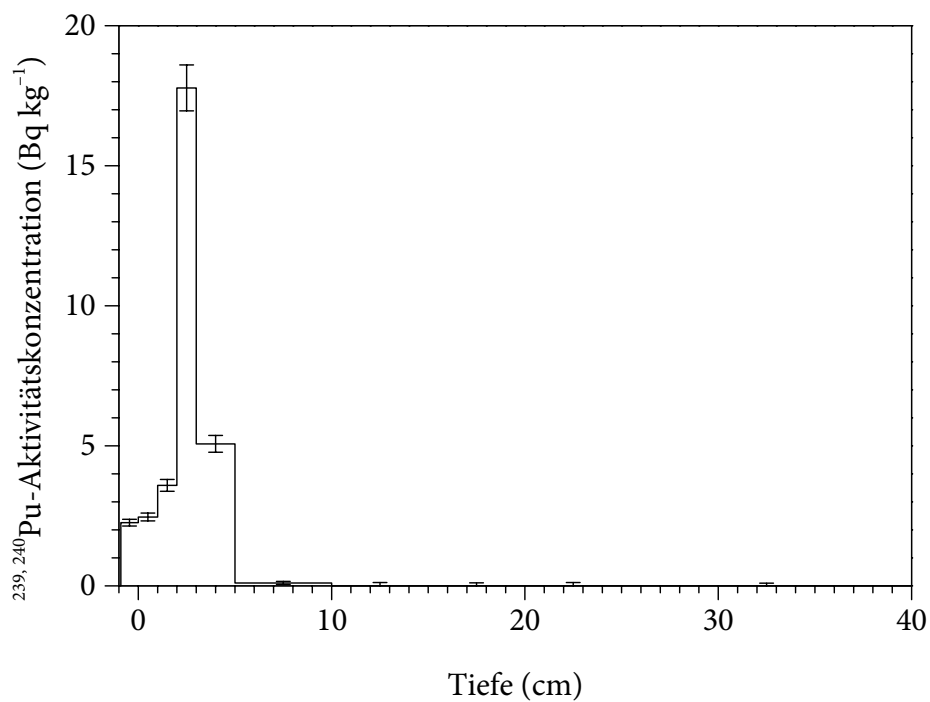


Abb. 111: $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Christinowka Flussufer«

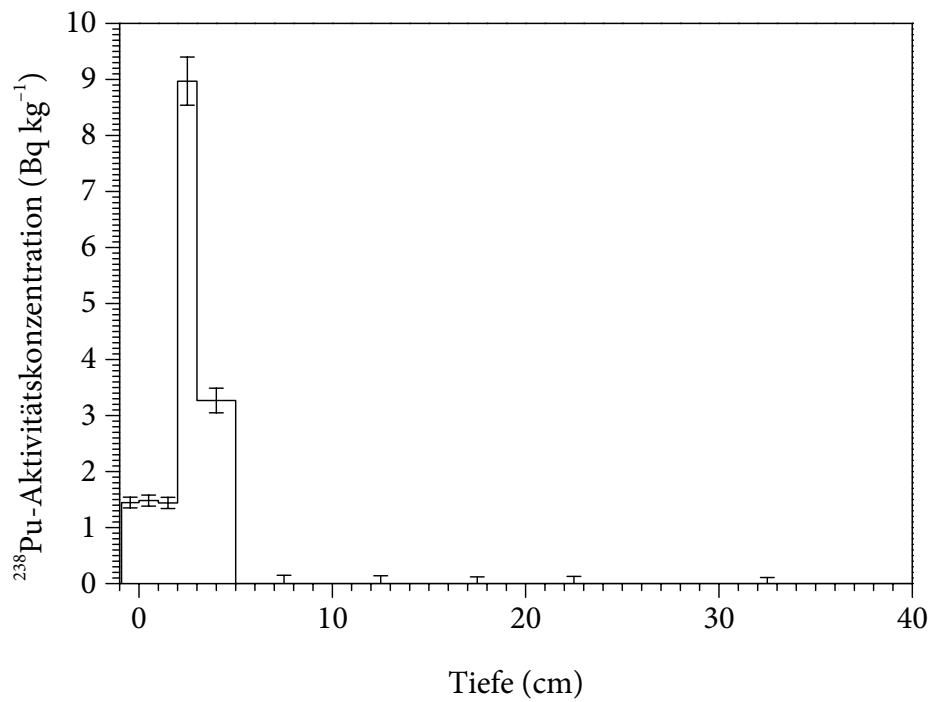


Abb. 112: ^{238}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Christinowka Flussufer«

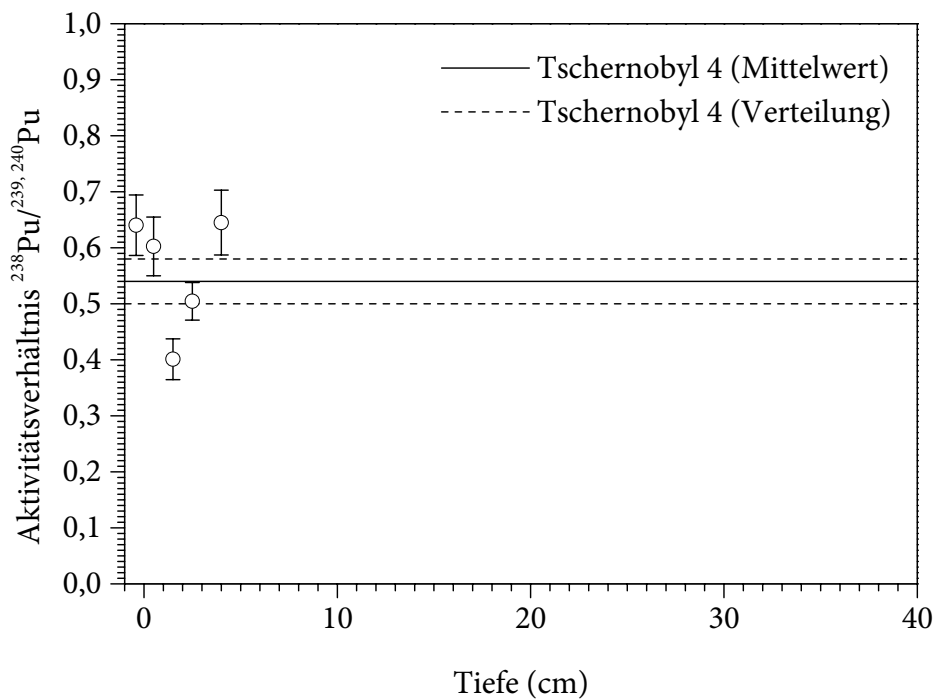


Abb. 113: $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis (mit erweiteren Standard-Unsicherheiten [$k = 2$]) in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Christinowka Flussufer«

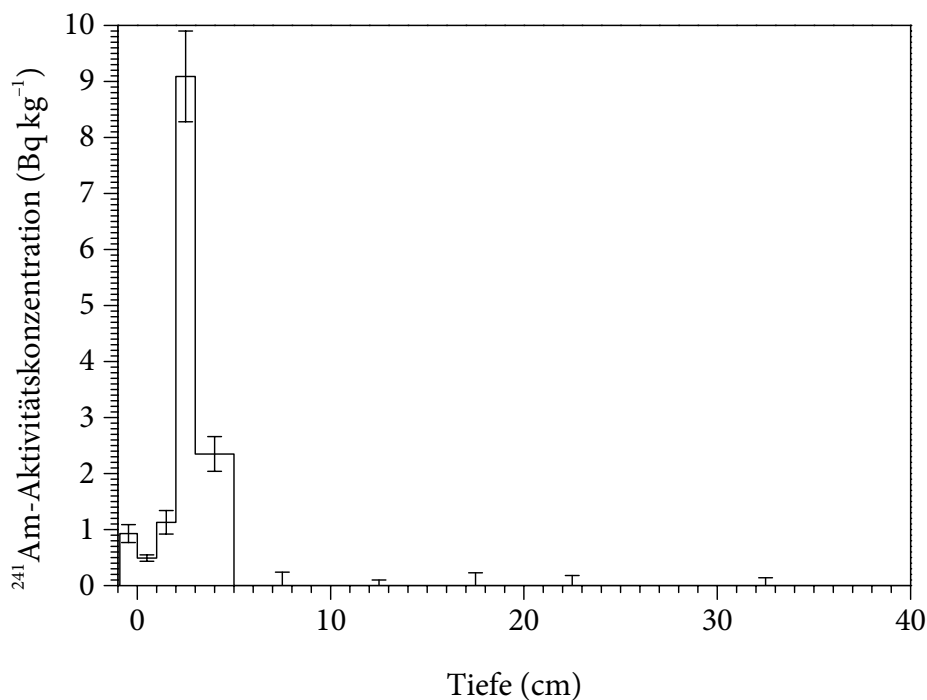


Abb. 114: ^{241}Am -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Christinowka Flussufer«

unterhalb von etwa 10 cm Tiefe ist es gar nicht nachweisbar. Ein ähnliches Bild ergibt sich für den Verlauf der ^{238}Pu -Aktivitätskonzentration (s. Abb. 112); allerdings ist bereits unterhalb von etwa 5 cm Tiefe kein ^{238}Pu nachweisbar. Anhand des hohen $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnisses in den kontaminierten Bodenschichten (s. Abb. 113) lässt sich zeigen, dass das hier vorgefundene Plutonium nahezu ausschließlich aus Tschernobyl 4 stammt. Dabei entspricht das $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis im am stärksten kontaminierten Bereich in 2–3 cm Tiefe mit einem Wert von $0,50 \pm 0,03$ sehr genau dem für Plutonium aus Tschernobyl 4 erwarteten Wert. Die geringfügigen Abweichungen der $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnisse in den benachbarten Bodenschichten können zum Teil auf unterschiedliche Mobilitäten der Verbindungen von ^{242}Cm und $^{239,240}\text{Pu}$ zurückzuführen sein. Der geringe erwartete Beitrag des Kernwaffen-Fallouts ist angesichts der durch die hohen Werte bedingten großen absoluten Unsicherheiten der vorliegenden Aktivitätskonzentrationen dagegen nicht auszumachen. Lediglich unterhalb von etwa 5 cm Tiefe erscheint der relative Anteil von ^{238}Pu und somit auch der des aus Tschernobyl 4 stammenden Plutoniums geringer.

Der tiefenabhängige Verlauf der ^{241}Am -Aktivitätskonzentration ist mit dem Profil der Plutonium-Kontamination vergleichbar (s. Abb. 114). Insbesondere weist das ^{241}Am wie das Plutonium in 2–3 cm Tiefe die höchste Aktivitätskonzentration auf. Die Verhältnisse der Werte in den tieferen Bodenschichten (3–5 cm) zu den Werten in den höheren Schichten (0–2 cm) erscheinen im Fall des ^{241}Am größer als im Fall des $^{239,240}\text{Pu}$, was auf eine schnellere Migration des Americiums in größere Tiefen hindeutet. Insgesamt erscheint die gefundene ^{241}Am -Aktivität im Vergleich zu den Aktivitäten der Plutonium-Nuklide zu gering, was durch die vermutete schnellere vertikale Migration zu erklären ist.

7.1.6 Christinowka Wiese

Nur wenige hundert Meter von der Probeentnahmestelle »Christinowka Flussufer« entfernt wurde anhand der ^{137}Cs -Aktivitätsmessungen eine Versuchswiese ausgewählt, die die Kontamination des besiedelten Gebiets von Christinowka möglichst realistisch repräsentieren sollte. Die ^{137}Cs -Depositionsdichte war hier mit $(738 \pm 50) \text{ kBq m}^{-2}$ (zerfallskorrigiert zum 26. 4. 1986) deutlich geringer als am »Christinowka Flussufer« [58]. Das an dieser Stelle entnommene, aus Fahlerde (*Eutric Podsoluvisol*) bestehende Bodenprofil »Christinowka Wiese« war wie die anderen betrachteten Profile nicht durch landwirtschaftliche Aktivitäten gestört worden; es fand lediglich eine gelegentliche Beweidung statt. Die in den einzelnen Bodenschichten gemessenen Aktivitätskonzentrationen der Actinoide sind in Tab. 37 angegeben.

Auch im Bodenprofil »Christinowka Wiese« stellt das Uran das wichtigste Actinoid dar. Den tiefenabhängigen Verlauf der ^{238}U -Aktivitätskonzentration zeigt Abb. 115. Auffällig ist dabei, dass die Messwerte für die einzelnen Bodenschichten teilweise über das Ausmaß der Messunsicherheiten hinaus voneinander abweichen, was die Ungestörtheit des Bodenprofils belegt. Dabei erscheinen die einzelnen Werte sowie der Mittelwert von $(14,6 \pm 0,5) \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{238}U im Vergleich zu den Aktivitätskonzentrationen in anderen Oberböden (vgl. Abb. 76) nicht ungewöhnlich. Auch das durchschnittliche $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von $0,039 \pm 0,009$ (s. Abb. 116) und das durchschnittliche $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von $1,14 \pm 0,07$ (s. Abb. 117) weichen nicht signifikant von typischen natürlichen Werten ab.

Die $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentrationen liegen deutlich unter den Werten für Uran. Die höchsten Werte wurden in den oberen Bodenschichten von 0–10 cm gefunden (vgl. Abb. 118); das Maximum liegt im Tiefenbereich von 5–10 cm. Vermutlich ist hier ein großer

Tab. 37: Auf Trockenmassen bezogene Aktivitätskonzentrationen im Bodenprofil »Christinowka Wiese« (Referenzdatum: 1. 7. 2003). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als »< Nachweisgrenze« dokumentiert (vgl. Abschn. 6.7.9).

| Tiefe (cm) | $a(^{234}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{235}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{239,240}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{241}\text{Am})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{244}\text{Cm})$ (Bq kg ⁻¹) |
|------------|---|---|---|--|--|--|--|
| Streu | $15,33 \pm 0,84$ | $0,368 \pm 0,075$ | $12,76 \pm 0,72$ | $0,427 \pm 0,049$ | $0,612 \pm 0,054$ | $0,56 \pm 0,12$ | < 0,15 |
| 0–1 | $20,5 \pm 1,4$ | $0,71 \pm 0,15$ | $16,4 \pm 1,1$ | $0,388 \pm 0,049$ | $0,568 \pm 0,056$ | $0,51 \pm 0,12$ | < 0,10 |
| 1–2 | $16,76 \pm 0,71$ | $0,400 \pm 0,053$ | $12,87 \pm 0,56$ | $0,213 \pm 0,038$ | $0,570 \pm 0,053$ | $0,52 \pm 0,15$ | < 0,14 |
| 2–3 | $16,89 \pm 0,92$ | $0,61 \pm 0,28$ | $12,80 \pm 0,77$ | $0,160 \pm 0,032$ | $0,446 \pm 0,044$ | $0,36 \pm 0,11$ | < 0,12 |
| 3–5 | $19,2 \pm 1,4$ | $0,78 \pm 0,35$ | $16,2 \pm 1,1$ | $0,138 \pm 0,032$ | $0,467 \pm 0,045$ | $0,53 \pm 0,15$ | < 0,21 |
| 5–10 | $12,99 \pm 0,61$ | $0,399 \pm 0,053$ | $10,60 \pm 0,51$ | $0,443 \pm 0,050$ | $0,640 \pm 0,052$ | $0,67 \pm 0,20$ | < 0,29 |
| 10–15 | $14,29 \pm 0,72$ | $0,50 \pm 0,11$ | $13,02 \pm 0,58$ | < 0,15 | $0,319 \pm 0,053$ | < 0,63 | < 0,19 |
| 15–20 | $19,12 \pm 0,54$ | $0,65 \pm 0,15$ | $16,35 \pm 0,57$ | < 0,12 | $0,164 \pm 0,055$ | < 0,53 | < 0,16 |
| 20–25 | $11,08 \pm 0,37$ | $0,35 \pm 0,10$ | $10,05 \pm 0,47$ | < 0,13 | < 0,12 | < 0,61 | < 0,19 |
| 25–40 | $18,43 \pm 0,89$ | $0,66 \pm 0,15$ | $16,57 \pm 0,58$ | < 0,11 | < 0,11 | < 1,06 | < 0,32 |

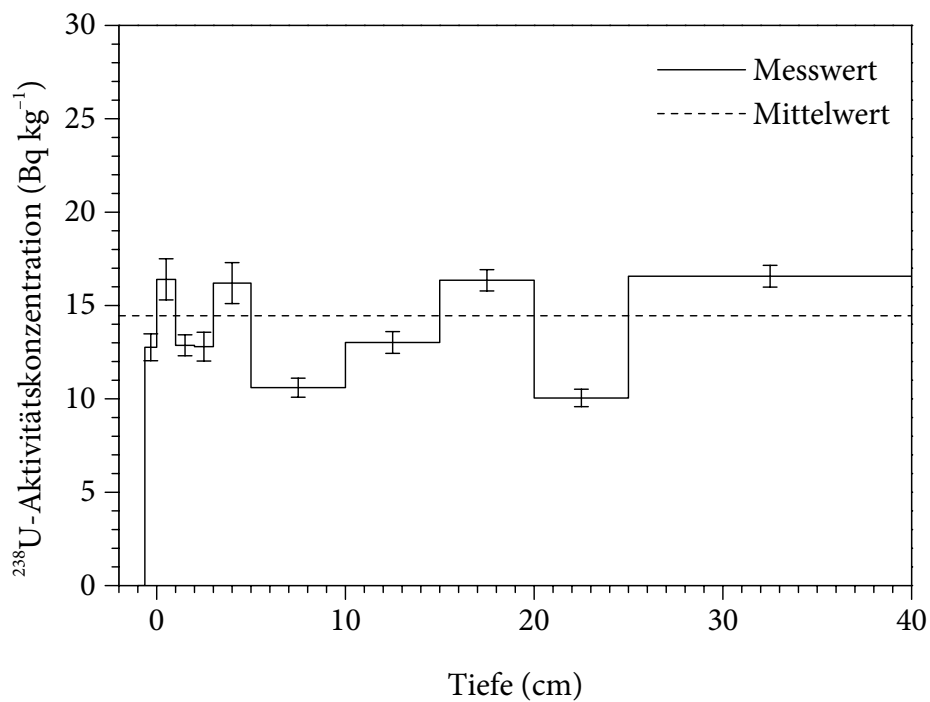


Abb. 115: ^{238}U -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Christinowka Wiese«

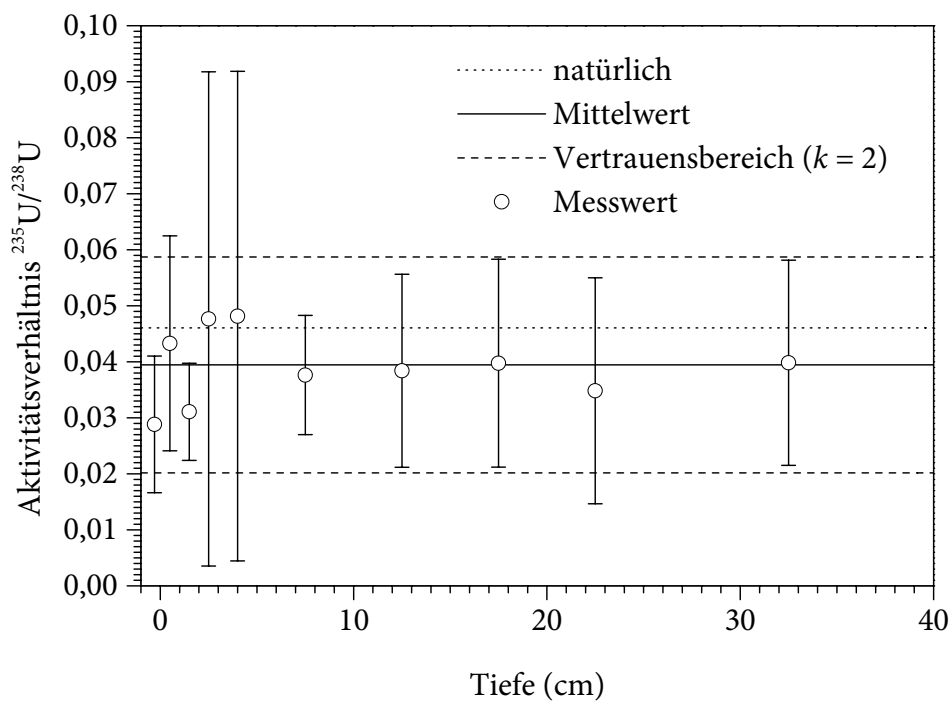


Abb. 116: $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis (mit erweiteren Standard-Unsicherheiten [$k = 2$]) in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Christinowka Wiese«

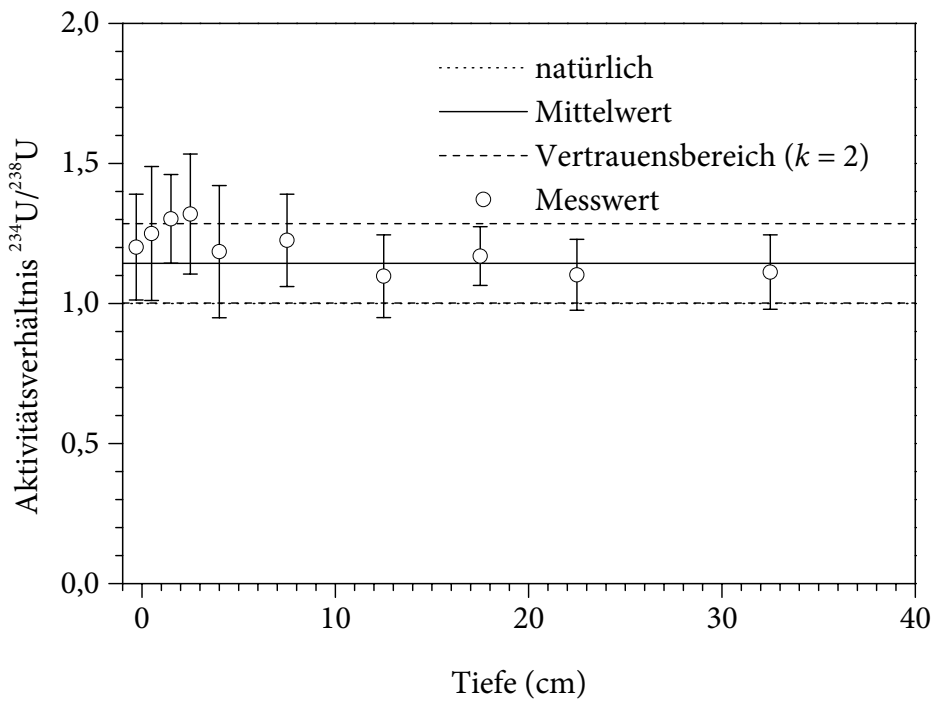


Abb. 117: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis (mit erweiteren Standard-Unsicherheiten [$k = 2$]) in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Christinowka Wiese«

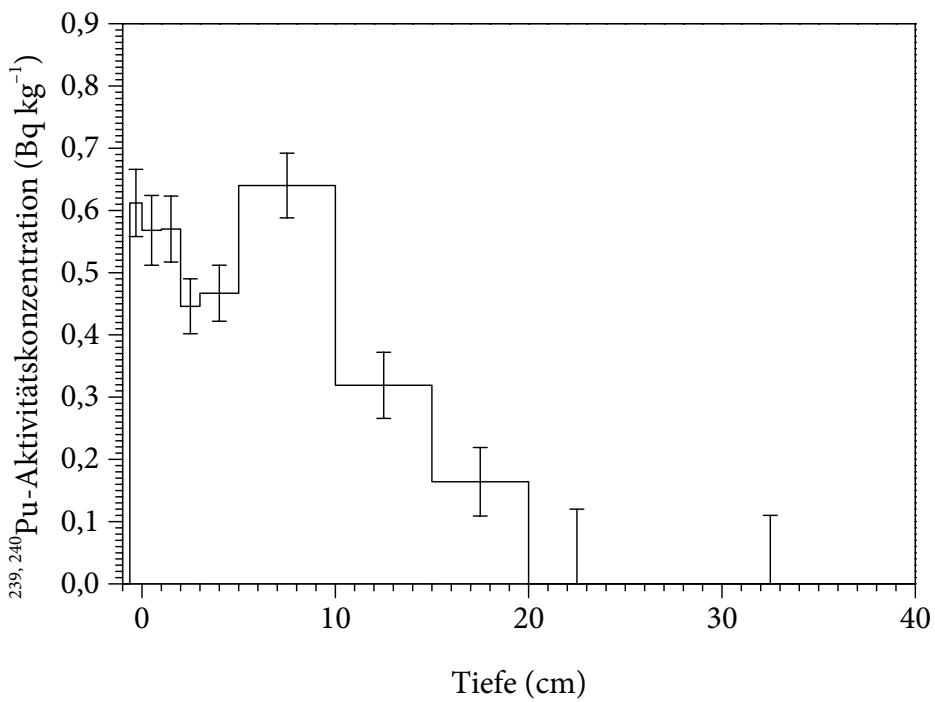


Abb. 118: $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Christinowka Wiese«

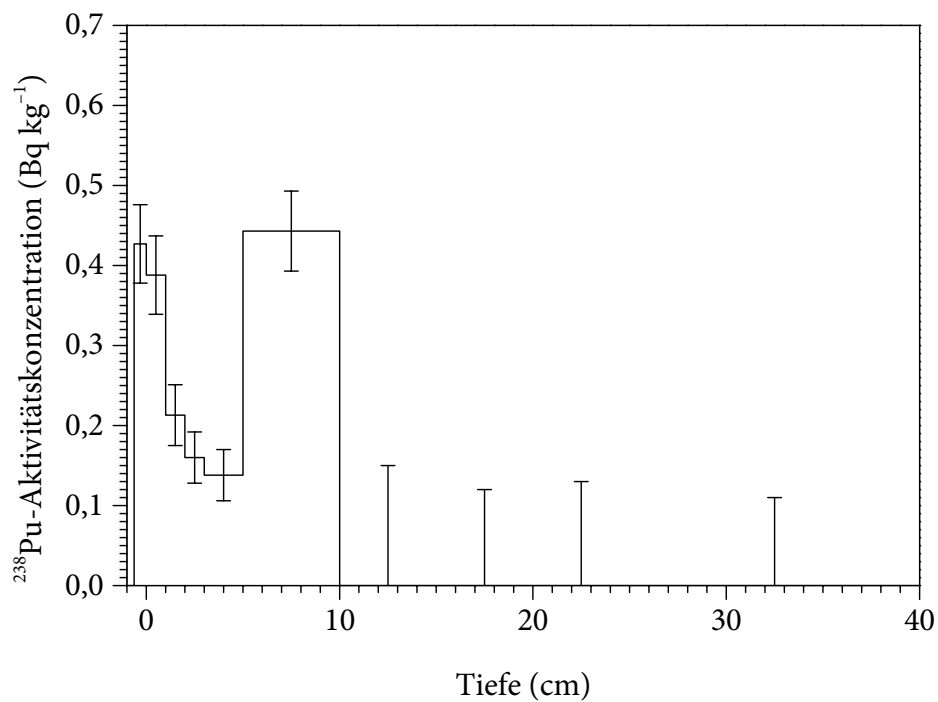


Abb. 119: ^{238}Pu -Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Christinowka Wiese«

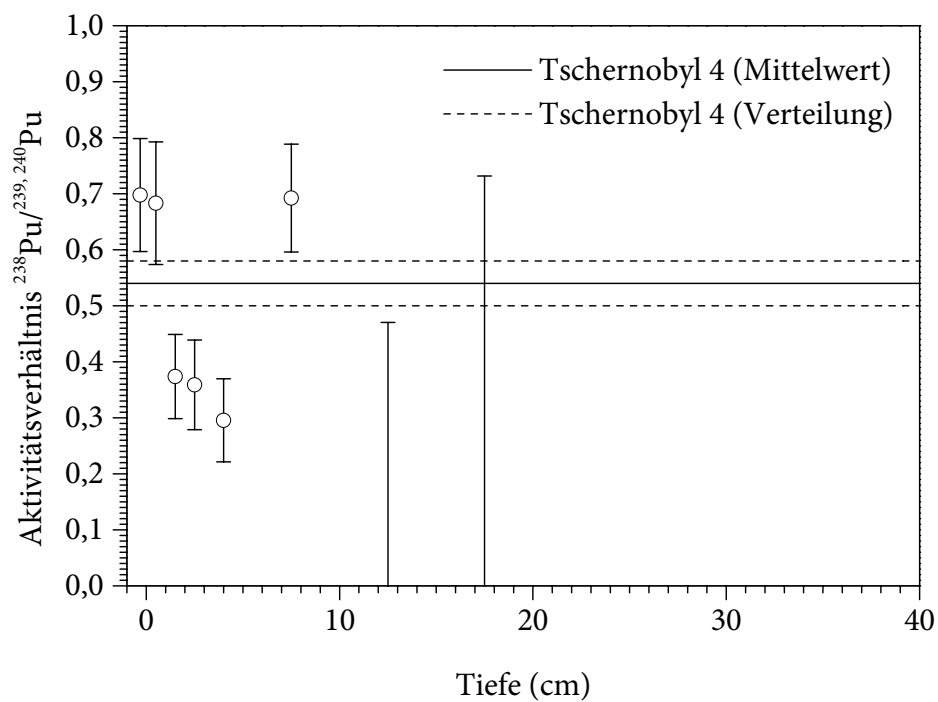


Abb. 120: $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis (mit erweiteren Standard-Unsicherheiten [$k = 2$]) in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Christinowka Wiese«

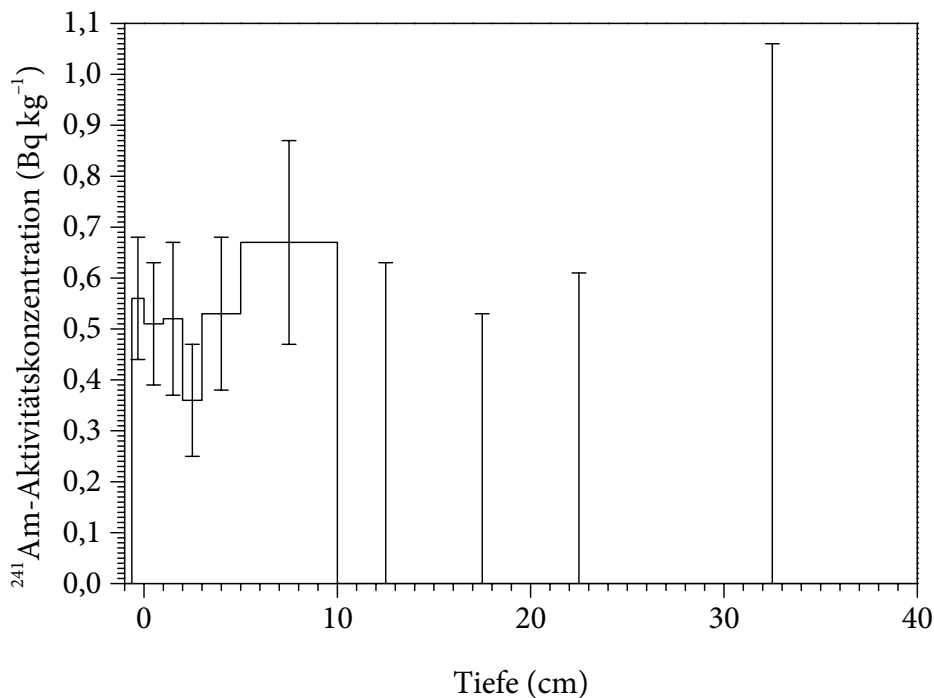


Abb. 121: ²⁴¹Am-Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Christinowka Wiese«

Teil der brennstoffhaltigen Partikel bei der Deposition direkt bis in eine Tiefe von mehr als 5 cm vorgedrungen [424]. In tieferen Schichten ist die ^{239,240}Pu-Aktivitätskonzentration deutlich geringer; unterhalb von etwa 20 cm ist kein Plutonium mehr nachweisbar. Einen ähnlichen tiefenabhängigen Verlauf zeigt auch die ²³⁸Pu-Aktivitätskonzentration (s. Abb. 119). Das Maximum im Bereich von 5–10 cm Tiefe ist auch im Fall dieses Nuklids deutlich ausgeprägt. Allerdings liegt die ²³⁸Pu-Aktivitätskonzentration bereits unterhalb von etwa 10 cm Tiefe unter der Erkennungsgrenze, was auf einen erhöhten Beitrag von Kernwaffen-Fallout zurückzuführen ist. Wie bei der Betrachtung der ²³⁸Pu/^{239,240}Pu-Aktivitätsverhältnisse (s. Abb. 120) deutlich wird, entspricht die durchschnittliche Zusammensetzung des Plutoniums in 0–10 cm Tiefe mit einem Wert von $0,577 \pm 0,001$ sehr genau dem für Plutonium aus Tschernobyl 4 erwarteten Wert von $0,54 \pm 0,04$. Die Werte in den einzelnen Bodenschichten weichen jedoch zum Teil signifikant nach oben oder unten von diesem Mittelwert ab. Die Ursache für diese scheinbare Entmischung von ²³⁸Pu und ^{239,240}Pu ist in erster Linie in der unterschiedlichen Mobilität von ²⁴²Cm und ^{239,240}Pu zu suchen. Diese Differenzierung wird insbesondere durch den Einfluss der in den obersten Bodenschichten vorliegenden Huminstoffe hervorgerufen (vgl. Abschn. 5.5.4).

Der tiefenabhängige Verlauf der ²⁴¹Am-Aktivitätskonzentration ist in Abb. 121 graphisch dargestellt. Auch in diesem Fall ist das Maximum im Bereich von 5–10 cm Tiefe zu erkennen. In den darüber liegenden Bodenschichten sind die Werte nur geringfügig vermindert. Dagegen liegt bereits unterhalb von etwa 10 cm die ²⁴¹Am-Aktivitätskonzentration unter der Erkennungsgrenze.

7.1.7 Nowo-Schepelitschi

In allen bisher betrachteten Bodenprofilen wurde weniger ^{241}Am nachgewiesen, als unmittelbar in Entsprechung zu der angenommenen Zusammensetzung des Kernbrennstoffs von Tschernobyl 4 (vgl. Abschn. 2.5, 4.3 und 4.4) zu erwarten war. Als Ursache wird eine – im Vergleich zur besonders geringen Mobilität der in den Böden vorherrschenden Plutonium-Verbindungen – erhöhte vertikale Migration der Americium-Verbindungen vermutet. Demnach wurde das ^{241}Am teilweise in größere Tiefen verlagert und gleichmäßiger verteilt, sodass in einzelnen Bodenschichten Aktivitätskonzentrationen unterhalb der Erkennungsgrenze resultierten. Wahrscheinlich aus dem gleichen Grund wurden überwiegend nur geringe ^{244}Cm -Aktivitätskonzentrationen festgestellt.

Diese Vermutung wird durch den besonderen Befund für das Bodenprofil »Lewkow« gestützt. In diesem Fall ist das aus den obersten Bodenschichten transportierte ^{241}Am in einer Tiefe von etwa 20–25 cm auf eine natürliche Barriere aufgelaufen (vgl. Abschn. 7.1.1). In diesem Bereich ist der K_D -Wert für Americium und somit auch Curium erheblich erhöht (vgl. Abschn. 5.5.7) und somit die Migrationsgeschwindigkeit entsprechend vermindert, sodass hier das ^{241}Am deutlich aufkonzentriert wurde. Hierfür kann unter anderem ein verstärktes Sorptionsvermögen der betroffenen Bodenschicht verantwortlich sein, welches beispielsweise durch einen erhöhten Anteil von Tonen im mineralischen Boden erreicht werden kann. Darüber hinaus sind verschiedene andere Veränderungen des chemischen Milieus als Ursache denkbar (vgl. Abschn. 5.5).

Ein natürliches Analogon für diesen Transportprozess von Americium(III)- und Curium(III)-Verbindungen ist die Podsolierung, bei der Eisen(III)- und Aluminium(III)-Verbindungen als Folge des Einwirkens saurer Huminstoffe aus dem Oberboden ausgewaschen werden, wodurch dieser sichtbar gebleicht wird. Im Unterboden erfolgt eine Anreicherung der Eisen(III)- und Aluminium(III)-Verbindungen, wodurch dieser häufig intensiv rotbraun gefärbt ist. Unter anderem wegen des unterschiedlichen Alters von Böden und Kontaminationen sind jedoch die Orte der Anreicherung von Eisen(III)- bzw. Americium(III)-Verbindungen nicht zwangsläufig identisch.

Einen weiteren Hinweis für die vermuteten unterschiedlichen Mobilitäten stellen die mehrfach beobachteten Inhomogenitäten von ^{238}Pu und $^{239,240}\text{Pu}$ dar, welche vermutlich durch unterschiedliche Migrationsvorgänge von ^{242}Cm und $^{239,240}\text{Pu}$ hervorgerufen worden sind. Da allerdings das ^{242}Cm ($t_{1/2} = 162,9$ d) weitgehend zerfallen ist und das ^{244}Cm teilweise nicht oder nur mit großen Unsicherheiten bestimmt werden konnte, kann der direkte experimentelle Nachweis für diesen Sachverhalt im Fall der bisher betrachteten Bodenprofile nicht erbracht werden. Besonders kritisch für alle Analogieschlüsse ist dabei die Gültigkeit der Annahme einer hinreichenden chemischen Ähnlichkeit von Americium und Curium.

Zur Aufklärung der beschriebenen Zusammenhänge wurde ein zusätzliches Bodenprofil untersucht, welches 1996 in einem Kiefernwald bei Nowo-Schepelitschi (Ново-Шепеличи) entnommen worden war [425]. Die Probeentnahmestelle bei $51^\circ 25' \text{ N } 30^\circ 2' \text{ E}$ lag nur etwa 5,5 km nordwestlich von Tschernobyl 4 und war dementsprechend außerordentlich hoch kontaminiert. Die besonders intensive Kontamination mit den schwer flüchtigen Bestandteilen des aus Tschernobyl 4 stammenden Kernbrennstoffs ermöglichte auch in den tieferen Bodenschichten eine Bestimmung der ^{241}Am -Aktivitätskonzentration, wo bei den bisher

untersuchten Bodenprofilen bereits die Erkennungsgrenze unterschritten war. Die ^{241}Am -Aktivitäten waren teilweise derart hoch, dass diese mithilfe der γ -Spektrometrie verifiziert werden konnten (vgl. Abschn. 6.1) [425]. Darüber hinaus konnten auch die in relativ geringen Aktivitäten vorkommenden Nuklide ^{244}Cm und ^{243}Am betrachtet werden. Ein weiterer Vorteil, der in diesem Zusammenhang auftrat, bestand darin, dass im Vergleich zu der überwiegenden, aus Tschernobyl 4 stammenden Kontamination alle anderen Quellen, wie

Tab. 38: Auf Trockenmassen bezogene Aktivitätskonzentrationen im Bodenprofil »Nowo-Schepelitschi 1996« (Referenzdatum: 1. 7. 2003)

| Tiefe (cm) | $a(^{238}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{239,240}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{241}\text{Am})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{243}\text{Am})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{244}\text{Cm})$ (Bq kg ⁻¹) |
|------------|--|--|--|--|--|
| Streu | | | $(5,72 \pm 0,30) \cdot 10^4$ | | |
| 0–1 | 136 ± 9 | 314 ± 17 | $(2,55 \pm 0,13) \cdot 10^4$ | 227 ± 12 | 790 ± 41 |
| 1–2 | $29,1 \pm 1,9$ | $62,0 \pm 3,5$ | $(2,30 \pm 0,12) \cdot 10^3$ | $12,7 \pm 0,7$ | $76,1 \pm 3,9$ |
| 2–3 | $31,1 \pm 1,7$ | $70,7 \pm 3,6$ | $(5,81 \pm 0,30) \cdot 10^2$ | $6,79 \pm 0,35$ | $18,6 \pm 1,0$ |
| 3–4 | $3,81 \pm 0,27$ | $9,2 \pm 0,5$ | $(2,47 \pm 0,13) \cdot 10^2$ | $1,53 \pm 0,08$ | $5,19 \pm 0,27$ |
| 4–5 | $5,13 \pm 0,33$ | $10,8 \pm 0,6$ | $(2,43 \pm 0,13) \cdot 10^2$ | $3,19 \pm 0,17$ | $8,03 \pm 0,42$ |
| 5–10 | | | $(1,07 \pm 0,06) \cdot 10^2$ | | |
| 10–15 | | | $(2,49 \pm 0,13) \cdot 10^1$ | | |
| 15–20 | | | $(8,02 \pm 0,42) \cdot 10^0$ | | |

Tab. 39: Auf Trockenmassen bezogene Aktivitätskonzentrationen im Bodenprofil »Nowo-Schepelitschi 2004« (Referenzdatum: 1. 7. 2003)

| Tiefe (cm) | $a(^{238}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{239,240}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{241}\text{Am})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{243}\text{Am})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{244}\text{Cm})$ (Bq kg ⁻¹) |
|------------|--|--|--|--|--|
| Streu | | | $(5,99 \pm 0,32) \cdot 10^4$ | | |
| 0–1 | $21,2 \pm 1,7$ | $52,7 \pm 3,4$ | $(9,11 \pm 0,47) \cdot 10^3$ | $49,2 \pm 2,5$ | 283 ± 15 |
| 1–2 | $10,7 \pm 0,7$ | $25,5 \pm 1,4$ | $(1,97 \pm 0,10) \cdot 10^2$ | $14,6 \pm 0,7$ | $76,8 \pm 4,0$ |
| 2–3 | $7,31 \pm 0,43$ | $17,3 \pm 0,9$ | $(9,32 \pm 0,48) \cdot 10^2$ | $5,68 \pm 0,29$ | $29,8 \pm 1,5$ |
| 3–4 | $5,64 \pm 0,32$ | $12,7 \pm 0,7$ | $(5,93 \pm 0,31) \cdot 10^2$ | $3,26 \pm 0,17$ | $15,4 \pm 0,8$ |
| 4–5 | $6,54 \pm 0,35$ | $14,7 \pm 0,7$ | $(2,57 \pm 0,13) \cdot 10^2$ | $1,08 \pm 0,06$ | $6,69 \pm 0,35$ |
| 5–6 | | | $(1,31 \pm 0,07) \cdot 10^2$ | | |
| 6–8 | | | $(5,59 \pm 0,30) \cdot 10^1$ | | |
| 8–10 | | | $(3,64 \pm 0,19) \cdot 10^1$ | | |
| 10–12 | | | $(4,79 \pm 0,25) \cdot 10^1$ | | |
| 12–14 | | | $(3,33 \pm 0,17) \cdot 10^1$ | | |
| 14–19 | | | $(1,39 \pm 0,07) \cdot 10^1$ | | |

insbesondere der Kernwaffen-Fallout, für künstliche Actinoide vernachlässigt werden konnten. Die für die einzelnen Bodenschichten erhaltenen Messergebnisse sind in Tab. 38 zusammengestellt. Um zeitliche Veränderungen beurteilen zu können und um eine bessere Vergleichbarkeit mit den anderen untersuchten Bodenprofilen zu erzielen, wurde im Jahr 2004 an etwa der gleichen Probeentnahmestelle ein zweites Bodenprofil entnommen. Die hierfür erhaltenen Messergebnisse sind in Tab. 39 enthalten.

Anders als bei allen anderen betrachteten Bodenprofilen, die ausschließlich aus Grünland stammten, wurde in Nowo-Schepelitschi bewusst ein Waldboden beprobt. Der wichtigste erwünschte Unterschied war dabei, dass der Humus, für welchen eine hohe Affinität zu Am^{3+} und Cm^{3+} angenommen wurde, im Fall des Waldbodens auf eine vergleichsweise scharf abgegrenzte und dünne Auflage beschränkt war, wohingegen der Oberboden im Grünland typischerweise bis in Tiefen von mindestens 20 cm von Humus durchsetzt war [58, 426]. Dieser Aspekt wurde durch die Auswahl eines Kiefernwalds zusätzlich betont, da die Nadelstreu von Kiefern (*Pinus sylvestris*) – im Vergleich zu anderen Nadelbäumen oder gar Laubbäumen – einen besonders langsam zersetzbaren und sauren Rohhumus lieferte [426]. Eine weitgehende Tiefenverlagerung des Americiums, die eine vollständige Erfassung erschwert hätte, war somit für die Bodenprofile aus Nowo-Schepelitschi nicht zu befürchten. Ein anderer Vorzug des Waldbodens bestand darin, dass gewährleistet war, dass dieser seit dem Unfall von Tschernobyl 4 ungestört geblieben war, während die meisten offenen Flächen in der nahen Umgebung des Kraftwerksgeländes durch Abdeckung oder Abtragung des Oberbodens saniert worden sind.

Nachteilig bei der Untersuchung der Bodenprofile aus Nowo-Schepelitschi war, dass diese nicht in jeder Hinsicht direkt mit den anderen in dieser Arbeit betrachteten Bodenprofilen verglichen werden konnten. Die Gründe hierfür lagen hauptsächlich in der anders gearteten Ökologie des Waldes im Vergleich zu der des Grünlandes. Ein anderer Grund ist der höhere Anteil von größeren brennstoffhaltigen Partikeln bei der Kontamination der näheren Umgebung von Tschernobyl 4, deren zeitlichem Auflösungsverhalten somit eine größere Bedeutung zukommt. Dieser Unterschied wird zusätzlich dadurch verstärkt, dass die in Nowo-Schepelitschi vorliegenden brennstoffhaltigen Partikel hauptsächlich die für die Westfahne typische ursprüngliche UO_2 -Brennstoffmatrix aufwiesen, welche sich als beständiger erwiesen haben (vgl. Abschn. 5.5.3).

Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen der Americium-Fraktionen bestätigen die wesentlichen Erwartungen. In Abb. 122 und Abb. 123 sind die entsprechenden Aktivitätskonzentrationen in Abhängigkeit von der Tiefe für das Bodenprofil »Nowo-Schepelitschi 1996« bzw. »Nowo-Schepelitschi 2004« graphisch dargestellt. Wie angestrebt worden war, konnte die ^{241}Am -Aktivitätskonzentration über etwa vier Größenordnungen hinweg und somit bis in für vollständige Bilanzierungen hinreichende Tiefen verfolgt werden. Beide Bodenprofile weisen das für eine junge oberflächliche Kontamination typische gleichmäßige Abfallen der Aktivitätskonzentration mit der Tiefe auf. Wie vermutet worden war, ist dabei die ^{241}Am -Aktivitätskonzentration in den humusreichen Bodenschichten am höchsten. Mehr als 95 % der gesamten ^{241}Am -Aktivität ist nicht tiefer als 1 cm in den Boden eingedrungen.

In der Americium-Fraktion der Bodenproben konnte neben ^{241}Am auch ^{244}Cm und sogar ^{243}Am erfolgreich bestimmt werden. Auf diese Weise konnte die abgeschätzte Rangfolge dieser Nuklide in den Emissionen von Tschernobyl 4 (vgl. Abschn. 4.3) bestätigt werden.

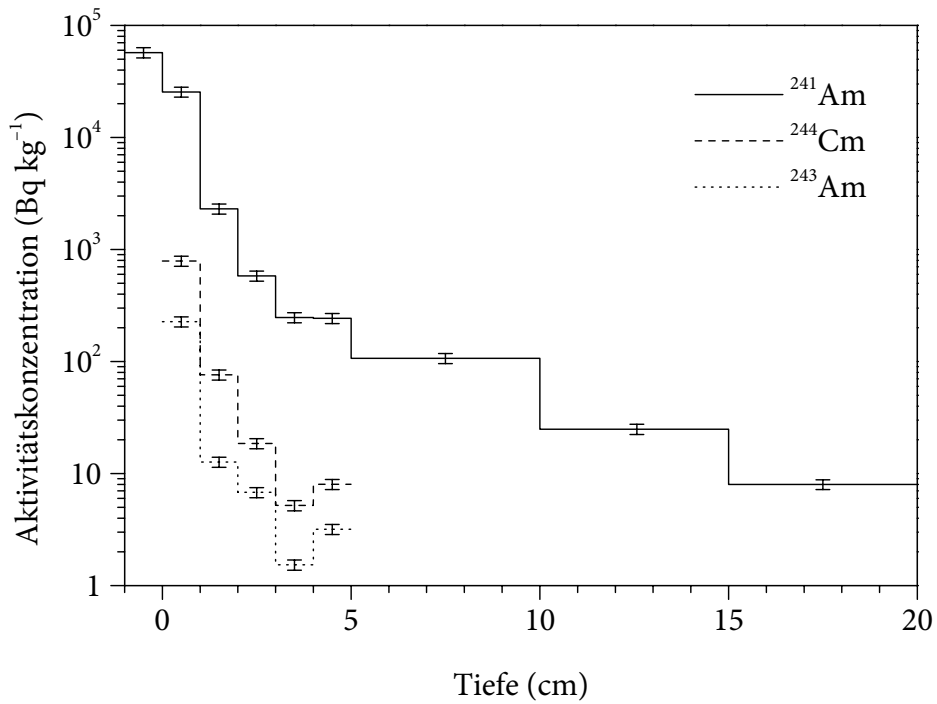


Abb. 122: Aktivitätskonzentrationen in der Americium-Fraktion in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Nowo-Schepelitschi 1996«

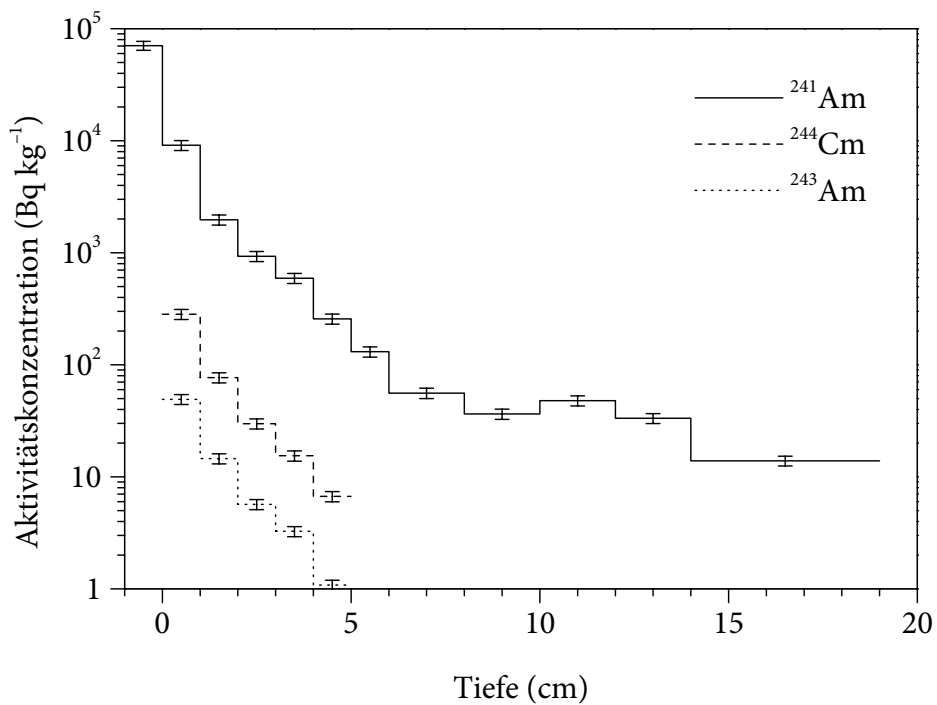


Abb. 123: Aktivitätskonzentrationen in der Americium-Fraktion in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Nowo-Schepelitschi 2004«

Dabei war das $^{244}\text{Cm}/^{243}\text{Am}$ -Aktivitätsverhältnis innerhalb jeweils eines Bodenprofils mit Werten von $3,6 \pm 1,4$ («Nowo-Schepelitschi 1996») bzw. $5,4 \pm 0,6$ («Nowo-Schepelitschi 2004») bemerkenswert stabil, wobei sich die absoluten Aktivitätskonzentrationen über etwa zwei Größenordnungen erstreckten. Dieser Vergleich untermauert die grundlegende Annahme eines hinreichend ähnlichen chemischen Verhaltens von Americium und Curium unter den vorliegenden Umweltbedingungen. Für diesen Nachweis kann das im Allgemeinen experimentell leichter zugängliche $^{244}\text{Cm}/^{241}\text{Am}$ -Aktivitätsverhältnis nur bedingt herangezogen werden, da die vorgefundenen ^{241}Am -Aktivitätskonzentrationen maßgeblich aus dem radioaktiven Zerfall von ^{241}Pu resultiert sind (vgl. Abschn. 4.3). Bei den aus Nowo-Schepelitschi stammenden Bodenprofilen zeigt sich allerdings kein qualitativer Unterschied zwischen den Verlaufskurven der Aktivitätskonzentrationen von ^{241}Am und ^{243}Am . Die Ursache liegt hauptsächlich in dem erhöhten Beitrag von größeren brennstoffhaltigen UO_2 -Partikeln, welche eine längere Zeitspanne bis zu ihrer vollständigen Auflösung erforderten (vgl. Abschn. 5.5.3). Im Verlauf der ersten Jahre nach dem Unfall von Tschernobyl 4 waren daher unter anderem ^{241}Pu , ^{241}Am und ^{243}Am zum größten Teil innerhalb von Partikeln fixiert und konnten sich somit nicht unabhängig voneinander bewegen. Eine Differenzierung von ^{241}Pu und ^{243}Am konnte erst nach der Auflösung der Partikel einsetzen, wofür Halbwertszeiten von etwa 5–10 a angenommen werden können (vgl. Abschn. 5.5.3). Zu diesem Zeitpunkt war jedoch bereits ein Großteil des ^{241}Pu ($t_{1/2} = 14,4$ a) zu ^{241}Am zerfallen, sodass sich keine Unterschiede zwischen den räumlichen Verteilungen von ^{241}Am und ^{243}Am entwickeln konnten.

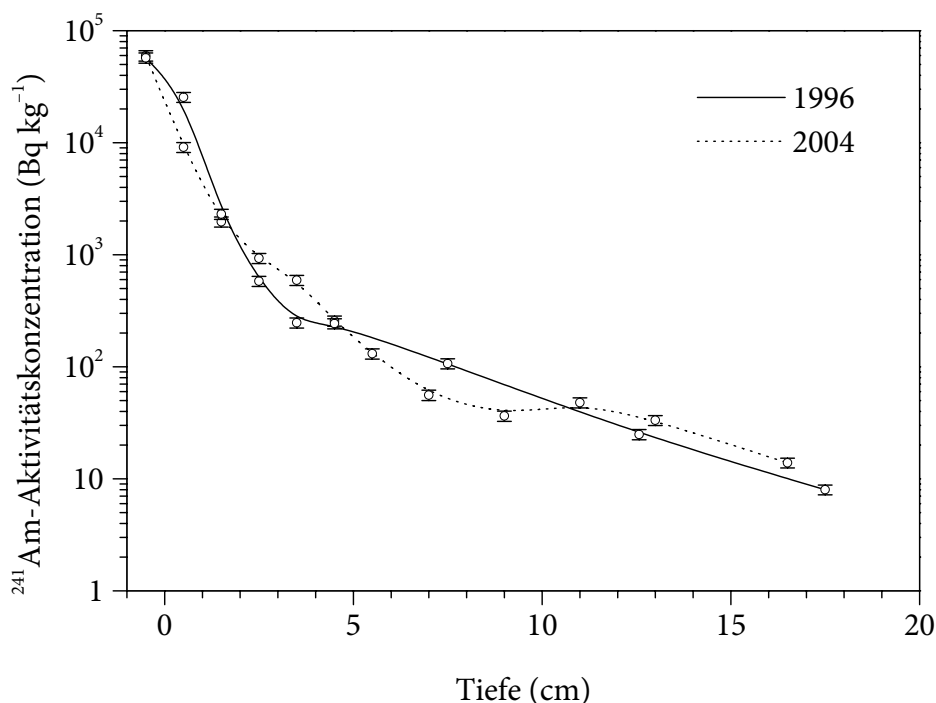


Abb. 124: ^{241}Am -Aktivitätskonzentrationen in den Bodenprofilen »Nowo-Schepelitschi 2004« und »Nowo-Schepelitschi 1996«. Die Verläufe werden zur besseren Vergleichbarkeit durch jeweils einen kubischen B-Spline näherungsweise beschrieben.

In Abb. 124 sind die Verläufe der ^{241}Am -Aktivitätskonzentrationen in den Bodenprofilen »Nowo-Schepelitschi 2004« und »Nowo-Schepelitschi 1996« direkt gegenübergestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden dabei die eigentlich gemessenen Stufenprofile der durchschnittlichen ^{241}Am -Aktivitätskonzentrationen (vgl. Abb. 122 und Abb. 123) durch jeweils einen kubischen B-Spline ersetzt, der lediglich eine Annäherung an den vermuteten Verlauf darstellt. Auffällig ist dabei, dass trotz einer Zeitdifferenz von etwa acht Jahren zwischen den Probenentnahmen die Unterschiede zwischen den beiden Kurven nur gering sind und keine eindeutigen Tendenzen aufweisen. Angesichts der anderen möglichen Einflüsse, wie insbesondere die Variabilität des Wassergehalts des Bodens sowie natürliche Bodenbewegungen, kann somit die Migration von Americium zwischen 1996 und 2004 als vernachlässigbar betrachtet werden. Diese Beobachtung bestätigt die Annahme einer Fixierung des Americiums in den humusreichen obersten Bodenschichten. Zur Mobilisierung von Americium im Boden ist demnach ein Überschuss von mobilen Huminstoffen erforderlich (vgl. Abschn. 5.5.4), welcher bei der schwer zersetzbaren Kiefernadelstreu von Nowo-Schepelitschi nicht erreicht wird.

In Abb. 125 und Abb. 126 werden die in den Bodenprofilen »Nowo-Schepelitschi 1996« bzw. »Nowo-Schepelitschi 2004« bestimmten Plutonium-Aktivitätskonzentrationen mit dem jeweiligen Verlauf der ^{241}Am -Aktivitätskonzentration verglichen. Da im Fall der aus Nowo-Schepelitschi stammenden Bodenprofile das ^{241}Am vollständig erfasst werden konnte, wird direkt erkennbar, dass tatsächlich das ^{241}Am das vorherrschende α -strahlende Nuklid ist, so wie es anhand der bei dem Unfall von Tschernobyl 4 freigesetzten Aktivitäten abgeschätzt wurde (vgl. Abschn. 4.3). Dabei verlaufen die ^{238}Pu - und $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentrationen im Bodenprofil »Nowo-Schepelitschi 1996« noch ungefähr parallel zur ^{241}Am -Aktivitätskonzentration. Dagegen erscheinen im Bodenprofil »Nowo-Schepelitschi 2004« die Plutonium-Aktivitätskonzentrationen im Vergleich zum unveränderten Verlauf der ^{241}Am -Aktivitätskonzentration deutlich flacher. Diese Veränderung wird in Abb. 127 durch die Verwendung von kubischen B-Splines zur näherungsweise Beschreibung der tiefenabhängigen Verläufe verdeutlicht.

Innerhalb eines Bodenprofils verlaufen die ^{238}Pu - und $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentrationen parallel. Eine auf die unabhängige Migration von ^{242}Cm zurückführbare Störung des $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnisses ist hier nicht erkennbar. Die Ursache hierfür liegt wiederum in der anfänglichen Fixierung des Kernbrennstoffs in relativ großen und beständigen UO_2 -Partikeln. Zum Zeitpunkt der Auflösung dieser Partikel war das ^{242}Cm ($t_{1/2} = 162,9$ d) bereits nahezu vollständig in ^{238}Pu zerfallen, sodass keine lokalen Inhomogenitäten des Plutoniums auftreten konnten.

Die Abflachung der Verlaufskurven der Plutonium-Aktivitätskonzentrationen zwischen 1996 und 2004 war mit einer Verminderung der Aktivitätskonzentrationen in den oberen Bodenschichten (0–3 cm Tiefe) und einer entsprechenden Erhöhung in den tieferen Schichten (unterhalb von etwa 4 cm Tiefe) verbunden. Dies ist ein typisches Kennzeichen für die fortschreitende Tiefenverlagerung des Plutoniums nach einer ursprünglich oberflächlichen Kontamination des Bodens [423]. Demnach war das Plutonium im Gegensatz zum fixierten Americium und Curium auch nach 1996 noch beweglich. Es kann daher nicht verallgemeinert werden, ob Americium und Curium (wie bei den untersuchten Grünland-Bodenproben) oder Plutonium (wie beim Waldboden von Nowo-Schepelitschi) die höheren

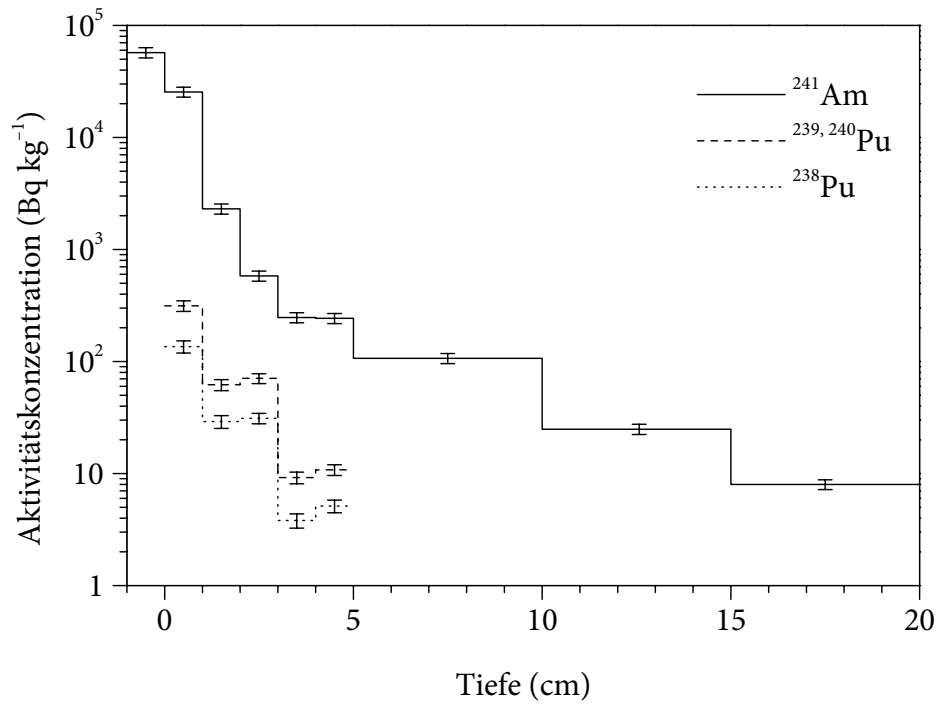


Abb. 125: Aktivitätskonzentrationen (mit erweiteren Standard-Unsicherheiten [$k = 2$]) in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Nowo-Schepelitschi 1996«

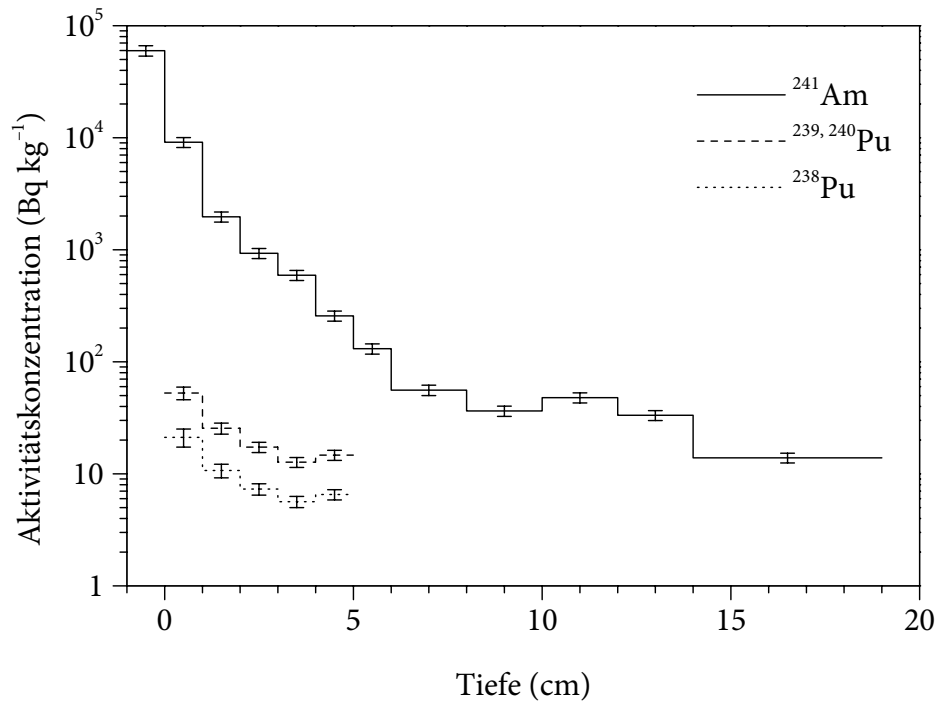


Abb. 126: Aktivitätskonzentrationen (mit erweiteren Standard-Unsicherheiten [$k = 2$]) in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Nowo-Schepelitschi 2004«

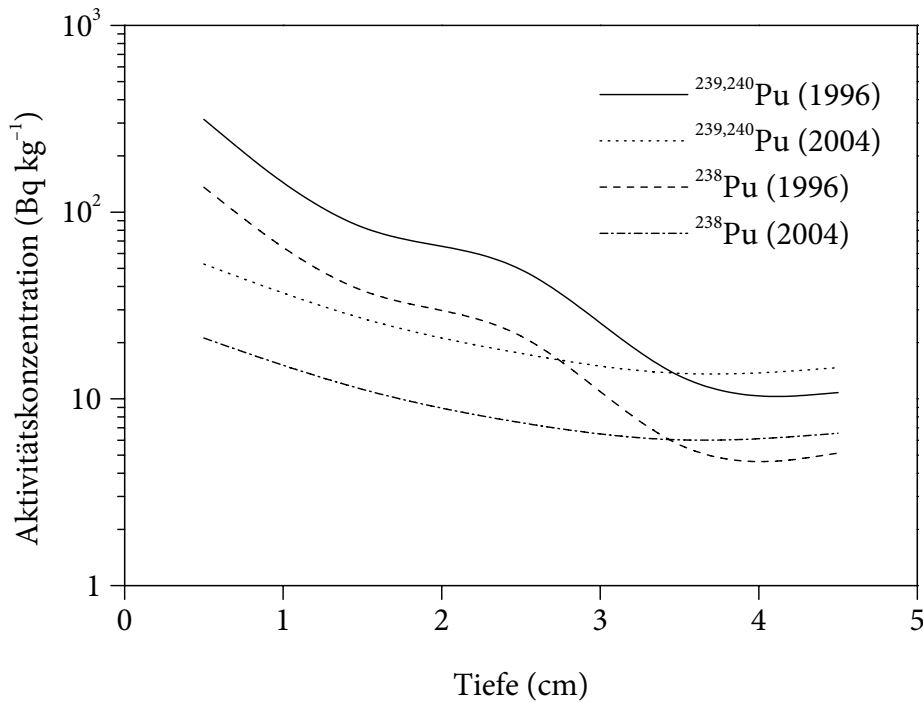


Abb. 127: Plutonium-Aktivitätskonzentrationen in den Bodenprofilen »Nowo-Schepelitschi 2004« und »Nowo-Schepelitschi 1996«. Die Verläufe werden zur besseren Vergleichbarkeit durch jeweils einen kubischen B-Spline näherungsweise beschrieben. Die einzelnen Messwerte und ihre Unsicherheiten (vgl. Abb. 125 und Abb. 126) sind zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit hier weggelassen.

Mobilitäten besitzt. In beiden Fällen tritt eine Entmischung von Americium und Plutonium auf. Ob daraus auch merkliche Störungen der $^{241}\text{Am}/^{243}\text{Am}$ - oder $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnisse resultieren, hängt dabei von der Geschwindigkeit der Entmischung ab, da diese mit dem radioaktiven Zerfall von ^{241}Pu und ^{242}Cm konkurriert.

Da zum einen der Boden von Nowo-Schepelitschi besonders stark kontaminiert worden war, zum anderen die kurzlebigen Radionuklide ($t_{1/2} < 1$ a) bereits weitgehend abgeklungen waren, konnten einige Spalt- und Aktivierungsprodukte, die Halbwertszeiten von einigen Jahren aufwiesen und denen bei den Emissionen von Tschernobyl 4 nur eine untergeordnete Bedeutung zukam, direkt γ -spektrometrisch bestimmt werden [425]. Im Allgemeinen sind diese Nuklide nicht Gegenstand dieser Arbeit; bemerkenswert sind jedoch die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen für das Spaltprodukt ^{155}Eu ($t_{1/2} = 4,96$ a) und das Aktivierungsprodukt ^{154}Eu ($t_{1/2} = 8,6$ a). Das mit Americium elementhomologe Europium tritt unter Umweltbedingungen bevorzugt als Eu^{3+} ($E_{\text{S}}^0 = -0,35$ V für $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$) auf, das teilweise analog zu Am^{3+} und Cm^{3+} reagiert (vgl. Abschn. 5). Tatsächlich verlaufen die Aktivitätskonzentrationen von ^{154}Eu und ^{155}Eu beim Bodenprofil »Nowo-Schepelitschi 2004« ungefähr parallel zu den Aktivitätskonzentrationen von ^{241}Am , ^{243}Am und ^{244}Cm (s. Abb. 128). Die ^{154}Eu -Aktivitätskonzentration wurde über beinahe drei Größenordnungen hinweg verfolgt, wobei ein nahezu konstantes $^{241}\text{Am}/^{154}\text{Eu}$ -Aktivitätsverhältnis von $3,72 \pm 0,21$ beobachtet wurde (s. Abb. 129). Dabei lässt sich die Herkunft des radioaktiven Europiums anhand des

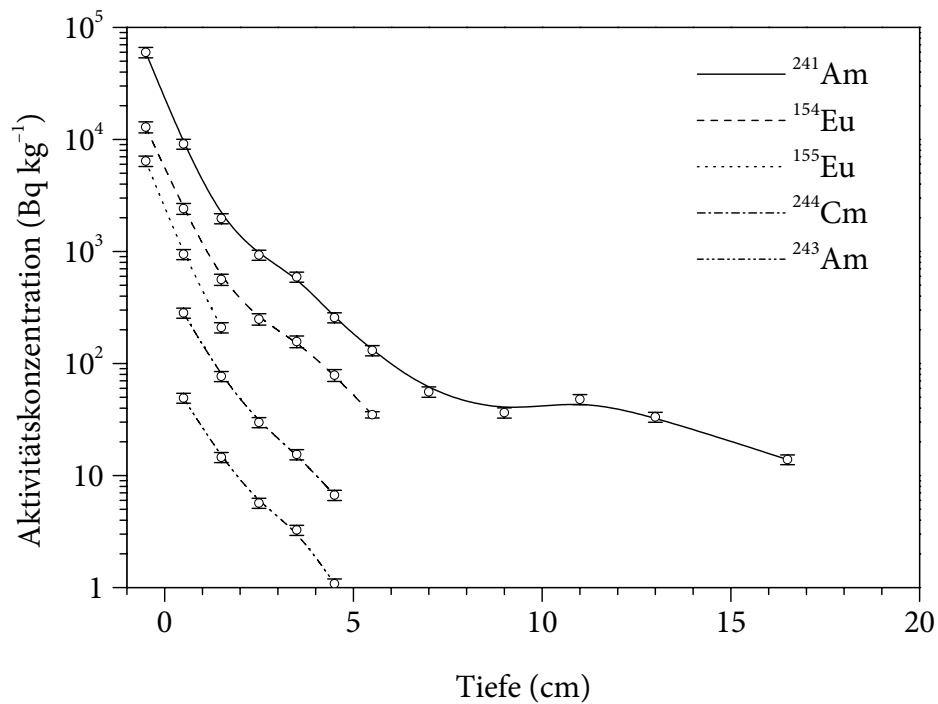


Abb. 128: Aktivitätskonzentrationen dreiwertiger Lanthanoid- und Actinoid-Nuklide in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Nowo-Schepelitschi 2004«

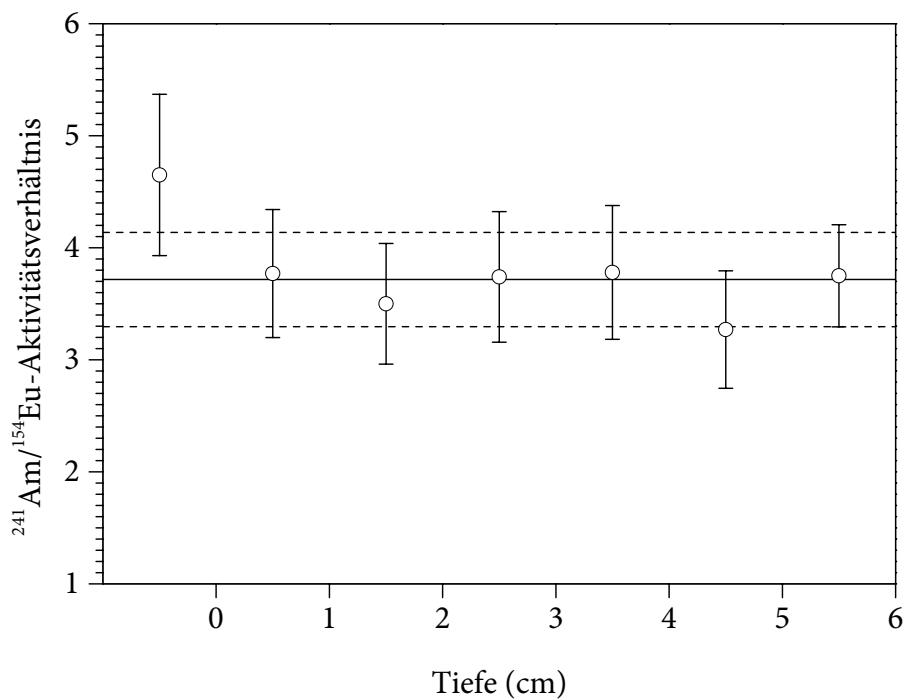


Abb. 129: ²⁴¹Am/¹⁵⁴Eu-Aktivitätsverhältnis (mit erweiteren Standard-Unsicherheiten [$k = 2$]) in Abhängigkeit von der Tiefe im Bodenprofil »Nowo-Schepelitschi 2004«

$^{154}\text{Eu}/^{155}\text{Eu}$ -Aktivitätsverhältnisses von etwa 2,4 eindeutig als Tschernobyl 4 identifizieren (vgl. Abschn. 4.4 und Abb. 15). Diese Betrachtungen zeigen, dass unter Umständen radioaktive Europium-Nuklide als Umwelttracer oder Leitnuklide für Americium und Curium herangezogen werden können. Eine ähnliche Betrachtung für Gadolinium hatte bereits die Tauglichkeit von ^{148}Gd als Tracer für Americium und Curium unter Laborbedingungen demonstriert (vgl. Abschn. 6.7.8.4). Darüber hinaus ist eine chemische Konkurrenz zwischen etwaigem stabilem Europium und Americium sowie Curium zu berücksichtigen, durch die Europium wie ein nicht-isotoper Träger wirken kann (vgl. Abschn. 5.4).

7.1.8 Depositionsdichten

Zur Charakterisierung einer Bodenkontamination wird im Allgemeinen die Depositionsdichte a_F (in Bq m^{-2}), d. h. der flächenbezogene Aktivitätseintrag, herangezogen (s. a. Abschn. 2.7). Diese Größe bietet den Vorteil, dass sie unabhängig von der vertikalen Verteilung der Radionuklide im Boden ist. Die Depositionsdichte ist jedoch nur dann direkt messtechnisch zugänglich, wenn die Kontamination auf die Bodenoberfläche beschränkt ist, so wie es näherungsweise unmittelbar nach einer Deposition der Fall ist. Unter realistischen Umweltbedingungen sind derartige Direktmessungen jedoch nur für γ -strahlende Radionuklide mit hinreichend großer γ -Energie (z. B. $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$) sinnvoll, da in allen anderen Fällen die Absorptionsverluste der Strahlung zu groß sind oder keine eindeutige Zuordnung zu einzelnen Radionukliden möglich ist.

Wenn die betrachteten Radionuklide bereits eine gewisse Tiefenmigration erfahren haben, ergibt sich die Depositionsdichte a_F aus der gesamten Aktivität A einer Bodensäule und ihrer Grundfläche F :

$$a_F = \frac{A}{F} \quad (7.1)$$

Bei der Bestimmung der Aktivität im Boden wird die Bodensäule gewöhnlich in einzelne Bodenschichten unterteilt. Dabei ist darauf zu achten, dass die entnommenen Bodenschichten tief genug hinabreichen, um das betrachtete Radionuklid vollständig zu erfassen. Die gesamte Aktivität A in der Bodensäule ist dann die Summe der Aktivitäten A_i in den einzelnen Bodenschichten:

$$A = \sum_i A_i \quad (7.2)$$

Für die Depositionsdichte gilt entsprechend:

$$a_F = \sum_i \frac{A_i}{F} \quad (7.3)$$

Sofern die Flächengewichte m_i (in kg m^{-2}) der Bodenschichten bekannt sind, können zur Berechnung der Depositionsdichte anstelle der absoluten Aktivitäten auch die gebräuchlicheren mittleren Aktivitätskonzentrationen a_i (in Bq kg^{-1}) der einzelnen Bodenschichten verwendet werden:

$$a_F = \sum_i a_i \cdot m_i \quad (7.4)$$

Die Flächengewichte m_i lassen sich aus den mittleren Dichten ρ_i und den Höhen h_i der einzelnen Bodenschichten ermitteln. Dabei ist zu beachten, dass sich die Aktivitätskonzentrationen a_i und die Flächengewichte m_i jeweils auf das gleiche Probenmaterial und somit die gleiche Massenangabe (z. B. Feucht-, Trocken- oder Veraschungsgewicht) beziehen müssen. (Zum Zweck von Abschätzungen kann ersatzweise für die mittlere Dichte des Bodens ein typischer Wert von $\rho_i = 1,4 \text{ g cm}^{-3}$ angenommen werden [249]. Sofern allerdings Messwerte für die tatsächlichen mittleren Dichten vorliegen, sind diese grundsätzlich vorzuziehen. Die in [63, 427] vorgeschlagene Verwendung eines pauschalen Ersatzwertes anstelle der vorliegenden Messwerte ist nicht gerechtfertigt.) Die entsprechend berechneten Flächengewichte für die in dieser Arbeit betrachteten Bodenprofile sind in Tab. 40 zusammengestellt. Zusammen mit den in dieser Arbeit bestimmten mittleren Aktivitätskonzentrationen in den einzelnen Bodenschichten ergeben sich die in Tab. 41 angegebenen Depositionsdichten. Zum Vergleich sind dabei auch Werte für ^{90}Sr und ^{137}Cs angeführt.

Eine Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Depositionsdichten ist die vollständige Erfassung der gesamten Aktivitäten in den Bodensäulen. Für das wenig tiefenverlagerte Plutonium, insbesondere für $^{239,240}\text{Pu}$, ist dies ohne weiteres gewährleistet. Im Fall des ^{238}Pu entstehen erhöhte Unsicherheiten durch Aktivitätskonzentrationen, die unterhalb der Erkennungsgrenze liegen, sodass in den betroffenen Bodenschichten kein Beitrag von ^{238}Pu

Tab. 40: Flächengewichte der Bodenschichten (kg m^{-2}), berechnet mit Daten aus [58, 428]

| Tiefe (cm) | Lewkow | Kupetsch' | Woronowo | Tschigiri | Christinowka Flussufer | Christinowka Wiese |
|------------|--------|-----------|----------|-----------|---------------------------|-----------------------|
| Streu | 1,39 | 11,48 | 10,92 | 3,43 | 4,76 | 7,54 |
| 0–1 | 4,18 | 11,44 | 8,71 | 7,40 | 11,27 | 13,18 |
| 1–2 | 9,93 | 12,83 | 14,35 | 10,33 | 13,09 | 14,06 |
| 2–3 | 10,91 | 12,11 | 14,19 | 12,81 | 13,40 | 14,60 |
| 3–5 | 25,07 | 27,24 | 30,62 | 27,38 | 26,96 | 29,37 |
| 5–10 | 63,46 | 66,84 | 79,78 | 72,90 | 73,85 | 76,43 |
| 10–15 | 58,60 | 65,90 | 80,95 | 67,29 | 74,60 | 72,97 |
| 15–20 | 67,89 | 71,55 | 83,10 | 74,02 | 83,01 | 80,64 |
| 20–25 | 64,73 | 74,56 | 81,89 | 73,04 | 79,87 | 76,38 |
| 25–40 | 217,2 | 229,2 | 268,9 | 249,0 | 235,1 | 267,0 |

Tab. 41: Aus Aktivitätskonzentrationen berechnete Depositionsdichten

| Bodenprofil | $a_F(^{238}\text{Pu})$ (Bq m ⁻²) | $a_F(^{239,240}\text{Pu})$ (Bq m ⁻²) | $a_F(^{241}\text{Am})$ (Bq m ⁻²) | $a_F(^{244}\text{Cm})$ (Bq m ⁻²) | $a_F(^{90}\text{Sr})$ (kBq m ⁻²)* | $a_F(^{137}\text{Cs})$ (kBq m ⁻²)† [58] |
|---------------------------|---|---|---|---|--|--|
| Lewkow | 11,9 ± 1,6 | 86,0 ± 7,4 | 103,5 ± 7,5 | 3,9 ± 1,5 | 1,031 ± 0,043 | 5,27 ± 0,46 |
| Tschigiri | 5,56 ± 0,51 | 47,4 ± 4,3 | 2,93 ± 0,47 | | 1,957 ± 0,052 | 320 ± 37 |
| Kupetsch' | 20,1 ± 1,4 | 144,6 ± 8,5 | 3,7 ± 1,4 | | 3,84 ± 0,12 | 332 ± 31 |
| Woronowo | 26,0 ± 1,6 | 113,1 ± 9,2 | 7,3 ± 1,8 | | 3,72 ± 0,14 | 375 ± 41 |
| Christinowka | 37,6 ± 3,3 | 125,6 ± 7,3 | 68 ± 13 | | 5,91 ± 0,74 | 738 ± 50 |
| Wiese | | | | | | |
| Christinowka Flussufer | 234 ± 9,3 | 468 ± 15 | 199 ± 14 | 8,3 ± 2,3 | 21,55 ± 0,62 | 4218 ± 436 |

* berechnet mit Daten aus [58, 427, 428]; zerfallskorrigiert zum 1. 1. 2003

† zerfallskorrigiert zum 26. 4. 1986

angenommen werden kann. Bei Americium führt die vielfach beobachtete Tiefenverlagerung zu einer unvollständigen Erfassung der deponierten Aktivität und damit zu einer Unterschätzung der Depositionsdichte. Das ²⁴¹Am/^{239,240}Pu-Aktivitätsverhältnis der Emissionen von Tschernobyl 4 sollte theoretisch einen Wert von etwa 1,5 aufweisen (zerfallskorrigiert zum 1. 7. 2003; vgl. Abschn. 4.3). Ein scheinbares ²⁴¹Am/^{239,240}Pu-Depositionsdichte-Verhältnis von weniger als eins ist nachweislich durch den Unfall von Tschernobyl 4 kontaminierten Bodenproben kann somit als zuverlässiger Hinweis auf eine erhöhte Tiefenverlagerung von Americium gelten. Dieser Sachverhalt unterstützt die gleich lautende, bereits im Zusammenhang mit den tiefenabhängigen Verläufen der ²⁴¹Am-Aktivitätskonzentrationen aufgestellte Vermutung für die Bodenprofile »Kupetsch'«, »Woronowo«, »Tschigiri«, »Christinowka Flussufer« und »Christinowka Wiese«. Dagegen konnte beim Bodenprofil »Lewkow«, wo die weitere Tiefenverlagerung des Americiums durch eine natürliche Barriere gehemmt wurde, das ²⁴¹Am weitgehend erfasst werden, sodass sich hierbei eine realistische ²⁴¹Am-Depositionsdichte ergab. Über die Depositionsdichte von ²⁴⁴Cm können wegen der geringen Anzahl belastbarer Messwerte für die ²⁴⁴Cm-Aktivitätskonzentrationen keine aussagekräftigen Angaben gemacht werden. Es erscheint daher zweckmäßig, die ²⁴⁴Cm-Depositionsdichten aus den entsprechenden Werten für ²⁴¹Am abzuleiten, wobei ein theoretisches ²⁴¹Am/²⁴⁴Cm-Aktivitätsverhältnis von etwa 40 (zerfallskorrigiert zum 1. 7. 2003; vgl. Abschn. 4.3) oder ein empirisches ²⁴¹Am/²⁴⁴Cm-Aktivitätsverhältnis von beispielsweise 34 (»Nowo-Schepelitschi 2004«) eingesetzt werden kann.

Beim Vergleich der Depositionsdichten sind die Beiträge des Kernwaffen-Fallouts zu berücksichtigen. Dabei können für alle in dieser Arbeit betrachteten Probeentnahmestellen näherungsweise die gleichen Werte angenommen, die sich aus Daten für den Bereich zwischen 50° und 60° nördlicher Breite berechnen lassen (vgl. Abschn. 4.4) [85, 100, 101]. Die entsprechenden Korrekturwerte für die in Tab. 41 angegebenen Depositionsdichten betragen 1,71 kBq m⁻² ⁹⁰Sr (zerfallskorrigiert zum 1. 1. 2003), 4,1 kBq m⁻² ¹³⁷Cs (zerfallskorrigiert zum

26. 4. 1986) und 53 Bq m^{-2} $^{239,240}\text{Pu}$ (zerfallskorrigiert zum 1. 7. 2003). Der Vergleich der aus den $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentrationen erhaltenen $^{239,240}\text{Pu}$ -Depositionsdichten mit dem jeweils zu erwartenden Beitrag des Kernwaffen-Fallouts zeigt die Richtigkeit der anhand der $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnisse aufgestellten Vermutung von ungefähr vergleichbaren Anteilen der Emissionen von Tschernobyl 4 und des Kernwaffen-Fallouts zu den vorgefundenen Plutonium-Kontaminationen der Bodenprofile »Lewkow«, »Tschigiri«, »Kupetsch'«, »Woronowo« und »Christinowka Wiese«. Ebenso bestätigt sich, dass der überwiegende Teil des Plutoniums in dem Bodenprofil »Christinowka Flussufer« aus Tschernobyl 4 stammt.

Auf die um den Anteil des Kernwaffen-Fallouts korrigierten Depositionsdichten lassen sich die in Tab. 2 angegebenen Kriterien zur Einteilung in verschiedene Zonen anwenden. Die Ergebnisse sind in Tab. 42 gegenübergestellt. Dabei wird deutlich, dass die kritische Größe in allen Fällen die ^{137}Cs -Depositionsdichte ist. Dieser Sachverhalt war bewusst bei der Festlegung der einzelnen Grenzwerte angestrebt worden, um alleine mit der messtechnisch einfachen ^{137}Cs -Aktivitätsmessung die gesamte Kontamination konservativ beschreiben zu können [25, 48]. Die Ergebnisse in Tab. 42 stimmen weitgehend mit der offiziellen weiträumigen Einteilung des betroffenen Gebiets überein. Lediglich die lokal erhöhte ^{137}Cs -Depositionsdichte bei der Probeentnahmestelle »Christinowka Flussufer« von $(4,21 \pm 0,44) \text{ MBq m}^{-2}$ ist bereits der ersten Zone ($a_{\text{F}}(^{137}\text{Cs}) > 1,48 \text{ MBq m}^{-2}$) zuzuordnen. Charakteristische Werte für das Dorf Christinowka, wie insbesondere $(734 \pm 50) \text{ kBq m}^{-2}$ für »Christinowka Wiese«, fallen dagegen deutlich geringer aus, weshalb die offizielle Zuordnung zur zweiten Zone gerechtfertigt ist [58]. Ein für die erste Zone typischer Ort ist dagegen Nowo-Schepelitschi, wo eine ^{137}Cs -Depositionsdichte von $(28,3 \pm 1,9) \text{ MBq m}^{-2}$ vorliegt.

Die Korrektur der Depositionsdichten um den Anteil des Kernwaffen-Fallouts hat bei den betrachteten Bodenprofilen keinen effektiven Einfluss auf die Zuordnung. Unterschiede ergeben sich nur für die Bewertung der ^{90}Sr -Depositionsdichten der Bodenprofile »Lewkow« und »Tschigiri«, die ohne Abzug des Anteils des Kernwaffen-Fallouts bereits der vierten Zone zuzuordnen wären. Darüber hinaus wären ohne eine Korrektur alle Gebiete mindestens zur vierten Zone zu zählen, da alleine die ^{90}Sr -Depositionsdichte des Kernwaffen-Fallouts von durchschnittlich $2,55 \text{ kBq m}^{-2}$ (für 50° – 60° N; zerfallskorrigiert zum 26. 4. 1986) den entsprechenden Grenzwert von $a_{\text{F}}(^{90}\text{Sr}) \geq 0,74 \text{ kBq m}^{-2}$ übersteigen würde.

Tab. 42: Einteilung der Probeentnahmestellen nach offiziellen Kriterien (vgl. Tab. 2)

| Bodenprofil | $a_{\text{F}}(^{239,240}\text{Pu})$ | $a_{\text{F}}(^{90}\text{Sr})$ | $a_{\text{F}}(^{137}\text{Cs})$ |
|------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Lewkow | nicht eingeschränkt | nicht eingeschränkt | nicht eingeschränkt |
| Tschigiri | nicht eingeschränkt | nicht eingeschränkt | Zone 3 |
| Kupetsch' | nicht eingeschränkt | Zone 4 | Zone 3 |
| Woronowo | nicht eingeschränkt | Zone 4 | Zone 3 |
| Christinowka Wiese | nicht eingeschränkt | Zone 3 | Zone 2 |
| Christinowka Flussufer | Zone 3 | Zone 3 | Zone 1 |

Da zumindest außerhalb der Sperrzone, d. h. in mehr als etwa 30 km Entfernung zu Tschernobyl 4, die ^{137}Cs -Depositionsdichte die für die Strahlenbelastung und die entsprechende offizielle Einteilung in kontaminierte Zonen kritische Größe darstellte, konnten die umfangreichen offiziellen Messungen häufig auf die γ -spektrometrische Bestimmung der ^{137}Cs -Aktivität konzentriert werden [25]. Bei der Betrachtung der großflächigen Kontamination der Ukraine (eine Fläche von 603 700 km²) mit anderen Radionukliden und bei der Erstellung entsprechender Karten, wie zum Beispiel in [46], wurde teilweise auf Aktivitätsverhältnisse zurückgegriffen. Insbesondere auf eine aufwendige Bestimmung der Aktivitäten der Actinoide konnte auf diese Weise verzichtet werden. Die entsprechenden Aktivitätsverhältnisse sind jedoch wegen unterschiedlicher Transport- und Depositionsmechanismen (vgl. Abschn. 2.6) nur für begrenzte Gebiete näherungsweise gültig und grundsätzlich mit großen Unsicherheiten behaftet. Darüber hinaus müssen sie wegen unterschiedlicher Halbwertszeiten für den jeweiligen Zeitpunkt zerfallskorrigiert werden. Beispiele für derartige Aktivitätsverhältnisse sind in [29, 30] angegeben. Im geringeren Umfang wurden auch

Tab. 43: Vergleich der in dieser Arbeit berechneten Depositionsdichten mit offiziellen Messungen (A–M) in der Ukraine (westlich von Tschernobyl 4) [29, 30]. Alle Werte sind zum 1. 1. 2000 zerfallskorrigiert.

| Bodenprofil | Koordinaten | | Entf.* (km) | Rich- tung* | $a_f(^{137}\text{Cs})$ (kBq m ⁻²) | $a_f(^{90}\text{Sr})$ (kBq m ⁻²) | $a_f(^{239,240}\text{Pu})$ (Bq m ⁻²) | $a_f(^{238}\text{Pu})$ (Bq m ⁻²) | $a_f(^{239,240}\text{Pu})$ / $a_f(^{238}\text{Pu})$ | $a_f(^{239,240}\text{Pu})^\dagger$ (Bq m ⁻²) |
|-------------------------------|-------------|---------|----------------|----------------|--|---|---|---|--|---|
| | N | E | | | | | | | | |
| A [29, 30] | 51° 27' | 25° 36' | 315 | w | 35 ± 10 | 2,2 ± 0,6 | 92 ± 10 | 17 ± 6 | 5,4 ± 0,4 | 56 ± 16 |
| B [29, 30] | 51° 14' | 25° 53' | 295 | w | 32 ± 10 | 2,3 ± 0,6 | 90 ± 6 | 15 ± 7 | 6,0 ± 0,5 | 58 ± 16 |
| C [29, 30] | 51° 19' | 26° 39' | 240 | w | 48 ± 14 | 3,3 ± 0,4 | 74 ± 17 | 9 ± 4 | 8,2 ± 0,5 | 55 ± 19 |
| D [29, 30] | 51° 39' | 26° 40' | 239 | w | 190 ± 80 | 3,2 ± 0,9 | 83 ± 18 | 24 ± 6 | 3,5 ± 0,3 | 32 ± 22 |
| E [29, 30] | 51° 16' | 26° 53' | 224 | w | 33 ± 6 | 2,3 ± 0,4 | 93 ± 59 | 35 ± 25 | 2,7 ± 1,0 | 18 ± 80 |
| F [29, 30] | 51° 12' | 27° 17' | 197 | w | 53 ± 12 | 1,8 ± 0,5 | 78 ± 12 | 17 ± 6 | 4,6 ± 0,4 | 42 ± 18 |
| G [29, 30] | 51° 9' | 27° 44' | 166 | w | 67 ± 8 | 3,2 ± 1,3 | 101 ± 48 | 29 ± 25 | 3,5 ± 1,0 | 39 ± 72 |
| Lewkow | 50° 14' | 28° 51' | 156 | sw | 3,84 ± 0,34 | 1,11 ± 0,05 | 86,0 ± 7,4 | 12,2 ± 1,6 | 7,0 ± 1,1 | 60 ± 8 |
| H [29, 30] | 51° 9' | 28° 6' | 143 | w | 210 ± 40 | 5,4 ± 0,8 | 112 ± 13 | 27 ± 6 | 4,1 ± 0,3 | 54 ± 18 |
| I [29, 30] | 51° 3' | 28° 23' | 126 | sw | 39 ± 10 | 2,1 ± 0,2 | 67 ± 8 | 8 ± 4 | 8,4 ± 0,5 | 50 ± 12 |
| Tschigiri | 51° 0' | 28° 37' | 112 | sw | 233 ± 27 | 2,10 ± 0,06 | 47,4 ± 4,3 | 5,7 ± 0,5 | 8,3 ± 1,1 | 35,2 ± 4,4 |
| J [29, 30] | 51° 0' | 28° 38' | 111 | sw | 340 ± 70 | 2,7 ± 0,8 | 83 ± 16 | 16 ± 5 | 5,2 ± 0,4 | 49 ± 19 |
| Woronowo | 51° 0' | 28° 42' | 106 | sw | 273 ± 30 | 4,00 ± 0,15 | 113 ± 9 | 26,7 ± 1,6 | 4,2 ± 0,4 | 56 ± 10 |
| Kupetsch' | 51° 1' | 28° 46' | 102 | sw | 242 ± 23 | 4,12 ± 0,13 | 145 ± 9 | 20,7 ± 1,4 | 7,0 ± 0,6 | 100 ± 9 |
| K [29, 30] | 51° 7' | 28° 49' | 94 | sw | 35 ± 18 | 2,3 ± 1,0 | 76 ± 13 | 16 ± 3 | 4,8 ± 0,3 | 42 ± 14 |
| L [29, 30] | 51° 14' | 29° 8' | 69 | sw | 510 ± 70 | 11 ± 2 | 131 ± 38 | 45 ± 22 | 2,9 ± 0,6 | 35 ± 61 |
| Christinowka W. | 51° 14' | 29° 12' | 64 | sw | 538 ± 36 | 6,3 ± 0,8 | 126 ± 7 | 38,7 ± 3,4 | 3,2 ± 0,3 | 43 ± 10 |
| Christinowka Fl. | 51° 14' | 29° 12' | 64 | sw | 3075 ± 318 | 23,1 ± 0,7 | 468 ± 15 | 241 ± 10 | 1,9 ± 0,1 | < 50 |
| M [29, 30] | 51° 9' | 29° 33' | 46 | sw | 1800 ± 500 | 16 ± 4 | 109 ± 22 | 35 ± 14 | 3,1 ± 0,4 | 34 ± 37 |
| globaler Fallout [‡] | 50°–60° | | | | 3,0 | 1,84 | 53 | 1,1 | 46 | 53 |

* relativ zu Tschernobyl 4

† Anteil des globalen Kernwaffen-Fallouts, berechnet nach [29, 30]

‡ theoretischer Beitrag des globalen Kernwaffen-Fallouts, berechnet mit Daten aus [85, 100, 101]

Direktbestimmungen der Aktivitäten anderer Radionuklide vorgenommen, um die Aktivitätsverhältnisse zu verifizieren.

In Tab. 43 sind entsprechende Depositionsdichten aus [29, 30] zusammengestellt. Dabei liegen die Probeentnahmestellen außerhalb der Sperrzone und in der ungefähren Verlängerung der von Tschernobyl 4 ausgegangenen Westfahne (vgl. Abschn. 2.6). Zum Vergleich wurden die in [58] und in dieser Arbeit bestimmten Depositionsdichten auf das gleiche Referenzdatum (1. 1. 2000) umgerechnet und entsprechend ihrer Entfernung zu Tschernobyl 4 in die Tabelle eingefügt. Darüber hinaus ist der theoretische Erwartungswert für den Beitrag des globalen Kernwaffen-Fallouts, der mit Daten aus [85, 100, 101] für den Bereich zwischen 50°–60° N berechnet wurde, angegeben (vgl. Abschn. 4.4).

Bei dem Vergleich der Depositionsdichten fügen sich die Ergebnisse aus [58] und aus dieser Arbeit weitgehend unauffällig in die Reihe der offiziellen Werte ein. Besonders bemerkenswert ist dabei, dass die Depositionsdichten für die schwerpunktmäßig betrachtete Probeentnahmestelle »Christinowka Wiese« (in 64 km Entfernung zu Tschernobyl 4) gut mit den offiziellen Angaben für die nächstgelegene Probeentnahmestelle »L« (zwischen Naroditschi [Нардичі] und Jashberen' [Яжберень], bei 51° 14' N 29° 8' E, in 69 km Entfernung zu Tschernobyl 4) übereinstimmen.

Auch für die Gruppe der mittelmäßig kontaminierten Probeentnahmestellen »Tschigiri«, »Kupetsch'« und »Woronowo«, die in der Umgebung von Korosten' (Коростень) liegen und zwischen 102 und 112 km von Tschernobyl 4 entfernt sind, liegt ein vergleichbares offizielles Messergebnis vor. Die entsprechenden Bodenproben »J« wurden bei 51° 0' N 28° 38' E (zwischen Woronowo und Tschigiri, in 111 km Entfernung zu Tschernobyl 4) entnommen. Die hierfür erhaltenen ^{90}Sr -, $^{239,240}\text{Pu}$ - und ^{238}Pu -Depositionsdichten schließen die Lücke zwischen den entsprechenden Ergebnissen des höher kontaminierten Bodenprofils »Woronowo« und des weniger kontaminierten Bodenprofils »Tschigiri«. Auffällig ist dabei, dass trotz des engen räumlichen Zusammenhangs alle vier Probeentnahmestellen eine große Variabilität der ^{90}Sr -, $^{239,240}\text{Pu}$ - und ^{238}Pu -Depositionsdichten ($\pm 31\%$, $\pm 43\%$ bzw. $\pm 51\%$) aufweisen, die deutlich über die Messunsicherheiten hinausgehen. Dagegen ist die ^{137}Cs -Depositionsdichte mit $(272 \pm 48) \text{ Bq m}^{-2}$ in diesem Gebiet deutlich gleichmäßiger. Untereinander sind die ^{90}Sr - und Plutonium-Depositionsdichten allerdings deutlich korreliert, wie die direkte Gegenüberstellung in Abb. 130 zeigt. Diese Vergleiche bestätigen, dass für die Kontamination durch ^{137}Cs bzw. ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$ und ^{238}Pu teilweise unabhängige Transportprozesse verantwortlich waren. Demnach erfolgte die ^{137}Cs -Kontamination hauptsächlich durch das kondensationsartige Niederschlagen der vergleichsweise flüchtigen und gleichmäßiger verteilten Cäsium-Verbindungen, wohingegen ^{90}Sr und Plutonium in Form von festen Partikeln deponiert wurden [429]. Für die Unterschiede der Depositionsdichten von sehr nahe benachbarten Probeentnahmestellen waren vor allem das Geländeprofil und die Geländebedeckung verantwortlich. Ein Gelände, das in Ausbreitungsrichtung der Radionuklide anstieg oder dicht bewaldet war, wurde stärker kontaminiert; die Flächen in Lee von Windhindernissen waren dagegen kaum von der Deposition betroffen [429]. Darüber hinaus konnten benachbarte Gebiete bei wechselnden Windverhältnissen deutlich unterschiedlich von den Emissionen betroffen sein, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten freigesetzt worden waren. Besonders drastisch wirkte sich dieser Zusammenhang bei der Probeentnahmestelle »Tschigiri« aus, die etwa halbkreisförmig durch Wälder abgeschirmt war. An dieser Stelle

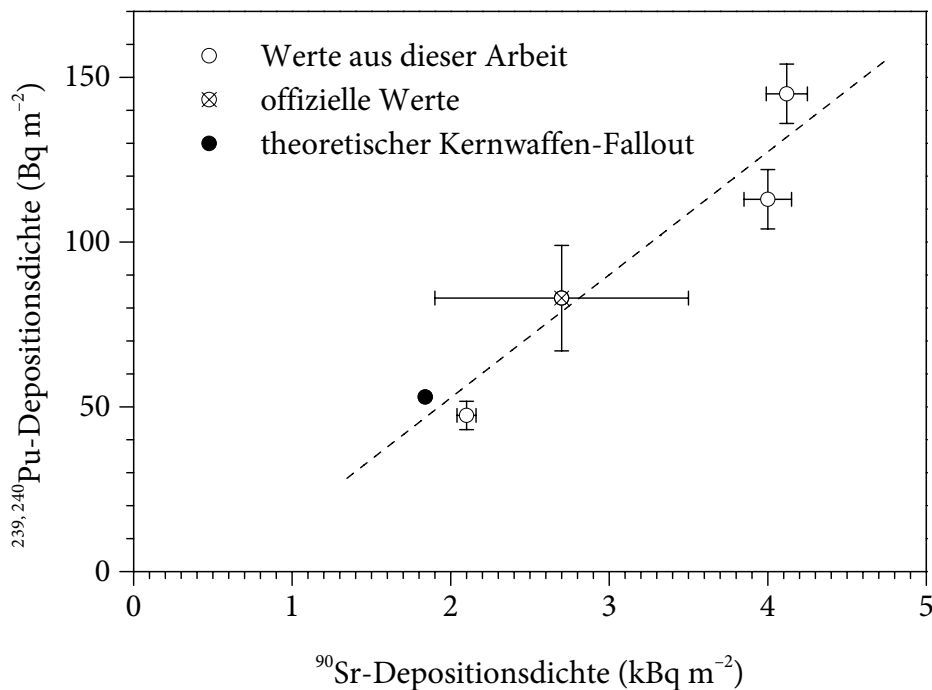


Abb. 130: Zusammenhang der ^{90}Sr - und $^{239,240}\text{Pu}$ -Depositionsdichten für die mittelmäßig kontaminierten Bodenprofile aus der Umgebung von Korosten'. Der lineare Korrelationskoeffizient beträgt $r = 0,96$.

wurde der Boden kaum mit ^{90}Sr - oder Plutonium aus Tschernobyl 4 kontaminiert; die vorgefundenen Depositionsdichten sind überwiegend ein Resultat des Kernwaffen-Fallouts (vgl. Abb. 130 und Tab. 43).

Bei dem Vergleich der niedrig kontaminierten Probeentnahmestellen in Tab. 43 erscheinen die Depositionsdichten für das Bodenprofil »Lewkow« deutlich geringer, als die entsprechenden Werte für Probeentnahmestellen, die ähnlich weit oder sogar deutlich weiter (143–315 km) von Tschernobyl 4 entfernt sind als Lewkow (156 km). Die Ursache hierfür liegt darin, dass sich die aufgeführten offiziellen Probeentnahmestellen in der Verlängerung der sehr schmalen Westfahne befinden [40, 45, 46, 429], wohingegen Lewkow über 100 km südlich von dieser Linie liegt. Dementsprechend findet man für das Bodenprofil »Lewkow« Depositionsdichten, die etwa dem Beitrag des Kernwaffen-Fallouts entsprechen.

Für die lokal erhöhten Depositionsdichten im Bereich »Christinowka Flussufer« liefern [29, 30] keine vergleichbaren Werte. Der Vergleich mit offiziellen Kontaminationskarten [46] zeigt allerdings, dass diese Probeentnahmestellen wahrscheinlich in einem nördlichen Ausläufer einer Formation liegt, die gelegentlich als »Naroditschi-Hufeisen« (*Narodychi horse-shoe*) bezeichnet wird. Hierbei handelt es sich um einen Bereich aus bewaldeten Hügeln, in dem sehr hohe Depositionsdichten (weiträumig mehr als $1,48 \text{ MBq m}^{-2}$ ^{137}Cs , vergleichbar mit der Sperrzone um Tschernobyl 4) entstanden sind [429]. Diese Kontaminationen stammen aus atmosphärischen Schichten in bis zu etwa 1,5–2,5 km Höhe, obschon die Hügel in diesem Gebiet weniger als 200 m hoch sind. Die in diesem Zusammenhang entscheidende Wechselwirkung des Geländes bestand in starken Verwirbelungen der Luftströmungen, die

eine erhöhte Deposition herbeiführten. Die in Tab. 43 aufgeführten, ebenfalls erhöhten Depositionsdichten »M« gehören zu dem evakuierten Ort Bober (Бобер, bei 51° 9' N 29° 33' E, in 46 km Entfernung zu Tschernobyl 4). Sie markieren ungefähr den Anfang des südlichen Teils des »Naroditschi-Hufeisens«. Da jedoch dieser südliche Teil der Formation aus anderen Luftmassen hervorgegangen war, als der nördliche Teil (die Teilung war durch die Hügel bei Tschistogaliwka [Чистогаливка] erfolgt), sind die Aktivitätsverhältnisse der Probeentnahmestellen »M« und »Christinowka Flussufer« nicht unbedingt vergleichbar.

7.2 Andere Bodenproben

7.2.1 Landwirtschaftlich bearbeitete Böden

Neben den Bodenprofilen wurden in Christinowka Bodenproben aus landwirtschaftlich bearbeiteten Flächen entnommen. Hierbei handelt es sich um Mischproben des Bodens aus dem Wurzelbereich der jeweils angebauten Pflanzen (im Allgemeinen aus etwa 0–20 cm Tiefe [249]; vgl. Abschn. 6.3.2). Diese Proben dienen in erster Linie als Bezugsmaterial für die Bestimmung von Transferfaktoren B_v (verwerteter Pflanzenteil/Boden; s. Abschn. 5.6.1). Darüber hinaus lässt sich anhand dieser Proben die Variabilität der Kontamination des Bodens abschätzen. Da sich diese Betrachtung auf tatsächlich genutzte Anbauflächen bezieht, können ihre Ergebnisse als realistischer angesehen werden, als entsprechende

Tab. 44: Aktivitätskonzentrationen in landwirtschaftlich bearbeiteten Böden aus Christinowka (Referenzdatum: 1. 7. 2003). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als »< Nachweisgrenze« dokumentiert (vgl. Abschn. 6.7.9).

| Nutzung | $a(^{234}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{235}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{239,240}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{241}\text{Am})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{244}\text{Cm})$ (Bq kg ⁻¹) |
|-------------|---|---|---|--|--|--|--|
| Erdbeeren | 9,05 ± 0,48 | 0,233 ± 0,051 | 8,99 ± 0,48 | 0,382 ± 0,046 | 0,673 ± 0,065 | 0,381 ± 0,068 | < 0,092 |
| Kartoffeln | 8,50 ± 0,48 | 0,391 ± 0,065 | 9,12 ± 0,51 | 0,786 ± 0,070 | 1,112 ± 0,087 | 0,49 ± 0,11 | < 0,15 |
| Rote Rüben | 10,50 ± 0,65 | 0,351 ± 0,074 | 9,68 ± 0,61 | 0,294 ± 0,041 | 0,559 ± 0,059 | 0,190 ± 0,093 | 0,057 ± 0,035 |
| Karotten | 8,51 ± 0,37 | 0,383 ± 0,044 | 8,80 ± 0,39 | 0,606 ± 0,059 | 0,966 ± 0,080 | 0,87 ± 0,14 | < 0,35 |
| Gemüse Kohl | 8,68 ± 0,36 | 0,337 ± 0,038 | 8,72 ± 0,36 | 0,376 ± 0,032 | 0,636 ± 0,042 | 0,28 ± 0,11 | < 0,039 |
| Sauerampfer | 9,47 ± 0,45 | 0,334 ± 0,048 | 9,04 ± 0,43 | 0,309 ± 0,033 | 0,488 ± 0,039 | 0,317 ± 0,078 | 0,061 ± 0,030 |
| Roggen | 10,09 ± 0,76 | 0,34 ± 0,10 | 10,17 ± 0,77 | 0,413 ± 0,060 | 0,897 ± 0,085 | 0,276 ± 0,096 | < 0,036 |
| Mais | 7,71 ± 0,37 | 0,297 ± 0,047 | 7,60 ± 0,37 | 0,385 ± 0,049 | 0,704 ± 0,063 | 0,64 ± 0,12 | 0,067 ± 0,035 |
| Gartensalat | 8,94 ± 0,46 | 0,350 ± 0,059 | 9,31 ± 0,47 | 0,332 ± 0,050 | 0,548 ± 0,059 | 0,191 ± 0,096 | < 0,034 |
| Gurken | 7,63 ± 0,43 | 0,395 ± 0,064 | 7,32 ± 0,42 | 0,301 ± 0,043 | 0,607 ± 0,059 | 0,450 ± 0,057 | 0,034 ± 0,016 |
| Tomaten | 8,47 ± 0,41 | 0,329 ± 0,047 | 7,40 ± 0,36 | 0,124 ± 0,045 | 0,336 ± 0,059 | 0,271 ± 0,048 | < 0,034 |
| Erbsen | 8,51 ± 0,41 | 0,311 ± 0,045 | 8,19 ± 0,39 | 0,332 ± 0,033 | 0,673 ± 0,048 | 0,486 ± 0,097 | < 0,15 |
| Weizen | 8,69 ± 0,36 | 0,338 ± 0,038 | 8,73 ± 0,36 | 0,413 ± 0,041 | 0,712 ± 0,055 | 0,371 ± 0,082 | < 0,087 |
| Hafer | 8,69 ± 0,39 | 0,369 ± 0,048 | 8,52 ± 0,38 | 0,858 ± 0,076 | 1,250 ± 0,094 | 1,35 ± 0,13 | 0,099 ± 0,031 |

Resultate für Modellflächen (wie z. B. »Christinowka Wiese«) oder konservativ ausgewählte Flächen (z. B. »Christinowka Flussufer«). Da allerdings das Gefüge und die Zusammensetzung der Bodensäule im Fall der landwirtschaftlich genutzten Flächen durch die Bearbeitung (insbesondere Pflügen oder Umgraben, Düngung, Bewässerung sowie Entnahme von Feldfrüchten) beeinflusst wurde, waren diese Bodenproben nicht uneingeschränkt mit den ungestörten Bodenprofilen vergleichbar.

Die in den landwirtschaftlich bearbeiteten Böden gemessenen Aktivitätskonzentrationen sind in Tab. 44 zusammengefasst. Die ^{238}U -Aktivitätskonzentration von $8,69 \pm 0,83 \text{ Bq kg}^{-1}$ entspricht einer natürlichen Urankonzentration von $(0,70 \pm 0,07) \text{ mg kg}^{-1}$ und ist damit etwas niedriger als der entsprechende Wert für die Versuchsfläche »Christinowka Wiese« ($[1,18 \pm 0,04] \text{ mg kg}^{-1}$). Die Ursache für die Abweichung liegt wahrscheinlich in der größeren Entnahmetiefe (0–40 cm) im Fall von »Christinowka Wiese« und einem entsprechend erhöhten Beitrag der uranhaltigen mineralischen Bodenbestandteile zur durchschnittlichen Probenzusammensetzung. Im Vergleich mit den typischen Werten in normalen Oberböden (s. Abb. 76) erscheinen alle in Christinowka gemessenen Uran-Konzentrationen niedrig, jedoch nicht außergewöhnlich. In diesem Zusammenhang ist zu berücksichtigen, dass in Christinowka kein phosphathaltiger Mineraldünger, welcher typischerweise mehrere Hundert Bq kg^{-1} ^{238}U enthält [83, 420, 422], verfügbar ist. Stattdessen wird gegebenenfalls auf Stalldünger zurückgegriffen, in dem die typische ^{238}U -Aktivitätskonzentration lediglich etwa 10 Bq kg^{-1} beträgt [422]. Das mittlere $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von $0,040 \pm 0,007$ sowie das mittlere $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von $1,02 \pm 0,05$ weichen nicht erkennbar von den natürlichen Verhältnissen ab, sodass Einträge von anthropogenem Uran vernachlässigt

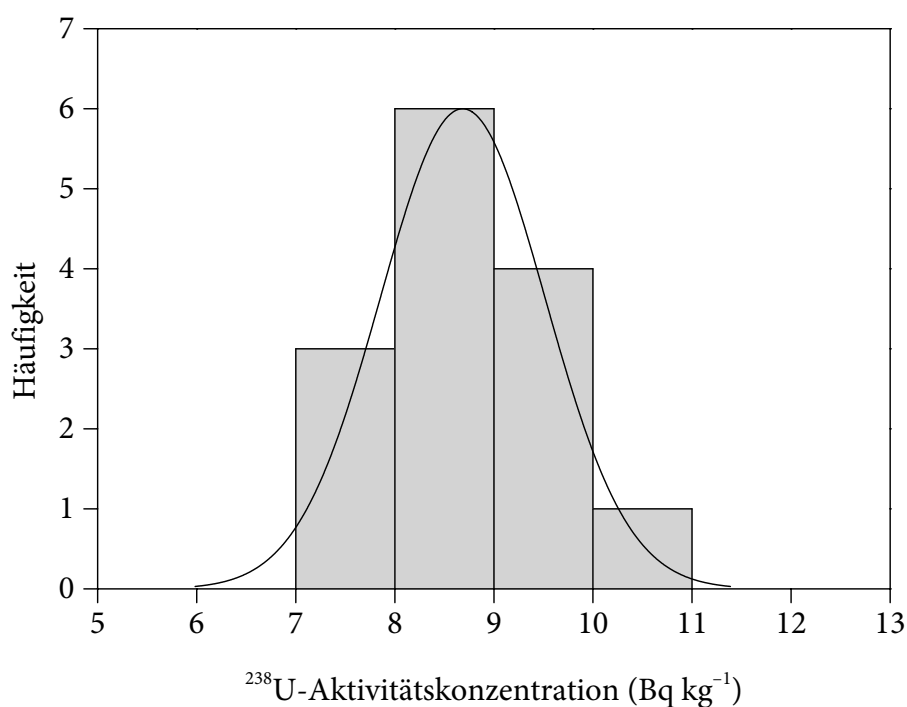


Abb. 131: Verteilung der ^{238}U -Aktivitätskonzentrationen in 14 landwirtschaftlich bearbeiteten Böden aus Christinowka

werden können. Die geringe Variabilität der ^{238}U -Aktivitätskonzentration von weniger als $\pm 10\%$ weist auf die einheitliche natürliche Zusammensetzung der 14 untersuchten Mischproben hin (s. Abb. 131). Eine Differenzierung der Böden innerhalb des auf das Dorf Christinowka begrenzten Untersuchungsgebiets ist daher nicht erforderlich. Allerdings kann unter Umständen bei einer Erweiterung des betrachteten Gebiets (z. B. auf die gesamte zweite Zone um Tschernobyl 4) eine derartige Unterscheidung erforderlich werden.

Die durchschnittliche Plutonium-Kontamination der 14 landwirtschaftlich bearbeiteten Böden in Höhe von $(0,73 \pm 0,24) \text{ Bq kg}^{-1}$ $^{239,240}\text{Pu}$ ist mit der Kontamination bei der Probeentnahmestelle »Christinowka Wiese« vergleichbar, wo in 0–10 cm Tiefe eine mittlere $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration von $(0,58 \pm 0,03) \text{ Bq kg}^{-1}$ vorgefunden wurde. Prinzipiell können alleine durch die ungleichförmige Deposition der Radionuklide erhebliche Unterschiede der $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration entstanden sein. Wie die in Abb. 132 dargestellte Verteilung zeigt, ist die Variabilität innerhalb des auf das Dorf Christinowka begrenzten Untersuchungsgebiets mit einer Standardabweichung von $\pm 34\%$ noch deutlich eingeschränkt. Extremere Abweichungen, wie bei der Probeentnahmestelle »Christinowka Flussufer«, sind hier nicht zu befürchten. Das mittlere $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis in den 14 untersuchten Mischproben von $0,56 \pm 0,09$ zeigt deutlich, dass das vorgefundene Plutonium nahezu vollständig aus Tschernobyl 4 (Erwartungswert: $0,54 \pm 0,04$) stammt. Der Beitrag des Kernwaffen-Fallouts (Erwartungswert: 0,02) ist dagegen vernachlässigbar, was zum Teil durch die fortgeschrittene Tiefenverlagerung des aus Kernwaffentests stammenden Plutoniums, die dieses ältere Plutonium bereits teilweise aus der Wurzelzone herausbewegt hat, zu begründen ist. Die über die zu berücksichtigende Messunsicherheit hinausgehende

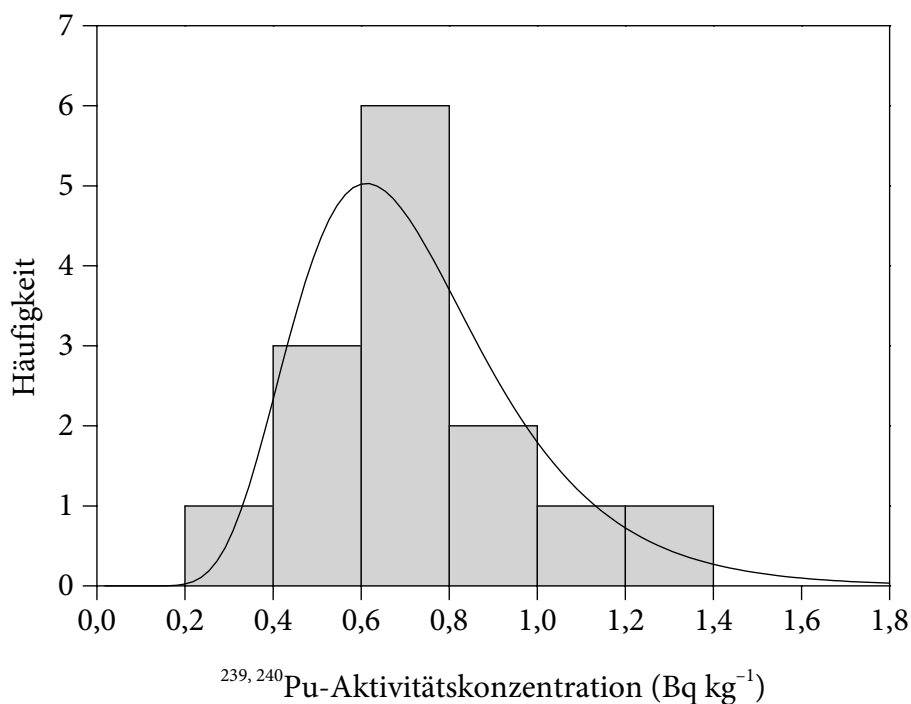


Abb. 132: Verteilung der $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentrationen in 14 landwirtschaftlich bearbeiteten Böden aus Christinowka

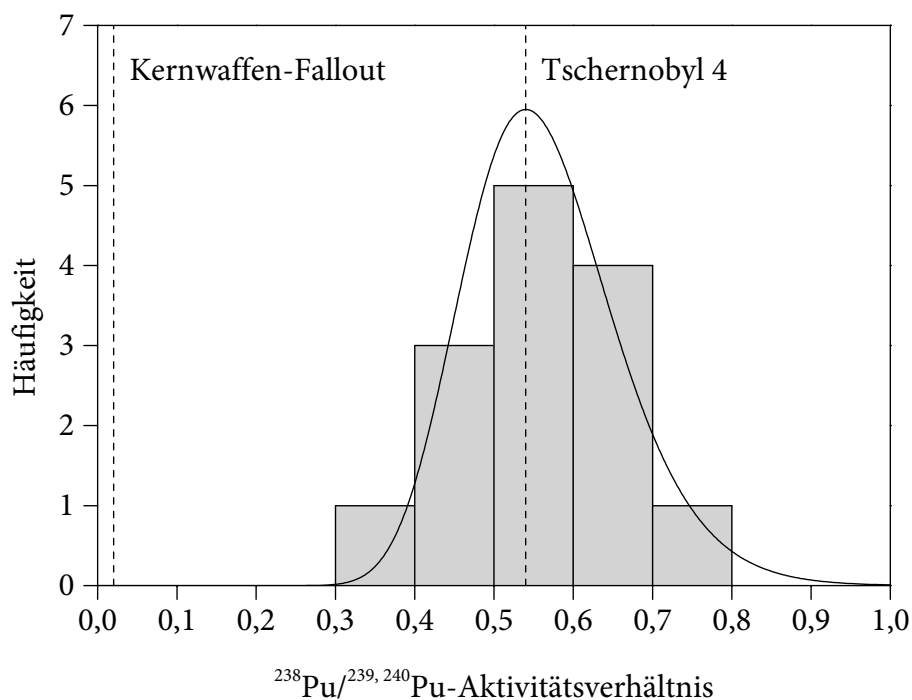


Abb. 133: Verteilung der $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnisse in 14 landwirtschaftlich bearbeiteten Böden aus Christinowka. Zum Vergleich sind die Erwartungswerte für den Kernwaffen-Fallout und die Emissionen von Tschernobyl 4 markiert.

Variabilität der Verteilung der $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnisse (s. Abb. 133) von etwa $\pm 16\%$ ist hauptsächlich auf die unterschiedliche Mobilität von ^{242}Cm und $^{239,240}\text{Pu}$ zurückzuführen.

Die mittlere ^{241}Am -Aktivitätskonzentration in den 14 landwirtschaftlich bearbeiteten Böden aus Christinowka entspricht mit einem Wert von $(0,47 \pm 0,31) \text{ Bq kg}^{-1}$ ungefähr der durchschnittlichen ^{241}Am -Aktivitätskonzentration in 0–10 cm Tiefe des Bodenprofils »Christinowka Wiese« ($[0,58 \pm 0,08] \text{ Bq kg}^{-1}$). Die relativ große Variabilität ist eine Auswirkung der verschiedenen für Americium zu berücksichtigenden Transportmechanismen, die zum einen eine Anreicherung des ^{241}Am , insbesondere in den humusreichen oberen Bodenschichten, hervorgerufen haben können, zum anderen eine wirksame Verlagerung des ^{241}Am in größere Tiefen bewirkt haben können. Dieser Befund unterstützt die Vermutung von Transportprozessen für das ähnliche ^{242}Cm , welche zur scheinbaren Entmischung von ^{238}Pu und $^{239,240}\text{Pu}$ geführt haben.

7.2.2 Unbearbeitete Böden

Ein Teil der in Christinowka produzierten Nahrungs- und Genussmittel stammt nicht von landwirtschaftlich bearbeiteten Flächen, sondern von weitgehend naturbelassenen Böden. Zum Teil handelt es sich hierbei um wild wachsende Pflanzen und Pilze, die nicht gezielt angebaut, sondern in nahen Wäldern gesammelt werden. Als repräsentative Beispiele für

Tab. 45: Aktivitätskonzentrationen in sonstigen genutzten Böden aus Christinowka (Referenzdatum: 1. 7. 2003). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als »< Nachweisgrenze« dokumentiert (vgl. Abschn. 6.7.9).

| Nutzung | $a(^{234}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{235}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{U})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{239,240}\text{Pu})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{241}\text{Am})$ (Bq kg ⁻¹) | $a(^{244}\text{Cm})$ (Bq kg ⁻¹) |
|-------------|---|---|---|--|--|--|--|
| Blaubeeren | 3,42 ± 0,18 | 0,160 ± 0,029 | 3,48 ± 0,19 | 1,27 ± 0,39 | 1,61 ± 0,38 | 0,275 ± 0,027 | < 0,044 |
| Blaubeeren* | 1,49 ± 0,11 | 0,036 ± 0,012 | 1,36 ± 0,10 | < 0,42 | < 0,74 | 0,070 ± 0,042 | < 0,035 |
| Himbeeren | 4,12 ± 0,25 | 0,140 ± 0,035 | 3,84 ± 0,24 | 0,71 ± 0,15 | 1,62 ± 0,26 | 0,103 ± 0,042 | < 0,051 |
| Himbeeren* | 2,17 ± 0,11 | 0,098 ± 0,016 | 2,08 ± 0,11 | 0,48 ± 0,11 | 0,66 ± 0,12 | 0,0447 ± 0,0059 | < 0,023 |
| Pilze | 0,329 ± 0,019 | 0,0135 ± 0,0027 | 0,332 ± 0,018 | 0,0178 ± 0,0103 | 0,0199 ± 0,0087 | 0,0444 ± 0,0052 | < 0,023 |
| Tabak | 4,58 ± 0,27 | 0,200 ± 0,041 | 4,61 ± 0,27 | 0,62 ± 0,27 | 0,97 ± 0,32 | 0,116 ± 0,038 | < 0,056 |

* Streu

derartige Produkte wurden in dieser Arbeit Blaubeeren (*Vaccinium myrtillus*), Himbeeren (*Rubus idaeus*), Steinpilze (*Boletus edulis*) und Bauerntabak (*Nicotiana rustica*) betrachtet [430]. Um auch für diese Produkte Transferfaktoren B_v (verwerteter Pflanzenteil/Boden o. Ä.; s. Abschn. 5.6.1) bestimmen zu können, wurden entsprechende Bodenproben aus dem Wurzelbereich der Pflanzen entnommen; im Fall der Pilze wurde das vom Myzel durchzogene Substrat beprobt. Bei den Beerensträuchern wurde außerdem die aufliegende Streu als separate Probe untersucht.

Die in diesen Bodenproben gemessenen Aktivitätskonzentrationen sind in Tab. 45 aufgeführt. Auffällig ist dabei, dass die ²³⁸U-Aktivitätskonzentrationen mit Werten im Bereich von etwa 0,3–4,6 Bq kg⁻¹ deutlich geringer sind als die entsprechenden Werte für die landwirtschaftlich bearbeiteten Böden aus Christinowka. Der Grund hierfür liegt in dem höheren Anteil des Humus, welcher weniger Uran enthält, als die mineralischen Bodenbestandteile. Dieser Umstand wird auch durch die Messwerte für die aufliegende Streu bestätigt, die jeweils geringer sind als die entsprechenden Werte für die direkt darunter liegende Bodenschicht. Außerdem waren die betroffenen Böden nie gedüngt worden, was mit einem gewissen Uran-Eintrag verbunden gewesen wäre. Die ²³⁵U/²³⁸U- sowie die ²³⁴U/²³⁸U-Aktivitätsverhältnisse weichen nicht signifikant von den typischen natürlichen Verhältnissen ab, weshalb kein anthropogener Einfluss auf die Urankonzentration anzunehmen ist.

Die Kontamination der naturbelassenen Böden mit aus Tschernobyl 4 stammenden Radionukliden erscheint sehr uneinheitlich. Die ^{239,240}Pu-Aktivitätskonzentrationen sind mit Werten von bis zu etwa 1,6 Bq kg⁻¹ teilweise höher als die entsprechenden Werte für die landwirtschaftlich bearbeiteten Böden aus Christinowka, jedoch nicht so hoch wie die ^{239,240}Pu-Aktivitätskonzentrationen im Bereich »Christinowka Flussufer«. Das ²³⁸Pu/^{239,240}Pu-Aktivitätsverhältnis ist mit Werten von bis zu 0,79 ± 0,39 (im Boden unter Blaubeeren) erkennbar, aber nicht signifikant erhöht. Die Ursache für die scheinbare Entmischung von ²³⁸Pu und ^{239,240}Pu ist auch hier die unterschiedliche Mobilität von ²⁴²Cm und ^{239,240}Pu, die sich bei diesen Proben wegen der durch die vergleichsweise dünnen betrachteten Bodenschichten unvollständigen Erfassung der deponierten Aktivitäten besonders deutlich

auswirkt. Die ^{241}Am -Aktivitätskonzentrationen in den betrachteten naturbelassenen Böden sind weitgehend mit denen in den landwirtschaftlich bearbeiteten Böden aus Christinowka vergleichbar. Allerdings sind die ^{241}Am -Aktivitätskonzentrationen in der Streu und dem ähnlich zusammengesetzten Pilzsubstrat mit Werten von weniger als $0,1 \text{ Bq kg}^{-1}$ grundsätzlich niedriger, als in den direkt darunter liegenden Bodenschichten.

7.2.3 Vergleich mit natürlicher Alpha-Aktivität

Bei der Betrachtung der Kontamination von Böden durch α -strahlende Radionuklide ist grundsätzlich zu berücksichtigen, dass in allen Böden eine erhebliche natürliche α -Aktivität vorliegt [420]. Diese geht hauptsächlich auf die ubiquitären Nuklide ^{238}U , ^{235}U und ^{232}Th sowie deren α -strahlende Tochternuklide zurück. Der natürliche Uran-Gehalt in europäischen Oberböden lässt sich im Allgemeinen durch eine logarithmische Normalverteilung mit einem Median von $2,00 \text{ mg kg}^{-1}$ und einer geometrischen Standardabweichung von 1,64 beschreiben (vgl. Abb. 76). Analog erhält man für den Thorium-Gehalt einen Median von $7,24 \text{ mg kg}^{-1}$ und eine geometrische Standardabweichung von 1,69 (vgl. Abb. 77) [417, 418]. Diesen Medianwerten entsprechen Aktivitätskonzentrationen von $24,7 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{238}U , $1,2 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{235}U und $29,4 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{232}Th . Unter Berücksichtigung der jeweiligen α -strahlenden Tochternuklide entfallen auf die vollständigen Zerfallsketten α -Aktivitätskonzentrationen von 198 Bq kg^{-1} (^{238}U), 8 Bq kg^{-1} (^{235}U) bzw. 176 Bq kg^{-1} (^{232}Th). Aus den Mittelwerten der natürlichen Verteilungen von $2,36 \text{ mg kg}^{-1}$ Uran bzw. $8,24 \text{ mg kg}^{-1}$ Thorium ergeben sich die mittleren α -Aktivitätskonzentrationen der Zerfallsketten zu 233 Bq kg^{-1} (^{238}U), 10 Bq kg^{-1} (^{235}U) bzw. 201 Bq kg^{-1} (^{232}Th). Angesichts der großen Variabilitäten der natürlichen Uran- und Thorium-Konzentrationen kann bei Werten von bis zu $4,50 \text{ mg kg}^{-1}$ Uran bzw. $17,2 \text{ mg kg}^{-1}$ Thorium noch keine signifikante ($P < 5\%$) Erhöhung angenommen werden. Die entsprechenden α -Aktivitätskonzentrationen der Zerfallsketten betragen dabei 444 Bq kg^{-1} (^{238}U), 18 Bq kg^{-1} (^{235}U) bzw. 418 Bq kg^{-1} (^{232}Th). Da außerdem die natürlichen Uran- und Thorium-Konzentrationen wegen eines teilweise analogen geochemischen Verhaltens häufig korreliert sind [417], können solche hohen Uran- und Thoriumgehalte auch ohne weiteres gemeinsam auftreten, was eine α -Aktivitätskonzentration im Oberboden von bis zu 880 Bq kg^{-1} bedeuten würde. In Tab. 46 sind alle beschriebenen charakteristischen Größen der natürlichen Verteilungen der α -Aktivitätskonzentrationen im Oberboden zusammengefasst.

Die beschriebenen natürlichen Uran- und Thorium-Konzentrationen erstrecken sich grundsätzlich über das gesamte Volumen des Oberbodens. In dem darunter liegenden mineralischen Unterboden sind die Werte im Allgemeinen sogar noch etwas höher [417, 418]. Eine anthropogene Kontamination, wie z. B. durch den Kernwaffen-Fallout oder die Emissionen von Tschernobyl 4, betrifft dagegen zunächst nur die oberste Bodenschicht. Ein Vergleich der Depositionsdichte einer Kontamination mit der Aktivitätskonzentration eines natürlichen Radionuklids ist daher jeweils nur für einen festgelegten Tiefenbereich des Bodens möglich. In diesem Zusammenhang kann für die meisten Kulturpflanzen eine durchwurzelte und somit verfügbare Bodentiefe von 20 cm angenommen werden. Für Gras werden lediglich die obersten 10 cm des Bodens betrachtet [1, 249]. Wird allerdings

Tab. 46: Natürliche α -Aktivitätskonzentrationen (Bq kg^{-1}) im Oberboden

| | | Zerfallsreihe | | | Summe |
|---------------|----------------|------------------|------------------|-------------------|-------|
| | | ^{238}U | ^{235}U | ^{232}Th | |
| Mutternuklid | Median | 24,7 | 1,2 | 29,4 | |
| | Mittelwert | 29,1 | 1,4 | 33,4 | |
| | 95-%-Perzentil | 55,5 | 2,6 | 69,7 | |
| Zerfallsreihe | Median | 197,5 | 8,1 | 176,3 | 381,8 |
| | Mittelwert | 233,1 | 9,5 | 200,6 | 443,2 |
| | 95-%-Perzentil | 444,0 | 18,1 | 418,3 | 880,5 |

Tab. 47: Umrechnung der natürlichen α -Aktivitätskonzentrationen in äquivalente Depositionsdichten (kBq m^{-2}) für $\rho = 1,4 \text{ g cm}^{-3}$

| | Bodentiefe (cm) | Zerfallsreihe | | | Summe |
|----------------|--------------------|------------------|------------------|-------------------|-------|
| | | ^{238}U | ^{235}U | ^{232}Th | |
| Median | 10 | 27,7 | 1,1 | 24,7 | 53,5 |
| | 20 | 55,3 | 2,3 | 49,3 | 106,9 |
| | 30 | 83,0 | 3,4 | 74,0 | 160,4 |
| Mittelwert | 10 | 32,6 | 1,3 | 28,1 | 62,0 |
| | 20 | 65,3 | 2,7 | 56,2 | 124,1 |
| | 30 | 97,9 | 4,0 | 84,2 | 186,1 |
| 95-%-Perzentil | 10 | 62,2 | 2,5 | 58,6 | 123,3 |
| | 20 | 124,3 | 5,1 | 117,1 | 246,5 |
| | 30 | 186,5 | 7,6 | 175,7 | 369,8 |

der kontaminierte Boden gepflügt, findet eine Durchmischung des Oberbodens bis zur Pflugschartiefe (z. B. 30 cm) statt, sodass auch die ursprünglich nur auf der Bodenoberfläche deponierten Radionuklide über das entsprechende Bodenvolumen verteilt werden [420]. Die mittlere Aktivitätskonzentration lässt sich mithilfe der Dichte des Bodens in eine äquivalente Depositionsdichte umrechnen. Diese Depositionsdichte wäre notwendig, um durch eine oberflächliche Kontamination in der betrachteten Bodenschicht die jeweilige durchschnittliche α -Aktivitätskonzentration herbeizuführen. In Tab. 47 sind entsprechende Depositionsdichten aufgeführt, die aus den in Tab. 46 angegebenen charakteristischen Größen und einer

typischen mittleren Bodendichte von $\rho = 1,4 \text{ g cm}^{-3}$ berechnet wurden. Dabei wird unter anderem erkennbar, dass eine Depositionsdichte von etwa 124 kBq m^{-2} erforderlich ist, um in dem Wurzelbereich der meisten Pflanzen eine mit der durchschnittlichen natürlichen α -Aktivitätskonzentration vergleichbare Kontamination zu erreichen. Dieser Wert steigt sogar auf etwa 186 kBq m^{-2} , wenn der Boden nach der Deposition gepflügt wird. Von den aus Tschernobyl 4 stammenden α -strahlenden Radionukliden werden derartig hohe Depositionsdichten nur in einem Umkreis von wenigen Kilometern um den Reaktor erreicht [46]. Außerhalb der ersten Zone übertrifft dagegen die durchschnittliche natürliche α -Aktivitätskonzentration im Oberboden grundsätzlich die anthropogene Kontamination.

Im Zusammenhang mit dieser Betrachtung wird die Wirksamkeit des Pflügens als Maßnahme zur Sanierung von kontaminierten Böden deutlich [431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438]. Besonders effektiv ist es, wenn es umgehend nach einer Kontamination ausgeführt wird. Im Fall von wenig beweglichen Radionukliden, wie insbesondere Plutonium, ist es allerdings auch nach mehreren Jahren noch wirksam. Durch das Unterpflügen der radioaktiven Stoffe lässt sich die Aktivitätskonzentration im Wurzelbereich der meisten Pflanzen einmalig auf etwa zwei Drittel vermindern, im Wurzelbereich von Weiden und Wiesen sogar auf etwa ein Drittel. Darüber hinaus werden die weitere Migration in größere Tiefen unterstützt, das Ausmaß der Resuspension vermindert und die externe Strahlenexposition durch γ -strahlende Radionuklide begrenzt.

7.3 Pflanzliche Produkte

7.3.1 Kulturpflanzen

Die in Christinowka angebauten und für den menschlichen Verzehr bestimmten pflanzlichen Produkte wurden auf ihre anhand der Bodenkontamination zu erwartenden Kontamination durch Actinoide hin untersucht (vgl. Abschn. 6.3.2). Hierbei handelte es sich um Erdbeeren (*Fragaria*), Kartoffeln (*Solanum tuberosum*), Rote Rüben (*Beta vulgaris*), Karotten (*Daucus carota*), Gemüsekohl (*Brassica oleracea*), Sauerampfer (*Rumex acetosa*), Roggen (*Secale cereale*), Mais (*Zea mays*), Gartensalat (*Lactuca sativa*), Gurken (*Cucumis sativus*), Tomaten (*Solanum lycopersicum*), Erbsen (*Pisum sativum*), Weizen (*Triticum*) und Hafer (*Avena sativa*). Diese Vielfalt landwirtschaftlicher Produkte wurde durch die Auswahl der Probenmaterialien direkt repräsentiert; eine Beschränkung auf stellvertretende Einzelproben oder Mischproben wurde nicht vorgenommen. Dies geschah, um die örtlichen Ernährungsgewohnheiten detailliert betrachten und etwaige besondere Anreicherungen von Radionukliden (etwa vergleichbar mit der Anreicherung von Cäsium in Pilzen) identifizieren zu können.

Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen für angebaute pflanzliche Produkte sind in Tab. 48 zusammengefasst. Als Produkt wird dabei der jeweils tatsächlich verwertete Pflanzenteil (z. B. die Frucht) betrachtet. Alle Massenangaben beziehen sich auf die gewöhnlich besser reproduzier- und vergleichbaren Trockenmassen [249]. Aus diesem Grund sind die entsprechenden Aktivitätskonzentrationen je nach Wassergehalt des Produkts um das

Tab. 48: Auf Trockenmassen bezogene Aktivitätskonzentrationen in pflanzlichen Produkten (Referenzdatum: 1. 7. 2003). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als »< Nachweisgrenze« dokumentiert (vgl. Abschn. 6.7.9).

| Produkt | $a(^{234}\text{U})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{235}\text{U})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{U})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{Pu})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{239,240}\text{Pu})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{241}\text{Am})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{244}\text{Cm})$ (mBq kg ⁻¹) |
|-------------|--|--|--|---|---|---|---|
| Erdbeeren | 33,2 ± 8,5 | 2,8 ± 2,0 | 46,8 ± 8,4 | < 16 | 7,5 ± 4,3 | < 11 | < 2,1 |
| Kartoffeln | 67 ± 13 | 4,5 ± 3,6 | 87 ± 15 | 6,8 ± 3,6 | 9,6 ± 2,1 | < 17 | 3,0 ± 2,1 |
| Rote Rüben | 231 ± 12 | 5,8 ± 1,4 | 239 ± 12 | 8,0 ± 2,7 | 17,0 ± 2,8 | < 19 | < 6,3 |
| Karotten | 120 ± 11 | < 3,1 | 134 ± 11 | 7,7 ± 3,6 | 10,6 ± 2,7 | 10,4 ± 5,0 | < 4,1 |
| Gemüsekehl | 82 ± 13 | 3,0 ± 2,4 | 95 ± 13 | < 48 | 24,8 ± 6,6 | < 28 | < 6,1 |
| Sauerampfer | 399 ± 46 | 9,4 ± 6,6 | 377 ± 43 | < 90 | 38 ± 25 | < 126 | < 31 |
| Roggen | 24,4 ± 7,0 | < 3,0 | 33,1 ± 6,7 | < 16 | 7,0 ± 3,5 | < 10 | < 2,2 |
| Mais | < 13 | < 4,1 | 9,5 ± 5,3 | 9,9 ± 6,7 | 11,5 ± 5,5 | < 15 | < 3,5 |
| Gartensalat | 84 ± 22 | 3,9 ± 2,9 | 85 ± 22 | < 47 | 23,4 ± 11,7 | < 27 | < 5,8 |
| Gurken | 68 ± 18 | 6,4 ± 4,1 | 74 ± 16 | < 49 | 22 ± 14 | < 26 | < 4,3 |
| Tomaten | 146 ± 14 | 11,6 ± 3,4 | 156 ± 14 | 12,0 ± 6,5 | 20,6 ± 6,2 | < 12 | < 1,9 |
| Erbsen | < 21 | < 4,2 | 10,8 ± 5,9 | 12,5 ± 7,0 | 15,5 ± 6,0 | < 11 | 1,27 ± 0,78 |
| Weizen | < 20 | < 3,4 | 10,8 ± 5,4 | < 18 | 7,5 ± 3,8 | < 10 | < 1,6 |
| Hafer | < 16 | 1,7 ± 1,6 | 7,8 ± 4,3 | 10,5 ± 6,8 | 12,7 ± 5,4 | < 17 | < 2,3 |

1,2–20fache höher als in den frischen Produkten [231, 249]. Die ²³⁸U-Aktivitätskonzentrationen schwanken zwischen einigen mBq kg⁻¹ für Getreide und mehreren hundert mBq kg⁻¹ für verschiedenes Gemüse. Die entsprechenden Werte für ^{239,240}Pu liegen dagegen nur im Bereich von 7–38 mBq kg⁻¹. Die Aktivitätskonzentrationen der anderen anthropogenen Actinoide sind noch geringer und aus diesem Grund häufig nicht direkt bestimmbar. Im Allgemeinen entsprechen die Aktivitätsverhältnisse der verschiedenen Actinoide ungefähr den Verhältnissen im Boden (vgl. Abschn. 7.2.1), was auf eine undifferenzierte Aufnahme der Radionuklide durch die Pflanzen hinweist.

Dieser Vergleich macht deutlich, dass der Beitrag der aus Tschernobyl 4 stammenden Actinoide zur Kontamination der pflanzlichen Nahrungsmittel unter dem Anteil der natürlichen α -strahlenden Radionuklide liegt. Der Unterschied wird sogar noch größer, wenn zusätzlich zu den gemessenen Aktivitätskonzentrationen von ²³⁸U, ²³⁵U und ²³⁴U noch die Werte für ²³²Th sowie für die verschiedenen Tochternuklide berücksichtigt werden.

7.3.2 Wildpflanzen und ähnliche Produkte

Ein nicht zu vernachlässigender Anteil der in Christinowka genutzten Pflanzen wird nicht auf entsprechend bearbeiteten Böden angebaut, sondern stammt von weitgehend naturbelassenen Flächen. Hierzu zählen insbesondere alle Produkte, die in den nahen Wäldern gesammelt werden [430]. Als wichtigste Vertreter wurden in dieser Arbeit die Früchte der als niedriger Halbstrauch vorkommenden Blaubeere (*Vaccinium myrtillus*) und der als größerer

Tab. 49: Auf Trockenmassen bezogene Aktivitätskonzentrationen in Wildpflanzen und ähnlichen Produkte (Referenzdatum: 1. 7. 2003). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als »< Nachweisgrenze« dokumentiert (vgl. Abschn. 6.7.9).

| Produkt | $a(^{234}\text{U})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{235}\text{U})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{U})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{Pu})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{239,240}\text{Pu})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{241}\text{Am})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{244}\text{Cm})$ (mBq kg ⁻¹) |
|------------|--|--|--|---|---|---|---|
| Blaubeeren | 26,3 ± 5,8 | 1,9 ± 1,3 | 35,5 ± 5,9 | < 14 | 9,2 ± 4,7 | 2,8 ± 1,8 | < 0,98 |
| Himbeeren | 39,7 ± 7,3 | 1,9 ± 1,4 | 41,2 ± 7,2 | 8,8 ± 4,5 | 8,5 ± 3,9 | 6,9 ± 2,4 | 1,30 ± 0,69 |
| Pilze | 35 ± 11 | < 5,1 | 69 ± 12 | 23 ± 12 | 28 ± 11 | 74,7 ± 7,3 | 1,6 ± 1,1 |
| Tabak | 945 ± 4,9 | 33,3 ± 6,4 | 924 ± 48 | 114 ± 12 | 331 ± 23 | 13,7 ± 2,7 | < 0,38 |

Strauch vorkommenden Himbeere (*Rubus idaeus*) betrachtet. Sie können für alle relevanten Früchte tragenden Heidekraut- (*Ericaceae*) und Rosengewächse (*Rosaceae*) als repräsentativ angesehen werden [252]. Darüber hinaus werden in diesem Zusammenhang auch die überwiegend in Wäldern gesammelten Pilze (*Fungi*) wie pflanzliche Produkte behandelt. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Speisepilzen handelte sich hauptsächlich um Steinpilze (*Boletus edulis*).

Als besondere Nutzpflanze wurde in dieser Arbeit auch der strauchig wachsende Bauerntabak (*Nicotiana rustica*) untersucht. Diese Pflanze dient nicht der Gewinnung von Nahrungsmitteln und trägt somit nicht zur Strahlenbelastung durch Ingestion bei. Allerdings werden die getrockneten Tabakblätter als Rauchkraut (überwiegend in Form von so genannten Machorka-Zigaretten) verwendet. Eine Kontamination der Tabakblätter mit radioaktiven Stoffen würde somit zur Strahlenbelastung durch Inhalation beitragen. Bei Tabak ist dieser Mechanismus bereits für ²¹⁰Pb und ²¹⁰Po bekannt. Die Aufnahme durch die Tabakpflanze findet dabei vor allem in Form einer äußeren Kontamination der Tabakblätter statt, wo die hauptsächlich aus Düngemitteln stammenden radioaktiven Stoffe durch Pflanzenhaare (so genannte Trichome) effektiv zurückgehalten werden [439, 440]. Ein analoger Vorgang ist auch für durch Resuspension mobilisierte anthropogene Actinoide vorstellbar, weshalb der in Christinowka wachsende Bauerntabak in die Untersuchungen dieser Arbeit einbezogen wurde.

Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen für Wildpflanzen und ähnliche Produkte sind in Tab. 49 aufgeführt. Dabei sind die einzelnen Aktivitätskonzentrationen mit denen in angebauten pflanzlichen Produkten vergleichbar (vgl. Tab. 48). Lediglich die Werte in den Blättern des Bauerntabaks sind mit $924 \pm 48 \text{ Bq kg}^{-1}$ ²³⁸U und $331 \pm 23 \text{ Bq kg}^{-1}$ ^{239,240}Pu deutlich erhöht, was möglicherweise auf eine wirksame Retention der Radionuklide durch die Trichome zurückzuführen ist. Die verschiedenen Aktivitätsverhältnisse in den Produkten entsprechen ungefähr den Verhältnissen in den dazugehörigen Böden (vgl. Abschn. 7.2.2), weshalb keine selektive Aufnahme einzelner Radionuklide durch die Pflanzen anzunehmen ist.

7.3.3 Transferfaktoren

Mithilfe der in den pflanzlichen Produkten gemessenen Aktivitätskonzentrationen (vgl. Abschn. 7.3.1 und 7.3.2) und den Aktivitätskonzentrationen in den entsprechenden Böden (vgl. Abschn. 7.2.1 bzw. 7.2.2) lassen sich die Transferfaktoren B_v (verwerteter Pflanzenteil/Boden) bestimmen (vgl. Abschn. 5.6.1). Diese Werte sind in Tab. 50 für landwirtschaftliche Produkte und in Tab. 51 für Wildpflanzen und ähnliche Produkte zusammengestellt.

Tab. 50: Transferfaktoren B_v (verwerteter Pflanzenteil/Boden; bezogen auf Trockenmassen)

| Pflanze | Uran | Plutonium |
|-------------|-----------------|---------------|
| Erdbeeren | 0,0052 ± 0,0010 | 0,011 ± 0,006 |
| Kartoffeln | 0,0095 ± 0,0017 | 0,008 ± 0,002 |
| Rote Rüben | 0,0247 ± 0,0020 | 0,030 ± 0,006 |
| Karotte | 0,0152 ± 0,0014 | 0,011 ± 0,003 |
| Gemüsekohlr | 0,0109 ± 0,0016 | 0,039 ± 0,011 |
| Sauerampfer | 0,0417 ± 0,0052 | 0,078 ± 0,052 |
| Roggen | 0,0033 ± 0,0007 | 0,008 ± 0,004 |
| Mais | 0,0013 ± 0,0007 | 0,016 ± 0,008 |
| Gartensalat | 0,0091 ± 0,0024 | 0,043 ± 0,022 |
| Gurken | 0,0101 ± 0,0023 | 0,036 ± 0,023 |
| Tomaten | 0,0211 ± 0,0022 | 0,061 ± 0,021 |
| Erbsen | 0,0013 ± 0,0007 | 0,011 ± 0,005 |
| Weizen | 0,0012 ± 0,0006 | 0,011 ± 0,005 |
| Hafer | 0,0009 ± 0,0005 | 0,010 ± 0,004 |

Tab. 51: Transferfaktoren B_v (verwerteter Pflanzenteil/Boden; bezogen auf Trockenmassen)

| Pflanze | Uran | Plutonium |
|------------|-----------------|-----------------|
| Blaubeeren | 0,0102 ± 0,0018 | 0,0057 ± 0,0032 |
| Himbeeren | 0,0107 ± 0,0020 | 0,0052 ± 0,0026 |
| Pilze* | 0,208 ± 0,038 | 1,41 ± 0,83 |
| Tabak | 0,200 ± 0,016 | 0,341 ± 0,115 |

* zur Vereinfachung werden Pilze hier wie Pflanzen behandelt

Die Transferfaktoren für Uran wurden anhand der jeweiligen ^{238}U -Aktivitätskonzentrationen berechnet. Bei angebauten Pflanzen reichen sie von etwa 10^{-3} für Getreide bis etwa 0,08 für Sauerampfer; bei Wildbeeren betragen sie etwa 0,01 und bei Pilzen sowie Bauerntabak sogar etwa 0,2. Die entsprechenden Werte für Plutonium wurden ausschließlich mithilfe der $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentrationen bestimmt, da die jeweiligen $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitäten höher und somit statistisch präziser waren als die ^{238}Pu -Aktivitäten. Darüber hinaus konnte $^{239,240}\text{Pu}$ das chemische Verhalten von Plutonium nahezu ideal repräsentieren, während das Verhalten von ^{238}Pu teilweise durch die Eigenschaften des Mutternuklids ^{242}Cm bestimmt wurde. Die dabei erhaltenen Transferfaktoren reichen bei angebauten Pflanzen von etwa 0,01 für Getreide bis etwa 0,08 bei Sauerampfer; bei Wildbeeren betragen sie nur etwa 0,005, bei Bauerntabak etwa 0,3 und bei Pilzen sogar 1,4.

Die berechneten Uran-Transferfaktoren stimmen überwiegend sehr gut mit den theoretischen Erwartungswerten (insbesondere $1,3 \cdot 10^{-3}$ für Getreide sowie $1,4 \cdot 10^{-2}$ für Wurzelgemüse; vgl. Abschn. 5.6.1 und Tab. 17) überein. Auffällig hohe Werte weisen lediglich Pilze, Bauerntabak und Sauerampfer auf. Die experimentellen Plutonium-Transferfaktoren sind dagegen in allen Fällen deutlich höher als die niedrigen theoretischen Erwartungswerte (vgl. Tab. 17). Neben dem theoretischen Mechanismus einer Aufnahme von gelösten radioaktiven Stoffen über die Pflanzenwurzeln ist daher ein zusätzlicher Aufnahmepfad zu berücksichtigen. Hierbei handelt es sich um die Aufnahme von radioaktiven Stoffen aus äußeren Kontaminationen der Pflanzenoberflächen (vgl. Abschn. 5.6.1). Das Ausmaß dieses Vorgangs hängt hauptsächlich von der Menge und Zusammensetzung der deponierten Kontamination und weniger von der Löslichkeit der radioaktiven Stoffe ab. Im Vergleich zum Wurzelpfad ist die Aufnahme aus äußeren Kontaminationen somit deutlich weniger selektiv. Zu einem großen Teil handelt es sich bei der zusätzlichen Aktivität nicht um tatsächlich aufgenommene Stoffe, sondern um die nicht vollständig entfernte äußere Kontamination selbst, hauptsächlich in Form von anhaftendem Boden [249, 260]. Dieser Anteil ist besonders hoch, wenn – wie in dieser Arbeit – Rohprodukte untersucht werden. Bei der üblichen Zubereitung von Nahrungsmitteln wird dagegen ein erheblicher Teil der äußeren Kontamination entfernt [249, 260].

Der resultierende zusätzliche Beitrag von aus Kontaminationen stammenden Radionukliden zu den gemessenen Aktivitätskonzentrationen führt zu effektiven Transferfaktoren, die höher sind, als die theoretischen Transferfaktoren für den Wurzelpfad alleine. Dieser Unterschied ist für Plutonium am deutlichsten, da die theoretischen Transferfaktoren für die Aufnahme der schwer löslichen Plutonium-Verbindungen mit typischen Werten von weniger als 10^{-3} besonders klein sind. Weniger drastisch tritt dieser Unterschied bei den leichter löslichen Uran-Verbindungen auf. Auffällig erhöhte Transferfaktoren findet man dabei vor allem bei Pflanzenteilen mit großen Oberflächen. Herausragende Beispiele in dieser Arbeit sind die Blätter des Bauerntabaks und des Sauerampfers.

Bei der weiteren Beurteilung der Transferfaktoren ist grundsätzlich zu beachten, dass sich alle Werte auf Trockenmassen beziehen. Je nach Wassergehalt des betrachteten Produkts können die auf Frischmassen bezogenen Werte deutlich geringer sein. Zum Beispiel sind die vergleichsweise hohen Transferfaktoren für Tomaten nicht auf eine erhöhte Aufnahme von Radionukliden in die Tomatenpflanze zurückzuführen. Die großen, runden und glatten Früchte besitzen ein geringes Oberfläche-Volumen-Verhältnis und sind außerdem relativ

weit von der Bodenoberfläche entfernt, sodass sie wenig anfällig für anhaftenden Boden oder andere Kontaminationen sind. Die tatsächliche Ursache für die hohen Transferfaktoren ist auf den hohen Wassergehalt der Tomaten von durchschnittlich 94,2 % zurückzuführen [231, 249]. Bei der Trocknung der frischen Tomaten erhöhen sich somit die Aktivitätskonzentrationen auf etwa das 17fache.

Da durch den Einfluss der äußeren Kontamination die in den pflanzlichen Produkten gemessenen Aktivitätsverhältnisse ungefähr proportional zu den Verhältnissen in den dazugehörigen Böden sind, weisen zwangsläufig auch die auf jeweils ein Produkt bezogenen effektiven Transferfaktoren ähnliche Werte auf. Dieser Zusammenhang wird in Abb. 134 durch die direkte Gegenüberstellung der Transferfaktoren von Uran und Plutonium verdeutlicht. Dabei weicht das Verhältnis der Transferfaktoren im Vergleich zu den Unsicherheiten und der Variabilität der einzelnen Werte nur wenig von dem idealen Wert 1 ab.

Genau identische Transferfaktoren sind allerdings nur zu erwarten, wenn die Zusammensetzung der für den betrachteten Pflanzenteil wirksamen Kontamination mit den Aktivitätsverhältnissen im zugeordneten Boden übereinstimmen. Da die in dieser Arbeit herangezogenen Bodenproben aus dem gesamten Wurzelbereich der Pflanzen (etwa 0–20 cm Tiefe) entnommen wurden, ist diese Bedingung nur für die Pflanzenteile erfüllt, die ebenfalls aus diesem Bereich stammen. Tatsächlich findet man bei den unterirdischen Pflanzenteilen der Kartoffeln, Roten Rüben und Karotten nahezu identische Transferfaktoren für Uran und Plutonium (vgl. Abb. 134).

Da die Deposition der aus Tschernobyl 4 stammenden atmosphärischen Emissionen bereits abgeschlossen sind, ist die Kontamination von oberirdischen Pflanzenteilen ausschließ-

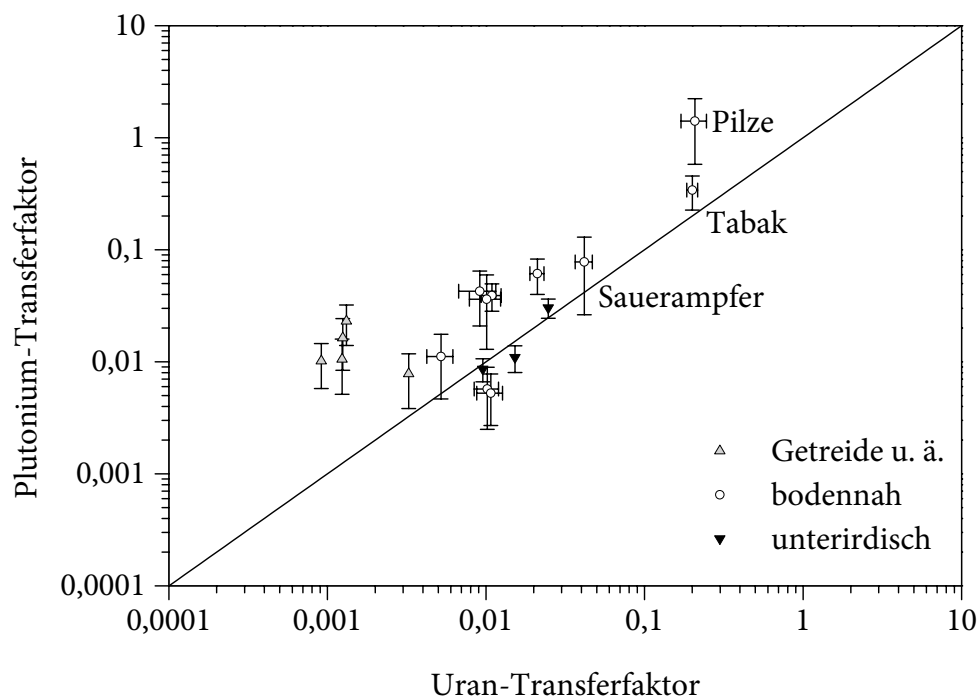


Abb. 134: Vergleich der Transferfaktoren von Uran und Plutonium für verschiedene Pflanzen sowie Pilze aus Christinowka

lich auf die Resuspension zurückzuführen (vgl. Abschn. 5.6.1). Hierbei handelt es sich hauptsächlich um die Aufwirbelung von staubförmigem Boden durch den Wind oder durch die Bearbeitung des Bodens sowie um das Verspritzen von Boden durch den Regen. Die Zusammensetzung der auf diese Weise entstandenen Kontamination stimmt im Allgemeinen nicht mit der des Bodens von 0–20 cm Tiefe überein, sondern entspricht naturgemäß eher den Verhältnissen an der Bodenoberfläche. In der obersten Schicht der Böden aus Christinowka sind die $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentrationen deutlich höher als die durchschnittlichen Werte für den Tiefenbereich von 0–20 cm. Zum Beispiel findet man im Bodenprofil »Christinowka Wiese« in 0–1 cm Tiefe durchschnittlich etwa $0,6 \text{ Bq kg}^{-1}$ und in 0–20 cm Tiefe lediglich etwa $0,4 \text{ Bq kg}^{-1}$ (vgl. Abschn. 7.1.6). Plutonium-Transferfaktoren, die sich auf den gesamten Boden im Wurzelbereich einer Pflanze beziehen, erscheinen dementsprechend für oberirdische Pflanzenteile zu hoch. Aus diesem Grund sind nahezu alle in Abb. 134 für oberirdische Pflanzenteile dargestellten Plutonium-Transferfaktoren größer als die jeweiligen Uran-Transferfaktoren.

Eine zusätzliche Unsicherheit bei der Betrachtung von Transferfaktoren, die auf eine Kontamination zurückzuführen sind, erwächst aus dem Umstand, dass grundsätzlich nicht genau bekannt ist, woher die wirksame Kontamination (z. B. der durch Wind aufgewirbelte Boden) stammt. Bei einer ungleichförmigen Kontamination eines Areals ist folglich auch die Zusammensetzung der auf den Pflanzen deponierten Kontamination nicht exakt definierbar. Wie die in Abschn. 7.2.1 dargestellten Ergebnisse zeigen, ist die Variabilität der Depositionsdichten in Christinowka hinreichend begrenzt, um angesichts der übrigen Unsicherheiten diesen zusätzlichen Einfluss vernachlässigen zu können. Diese Vorgehensweise ist jedoch nicht unbedingt auf andere Geländetypen übertragbar.

Mithilfe der bekannten Aktivitätskonzentrationen im Boden und in den pflanzlichen Produkten lässt sich abschätzen, wie groß der an den Rohprodukten anhaftende Boden ist, sofern der relative Beitrag des Wurzelpfads zur gesamten Aufnahme von Radionukliden vernachlässigt werden kann. Für die schwer löslichen Actinoide, besonders für Plutonium, ist diese Bedingung erfüllt. Bei löslichen Radionukliden, die leicht über die Pflanzenwurzeln aufgenommen werden können, führt dieser Ansatz dagegen zu einer Überschätzung der Menge des anhaftenden Bodens. Zur Berechnung der Bodenanhftung für die pflanzlichen Produkte aus Christinowka wird die jeweilige ^{238}U -Aktivitätskonzentration herangezogen, da diese eine sehr geringe Variabilität bei den verschiedenen Probeentnahmestellen in Christinowka zeigt (vgl. Abschn. 7.2.1) und bei den betrachteten Böden weitgehend unabhängig von der Tiefe der jeweiligen Bodenschicht ist (vgl. Abschn. 7.1.6). Die auf diese Weise erhaltenen Bodenanhftungen sind in Tab. 52 zusammengestellt. Auffällig ist dabei, dass an Pflanzenteilen, die in einer gewissen Entfernung von der Bodenoberfläche entstehen, am wenigsten Boden anhaftet. Dies betrifft vor allem Getreide, welches Bodenanhftungen von nur etwa $1\text{--}3 \text{ g kg}^{-1}$ (bezogen auf Trockenmassen) aufweist. Gemüse (z. B. Gurken und Kohl), das direkt auf dem Boden wächst, trägt typischerweise etwa 10 g kg^{-1} Boden. Noch höher sind die Anhaftungen an unterirdischen Pflanzenteilen (Kartoffeln, Roten Rüben und Karotten), die Werte von $10\text{--}25 \text{ g kg}^{-1}$ zeigen. Ähnlich hohe auf Trockenmassen bezogene Bodenanhftungen ergeben sich für Tomaten, was jedoch durch die starke Aufkonzentrierung der radioaktiven Stoffe bei der Trocknung der besonders wasserhaltigen Früchte (mittlerer Wassergehalt: 94,2 % [231, 249]) zu erklären ist. Eine außerordentlich hohe Bodenanhftung

Tab. 52: Berechnete Bodenanhftung
(bezogen auf Trockenmassen)

| Pflanze | Bodenanhftung (g kg ⁻¹) |
|-------------|-------------------------------------|
| Hafer | 0,9 ± 0,5 |
| Weizen | 1,2 ± 0,6 |
| Mais | 1,3 ± 0,7 |
| Erbsen | 1,3 ± 0,7 |
| Roggen | 3,3 ± 0,7 |
| Erdbeeren | 5,2 ± 1,0 |
| Gartensalat | 9,1 ± 2,4 |
| Kartoffeln | 9,5 ± 1,7 |
| Gurken | 10,1 ± 2,3 |
| Blaubeeren | 10,2 ± 1,8 |
| Himbeeren | 10,7 ± 2,0 |
| Gemüsekohl | 10,9 ± 1,6 |
| Karotte | 15,2 ± 1,4 |
| Tomaten | 21,1 ± 2,2 |
| Rote Rübe | 24,7 ± 2,0 |
| Sauerampfer | 41,7 ± 5,2 |
| Tabak | 200 ± 16 |
| Pilze* | 208 ± 38 |

* zur Vereinfachung werden Pilze hier wie Pflanzen behandelt

findet man bei den Blättern des Sauerampfers, die sich durch eine große, strukturierte Oberfläche auszeichnen. Von dem gleichen Effekt sind auch die Blätter des Bauertabaks betroffen; außerdem wird hier die Kontamination durch die Trichome wirksam zurückgehalten, weshalb die Tabakblätter mit etwa 200 g kg⁻¹ die höchsten Bodenanhftungen aller untersuchten Pflanzenteile aufweisen. Solche besonders hohen Werte kann man auch bei Pilzen beobachten, die direkt in dem kontaminierten Boden entstehen. An ihren weichen, teilweise klebrigen und häufig (z. B. lamellen- oder schwammartig) strukturierten Fruchtkörpern haften rechnerisch etwa 208 g kg⁻¹ Boden. Ein Teil der festgestellten Aktivität liegt jedoch möglicherweise nicht in Form von festen Bodenbestandteilen, sondern in der von schwammartigen Fruchtkörpern aufgesogenen Bodenlösungen vor. Darüber hinaus kann auch eine mit dem Wurzelpfad vergleichbare Aufnahme von gelösten Ionen über das Myzel nicht ausgeschlossen werden [441, 442, 443].

Die mithilfe der ²³⁸U-Aktivitätskonzentrationen berechneten Werte für die Bodenanhftung stimmen gut mit den in Tab. 53 aufgeführten Erwartungswerten überein. Alle in Christinowka vorgefundenen Werte liegen im Bereich für normale Bedingungen. Extremere Bedingungen entstehen beispielsweise durch Staubstürme. Größere Bodenanhftungen

Tab. 53: Erwartete Werte für die Bodenanhaftung (bezogen auf Trockenmassen) [249, 444]

| Produkt | Bodenanhaftung (g kg ⁻¹) |
|--|--------------------------------------|
| niedriger Schätzwert für Blätter und Gras | |
| mehr als 40 cm über der Bodenoberfläche | 4 |
| weniger als 40 cm über der Bodenoberfläche | 10 |
| Getreide | < 4 |
| oberer Grenzwert für normale Bedingungen | 250 |
| oberer Grenzwert für extreme Bedingungen | 500 |

können auch bei direkt (vor allem durch Schafe) abgefressenen Weidegräsern zu berücksichtigen sein (vgl. Abschn. 5.6.2).

Aus dem beobachteten hohen Beitrag des anhaftenden Bodens zum effektiven Transferfaktor lassen sich verschiedene Maßnahmen ableiten, um den Transferfaktor und damit auch die durch Ingestion hervorgerufene Strahlenbelastung zu vermindern. Zur Verminderung der Aktivitätskonzentrationen in der für die Resuspension entscheidenden obersten Bodenschicht eignet sich grundsätzlich das Pflügen (vgl. Abschn. 7.2.3). Eine weitere Unterdrückung der Resuspension von radioaktiven Stoffen ist durch das Abdecken des Bodens (beispielsweise mit nicht kontaminiertem Boden, Mulch oder Folien) sowie durch den Anbau in Gewächshäusern möglich. Bei einigen Pflanzen lässt sich die Menge des an den Früchten anhaftenden Bodens vermindern, wenn von den Boden bedeckenden auf hochstämmige oder an Gittern rankende Zuchtformen ausgewichen wird. Andere Maßnahmen zur Reduzierung der Bodenanhaftung betreffen in erster Linie die Optimierung der Erntebedingungen, zum Beispiel durch eine Auswahl von Witterungsbedingungen oder maschinellen Verfahren, die geeignet sind, um die Staubbildung einzudämmen.

Der an den Rohprodukten anhaftende Boden und auch andere Kontaminationen lassen sich vor der weiteren Verarbeitung oder Zubereitung der pflanzlichen Nahrungsmittel zu einem großen Teil entfernen [249, 260, 433, 445]. Schwer lösliche radioaktive Stoffe können bereits durch das gründliche Abwaschen oder Schälen der pflanzlichen Produkte beseitigt werden. Für Stoffe, die durch die Translokation ins Innere der Produkte gelangt sind, ist dieser Prozess dagegen weniger effektiv. Für Plutonium lässt sich die Wirksamkeit einer solchen Dekontamination der Nahrungsmittel abschätzen, indem die experimentell bestimmten effektiven Transferfaktoren (verwerteter Pflanzenteil/Boden) mit den theoretischen Transferfaktoren für den Wurzelpfad verglichen werden. Dementsprechend erscheint bei unterirdischen Pflanzenteilen eine Verminderung der ^{239,240}Pu-Aktivitätskonzentration auf weniger als 40 %, bei sonstigem Gemüse auf weniger als 1 % und bei Getreide sogar auf weniger als 0,1 % möglich. Dabei resultiert die ungünstige Situation im Fall der unterirdischen Pflanzenteile aus dem Einschluss von radioaktiven Stoffen, der während des Wachstums der Pflanzen im kontaminierten Boden stattfindet. Karotten sind hier von besonders betroffen; dagegen stellen die Schale der Kartoffeln und der Roten Rüben

bereits gewisse Barrieren dar, die diesen Effekt vermindern. Demgemäß beträgt die nach einer Dekontamination (durch Waschen und Schälen) zu erwartende Restaktivität für Karotten etwa 40 %, für Rote Rüben etwa 5 % und für Kartoffeln etwa 2 %.

7.4 Tierische Produkte

7.4.1 Fleisch

Die Nahrungsmittel der Einwohner von Christinowka umfassen neben den verschiedenen pflanzlichen Produkten auch Produkte tierischen Ursprungs. Hierbei handelt es sich vor allem um das Fleisch von Hausschweinen (*Sus scrofa domestica*) [25, 446]. Darüber hinaus werden auch Rinder (*Bos taurus taurus*) gehalten, jedoch sind diese überwiegend Milchkühe, die in erster Line zur Milch- und nicht zur Fleischproduktion dienen. Weitere kleinere Beiträge entfallen auf Geflügelprodukte (darunter hauptsächlich Eier) sowie Wild.

Der größte Beitrag zu Strahlenbelastung durch Ingestion von tierischen Nahrungsmitteln ist somit für Schweinefleisch zu erwarten. Da die typischen Plutonium- und Americium-Transferfaktoren (Produkt/Futter) in den Fällen von Rindfleisch, Kuhmilch und Eiern geringer sind als der Wert für Schweinefleisch (vgl. Abschn. 5.6.2), können bei etwa vergleichbaren Aktivitätskonzentrationen im Tierfutter die Anteile zur Strahlenbelastung durch die ohnehin niedrigen Verzehrsmengen dieser Nahrungsmittel vernachlässigt werden. Zum Zweck von konservativen Abschätzungen kann dagegen vereinfachend angenommen werden, dass die gesamte verzehrte Menge tierischer Nahrungsmittel alleine aus Schweinefleisch besteht.

Tab. 54: Aktivitätskonzentrationen in Fleisch (bezogen auf Frischmassen; Referenzdatum: 1. 7. 2003). Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als »< Nachweisgrenze« dokumentiert (vgl. Abschn. 6.7.9).

| Produkt | $a(^{234}\text{U})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{235}\text{U})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{U})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{Pu})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{239, 240}\text{Pu})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{241}\text{Am})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{244}\text{Cm})$ (mBq kg ⁻¹) |
|-----------------|--|--|--|---|--|---|---|
| Schwein | | | | | | | |
| - Muskelfleisch | 76 ± 19 | < 10 | 67 ± 17 | < 11 | 5,6 ± 3,0 | 7,6 ± 2,2 | < 0,9 |
| - Leber | < 37 | < 29 | < 34 | < 11 | < 5 | 6,9 ± 2,0 | < 2,4 |
| - Knochen | 25 ± 13 | < 12 | 12 ± 9 | 54 ± 31 | 99 ± 21 | 6,8 ± 4,5 | < 6,5 |
| Wildschwein | | | | | | | |
| - Leber | 37 ± 6 | < 3 | 23 ± 5 | 58 ± 6 | 107 ± 6 | 89 ± 5 | 1,1 ± 0,5 |
| Reh | | | | | | | |
| - Muskelfleisch | 11 ± 3 | < 1,7 | 14 ± 3 | < 1,5 | 1,2 ± 0,4 | < 0,9 | < 0,2 |
| - Leber | 15 ± 4 | < 1,8 | 16 ± 4 | < 3,6 | 3,0 ± 1,1 | < 2,4 | < 0,5 |

Um der radiologischen Bedeutung zu entsprechen, wurde auch in dieser Arbeit der Schwerpunkt der Untersuchungen auf Schweinefleisch gelegt (vgl. Abschn. 6.3.3). Darüber hinaus sind Schweine wegen ihrer großen physiologischen Ähnlichkeit zum Menschen von besonderem Interesse. Neben dem gewöhnlich als Nahrungsmittel dienenden Muskelfleisch wurden auch die Lebern und die Knochen von Schweinen betrachtet, da in diesen Kompartimenten eine Anreicherung von Actinoiden angenommen werden kann (vgl. Abschn. 5.6.4). Zusätzlich wurde das in nahen Wäldern gejagte Wild untersucht, da hierbei die Aktivitätskonzentrationen im Futter nicht unmittelbar kontrollierbar waren, weshalb hohe Aktivitätskonzentrationen im Fleisch nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden konnten. Als typisches Wild wurden hierbei Rehe (*Capreolus capreolus*) betrachtet [252]. Darüber hinaus wurden Wildschweine (*Sus scrofa*) untersucht, da diese das wildlebende Äquivalent zu den Hausschweinen darstellen und außerdem große Mengen von Pilzen und Boden mit der Nahrung aufnehmen, sodass in ihrem Fleisch die größten Aktivitätskonzentrationen zu erwarten sind [447].

Tab. 54 zeigt die in den verschiedenen Fleischproben gemessenen Aktivitätskonzentrationen. Dabei findet man in gewöhnlichem Schweinefleisch mit (67 ± 17) mBq kg⁻¹ ²³⁸U und $(5,6 \pm 3,0)$ mBq kg⁻¹ ^{239,240}Pu Werte, die mit denen in Kartoffeln und anderem Gemüse vergleichbar sind. Bei solchen Vergleichen ist jedoch zu beachten, dass sich die Angaben für Fleisch auf die Frischmasse, die Angaben für Gemüse dagegen auf die jeweilige Trockenmasse beziehen. Die Aktivitätsverhältnisse entsprechen ungefähr denen in den pflanzlichen Produkten sowie denen im Boden von Christinowka. Eine relevante Differenzierung innerhalb der Nahrungskette kann in Anbetracht der sonstigen zu berücksichtigenden Verteilungen und Unsicherheiten vernachlässigt werden. Bei den innerhalb der zweiten Zone um Tschernobyl 4 produzierten Nahrungsmitteln kann somit angesichts der hier vorherrschenden Depositionsdichten angenommen werden, dass die Aktivitätskonzentrationen der natürlichen Actinoide im Allgemeinen die der anthropogenen Actinoide übertreffen.

Eine Anreicherung des Plutoniums in der Schweinleber konnte nicht nachgewiesen werden. Deutlich erhöhte ^{239,240}Pu-Aktivitätskonzentrationen wiesen dagegen die Knochen auf. Da diese jedoch nicht verzehrt werden, resultiert hieraus kein zusätzlicher Beitrag zur Strahlenbelastung durch Ingestion. Unklar ist allerdings, inwieweit Plutonium-Verbindungen beim Auskochen der Knochen herausgelöst werden, weshalb in bezüglich der Einhaltung von Dosisgrenzwerten kritischen Fällen auf derartige Verfahren verzichtet werden sollte.

Das Muskelfleisch des Rehs weist niedrigere Aktivitätskonzentrationen auf als das des Hausschweins. Die vereinfachende Annahme, dass es sich bei dem gesamten verzehrten Fleisch um Schweinefleisch handelt, ist somit auch für den Beitrag von typischem Wild konservativ. In der Leber des Rehs ist eine geringfügige, aber nicht signifikante Anreicherung von Plutonium zu erkennen. Die ^{239,240}Pu-Aktivitätskonzentration ist jedoch auch hier geringer als in gewöhnlichem Schweinefleisch.

Die höchste ^{239,240}Pu-Aktivitätskonzentration in Höhe von (107 ± 6) mBq kg⁻¹ findet man in der Leber von Wildschweinen. Die Ursache hierfür ist das Zusammentreffen verschiedener ungünstiger Umstände: Wildschweine leben überwiegend in den teilweise deutlich höher kontaminierten Wäldern. Ihre Nahrung besteht zum Teil aus Pilzen, Wurzeln und anderem pflanzlichem Material, das relativ hohe Transferfaktoren für die Aufnahme von Plutonium aus dem Boden aufweist. Außerdem nehmen sie infolge ihrer Lebensweise große

Mengen des kontaminierten Bodens direkt mit der Nahrung auf. Wie die eng mit ihnen verwandten Hausschweine zeigen auch Wildschweine vergleichsweise hohe Transferfaktoren für die Aufnahme von Plutonium aus der Nahrung. Schließlich kann auch hier eine Anreicherung des Plutoniums in der Leber nicht ausgeschlossen werden.

Wegen der relativ hohen $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration in den Lebern von Wildschweinen können diese als empfindlicher Indikator für die wirksame Kontamination von Wäldern, deren komplexes Ökosystem nur schwer radiologisch überwacht werden kann, herangezogen werden. Für den Fall, dass eine Einhaltung von Dosisgrenzwerten in der zweiten Zone um Tschernobyl 4 nur durch eine Einschränkung der Lebensweise möglich ist, bietet es sich an, den Verzehr von Wildschweinlebern oder allgemein die Verarbeitung des Fleisches von Wildschweinen einzuschränken.

7.4.2 Fisch

Als Folge des Unfalls von Tschernobyl 4 wurden neben den umliegenden Landflächen auch verschiedene Gewässer direkt oder indirekt (durch aus den Landflächen abfließende Niederschlagswasser) kontaminiert. Die auf diese Weise in das Süßwasser transportierten anthropogenen Actinoide wurden hauptsächlich im Sediment gebunden (vgl. Abschn. 5.5.7). Von hier aus können diese Radionuklide über verschiedene Pfade [448] in die in den Gewässern vorkommenden Fische und somit in die Nahrung des Menschen gelangen.

Damit hieraus ein relevanter Beitrag zur Strahlenbelastung resultieren kann, muss eine gewisse Anreicherung im Verlauf der Nahrungskette stattfinden. In Süßwasser ist dies vor allem für ^{32}P , ^{131}I und ^{137}Cs der Fall [1]. Unter Umständen kann somit in den infolge des Unfalls von Tschernobyl 4 kontaminierten Gebieten das mit dem Fisch aufgenommene ^{137}Cs den maßgebenden Anteil bei der Strahlenexposition durch Ingestion ausmachen [449].

Tab. 55: Aktivitätskonzentrationen in Fisch (bezogen auf Frischmassen) sowie Wasserpflanzen und Flusssediment (bezogen auf Trockenmassen); Referenzdatum: 1. 7. 2003. Messwerte unter der Erkennungsgrenze sind als »< Nachweisgrenze« dokumentiert (vgl. Abschn. 6.7.9).

| Probe | $a(^{234}\text{U})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{235}\text{U})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{U})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{238}\text{Pu})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{239,240}\text{Pu})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{241}\text{Am})$ (mBq kg ⁻¹) | $a(^{244}\text{Cm})$ (mBq kg ⁻¹) |
|-------------|--|--|--|---|---|---|---|
| Sediment | $(7,4 \pm 0,6) \cdot 10^3$ | $(2,9 \pm 0,8) \cdot 10^2$ | $(6,2 \pm 0,5) \cdot 10^3$ | < 138 | < 185 | < 202 | < 66 |
| Pflanzen | $(9,8 \pm 0,5) \cdot 10^3$ | $(2,8 \pm 0,5) \cdot 10^2$ | $(8,2 \pm 0,4) \cdot 10^3$ | < 276 | < 162 | 99 ± 60 | < 43 |
| Karpfen | $19,1 \pm 3,4$ | $0,99 \pm 0,82$ | $20,1 \pm 3,4$ | $< 3,1$ | $2,4 \pm 1,0$ | $< 1,6$ | $< 0,24$ |
| Karausche | < 16 | $< 2,7$ | $8,5 \pm 4,8$ | < 14 | $12,7 \pm 4,6$ | $< 8,1$ | $0,35 \pm 0,35$ |
| Schleie | $17,6 \pm 3,9$ | $< 1,5$ | $12,3 \pm 3,1$ | $< 5,6$ | $< 6,1$ | $1,75 \pm 0,93$ | $0,22 \pm 0,17$ |
| Rotfeder | $< 8,5$ | $< 1,5$ | $< 5,6$ | $< 9,6$ | $< 7,2$ | $< 4,8$ | $< 1,0$ |
| Flussbarsch | $< 9,6$ | $< 1,8$ | $4,3 \pm 2,6$ | $< 9,7$ | $< 12,8$ | $< 4,8$ | $< 0,9$ |
| Hecht | $< 3,0$ | $< 0,6$ | $3,30 \pm 0,85$ | $< 2,8$ | $3,6 \pm 1,0$ | $2,36 \pm 0,79$ | $< 0,7$ |

Dabei sind die Aktivitätskonzentrationen in verschiedenen Fischen nicht unbedingt einheitlich. Entscheidende Einflüsse sind vor allem der Lebensraum (z. B. Pelagial, Benthal oder Litoral) und der Ernährungstyp (z. B. piscivor, benthivor oder planktivor) der jeweiligen Art [1, 31, 249, 448, 450]. Um festzustellen, ob sich hieraus eine tatsächlich realisierte Kombination von Einflüssen ergibt, die schließlich zu relevanten Aktivitätskonzentrationen der Actinoide führt, wurden alle Arten der in der Umgebung von Chernobyl gefangenen Speisefische separat und nicht als Mischprobe untersucht (vgl. Abschn. 6.3.3). Bei diesen Arten handelte es sich um Karpfen (*Cyprinus carpio*), Karausche (*Carassius carassius*), Schleie (*Tinca tinca*), Rotfeder (*Scardinius erythrophthalmus*), Flussbarsch (*Perca fluviatilis*) und Hecht (*Esox lucius*). Darüber hinaus wurden auch die Aktivitätskonzentrationen im Bodensediment des Gewässers und in den darin vorkommenden Wasserpflanzen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 55 zusammengestellt.

Die ^{238}U -Aktivitätskonzentration in Höhe von $(6,2 \pm 0,5) \text{ Bq kg}^{-1}$ im Sediment entspricht einer natürlichen Uran-Konzentration von $(0,51 \pm 0,04) \text{ mg kg}^{-1}$. Dieser Wert ist mit den typischen Konzentrationen in gewöhnlichen europäischen Flusssedimenten vergleichbar (vgl. Abb. 135). Ähnliche ^{238}U -Aktivitätskonzentrationen wurden auch in den Wasserpflanzen festgestellt. Bei den Fischen findet man die höchsten ^{238}U -Aktivitätskonzentrationen bei den Karpfen, Karauschen und Schleien. Diese Fische ernähren sich überwiegend benthivor, d. h., sie durchwühlen den Gewässergrund auf der Suche nach Nahrung. Bei dem Hecht, einem sich ausschließlich piscivor ernährenden Raubfisch, ist im Vergleich dazu die Uran-Konzentration signifikant geringer. Die höheren Werte erwachsen somit vermutlich aus der direkten Ingestion des Sediments. Eine besondere Anreicherung des Urans in der

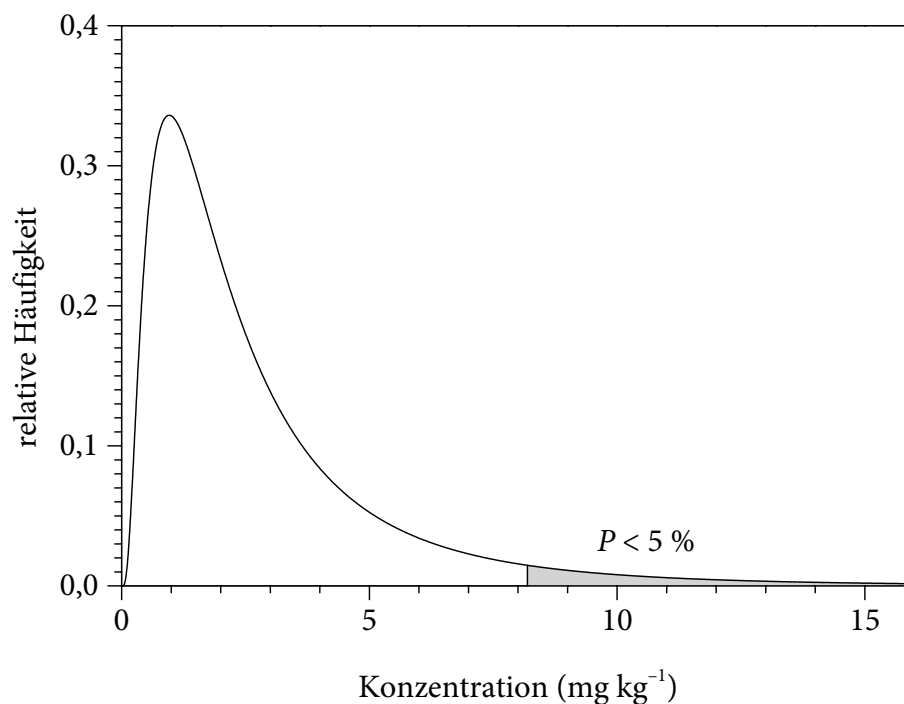


Abb. 135: Theoretische Verteilung der Uran-Konzentrationen im Flusssediment in Europa (Median: $2,00 \text{ mg kg}^{-1}$; geometrische Standardabweichung: $2,36$) [417, 418]

Nahrungskette ist dagegen nicht anzunehmen. Die resultierenden ^{238}U -Aktivitätskonzentrationen in Speisefischen sind überwiegend geringer als in pflanzlichen Rohprodukten oder in Schweinefleisch. Ein herausragender Beitrag des Urans zur Strahlenbelastung durch Ingestion ist somit nicht zu befürchten.

Die Aktivitätskonzentrationen der anthropogenen Actinoide liegen in der Nähe oder unter der jeweiligen Erkennungsgrenze. Eine detaillierte Beschreibung des Transfers innerhalb der Nahrungskette ist daher nicht möglich. Ein besonderer Beitrag zur Strahlenbelastung durch Ingestion kann allerdings ausgeschlossen werden. Die $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration im Sediment liegt unter $0,185 \text{ Bq kg}^{-1}$ und ist damit deutlich geringer, als im Oberboden von Christinowka. Die Ursache hierfür kann in einer geringeren Depositionsdichte auf den naturgemäß tiefer gelegenen Wasserflächen als auf den höher gelegenen und mit Vegetation bedeckten Landflächen zu suchen sein. Denkbar ist auch eine tiefgründigere Durchmischung des Flusssediments im Vergleich zum Oberboden. Weitere mögliche Einwirkungen in dem untersuchten Gebiet sind der Abfluss von kontaminiertem Wasser mit dem Fluss Ush (Уж) und der gleichzeitige Zufluss von weniger kontaminiertem Wasser mit den Flüssen Norin (Норин) und Ush. Die an dieser Stelle gemachten Beobachtungen sind daher nicht ohne weiteres auf andere Gewässer, insbesondere auf den künstlichen Kühlwassersee von Tschernobyl [смавок-охолоджувач] und den Kiewer Stausee [Київське Водосховище]), übertragbar.

8 Modellierung der Exposition

8.1 Ingestion

8.1.1 Verzehrsgewohnheiten

Aus den in den Abschnitten 7.3 und 7.4 dargestellten Aktivitätskonzentrationen in Nahrungsmitteln lässt sich die Strahlenbelastung berechnen, die aus der mit dem Verzehr dieser Nahrungsmittel verbundenen Ingestion von Radionukliden erwächst. Zu diesem Zweck müssen zunächst die im betrachteten Zeitraum (gewöhnlich ein Jahr) verzehrten Mengen der verschiedenen Nahrungsmittel ermittelt werden [1, 253, 279]. Bei den Lebensgewohnheiten können allerdings erhebliche landestypische und regionale Unterschiede, saisonale Schwankungen sowie langfristige Entwicklungen auftreten [27, 253, 451], weshalb die Ermittlung der Verzehrsgewohnheiten speziell für die betrachtete Bevölkerungsgruppe vorzunehmen ist.

Die typischen Verzehrswerten der in dieser Arbeit betrachteten Einwohner von Christinowka wurden in [58] bestimmt. Diese Werte werden auch in dieser Arbeit verwendet. Einen Vergleich mit den Angaben in anderen Quellen zeigt Tab. 56. Die dabei hervortretenden Abweichungen resultieren teilweise aus der uneinheitlichen Festlegung der verschiedenen Kategorien und der unterschiedlichen Zuordnung der einzelnen Nahrungsmittel. Grundsätzliche Differenzen gehen dagegen auf die Unterschiede bei den betrachteten Bevölkerungsgruppen und Szenarien zurück. Große Ähnlichkeiten zu den Werten aus [58] zeigen die in [54] und [446] dargestellten Verzehrswerten, welche ebenfalls die ukrainische Landbevölkerung betreffen. Dabei werden in [446] etwa 4500 Siedlungen in drei Oblasten der Ukraine betrachtet, während sich [54] auf zwölf Siedlungen im stärker kontaminierten Bereich südlich von Tschernobyl konzentriert. Eine durch den Unfall von Tschernobyl 4 kontaminierte Siedlung ist auch der Gegenstand der Untersuchungen von [449], allerdings liegt diese in Russland. Der Bericht [25] nennt die in der UdSSR angenommenen Verzehrswerten, die nach dem Unfall von Tschernobyl 4 zur Herleitung von offiziellen Aktivitätsgrenzwerten herangezogen wurden. Ein Szenario, das in einigen Teilen Ähnlichkeiten zu der Situation in der evakuierten Zone um Tschernobyl 4 aufweist, wird in [27, 452] beleuchtet. Hierbei handelt es sich um ein Gebiet im südlichen Ural, das infolge der radioaktiven Ableitungen in den Fluss Techa (etwa 1949–1956) und den Unfall von Kyshtym (1957) kontaminiert worden war. Bei dieser Untersuchung ist bemerkenswert, dass sie auch die Variabilität der Verzehrsmengen berücksichtigt. Ein anders geartetes Szenario steht im Zusammenhang mit den in [84] angegebenen Werten für die Sowjetunion aus dem Jahr 1969: In diesem Fall werden die Auswirkungen von Kernwaffen-Fallout modelliert. In [253] und [27, 451] sind durchschnittliche Verzehrsgewohnheiten für verschiedene Länder (darunter auch die Ukraine) aufgeführt. Solche verallgemeinerten Daten können jedoch nur für weiträumige Abschätzungen oder Screenings verwendet werden; in den Fällen von isoliert betrachteten kritischen Gruppen können sich dagegen erhebliche Abweichungen ergeben. Zur Orientierung sind in Tab. 56 auch die offiziellen Werte für Deutschland aus [279] angegeben.

Tab. 56: Vergleich verschiedener Literaturangaben über typische Verzehrsmengen M_f (kg a^{-1} ; bezogen auf Frischmassen). Erläuterungen im Text.

| Nahrungsmittel | [58]* | [54] | [446] | [449] | [25] | [27, 452] | [84] | [253] | [27, 451] | [279] |
|--------------------|------------------|------|-------|-------|------|-----------|------|-------|-----------|-----------------|
| Getreide | | | | | 73,1 | | 20 | 93,6 | 133 | 110 |
| Brot | 146 | 164 | 146 | 126 | | 131 | 220 | | | |
| Obst und Gemüse | 146 | | | | 76,7 | 88 | 220 | | 118 | |
| Gemüse | | 91 | 73 | 89 | | | | | | 40 |
| Blattgemüse | 18 [†] | | 26 | | | | | 87,7 | 37 | 13 |
| Wurzeln u. Knollen | | | | | | | | 90,6 | | 55 |
| Kartoffeln | 183 | 256 | 131 | 243 | 183 | 208 | | | | |
| Rüben | 18 | | | | | | | | | |
| Obst | | 51 | 47 | 53 | | | | 87,7 | | 35 |
| Wildbeeren | 4,0 [‡] | | | 1,5 | | 15 | | | | |
| Fleisch | 73,1 | 73 | | 60 | | 51 | 60 | 69,0 | 63 | 90 [§] |
| Schwein | | | 48,2 | | 36,5 | | | | | |
| Rind | | | 3 | | 18,3 | | | | | |
| Geflügel | | | 3 | | | | | | | |
| Wild | | | 0,7 | | | | | | | |
| Fisch | 18 | 15 | 7,3 | 15 | | 18 | 4 | 15,2 | | 7,5 |
| Milch | 365 | 365 | 292 | 177 | 256 | 256 | 110 | 91,1 | 332 | 130 |
| Eier | | | | 16 | | | | | | |
| Pilze | 3,7 [‡] | | 7,3 | 2,9 | | 7 | | | | |

* in dieser Arbeit verwendet

† Kohl

‡ Trockenmasse

§ inklusive Eiern

Im Allgemeinen beziehen Menschen ihre Lebensmittel nicht ausschließlich aus dem Gebiet, in dem sie leben, sondern teilweise aus der ganzen Welt. Auch das Tierfutter stammt zum Teil aus anderen Regionen. Die Aktivitätskonzentrationen in den Nahrungsmitteln einer Bevölkerungsgruppe sind daher nicht unbedingt mit der Kontamination des von ihr bewohnten Gebiets korreliert [249]. Die Bewohner der kontaminierten Zone um Tschernobyl 4 können allerdings wegen ihrer wirtschaftlichen Lage und der offiziellen Restriktionen keine Lebens- oder Futtermittel aus nicht kontaminierten Gebieten beschaffen. Sie sind somit darauf angewiesen, sich mit allen Nahrungsmitteln selbst zu versorgen, sodass für die gesamten in [58] ermittelten Verzehrsmengen die in den Abschnitten 7.3 und 7.4 bestimmten Aktivitätskonzentrationen angenommen werden können.

Bei der Berechnung der durch Ingestion eines Nahrungsmittels zugeführten Aktivität anhand der Verzehrsmenge und der jeweiligen Aktivitätskonzentration ist zu beachten, dass sich Daten über Verzehrsmengen häufig auf die Frischmassen, die Angaben der Aktivitäts-

konzentrationen dagegen gewöhnlich auf Trockenmassen beziehen. Zur Umrechnung wird gegebenenfalls von der auf Frischmasse bezogenen Verzehrsmenge der in Tab. 57 angegebene mittlere Wassergehalt abgezogen, um eine auf Trockenmasse bezogene Verzehrsmenge zu erhalten. Diese Korrektur ist für Wildbeeren und Pilze nicht erforderlich, da die entsprechenden in [58] angegebenen Verzehrsmengen bereits auf Trockenmassen bezogen sind. Für Fleisch und Fisch ist ebenfalls keine Umrechnung notwendig, da sich in diesen Fällen die Aktivitätskonzentrationen auf Frischmassen beziehen.

8.1.2 Verarbeitung und Zubereitung

Als weiterer Umstand ist bei den Berechnungen zu berücksichtigen, dass es sich bei den untersuchten Nahrungsmittelproben teilweise nicht um die verzehrbereiten Produkte, sondern lediglich um Rohprodukte handelt. Bei der Verarbeitung der Rohprodukte bis zur Zubereitung der Speisen können sich die Aktivitätskonzentrationen in den Nahrungsmitteln unter Umständen erheblich verändern. Zur Beschreibung dieser Einflüsse wird in die Modellrechnungen ein Retentionsfaktor F_r eingefügt. Dieser ist als Anteil der ursprünglichen Aktivität eines Radionuklids, welcher nach der Zubereitung in einem Nahrungsmittel verbleibt, definiert [249, 260, 433]. Dieser Faktor ist abhängig vom betrachteten Radionuklid, dem Nahrungsmittel und der Art der Zubereitung. Darüber hinaus ist zu beachten, dass möglicherweise nicht die gesamte Masse des Rohprodukts in die verzehrbereite Speise überführt wird. Bei der Modellierung wird dieser Aspekt mithilfe der Prozess-Ausbeute P_e ausgedrückt. Sie ist als Verhältnis zwischen der Masse der verzehrbereiten Speise und der Masse des Rohprodukts definiert und ist unabhängig von dem betrachteten Radionuklid [249, 260, 433].

In besonderen Fällen können sich die Einflüsse der Zubereitung gegenseitig aufheben, sodass der Retentionsfaktor F_r und die Prozess-Ausbeute P_e etwa gleich groß sind. Die Aktivitätskonzentrationen in der verzehrbereiten Speise stimmen dann näherungsweise mit den Werten im Rohprodukt überein. Ein solcher Fall liegt beispielsweise vor, wenn die Radionuklide homogen in allen Teilen einer Pflanze verteilt sind und bei der Zubereitung lediglich einige Pflanzenteile mechanisch entfernt werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Werte für die einzelnen Retentionsfaktoren F_r und die Prozess-Ausbeuten P_e sind in Tab. 57 aufgeführt. Dabei wurden nur die in Christinowka tatsächlich üblichen Zubereitungsmethoden berücksichtigt. Durch Optimierung der Verfahren oder besondere Dekontaminationsmaßnahmen ließen sich die Aktivitätskonzentrationen in den Speisen noch weiter vermindern. Beispielsweise werden Gurken gewöhnlich nur abgewaschen, jedoch nicht geschält, weshalb die niedrigeren Retentionsfaktoren für das Schälen hier nicht angewandt werden.

Für alle Nahrungsmittel, die lediglich abgewaschen, eingelegt, gekocht oder gebraten werden, wurde wegen der geringen Löslichkeit und guten Absorbierbarkeit der Actinoid-Verbindungen ein Retentionsfaktor von $F_r = 1,0$ angenommen. Lösliche Radionuklide, wie z. B. ^{137}Cs , zeigen dagegen hierbei Retentionsfaktoren bis hinab zu $F_r = 0,1$ [249, 260, 433]. Die Prozess-Ausbeuten betragen bei allen diesen Verfahren etwa $P_e = 1,0$, sodass die Aktivitätskonzentrationen der Actinoide in den Speisen näherungsweise so groß sind wie in den

Tab. 57: In dieser Arbeit verwendete Modellparameter zur Umrechnung von auf Trockenmassen bezogenen Angaben für Rohprodukte in auf Frischmassen bezogene Angaben für verzehrfertige Produkte

| Produkt | Wassergehalt (%) [231] | $F_{r,U}$ | $F_{r,Pu}$ | P_e |
|-------------------------|------------------------|-----------|------------|-------|
| Erdbeeren | 89,5 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Kartoffeln | 77,8 | 0,7 | 0,45 | 0,8 |
| Rote Rüben | 88,8 | 0,7 | 0,45 | 0,8 |
| Karotten | 88,2 | 0,7 | 0,4 | 0,8 |
| Gemüsekohl | 92,1 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Roggen | 13,7 | 0,4 | 0,2 | 0,7 |
| Mais | 12,5 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Gartensalat | 95,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Gurken | 96,8 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Tomaten | 94,2 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Erbsen | 77,3 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Weizen | 13,3 | 0,7 | 0,2 | 0,7 |
| Hafer | 13,0 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Blaubeeren | 84,9* | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Himbeeren | 84,5* | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Steinpilze | 88,6* | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Schwein (Muskelfleisch) | 74,7 [†] | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Schweineleber | 71,8 [†] | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Reh (Muskelfleisch) | 72,2 [†] | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Fisch | 80 [†] | 1,0 | 1,0 | 1,0 |

* nicht erforderlich, da die Verzehrsmenge auf Trockenmasse bezogen ist

[†] nicht erforderlich, da die Aktivitätskonzentration auf Frischmasse bezogen ist

Rohprodukten. Weizen, Roggen und Hafer werden hauptsächlich in Form von Brot und anderen Teigwaren verzehrt. Entscheidend für den Transfer der Radionuklide ist dabei die Verarbeitung des geernteten Getreides zu Mehl. Die Parameter F_r und P_e wurden [249, 260, 433] entnommen. Bei Wurzelgemüse werden Actinoide besonders effektiv durch das Schälen entfernt [260]. Die Literaturwerte aus [249, 260, 433] von $F_r = 0,4$ für Karotten und $F_r = 0,45$ für Rote Rüben stimmen gut mit der Abschätzung überein, dass sich bei unterirdischen Pflanzenteilen die $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration auf weniger als 40 % vermindern lässt (vgl. Abschn. 7.3.3).

Für die Fälle, für die keine Uran-Retentionsfaktoren vorlagen, wird angenommen, dass die am Rohprodukt anhaftenden Actinoide die gleichen Aktivitätsverhältnisse aufweisen, wie sie auch im Boden vorliegen. Diese werden durch das Entfernen der Schale effektiv

beseitigt, sodass für diesen Anteil ein Retentionsfaktor von $F_r = 0$ gilt. Für den durch Translokation ins Innere der Rohprodukte gelangten Anteil der Actinoide werden dagegen Aktivitätsverhältnisse angenommen, die den Verhältnissen der Transferfaktoren für den Wurzelpfad entsprechen. Demgemäß sind zum Beispiel die Uran/Plutonium-Aktivitätsverhältnisse im Inneren von Wurzelgemüse etwa 15-mal höher als im Boden. Für diesen Anteil wird eine homogene Verteilung angenommen, sodass hierfür ein Retentionsfaktor von $F_r = P_e$ gilt. Unter diesen Bedingungen lässt sich der insgesamt wirksame Uran-Retentionsfaktor aus dem Plutonium-Retentionsfaktor berechnen.

8.1.3 Zugeführte Aktivität

Die durch den Verzehr eines Nahrungsmittels zugeführte Aktivität eines Radionuklids ergibt sich als Produkt aus der Aktivitätskonzentration und der verzehrten Menge. Aus den mithilfe der in Tab. 57 aufgeführten Modellparametern korrigierten Aktivitätskonzentrationen und den in Tab. 56 angegebenen Verzehrsgewohnheiten lassen sich dementsprechend die jährlich mit den einzelnen Nahrungsmitteln aufgenommenen Aktivitäten berechnen.

Die Ergebnisse solcher Modellierungen für ^{238}U und $^{239, 240}\text{Pu}$ sind in Tab. 58 zusammengestellt. Sofern dabei für eine Nahrungsmittel-Kategorie mehrere gültige Messwerte vorlagen, wurde zur Berechnung der Aktivität ein ungewichteter Mittelwert herangezogen. Die angegebenen Unsicherheiten berücksichtigen lediglich die Messunsicherheiten; die Variabilitäten der Transferfaktoren, der Verzehrsgewohnheiten und der sonstigen Modellparameter sind dagegen nicht berücksichtigt. Da in Nahrungsmitteln keine spezifischen Anreicherungen von Actinoiden auftreten, sind die Aktivitätskonzentrationen in den aus demselben Gebiet stammenden Nahrungsmitteln weitgehend vergleichbar, sodass die durch ihre

Tab. 58: Durch Ingestion von Nahrungsmitteln aufgenommene Aktivitäten (Referenzdatum: 1. 7. 2003)

| Nahrungsmittel | $A(^{238}\text{U})$ (Bq) | $A(^{239, 240}\text{Pu})$ (Bq) |
|-----------------|--------------------------|--------------------------------|
| Brot | $1,49 \pm 0,30$ | $0,90 \pm 0,25$ |
| Obst und Gemüse | $0,69 \pm 0,07$ | $0,23 \pm 0,56$ |
| Kohl | $0,14 \pm 0,02$ | $0,04 \pm 0,01$ |
| Kartoffeln | $3,09 \pm 0,53$ | $0,22 \pm 0,05$ |
| Rüben | $0,34 \pm 0,01$ | $0,015 \pm 0,002$ |
| Wildbeeren | $0,15 \pm 0,02$ | $0,04 \pm 0,01$ |
| Fleisch | $4,89 \pm 1,24$ | $0,41 \pm 0,22$ |
| Fisch | $0,18 \pm 0,03$ | $0,15 \pm 0,04$ |
| Pilze | $0,25 \pm 0,04$ | $0,10 \pm 0,04$ |
| Summe | $11,2 \pm 1,4$ | $2,1 \pm 0,3$ |

Ingestion aufgenommenen Aktivitäten maßgeblich durch die jeweiligen Verzehrsmengen beeinflusst werden. Dementsprechend findet man relativ große Beiträge für Fleisch, Kartoffeln und Brot.

Die gesamte jährlich aufgenommene Aktivität eines Radionuklids ergibt sich als Summe der mit den einzelnen Nahrungsmitteln aufgenommenen Aktivitäten. Wegen der ähnlichen Aktivitätskonzentrationen in den verschiedenen Nahrungsmitteln ist dieses Ergebnis nur wenig empfindlich gegenüber Variationen der Zusammensetzung der Verzehrsgewohnheiten. Auf diese Weise erhält man eine jährlich durch Ingestion aufgenommene Aktivität von $(2,1 \pm 0,3)$ Bq anthropogenem $^{239,240}\text{Pu}$ und $(11,2 \pm 1,4)$ Bq natürlichem ^{238}U .

Entsprechende Aussagen über die Aktivitäten von ^{238}Pu und ^{241}Am können nicht getroffen werden, da in diesen Fällen mehrere Aktivitätskonzentrationen zu niedrig waren, um erkannt zu werden. Unter Berücksichtigung der geforderten statistischen Sicherheit lassen sich für diese Messergebnisse keine Erwartungswerte, sondern lediglich Vertrauensbereiche, die von null bis zur Nachweisgrenze reichen, angeben. Hieraus ergibt sich eine jährlich durch Ingestion aufgenommene Aktivität von 1,0–2,5 Bq ^{238}Pu sowie 0,9–2,7 Bq ^{241}Am .

Um diese Vertrauensbereiche für die weitere Modellierung durch jeweils einen einzelnen Schätzwert ersetzen zu können, wird angenommen, dass bei allen unter der Erkennungsgrenze liegenden Messergebnissen die Aktivitätsverhältnisse in dem Rohprodukt denen in der dazugehörigen Bodenprobe entsprechen. Diese Annahme ist dadurch gerechtfertigt, dass es sich bei der Kontamination der Nahrungsmittel zum größten Teil um eine nicht differenzierte Anhaftung von Boden handelt. Die hiermit erhaltenen Erwartungswerte für die jährlich durch Ingestion aufgenommene Aktivität betragen 1,1 Bq ^{238}Pu und 1,9 Bq ^{241}Am . Diese Werte liegen innerhalb der beschriebenen Vertrauensbereiche und können somit anhand der Messergebnisse nicht abgelehnt werden. Analog erhält man für die jährlich durch Ingestion aufgenommene ^{241}Pu -Aktivität aus dem abgeschätzten $^{241}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis einen Wert von 65 Bq.

8.1.4 Folgedosis

Die effektive 50-Jahre-Folgedosis nach der Ingestion von radioaktiven Stoffen kann mithilfe der in Tab. 23 angegebenen Dosisfaktoren abgeschätzt werden. Die Folgedosen für einzelne Gewebe und Organe ergeben sich aus den in Tab. 21 aufgeführten Dosisfaktoren (vgl. Abschn. 5.6.4). Die aus den jährlich durch Ingestion aufgenommenen Aktivitäten resultierenden 50-Jahre-Folgedosen sind in Tab. 59 zusammengestellt. Die höchsten Organdosen H_T betreffen dabei die Knochenoberfläche, gefolgt von der Leber (Hepar) und dem roten Knochenmark (Medulla ossium rubra). Für etwaige stochastische Effekte der Strahlenexposition kommen somit vor allem ein Osteosarkom, ein hepatozelluläres Karzinom (HCC) sowie eine myeloische (akute und chronische) Leukämie (Myelose) in Betracht [271].

Bei den aus dem Unfall von Tschernobyl 4 stammenden Actinoiden entfällt der größte Beitrag zur Dosis auf $^{239,240}\text{Pu}$. Mit einer effektiven 50-Jahre-Folgedosis von $(0,52 \pm 0,09)$ μSv ist diese Strahlenbelastung etwa so groß wie die durch Ingestion von natürlichem ^{238}U ($E = 0,50 \pm 0,06$) μSv . Insgesamt beträgt die zusätzliche effektive 50-Jahre-Folgedosis durch

Tab. 59: Jährlich durch Ingestion bewirkte 50-Jahre-Folgedosis (μSv)
(Referenzdatum: 1. 7. 2003)

| | ^{238}U | ^{238}Pu | $^{239, 240}\text{Pu}$ | ^{241}Pu | ^{241}Am |
|-------------------|------------------|-------------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| Aktivität (Bq) | 11,2 \pm 1,4 | 1,1 | 2,1 \pm 0,3 | 65 | 1,9 |
| Blasenwand | 0,28 \pm 0,03 | 0,015 | 0,029 \pm 0,005 | 0,020 | 0,028 |
| Knochenoberfläche | 8,0 \pm 1,0 | 8,4 | 17 \pm 3 | 10 | 17 |
| Brust | 0,27 \pm 0,03 | 0,015 | 0,029 \pm 0,005 | 0,020 | 0,028 |
| Speiseröhre | 0,27 \pm 0,03 | 0,015 | 0,029 \pm 0,005 | 0,020 | 0,028 |
| Magenwand | 0,28 \pm 0,03 | 0,016 | 0,034 \pm 0,006 | 0,020 | 0,031 |
| Darm | 0,58 \pm 0,07 | 0,054 | 0,101 \pm 0,017 | 0,031 | 0,096 |
| Leber | 1,08 \pm 0,13 | 1,8 | 3,6 \pm 0,6 | 2,2 | 1,0 |
| Eierstöcke | 0,28 \pm 0,03 | 0,11 | 0,23 \pm 0,04 | 0,14 | 0,33 |
| Rotes Knochenmark | 0,84 \pm 0,10 | 0,42 | 0,82 \pm 0,13 | 0,42 | 0,57 |
| Lunge | 0,28 \pm 0,03 | 0,015 | 0,029 \pm 0,005 | 0,020 | 0,027 |
| Haut | 0,27 \pm 0,03 | 0,015 | 0,029 \pm 0,005 | 0,020 | 0,027 |
| Keimdrüsen | 0,28 \pm 0,03 | 0,11 | 0,23 \pm 0,04 | 0,14 | 0,31 |
| Schilddrüse | 0,27 \pm 0,03 | 0,015 | 0,029 \pm 0,005 | 0,020 | 0,028 |
| Übrige Gewebe | 0,30 \pm 0,04 | 0,015 | 0,031 \pm 0,005 | 0,020 | 0,030 |
| Effektive Dosis | 0,50 \pm 0,06 | 0,26 | 0,52 \pm 0,09 | 0,31 | 0,37 |

die Ingestion von aus Tschernobyl 4 stammenden Actinoiden etwa 1,5 μSv pro Jahr (Referenzdatum: 1. 7. 2003).

Bei der Bewertung der 50-Jahre-Folgedosen ist zu beachten, dass diese bei Radionukliden mit langen physikalischen und biologischen Halbwertszeiten nicht sofort, sondern nahezu gleichmäßig im Verlauf der betrachteten 50 Jahre nach der Ingestion wirksam werden (vgl. Abschn. 5.6.4 und Abb. 25). Bei den meisten Actinoiden liegt somit die tatsächlich wirksame Dosis deutlich unter der berechneten 50-Jahre-Folgedosis. Dagegen erreicht im Fall von ^{137}Cs die tatsächlich wirksame Dosis bereits nach einem Jahr über 90 % des Werts der 50-Jahre-Folgedosis.

In Abb. 136 ist diese zeitliche Entwicklung für die Dosis, die aus der kontinuierlichen Aufnahme von $^{239, 240}\text{Pu}$ mit der Nahrung in Christinowka resultiert, dargestellt. Dabei kann wegen der langen Halbwertszeiten von ^{239}Pu und ^{240}Pu sowie der langsamen Migration von Plutonium im Boden eine ungefähr konstante Aktivitätszufuhr von 2,1 Bq a^{-1} $^{239, 240}\text{Pu}$ angenommen werden. Für einen erwachsenen Menschen, der 50 Jahre unter diesen Bedingungen lebt, ergibt sich eine 50-Jahre-Folgedosis von etwa 26,2 μSv durch die Ingestion von $^{239, 240}\text{Pu}$. Davon werden jedoch nur etwa 15,3 μSv in dem betrachteten Zeitraum tatsächlich wirksam.

Ähnlich verhält sich die zeitliche Entwicklung der Dosis durch Ingestion von ^{238}Pu . Infolge der physikalischen Halbwertszeit des ^{238}Pu von $t_{1/2} = 88$ a ist hierbei die Aktivitätszufuhr

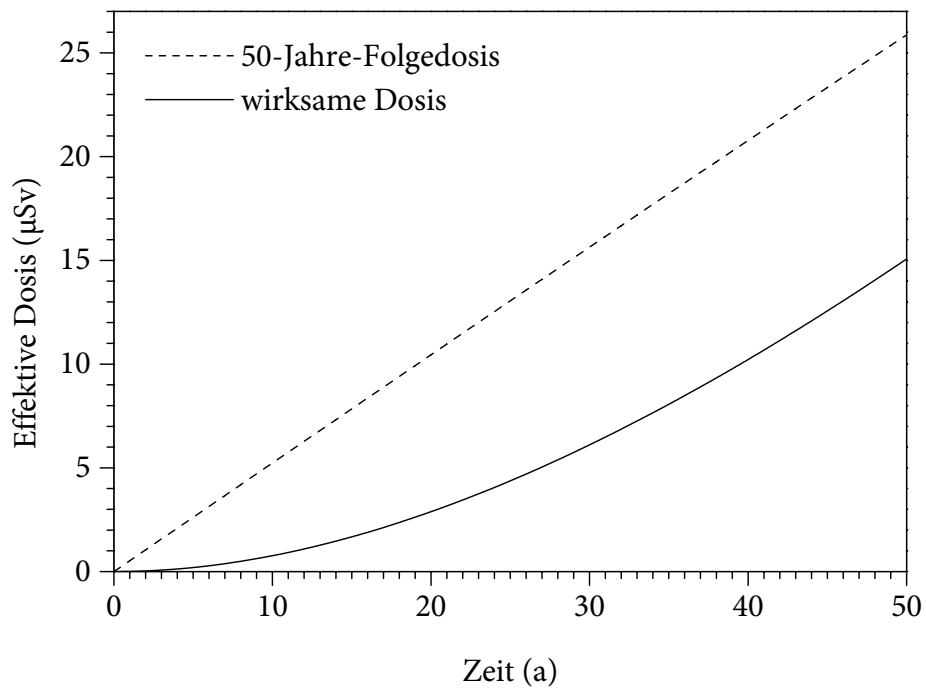


Abb. 136: Entwicklung der 50-Jahre-Folgedosis und der tatsächlich wirksamen Dosis bei einer kontinuierlichen Ingestion von $2,1 \text{ Bq a}^{-1} {}^{239,240}\text{Pu}$

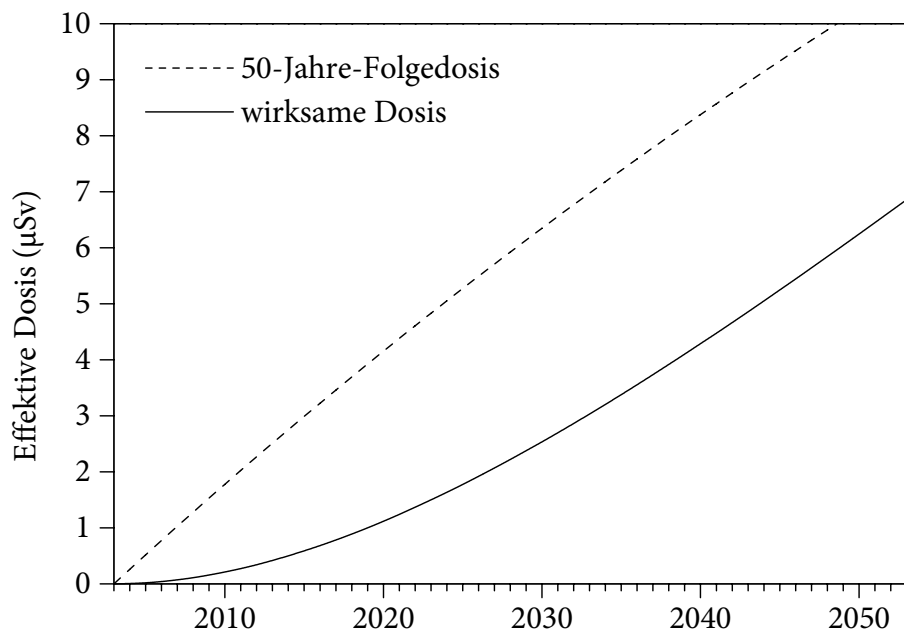


Abb. 137: Entwicklung der 50-Jahre-Folgedosis und der tatsächlich wirksamen Dosis durch die Ingestion von ${}^{238}\text{Pu}$

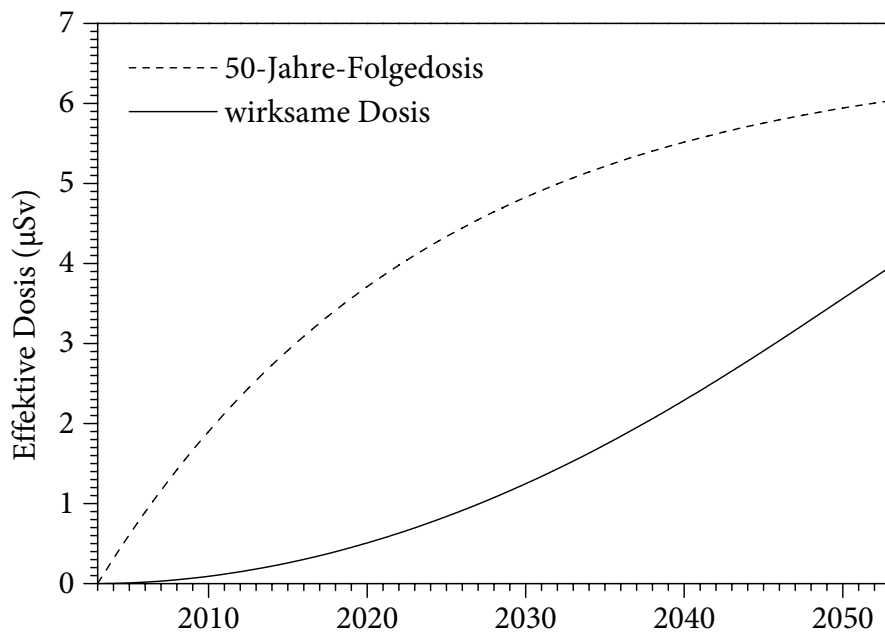


Abb. 138: Entwicklung der 50-Jahre-Folgedosis und der tatsächlich wirksamen Dosis durch die Ingestion von ^{241}Pu

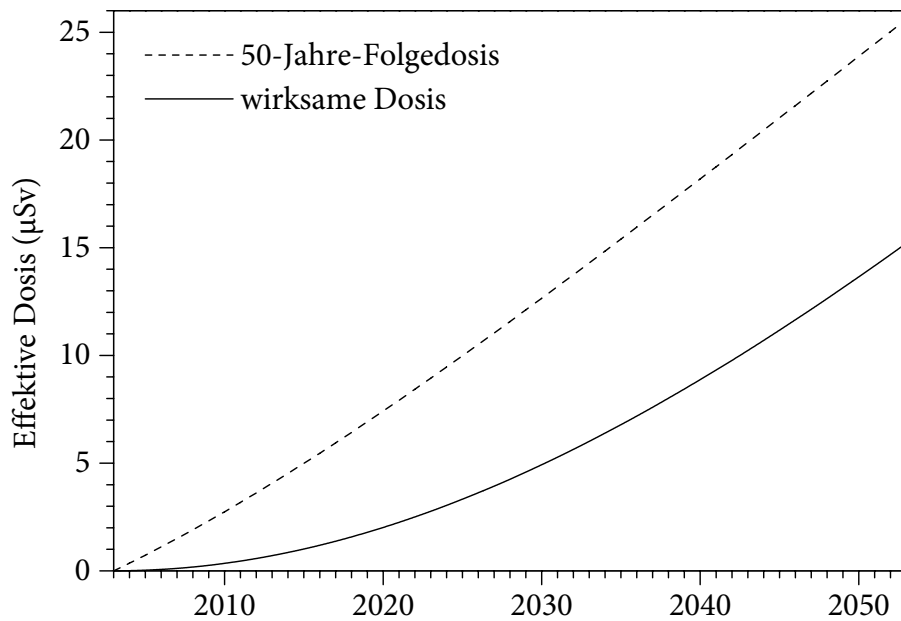


Abb. 139: Entwicklung der 50-Jahre-Folgedosis und der tatsächlich wirksamen Dosis durch die Ingestion von ^{241}Am unter Berücksichtigung der Nachbildung aus ^{241}Pu

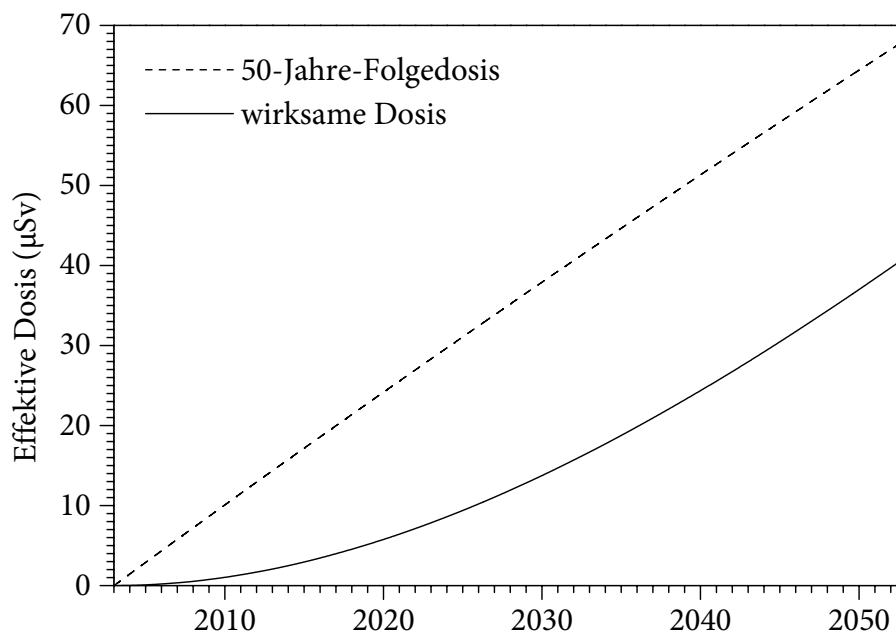


Abb. 140: Entwicklung der 50-Jahre-Folgedosis und der tatsächlich wirksamen Dosis durch die Ingestion von aus Tschernobyl 4 stammenden Actinoiden

im Verlauf der betrachteten 50 Jahre allerdings nicht konstant. Sie betrug im Jahr 2003 etwa $1,1 \text{ Bq a}^{-1}$ und wird bis zum Jahr 2053 voraussichtlich bis auf ungefähr $0,76 \text{ Bq a}^{-1}$ abgesunken sein. Wie in Abb. 137 gezeigt ist, verläuft aus diesem Grund die Kurve der rechnerisch angesammelten 50-Jahre-Folgedosis zu späteren Zeitpunkten etwas flacher. Die Auswirkungen auf den zeitlichen Verlauf der entsprechenden tatsächlich wirksamen Dosis sind jedoch gering. Nur etwa 7 µSv der theoretisch durch Ingestion von ^{238}Pu angesammelten 50-Jahre-Folgedosis in Höhe von 11 µSv werden tatsächlich wirksam.

Deutlicher wird dieser Zusammenhang für den in Abb. 138 dargestellten Fall des ^{241}Pu . Wegen der kürzeren Halbwertszeit von nur $14,4 \text{ a}$ sinkt hier die Aktivitätszufuhr von 65 Bq a^{-1} im Jahr 2003 auf etwa $5,8 \text{ Bq a}^{-1}$ im Jahr 2053. Proportional hierzu geht der Zuwachs der 50-Jahre-Folgedosis zurück, sodass bis zum Jahr 2053 lediglich $6,0 \text{ µSv}$ angesammelt werden. Hiervon werden nur etwa $4,0 \text{ µSv}$ tatsächlich wirksam.

Der radioaktive Zerfall des ^{241}Pu führt zu einer Nachbildung von ^{241}Am , sodass die Aktivitätszufuhr theoretisch von $1,9 \text{ Bq a}^{-1}$ im Jahr 2003 auf etwa $2,9 \text{ Bq a}^{-1}$ im Jahr 2053 ansteigen wird. Der Zuwachs 50-Jahre-Folgedosis erfolgt daher nicht mit einer konstanten Geschwindigkeit, sondern wird zunächst beschleunigt (s. Abb. 139). Das Maximum der Aktivitätszufuhr wird voraussichtlich im Jahr 2059 erreicht. Danach übertrifft der radioaktive Zerfall von ^{241}Am die Nachbildung aus ^{241}Pu , sodass die Aktivitätszufuhr langsam zurückgeht. Im betrachteten Zeitraum von 2003–2053 wird auf diese Weise eine 50-Jahre-Folgedosis von zirka 26 µSv akkumuliert, wovon lediglich 16 µSv tatsächlich wirksam werden.

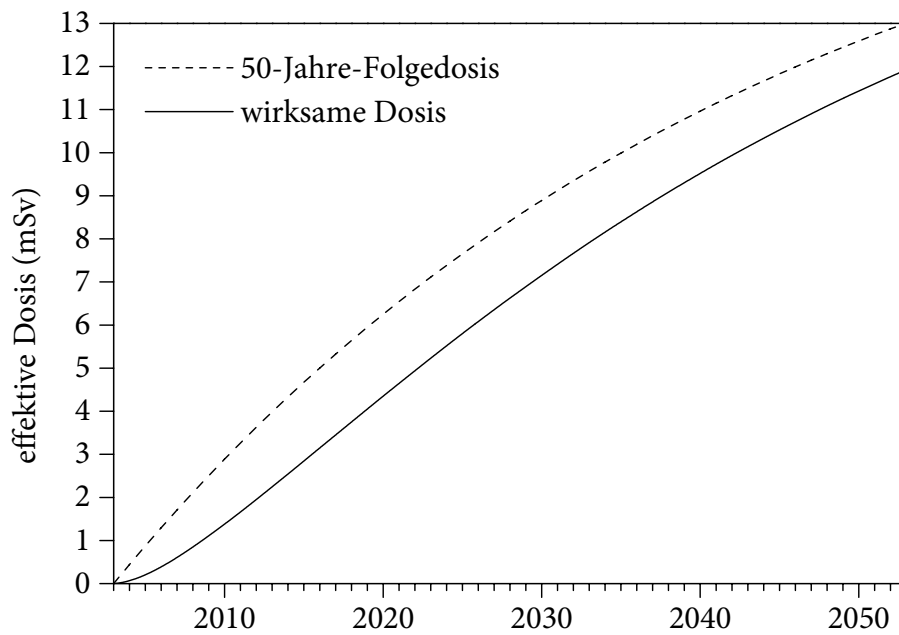


Abb. 141: Entwicklung der 50-Jahre-Folgedosis und der tatsächlich wirksamen Dosis durch die Ingestion von ^{90}Sr und ^{90}Y (ausgehend von Angaben in [63])

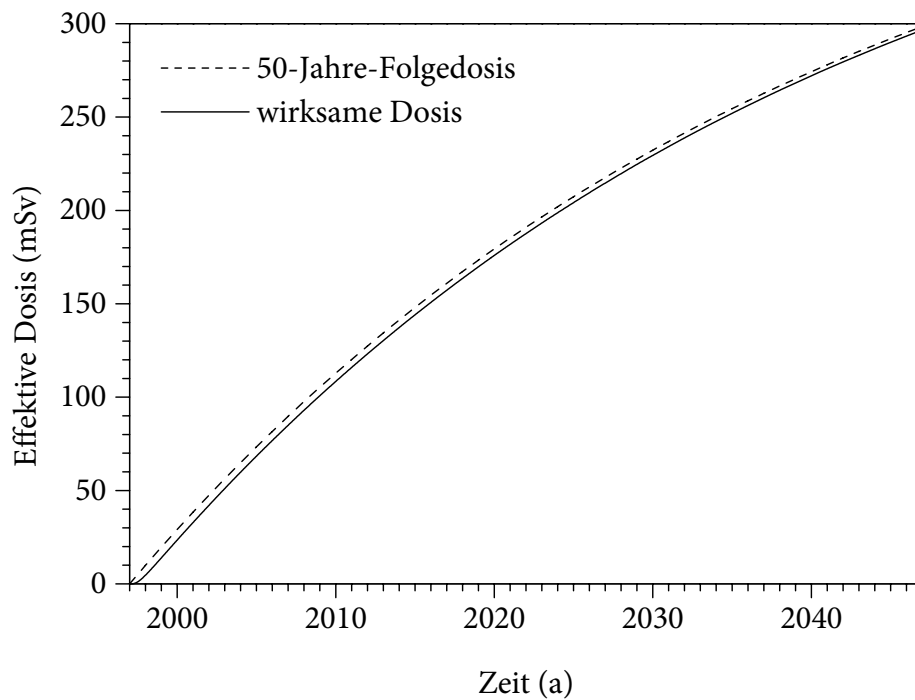


Abb. 142: Entwicklung der 50-Jahre-Folgedosis und der tatsächlich wirksamen Dosis durch die Ingestion von ^{137}Cs und $^{137\text{m}}\text{Ba}$ (ausgehend von Angaben in [58])

In Abb. 140 sind die Verläufe der insgesamt durch Ingestion von aus Tschernobyl 4 verursachten 50-Jahre-Folgedosis sowie der tatsächlich wirksamen Dosis dargestellt. Sie ergeben sich aus der Summe der entsprechenden Werte für ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Pu und ^{241}Am . Die verschiedenen Einflüsse kompensieren sich dabei derart, dass die 50-Jahre-Folgedosis im betrachteten Zeitraum von 2003–2053 nahezu linear auf etwa $70\ \mu\text{Sv}$ ansteigt. Davon werden ungefähr $41\ \mu\text{Sv}$ tatsächlich wirksam.

Zum Vergleich sind in Abb. 141 die Ergebnisse der analogen Modellierungen für ^{90}Sr und ^{90}Y sowie in Abb. 142 für ^{137}Cs und $^{137\text{m}}\text{Ba}$ dargestellt. Obwohl die physikalischen Halbwertszeiten von ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30,0\ \text{a}$) und ^{90}Sr ($t_{1/2} = 29,1\ \text{a}$) länger sind als der Wert für ^{241}Pu ($t_{1/2} = 14,4\ \text{a}$), erreicht in diesen Fällen die wirksame Dosis deutlich schneller das Ausmaß der berechneten 50-Jahre-Folgedosis. Ausschlaggebend sind hier die kürzeren biologischen Halbwertszeiten.

Die zeitlichen Veränderungen der verschiedenen Beiträge zur zusätzlichen Dosis machen es erforderlich, alle Strahlenbelastungen in Abhängigkeit vom jeweiligen Zeitpunkt zu betrachten. So sind die in Tab. 59 gemachten Angaben über die zusätzliche 50-Jahre-Folgedosis ausschließlich für das Jahr 2003 gültig. Zu späteren Zeitpunkten sind vor allem die Beiträge von ^{238}Pu und ^{241}Pu durch den radioaktiven Zerfall vermindert; die Belastung durch ^{241}Am nimmt dagegen noch bis zum Jahr 2059 zu. In Abb. 143 ist die zeitliche Entwicklung der einzelnen Beiträge zur jährlich durch Ingestion verursachten 50-Jahre-Folgedosis (nicht zu verwechseln mit der tatsächlich wirksamen Dosis) für das Dorf Christinowka dargestellt. Dabei wird angenommen, dass die Veränderungen ausschließlich durch den radioaktiven Zerfall und nicht durch Transportvorgänge verursacht werden. Die insgesamt durch

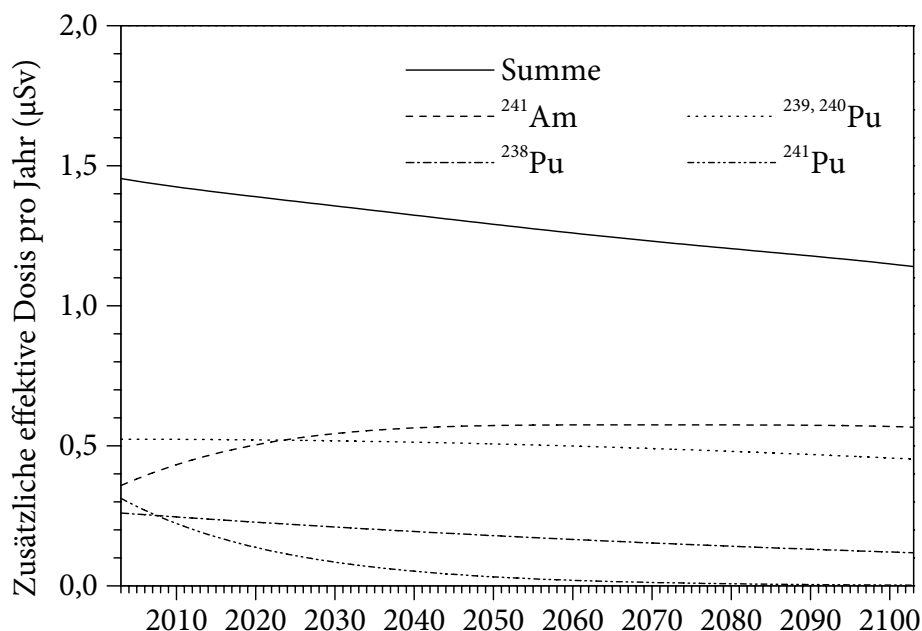


Abb. 143: Abschätzung der jährlich in Christinowka durch Ingestion von aus Tschernobyl 4 stammenden Actinoiden verursachte 50-Jahre-Folgedosis

Ingestion von aus Tschernobyl 4 stammenden Actinoiden verursachte 50-Jahre-Folgedosis beträgt demnach im Jahr 2003 etwa $1,5 \mu\text{Sv}$ und nimmt danach näherungsweise mit einer Halbwertszeit von 289 a ab.

8.2 Inhalation

8.2.1 Resuspension

Die Relevanz der Aufnahme von Radionukliden durch Inhalation hängt maßgeblich von den Aktivitätskonzentrationen in der Atemluft ab. Von besonderer Bedeutung ist dieser Pfad daher für Radionuklide, die in gasförmigen (z. B. ^{222}Rn) oder sehr flüchtigen (z. B. ^{131}I) Verbindungen vorkommen. Die nicht flüchtigen Verbindungen der Actinoide können dagegen nur in Form von Aerosolen (z. B. Wassertröpfchen oder Rauch), Staub oder anderen Partikeln inhaliert werden [259]. Dieser Mechanismus ist besonders in der Anfangsphase einer atmosphärischen Freisetzung, wie zum Beispiel durch Kernwaffentests oder den Unfall von Tschernobyl 4, wirksam, da sich dabei zunächst die gesamte freigesetzte Aktivität in der Atmosphäre befindet. Auf diese Weise konnte während der ersten Tage des Unfalls von Tschernobyl 4 die Inhalation von ^{242}Cm ($t_{1/2} = 162,9 \text{ d}$), dem wichtigsten α -strahlenden Radionuklid in frischen bestrahlten Kernbrennstoffen (vgl. Abschn. 4.2), durch einen besonders hohen Dosisfaktor ($3,5 \cdot 10^{-5} \text{ Sv Bq}^{-1}$ für die Lungenretentionsklasse M sowie einen AMAD von $1 \mu\text{m}$; vgl. Abschn. 5.6.4) eine erhebliche Organdosis für die Lunge verursachen.

Nachdem die Deposition der Radionuklide weitgehend abgeschlossen ist, ist die Aufnahme durch Inhalation häufig vernachlässigbar. Allerdings kann durch Resuspension, d. h. durch die erneute Bewegung der bereits deponierten Radionuklide in die Luft, auch zu späteren Zeitpunkten eine gewisse Konzentration in der Atemluft und damit eine entsprechende Strahlenbelastung entstehen. Die hierbei für die allgemeine Bevölkerung wichtigste Ursache ist die Aufwirbelung von Staub durch den Wind [259, 260, 453]. Hinzu kommt der Staub, der während der Bodenbearbeitung entsteht [453]. Von ihm sind besonders die Menschen betroffen, die die entsprechenden landwirtschaftlichen Tätigkeiten ausführen. Eine spezielle Quelle für radioaktive Aerosole können Waldbrände darstellen, wovon in erster Linie die an der Brandbekämpfung beteiligten Menschen betroffen sind [262, 263].

In ländlichen Gegenden kann die typische Staubkonzentration in der bodennahen Luft bis zu $50 \mu\text{g m}^{-3}$ betragen [453, 454, 455]. Unter der Voraussetzung, dass die Zusammensetzung des Staubs in Christinowka etwa der Zusammensetzung der obersten (0–1 cm) Bodenschicht des Bodenprofils »Christinowka Wiese« entspricht (s. Abschn. 7.1.6), ergeben sich hieraus Aktivitätskonzentrationen von ungefähr $(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-8} \text{ Bq m}^{-3}$ $^{239,240}\text{Pu}$ und $(8,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-7} \text{ Bq m}^{-3}$ ^{238}U . Bei einer typischen durchschnittlichen Atemrate von $22,2 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ [456] inhaliert ein Erwachsener somit jährlich $(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ Bq}$ $^{239,240}\text{Pu}$ sowie $(6,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$ ^{238}U . Unter der empfohlenen Annahme der Lungenretentionsklasse M [277] und eines Aktivitäts-Medianwert des aerodynamischen Durchmessers (AMAD) von $1 \mu\text{m}$ [280] lassen sich mit den in Tab. 24 angegebenen effektiven Dosisfaktoren die resultierenden 50-Jahre-Folgedosen abschätzen. Demnach beträgt die zusätzliche jährliche

Strahlenbelastung ($0,012 \pm 0,001$) μSv durch Inhalation von $^{239,240}\text{Pu}$ sowie ($0,019 \pm 0,001$) μSv durch Inhalation von ^{238}U . Diese Beiträge können angesichts der deutlich höheren jährlich durch Ingestion verursachten Dosen ($[0,52 \pm 0,09]$ μSv durch $^{239,240}\text{Pu}$ und $[0,50 \pm 0,06]$ μSv durch ^{238}U ; vgl. Abschn. 8.1.4) vernachlässigt werden.

In Tab. 60 sind die jährlich durch Inhalation von $^{239,240}\text{Pu}$ und ^{238}U verursachten Dosen sowie die analog berechneten Werte für ^{238}Pu , ^{241}Pu und ^{241}Am für einzelne Organe und Gewebe aufgeführt. Insgesamt bewirkt die Inhalation von aus Tschernobyl 4 stammenden Actinoiden eine zusätzliche 50-Jahre-Folgedosis von $0,034$ μSv pro Jahr.

Tab. 60: Jährlich durch Inhalation bewirkte 50-Jahre-Folgedosis (nSv)
(Referenzdatum: 1. 7. 2003)

| | ^{238}U | ^{238}Pu | $^{239,240}\text{Pu}$ | ^{241}Pu | ^{241}Am |
|-------------------|------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| Aktivität (mBq) | $6,6 \pm 0,4$ | $0,16 \pm 0,2$ | $0,23 \pm 0,02$ | 7,2 | $0,21 \pm 0,05$ |
| Blasenwand | $0,80 \pm 0,05$ | $0,38 \pm 0,05$ | $0,62 \pm 0,06$ | 0,4 | $0,60 \pm 0,14$ |
| Knochenoberfläche | $23,3 \pm 1,6$ | 220 ± 28 | 345 ± 34 | 222 | 352 ± 83 |
| Brust | $0,80 \pm 0,05$ | $0,38 \pm 0,05$ | $0,62 \pm 0,06$ | 0,4 | $0,60 \pm 0,14$ |
| Speiseröhre | $0,80 \pm 0,05$ | $0,38 \pm 0,05$ | $0,62 \pm 0,06$ | 0,4 | $0,60 \pm 0,14$ |
| Magenwand | $0,80 \pm 0,05$ | $0,38 \pm 0,05$ | $0,62 \pm 0,06$ | 0,4 | $0,60 \pm 0,14$ |
| Darm | $0,86 \pm 0,06$ | $0,38 \pm 0,05$ | $0,62 \pm 0,06$ | 0,4 | $0,60 \pm 0,14$ |
| Leber | $3,2 \pm 0,2$ | 45 ± 6 | 75 ± 7 | 47 | 21 ± 5 |
| Eierstöcke | $0,80 \pm 0,05$ | $2,8 \pm 0,36$ | $4,6 \pm 0,5$ | 2,9 | $6,8 \pm 1,6$ |
| Rotes Knochenmark | $2,46 \pm 0,17$ | $10,9 \pm 1,4$ | $17,0 \pm 1,7$ | 8,6 | 12 ± 3 |
| Lunge | 146 ± 10 | $5,8 \pm 0,7$ | $7,6 \pm 0,8$ | 0,5 | $7,7 \pm 1,8$ |
| Haut | $0,80 \pm 0,05$ | $0,38 \pm 0,05$ | $0,62 \pm 0,06$ | 0,4 | $0,60 \pm 0,14$ |
| Keimdrüsen | $0,80 \pm 0,05$ | $3,0 \pm 0,4$ | $4,8 \pm 0,5$ | 3,0 | $6,8 \pm 1,6$ |
| Schilddrüse | $0,80 \pm 0,05$ | $0,38 \pm 0,05$ | $0,62 \pm 0,06$ | 0,4 | $0,60 \pm 0,14$ |
| Übrige Gewebe | $0,93 \pm 0,06$ | $0,39 \pm 0,05$ | $0,64 \pm 0,06$ | 0,4 | $0,60 \pm 0,14$ |
| Effektive Dosis | $19,3 \pm 1,3$ | $7,2 \pm 0,9$ | $11,5 \pm 1,1$ | 6,4 | $8,7 \pm 2,0$ |

8.2.2 Tabakrauch

Bei der Betrachtung der Inhalation von Radionukliden und anderen Schadstoffen stellen Raucher grundsätzlich eine besondere Bevölkerungsgruppe dar. Der Konsum von Tabakerzeugnissen ist keine ungewöhnliche Abweichung von den normalen Lebensgewohnheiten, sondern betrifft große Teile der Bevölkerung. In der Ukraine rauchen 62 % der männlichen und 17 % der weiblichen Bevölkerung (insgesamt 36 % der Bevölkerung) im Alter von

mindestens 15 Jahren täglich (Zahlen von 2002–2005) [457]. Diese Bevölkerungsgruppe kann daher nicht vernachlässigt werden.

Die Auswirkungen einer häufigen Inhalation von Tabakrauch sind vielfältig. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit ist dabei besonders eine mögliche Verstärkung der Retention von Actinoiden in der Lunge zu nennen [458]. Für die gemäß Abschn. 8.2.1 inhalierten Radionuklide wären dann andere Dosisfaktoren anzunehmen. Beispielsweise führt die Erhöhung der Lungenretentionsklasse von M (*moderate*) auf S (*slow*) [266] zu einer Verminderung der Aufnahme von $^{239, 240}\text{Pu}$ aus der Lunge in das Blut und damit auch in alle weiteren Kompartimente. Der effektive Dosisfaktor sinkt hierdurch von $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ Sv Bq}^{-1}$ auf $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ Sv Bq}^{-1}$ (für einen AMAD von $1 \mu\text{m}$). Der Faktor für die Organdosis der Lunge steigt dagegen von $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ Sv Bq}^{-1}$ auf $8,7 \cdot 10^{-5} \text{ Sv Bq}^{-1}$ [280].

Zusätzlich zu den in Abschn. 8.2.1 abgeschätzten Radionukliden aus der Umgebungsluft inhalieren Raucher auch radioaktive Stoffe, die im Tabakrauch vorhanden sind. Hierbei handelt es sich um die radioaktiven Kontaminationen der Tabakpflanze, die bei der Verarbeitung weitgehend unverändert in die Rauchwaren gelangt sind und bei der Verbrennung des Tabaks in Form von flüchtigen Stoffen oder Partikeln freigesetzt werden. Betroffen sind somit grundsätzlich alle Radionuklide, die im Tabak enthalten sind. Die in [63] ohne Beweis aufgestellte Behauptung, dass eine Inhalation von aus dem Tabak stammendem ^{90}Sr unwahrscheinlich sei, ist daher augenscheinlich falsch. Wenig effektiv ist dieser Aufnahmepfad lediglich für Radionuklide, die sehr flüchtige Verbindungen bilden und somit bereits beim Trocknen der Tabakblätter entweichen (z. B. ^3H).

Die verschiedenen bei der Inhalation von Tabakrauch zu berücksichtigenden Einflussgrößen unterliegen teilweise großen Variabilitäten. Die Abschätzung der resultierenden Dosis kann daher ohne weiteres nur exemplarisch erfolgen. Die in Tab. 49 angegebenen Aktivitätskonzentrationen im Bauerntabak aus Christinowka beziehen sich auf bereits getrocknete Tabakblätter (vgl. Abschn. 7.3.2). Für die weitere Verarbeitung können daher ein Retentionsfaktor von $F_r = 1,0$ und eine Prozess-Ausbeute von $P_e = 1,0$ angenommen werden. Eine typische Zigarette enthält etwa 1 g Tabak und somit ungefähr 0,33 mBq $^{239, 240}\text{Pu}$. Versuche mit ^{210}Po haben gezeigt, dass durchschnittlich 75 % der in einer filterlosen Zigarette enthaltenen Aktivität in den Rauch übergeht [459, 460]. Die Übertragung dieser Werte auf die weniger flüchtigen Actinoide ist vermutlich konservativ. Etwa 25 % der im Rauch enthaltenen α -Aktivität werden vom Raucher tatsächlich inhaliert [461]. Aus einem täglichen Umsatz von 20 Zigaretten resultiert demnach eine inhalierte Aktivität von 0,45 Bq $^{239, 240}\text{Pu}$. Unter Annahme der gleichen Dosisfaktoren wie in Abschn. 8.2.1* lässt sich aus diesem Wert eine zusätzliche effektive 50-Jahre-Folgedosis von 23 μSv abschätzen. Dieser Beitrag ist etwa 2000-mal größer als die entsprechende Dosis durch Inhalation von $^{239, 240}\text{Pu}$ mit der Umgebungsluft. In Tab. 61 sind die analog berechneten Dosen für alle betrachteten Radionuklide sowie für einzelne Organe bzw. Gewebe zusammengestellt. Insgesamt ergibt sich für die Inhalation von aus Tschernobyl 4 stammenden Actinoiden mit dem Tabakrauch eine zusätzliche jährliche 50-Jahre-Folgedosis von etwa 43 μSv . Dieser Wert ist etwa 28-mal größer als die gesamte Dosis durch Ingestion und Inhalation für Nichtraucher. Bei der

* Welche Dosisfaktoren zur realistischen Beschreibung von Tabakrauch zu verwenden sind, ist weiterhin Gegenstand wissenschaftlicher Diskussionen.

Identifikation von kritischen Gruppen ist daher eine Unterscheidung von Rauchern und Nichtrauchern erforderlich. Bei den Rauchern in Christinowka sind mehr als 95 % der Strahlenbelastung durch anthropogene Actinoide auf die Inhalation von Tabakrauch zurückzuführen. Maßnahmen zur Verminderung der zusätzlichen Dosis können daher besonders wirkungsvoll an dieser Stelle ansetzen.

Tab. 61: Jährlich durch Inhalation von Tabakrauch bewirkte 50-Jahre-Folgedosis (μSv) (Referenzdatum: 1. 7. 2003)

| | ^{238}U | ^{238}Pu | $^{239, 240}\text{Pu}$ | ^{241}Pu | ^{241}Am |
|-------------------|-------------------|-------------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| Aktivität (Bq) | 1,27 \pm 0,07 | 0,156 \pm 0,016 | 0,45 \pm 0,03 | 14 | 0,019 \pm 0,004 |
| Blasenwand | 0,152 \pm 0,008 | 0,37 \pm 0,04 | 1,22 \pm 0,09 | 0,8 | 0,054 \pm 0,011 |
| Knochenoberfläche | 4,4 \pm 0,2 | 219 \pm 23 | 680 \pm 47 | 436 | 32 \pm 6 |
| Brust | 0,152 \pm 0,008 | 0,37 \pm 0,04 | 1,22 \pm 0,09 | 0,8 | 0,054 \pm 0,011 |
| Speiseröhre | 0,152 \pm 0,008 | 0,37 \pm 0,04 | 1,22 \pm 0,09 | 0,8 | 0,054 \pm 0,011 |
| Magenwand | 0,152 \pm 0,008 | 0,37 \pm 0,04 | 1,22 \pm 0,09 | 0,8 | 0,054 \pm 0,011 |
| Darm | 0,165 \pm 0,009 | 0,37 \pm 0,04 | 1,22 \pm 0,09 | 0,8 | 0,054 \pm 0,011 |
| Leber | 0,61 \pm 0,03 | 45 \pm 5 | 150 \pm 10 | 92 | 1,9 \pm 0,4 |
| Eierstöcke | 0,152 \pm 0,008 | 2,8 \pm 0,3 | 9,1 \pm 0,6 | 5,8 | 0,62 \pm 0,12 |
| Rotes Knochenmark | 0,47 \pm 0,02 | 10,8 \pm 1,1 | 34 \pm 2 | 17 | 1,1 \pm 0,2 |
| Lunge | 27,8 \pm 1,4 | 5,8 \pm 0,6 | 15,0 \pm 1,0 | 0,9 | 0,69 \pm 0,14 |
| Haut | 0,152 \pm 0,008 | 0,37 \pm 0,04 | 1,22 \pm 0,09 | 0,8 | 0,054 \pm 0,011 |
| Keimdrüsen | 0,152 \pm 0,008 | 3,0 \pm 0,3 | 9,5 \pm 0,7 | 5,9 | 0,62 \pm 0,12 |
| Schilddrüse | 0,152 \pm 0,008 | 0,37 \pm 0,04 | 1,22 \pm 0,09 | 0,8 | 0,054 \pm 0,011 |
| Übrige Gewebe | 0,177 \pm 0,009 | 0,39 \pm 0,04 | 1,27 \pm 0,09 | 0,8 | 0,054 \pm 0,011 |
| Effektive Dosis | 3,67 \pm 0,19 | 7,2 \pm 0,8 | 22,7 \pm 1,6 | 13 | 0,79 \pm 0,16 |

8.3 Externe Exposition

Häufig wird bei Radionukliden, die ohne weiteres nicht mithilfe der γ -Spektroskopie nachweisbar sind (vgl. Abschn. 6.1), der Beitrag zur externen Exposition vernachlässigt. Dessen ungeachtet zeigen jedoch nur wenige Radionuklide überhaupt keine γ -Strahlung. Wie in Tab. 26 gezeigt ist, weisen auch die in dieser Arbeit betrachteten Actinoide γ -Linien auf; allerdings sind ihre γ -Energien und Emissionswahrscheinlichkeiten vergleichsweise niedrig.

Die aus der γ -Strahlung resultierende Ortsdosisleistung \dot{H} hängt von den geometrischen Verhältnissen des Strahlungsfelds ab. Für eine punktförmige Quelle lässt sich diese

Ortsdosisleistung näherungsweise mithilfe der Gleichung

$$\dot{H} = \Gamma_{\gamma} \frac{A}{r^2} \quad (8.1)$$

aus der Aktivität A und dem Abstand r abschätzen. Dabei hängt die Dosisleistungskonstante Γ_{γ} von den auftretenden γ -Energien und den dazugehörigen Emissionswahrscheinlichkeiten ab [73, 326]. Werte für die in dieser Arbeit betrachteten Radionuklide sind in Tab. 62 aufgeführt.

Tab. 62: Dosisleistungskonstanten ausgewählter Nuklide

| Nuklid | Γ_{γ} ($\mu\text{Sv h}^{-1} \text{ m}^2 \text{ MBq}^{-1}$)* |
|---|---|
| $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ | $8,46 \cdot 10^{-2}$ |
| $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ | $3,46 \cdot 10^{-5}$ |
| ^{235}U | $2,11 \cdot 10^{-2}$ |
| ^{236}U | $1,04 \cdot 10^{-5}$ |
| ^{238}U | $1,03 \cdot 10^{-5}$ |
| ^{237}Np | $6,08 \cdot 10^{-3}$ |
| ^{239}Np | $2,27 \cdot 10^{-2}$ |
| ^{238}Pu | $5,82 \cdot 10^{-6}$ |
| ^{239}Pu | $1,09 \cdot 10^{-5}$ |
| ^{240}Pu | $6,07 \cdot 10^{-6}$ |
| ^{241}Pu | $1,76 \cdot 10^{-7}$ |
| ^{242}Pu | $4,65 \cdot 10^{-6}$ |
| ^{241}Am | $4,04 \cdot 10^{-3}$ |
| ^{243}Am | $7,28 \cdot 10^{-3}$ |
| ^{242}Cm | $4,73 \cdot 10^{-6}$ |
| ^{244}Cm | $3,62 \cdot 10^{-6}$ |

* berechnet für einen Abstand von $r = 1 \text{ m}$

Die externe Exposition in Christinowka lässt sich hauptsächlich auf die Kontamination des Bodens zurückführen. Zum Zweck einer einfachen Abschätzung lassen sich die hier vorliegenden geometrischen Bedingungen als eine unendlich ausgedehnte, ebene Bodenfläche, die gleichmäßig mit der flächenbezogenen Aktivität a_{F} kontaminiert ist, auffassen. Die Ortsdosisleistung für eine hier befindliche Person lässt sich dann durch die Gleichung

$$\dot{H} = h_0 \cdot a_{\text{F}} \quad (8.2)$$

Tab. 63: Koeffizienten für die aus der Depositionsdichte (in Bq m^{-2}) resultierende effektive externe Dosisleistung (in Sv a^{-1}) [462]

| Nuklid | h_0 ($\text{Sv a}^{-1} \text{Bq}^{-1} \text{m}^2$)* | h_{15} ($\text{Sv a}^{-1} \text{Bq}^{-1} \text{m}^2$)† |
|---|---|--|
| $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ | $1,74 \cdot 10^{-8}$ | $3,20 \cdot 10^{-9}$ |
| $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ | $3,52 \cdot 10^{-9}$ | $4,45 \cdot 10^{-11}$ |
| ^{234}U | $1,85 \cdot 10^{-11}$ | $3,86 \cdot 10^{-14}$ |
| ^{235}U | $4,42 \cdot 10^{-9}$ | $7,27 \cdot 10^{-10}$ |
| ^{236}U | $1,59 \cdot 10^{-11}$ | $2,00 \cdot 10^{-13}$ |
| ^{238}U | $1,34 \cdot 10^{-11}$ | $8,93 \cdot 10^{-14}$ |
| $^{237}\text{Np}/^{233}\text{Pa}$ | $6,68 \cdot 10^{-9}$ | $1,08 \cdot 10^{-9}$ |
| ^{238}Pu | $1,98 \cdot 10^{-11}$ | $1,31 \cdot 10^{-13}$ |
| ^{239}Pu | $8,97 \cdot 10^{-12}$ | $2,85 \cdot 10^{-13}$ |
| ^{240}Pu | $1,90 \cdot 10^{-11}$ | $1,27 \cdot 10^{-13}$ |
| ^{241}Pu | $5,42 \cdot 10^{-14}$ | $5,95 \cdot 10^{-15}$ |
| ^{242}Pu | $1,57 \cdot 10^{-11}$ | $1,11 \cdot 10^{-13}$ |
| ^{241}Am | $7,35 \cdot 10^{-10}$ | $4,18 \cdot 10^{-11}$ |
| $^{243}\text{Am}/^{239}\text{Np}$ | $6,36 \cdot 10^{-9}$ | $8,93 \cdot 10^{-10}$ |
| ^{242}Cm | $2,22 \cdot 10^{-11}$ | $1,43 \cdot 10^{-13}$ |
| ^{244}Cm | $2,03 \cdot 10^{-11}$ | $1,01 \cdot 10^{-13}$ |

* für eine gleichmäßige Kontamination der Bodenoberfläche

† für eine gleichmäßige Kontamination des Bodens von 0–15 cm Tiefe

Tab. 64: Geschätzte Beiträge verschiedener Radionuklide zur Ortsdosisleistung in Christinowka (Referenzdatum: 1. 7. 2003)

| Nuklid | \dot{H} ($\mu\text{Sv a}^{-1}$) |
|---|-------------------------------------|
| $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ | $(1,72 \pm 0,12) \cdot 10^3$ |
| $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ | $0,28 \pm 0,04$ |
| ^{238}Pu | $(5,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$ |
| ^{239}Pu | $(1,41 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$ |
| ^{240}Pu | $(9,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ |
| ^{241}Pu | $(1,33 \pm 0,12) \cdot 10^{-5}$ |
| ^{241}Am | $(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ |

beschreiben [1, 326, 462]. Die Werte der Dosisleistungskoeffizienten h_0 für die in dieser Arbeit betrachteten Radionuklide sind in Tab. 63 zusammengestellt. Mit ihrer Hilfe können aus den in Abschn. 7.1.8 angegebenen Depositionsdichten die resultierenden Beiträge zur Ortsdosisleistung abgeschätzt werden. Dabei können die nicht unmittelbar bestimmten Depositionsdichten aus den in Abschn. 4.3 dargestellten Aktivitätsverhältnissen hergeleitet werden. Auf diese Weise erhält man für die Probeentnahmestelle »Christinowka Wiese« einen Wert von (49 ± 4) nSv pro Jahr für die zusätzliche externe effektive Exposition durch die aus Tschernobyl 4 stammenden Actinoide. Dieser Wert übertrifft die zusätzliche jährliche Dosis durch Inhalation dieser Actinoide mit der Umgebungsluft (vgl. Abschn. 8.2.1) und ist somit ohne weiteres nicht vernachlässigbar.

Tatsächlich befinden sich die Radionuklide jedoch nicht auf der Bodenoberfläche, sondern sind mehrere cm tief in den Boden eingedrungen (vgl. Abschn. 7.1). Ihre Strahlung wird hierdurch überwiegend erheblich abgeschirmt. Die mithilfe der Dosisleistungskoeffizienten h_0 berechneten Dosisleistungen sind somit deutlich überschätzt. Um ein realistischeres Ergebnis zu erhalten, wurde angenommen, dass die Radionuklide gleichmäßig über eine Tiefe von 0–15 cm verteilt sind. Die auf das Bodenvolumen bezogenen Dosisleistungskoeffizienten für diesen Fall wurden [462] entnommen und auf Depositionsdichten umgerechnet. Die auf diese Weise erhaltenen flächenbezogenen Dosisleistungskoeffizienten h_{15} sind in Tab. 63 angegeben. Dabei wird deutlich, dass bereits für Radionuklide mit relativ hohen γ -Energien (insbesondere ^{137m}Ba , ^{233}Pa , ^{235}U und ^{239}Np) Schwächungen der Dosisleistung um Faktoren von etwa 5–7 gegenüber den Werten, die für eine Kontamination der Bodenoberfläche erhalten werden, auftreten. Für niedrigere γ -Energien ist die Schwächung sogar noch ausgeprägter.

Die unter Anwendung der Dosisleistungskoeffizienten h_{15} für die Probeentnahmestelle »Christinowka Wiese« berechneten Ortsdosisleistungen sind in Tab. 64 aufgeführt. Dabei wird deutlich, dass die zusätzliche Ortsdosisleistung nahezu ausschließlich von $^{137}\text{Cs}/^{137m}\text{Ba}$ mit einem theoretischen Beitrag von $(1,72 \pm 0,12)$ mSv a^{-1} bestimmt wird. Die von anthropogenen Actinoiden erreichten Werte sind dagegen sowohl im Vergleich zu der Ortsdosisleistung durch $^{137}\text{Cs}/^{137m}\text{Ba}$ als auch im Vergleich zu der durch Ingestion von anthropogenen Actinoiden verursachten Dosis (vgl. Abschn. 8.1) vernachlässigbar. Wie die detaillierte Aufstellung in Tab. 65 zeigt, ist das kritische Organ bei der externen Exposition grundsätzlich die Haut.

Die Plausibilität dieser Abschätzung lässt sich anhand von Messungen der Ortsdosisleistung zeigen. An der Probeentnahmestelle »Christinowka Wiese« wurde 1995 in einer Höhe von 1 m ein Wert von $4,01$ mSv a^{-1} gemessen [58]. Aus dem für den gleichen Zeitpunkt zerfallskorrigierten Wert der ^{137}Cs -Depositionsdichte in Höhe von 740 kBq m^{-2} erhält man eine theoretische effektive Dosisleistung von $2,37$ mSv a^{-1} . Außerdem sind die typischen Beiträge der natürlichen terrestrischen γ -Strahlung ($0,5$ mSv a^{-1} [101]) und der kosmischen ionisierenden Strahlung ($0,3$ mSv a^{-1} [101]) zu berücksichtigen. Der resultierende theoretische Wert von $3,2$ mSv a^{-1} stellt für die Zwecke dieser Arbeit eine hinreichend genaue Annäherung an den experimentellen Wert dar. Die verbleibende Abweichung ist hauptsächlich auf den Unterschied zwischen der tatsächlichen und der angenommenen Verteilung der Radionuklide im Boden zurückzuführen. Weitere Unsicherheiten sind mit der Dichte und der Zusammensetzung des Bodens sowie der Übertragbarkeit der für ein menschenähnliches

Tab. 65: Jährlich durch externe Exposition bewirkte 50-Jahre-Folgedosis (nSv)
(Referenzdatum: 1. 7. 2003)

| | ^{238}Pu | ^{239}Pu | ^{240}Pu | ^{241}Pu | ^{241}Am |
|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Blasenwand | 0,0021 ± 0,0002 | 0,0113 ± 0,0006 | 0,0041 ± 0,0002 | 0,0117 ± 0,0010 | 2,16 ± 0,19 |
| Knochenoberfl. | 0,0128 ± 0,0011 | 0,0339 ± 0,0019 | 0,0255 ± 0,0014 | 0,043 ± 0,004 | 11,2 ± 1,0 |
| Brust | 0,0130 ± 0,0011 | 0,0199 ± 0,0011 | 0,0250 ± 0,0014 | 0,0160 ± 0,0014 | 3,7 ± 0,3 |
| Speiseröhre | 0,0014 ± 0,0001 | 0,0097 ± 0,0005 | 0,0025 ± 0,0001 | 0,0098 ± 0,0009 | 1,52 ± 0,13 |
| Magenwand | 0,0021 ± 0,0002 | 0,0115 ± 0,0006 | 0,0041 ± 0,0002 | 0,0120 ± 0,0011 | 2,3 ± 0,2 |
| Darm | 0,0017 ± 0,0001 | 0,0108 ± 0,0006 | 0,0032 ± 0,0002 | 0,0108 ± 0,0009 | 1,88 ± 0,17 |
| Leber | 0,0021 ± 0,0002 | 0,0118 ± 0,0007 | 0,0041 ± 0,0002 | 0,0122 ± 0,0011 | 2,3 ± 0,2 |
| Eierstöcke | 0,0016 ± 0,0001 | 0,0100 ± 0,0006 | 0,0030 ± 0,0002 | 0,0102 ± 0,0009 | 1,68 ± 0,15 |
| R. Knochenm. | 0,0027 ± 0,0002 | 0,0125 ± 0,0007 | 0,0051 ± 0,0003 | 0,0121 ± 0,0011 | 2,09 ± 0,18 |
| Lunge | 0,0024 ± 0,0002 | 0,0130 ± 0,0007 | 0,0047 ± 0,0003 | 0,0135 ± 0,0012 | 2,7 ± 0,2 |
| Haut | 0,042 ± 0,004 | 0,0342 ± 0,0019 | 0,079 ± 0,004 | 0,0177 ± 0,0016 | 4,1 ± 0,4 |
| Keimdrüsen | 0,0102 ± 0,0009 | 0,0182 ± 0,0010 | 0,0195 ± 0,0011 | 0,0153 ± 0,0013 | 3,4 ± 0,3 |
| Schilddrüse | 0,0033 ± 0,0003 | 0,0127 ± 0,0007 | 0,0063 ± 0,0004 | 0,0126 ± 0,0011 | 2,6 ± 0,2 |
| Übrige Gewebe | 0,0063 ± 0,0006 | 0,0148 ± 0,0008 | 0,0121 ± 0,0007 | 0,0134 ± 0,0012 | 2,7 ± 0,2 |
| Effektive Dosis | 0,0051 ± 0,0004 | 0,0141 ± 0,0008 | 0,0097 ± 0,0005 | 0,0133 ± 0,0012 | 2,6 ± 0,2 |

Phantom berechneten effektiven Dosisleistung auf die gemessene Ortsdosisleistung verbunden.

Die ^{137}Cs -Aktivitätskonzentrationen im Bodenprofil »Christinowka Wiese« von 1995 bestätigen, dass sich zu diesem Zeitpunkt der überwiegende Anteil des ^{137}Cs noch näher an der Bodenoberfläche befand, als es die angenommene gleichmäßige Verteilung über eine Tiefe von 0–15 cm beschreibt [58]. Wie die in Abschn. 7.1.6 dargestellten Messergebnisse zeigen, liegt allerdings mittlerweile eine gute Annäherung an die Voraussetzungen des Modells vor. Darüber hinaus ist zu beachten, dass es sich bei »Christinowka Wiese« um ein ungestörtes Bodenprofil handelt. Bei den landwirtschaftlich bearbeiteten Flächen kann dagegen grundsätzlich eine gleichmäßige Verteilung der Radionuklide in den oberen Bodenschichten angenommen werden.

8.4 Gesamtexposition

Die insgesamt durch die aus Tschernobyl 4 stammenden Actinoide (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{241}Am) verursachte zusätzliche Dosis ergibt sich aus der Summe der Einzelbeiträge aus Ingestion (s. Abschn. 8.1), Inhalation (s. Abschn. 8.2) und externer Exposition (s. Abschn. 8.3). Sie wird hauptsächlich von dem Beitrag der Ingestion bestimmt und beträgt etwa

1,5 μSv pro Jahr. Für aktive Raucher kommt noch eine deutlich größere Strahlenbelastung von 43 μSv pro Jahr durch Inhalation von kontaminiertem Tabakrauch hinzu. Mit einer Gesamtexposition von etwa 45 μSv stellen sie die kritische Gruppe bei dieser Dosismodellierung dar. Ihre Lebensgewohnheiten sind zwar in Anbetracht der Strahlenbelastung extrem, allerdings innerhalb der betrachteten Bevölkerungsgruppe nicht ungewöhnlich, da in der Ukraine 62 % der männlichen und 17 % der weiblichen Bevölkerung (36 % der gesamten Bevölkerung) täglich rauchen. Eine Übersicht über alle Beiträge zur Strahlenbelastung bietet Tab. 66.

Tab. 66: Jährlich in Christinowka durch anthropogene Actinoide bewirkte 50-Jahre-Folgedosis (μSv) (Referenzdatum: 1. 7. 2003)

| | ^{238}Pu | $^{239, 240}\text{Pu}$ | ^{241}Pu | ^{241}Am | Summe |
|--------------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|-------------------|--------|
| Ingestion | 0,26 | 0,52 | 0,31 | 0,37 | 1,47 |
| Inhalation | 0,0072 | 0,0115 | 0,0064 | 0,0087 | 0,034 |
| Externe Bestrahlung | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0026 | 0,0027 |
| Gesamt | 0,27 | 0,54 | 0,32 | 0,38 | 1,50 |
| Zusätzliche Dosis für Raucher* | 7,2 | 22,7 | 13 | 0,79 | 43 |

* bei einem täglichen Umsatz von 20 Zigaretten à 1 g Tabak

In Tab. 67 ist diese Bilanz nach einzelnen Organen bzw. Geweben aufgeschlüsselt. Die höchste Belastung betrifft dabei die Knochenoberfläche, gefolgt von der Leber und dem roten Knochenmark. Dementsprechend ist für diese Körperteile das größte relative Krebsrisiko zu erwarten. Bei einem durch die betrachteten Actinoide hervorgerufenen fatalen Krebsfall ist zu 36 % die Knochenoberfläche, zu 18 % die Leber und zu 15 % das rote Knochenmark betroffen (berechnet mit Risikofaktoren aus [278]). Angesichts der niedrigen zusätzlichen Dosis ist das absolute Krebsrisiko allerdings vernachlässigbar. Bei einer Dosis von 1,50 μSv pro Jahr beträgt die theoretische Wahrscheinlichkeit eines fatalen Krebsfalls lediglich $7,5 \cdot 10^{-8}$ pro Jahr und pro Person [278]. Dies entspricht einem Fall pro Jahr in einer Bevölkerungsgruppe von 13 Millionen Menschen. Eine derart niedrige Inzidenz kann unmöglich epidemiologisch nachgewiesen werden. Die durchschnittliche Mortalität in der Ukraine beträgt dagegen 1,49 % pro Jahr (berechnet aus der durchschnittlichen Lebenserwartung für 2003 [463]) und ist somit mehr als 10^6 -mal größer.

Durch die zusätzliche Strahlenbelastung für Raucher verschieben sich die relativen Krebsrisiken nur geringfügig (vgl. Tab. 61). Als wichtigster Unterschied ist der Anstieg des relativen Risikos für die Lunge von etwa 1 % auf 9 % zu nennen. Die hauptsächlich betroffenen Körperteile bleiben jedoch die Knochenoberfläche (32 %), die Leber (20 %) und das rote Knochenmark (14 %). Allerdings sind diese Werte stark von den Eigenschaften der inhalierten radioaktiven Partikeln abhängig, da eine längere Verweildauer in der Lunge

Tab. 67: Für die allgemeine Bevölkerung (ohne Raucher) abgeschätzte jährliche 50-Jahre-Folgedosis (μSv) (Referenzdatum: 1. 7. 2003)

| | ^{238}Pu | $^{239, 240}\text{Pu}$ | ^{241}Pu | ^{241}Am | Summe |
|-------------------|-------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------|
| Blasenwand | 0,015 | 0,030 | 0,020 | 0,031 | 0,096 |
| Knochenoberfläche | 8,6 | 18 | 11 | 17 | 54 |
| Brust | 0,015 | 0,030 | 0,020 | 0,032 | 0,097 |
| Speiseröhre | 0,015 | 0,030 | 0,020 | 0,030 | 0,095 |
| Magenwand | 0,016 | 0,034 | 0,020 | 0,034 | 0,10 |
| Darm | 0,055 | 0,10 | 0,031 | 0,099 | 0,29 |
| Leber | 1,9 | 3,6 | 2,3 | 1,0 | 8,8 |
| Eierstöcke | 0,11 | 0,24 | 0,15 | 0,34 | 0,84 |
| Rotes Knochenmark | 0,43 | 0,83 | 0,43 | 0,59 | 2,3 |
| Lunge | 0,021 | 0,037 | 0,020 | 0,038 | 0,12 |
| Haut | 0,015 | 0,030 | 0,020 | 0,033 | 0,098 |
| Keimdrüsen | 0,12 | 0,24 | 0,15 | 0,32 | 0,82 |
| Schilddrüse | 0,015 | 0,030 | 0,020 | 0,031 | 0,096 |
| Übrige Gewebe | 0,015 | 0,032 | 0,020 | 0,033 | 0,10 |
| Effektive Dosis | 0,27 | 0,54 | 0,32 | 0,38 | 1,50 |

unmittelbar das relative Risiko für dieses Organ erhöht. Wichtiger als die relative Verteilung ist der Zuwachs des absoluten Krebsrisikos für aktive Raucher. Die theoretische Wahrscheinlichkeit eines fatalen Krebsfalls lässt sich zu $2,2 \cdot 10^{-6}$ pro Jahr und pro Person abschätzen. Dieses Risiko entspricht einem Fall pro Jahr in einer Bevölkerungsgruppe von $4,5 \cdot 10^5$ Menschen. Bereits im Vergleich zur normalen Mortalität ist diese Inzidenz vernachlässigbar. Darüber hinaus sind für Raucher noch verschiedene andere Erkrankungen zu berücksichtigen, die durch das aktive Rauchen begünstigt werden. Dem verschwindend geringen Anstieg der Gesundheitsrisiken durch die im Tabakrauch enthaltenen anthropogenen Actinoide steht somit ein teilweise dramatischer Anstieg durch alle anderen Einflüsse des Rauchens gegenüber.

8.5 Gegenmaßnahmen

Angesichts der niedrigen zusätzlichen Strahlenbelastung durch anthropogene Actinoide sind spezielle Maßnahmen zur Verminderung dieses Einflusses nicht gerechtfertigt. Allerdings lassen sich die für die Situation in Christinowka angestellten Überlegungen eventuell auch auf andere Szenarien übertragen. Insbesondere in den höher kontaminierten Gebieten im Nahbereich um Tschernobyl 4 könnte den anthropogenen Actinoiden und damit auch den

Gegenmaßnahmen eine höhere Relevanz zukommen. Darüber hinaus sind einige der gegen die Strahlenbelastung durch Actinoide verwendbaren Maßnahmen möglicherweise auch im Zusammenhang mit anderen Radionukliden, wie z. B. ^{137}Cs oder ^{90}Sr wirksam, sodass sich insgesamt eine signifikante Verminderung der zusätzlichen Dosis erreichen lässt.

Da die physikalischen Halbwertszeiten der ausschlaggebenden Actinoide sehr lang sind und gleichzeitig nur eine langsame Migration der Actinoide im Boden stattfindet, sind vorübergehende Einschränkungen (z. B. Evakuierungen, Verzicht auf ausgewählte Nahrungsmittel) prinzipiell ungeeignet, um eine Verbesserung der Lebensbedingungen in den kontaminierten Gebieten herbeizuführen. Stattdessen muss der Transfer der Actinoide zum Menschen aktiv und dauerhaft beeinflusst werden.

Weil für die allgemeine Bevölkerung die Aufnahme der Actinoide hauptsächlich mit der Nahrung erfolgt, bestehen bei einer Einwirkung auf den Ingestionspfad die größten Aussichten auf eine signifikante Veränderung der Gesamtdosis. Da die Aktivitätskonzentrationen in den einzelnen Nahrungsmitteln ähnlich sind, ist durch eine Modifizierung oder Einschränkung der Verzehrsgewohnheiten (z. B. der für die ^{137}Cs -Aufnahme entscheidende Verzicht auf einheimische Pilze [58]) kein besonderer Effekt zu erwarten. Es müssten somit alle Nahrungsmittel möglichst weitgehend durch Importe aus wenig kontaminierten Gebieten ersetzt werden, was für die Bewohner der kontaminierten Zone um Tschernobyl 4 aus wirtschaftlichen Gründen nicht realisierbar ist.

Wie in Abschn. 7.3.3 gezeigt werden konnte, handelt es sich bei der mit pflanzlichen Nahrungsmitteln aufgenommenen Aktivität hauptsächlich um anhaftenden kontaminierten Boden. Es erscheint daher möglich, die verwerteten Pflanzenteile vor der weiteren Verarbeitung zu dekontaminieren. Wegen der geringen Löslichkeit der Actinoid-Verbindungen und ihrer ausgeprägten Neigung zur Adsorption sollte die Dekontamination möglichst mechanisch erfolgen (z. B. durch Schälen) und nicht auf das Abwaschen beschränkt bleiben. Die dabei entfernten Pflanzenteile sollten nicht anderweitig verwertet werden (z. B. als Tierfutter), damit die Radionuklide nicht auf Umwegen zum Menschen gelangen können.

Bei oberirdischen Pflanzenteilen ist die Bodenanhftung in erster Linie eine Folge der Resuspension. Die Zusammensetzung des anhaftenden Bodens entspricht daher ungefähr den Verhältnissen in der obersten Bodenschicht, welche bei unbearbeiteten Böden die höchsten Aktivitätskonzentrationen aufweist. Wie in den Abschnitten 7.2.3 und 7.3.3 dargelegt wurde, eignet sich vor allem das Pflügen zur Verminderung dieser Aktivitätskonzentrationen. Wenn dabei tiefer gepflügt wird, als dem Wurzelbereich der angebauten Pflanzen entspricht, lassen sich hierdurch auch die Kontamination von unterirdischen Pflanzenteilen und die über den Wurzelpfad transportierte Aktivität vermindern.

Neben der Aktivitätskonzentration in dem von der Resuspension betroffenen Boden kann auch die Resuspension selbst vermindert werden. Hierzu ist eine Abdeckung des Bodens aus nicht kontaminiertem Boden, Mulch oder Folien besonders geeignet. Günstig ist auch der Anbau in Gewächshäusern und der Ersatz der Boden bedeckenden Pflanzen durch hochstämmige oder an Gittern rankende Zuchtformen (vgl. Abschn. 7.3.3). Darüber hinaus sollten die landwirtschaftlichen Arbeitsmethoden in Hinblick auf eine verminderte Staubbildung, vor allem während der Ernte, optimiert werden.

Die Resuspension ist nicht nur die wichtigste Quelle für die Strahlenbelastung durch Ingestion; sie ist auch die Ursache für die Inhalation von Actinoiden mit der Umgebungsluft

(vgl. Abschn. 8.2.1). Maßnahmen zur Eindämmung der Resuspension wirken sich daher auch auf die Strahlenbelastung durch Inhalation aus. Das Pflügen und das Abdecken der Böden stellen außerdem wirksame Maßnahmen zur Senkung der Ortsdosisleistung auf kontaminierten Böden dar. Um diese Wirkungen zu verbessern, sollten diese Maßnahmen nicht auf die bewirtschafteten Flächen beschränkt bleiben, sondern möglichst auf alle kontaminierten Flächen ausgedehnt werden.

Da die Aktivitätskonzentration in der obersten Bodenschicht eine kritische Größe für alle zum Menschen führenden Expositionspfade ist, stellt ihre Beeinflussung den Schlüssel zur effektiven Reduzierung der Strahlenbelastung für die allgemeine Bevölkerung dar. Darüber hinaus sind auch günstige Auswirkungen für die meisten kritischen Gruppen zu erwarten. Beispielsweise ist die für die in dieser Arbeit betrachteten Raucher entscheidende Kontamination von Tabakblättern ebenfalls hauptsächlich auf die Resuspension zurückzuführen. Geringe Aussichten bestehen dagegen für eine Eindämmung von Expositionspfaden, die auf Süßwasser- oder Waldökosysteme (z. B. über den Verzehr von Fisch bzw. Pilzen oder Wild) zurückzuführen sind, da analoge Sanierungsmaßnahmen hier nicht möglich sind.

Da die Resuspension nicht spezifisch für einzelne Radionuklide verläuft, vermindern die beschriebenen Maßnahmen nicht nur die Strahlenbelastung durch anthropogene Actinoide, sondern teilweise auch die durch andere Radionuklide. Für lösliche radioaktive Stoffe, die zu großen Teilen über den Wurzelpfad oder ähnliche Mechanismen transportiert werden, wie insbesondere die Verbindungen des ^{137}Cs , ist allerdings die hierdurch zu erwartende relative Veränderung der Gesamtexposition gering.

8.6 Aggregierte Transferfaktoren

Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Modellierungen gelten unmittelbar nur für die Einwohner des Dorfes Christinowka. Die verwendeten Modelle sind jedoch auch auf andere Szenarien übertragbar. Vor allem im Vergleich zu ähnlichen ländlichen Siedlungen in der Ukraine, insbesondere in den kontaminierten Gebieten um Tschernobyl 4, sind keine herausragenden Abweichungen anzunehmen.

Deutlich unterschiedlich sind dagegen die anzuwendenden Eingangsdaten der Modelle, also die Aktivitätskonzentrationen in den verschiedenen relevanten Nahrungsmitteln und Umweltmedien. Andere Modellparameter, wie zum Beispiel die Verzehrsgewohnheiten, können dagegen als nahezu identisch betrachtet werden. Sie lassen sich daher zu einzelnen Dosisfaktoren h_i zusammenfassen, mit deren Hilfe aus den in Probenmaterialien gemessenen Aktivitätskonzentrationen a_i direkt die entsprechenden Beiträge zur Dosis H_i berechnet werden können:

$$H_i = h_i \cdot a_i \quad (8.3)$$

Beispielsweise führt die Kontamination von Kartoffeln mit $^{239,240}\text{Pu}$ zu einer zusätzlichen jährlichen Dosis von $5,7 \mu\text{Sv pro Bq kg}^{-1} \text{ } ^{239,240}\text{Pu}$ (bezogen auf die Trockenmasse; vgl. Abschn. 8.1). Derartige Dosisfaktoren lassen sich für alle Radionuklide und alle Materialien

berechnen. Die Summe aller Einzelbeiträge liefert dann die Gesamtdosis H :

$$H = \sum_i H_i = \sum_i h_i \cdot a_i \quad (8.4)$$

Auf diese Weise lässt sich der Aufwand zur Bestimmung der Strahlenbelastung auf Messung der verschiedenen Aktivitätskonzentrationen reduzieren. Wie die Abschnitte 6 und 7 gezeigt haben, ist ein solches erschöpfendes Messprogramm allerdings grundsätzlich mit einem hohen experimentellen Aufwand verbunden.

Sofern nahezu konstante Transferfaktoren B_i angenommen werden können, sind die Aktivitätskonzentrationen in den meisten pflanzlichen Produkten direkt abhängig von den entsprechenden Aktivitätskonzentrationen $a_{B,i}$ in den dazugehörigen Böden (vgl. Abschn. 5.6.1 und 7.3.3):

$$a_i = B_i \cdot a_{B,i} \quad (8.5)$$

Indirekt gilt dieser Zusammenhang auch für tierische Produkte, wenn die Tiere ausschließlich mit den betrachteten Pflanzen gefüttert werden. Die Gesamtdosis lässt sich somit auch in Abhängigkeit von den einzelnen Aktivitätskonzentrationen in den Böden ausdrücken:

$$H = \sum_i h_i \cdot B_i \cdot a_{B,i} \quad (8.6)$$

Wenn, wie in Christinowka, alle Nahrungsmittel auf ähnlich kontaminierten Böden angebaut werden, können die einzelnen Aktivitätskonzentrationen in den Böden näherungsweise durch die mittlere Aktivitätskonzentration \bar{a}_B beschrieben werden:

$$a_{B,i} \approx \bar{a}_B \quad (8.7)$$

Für die Gesamtdosis gilt dann

$$H \approx \sum_i h_i \cdot B_i \cdot \bar{a}_B \quad (8.8)$$

Dabei lassen sich die verschiedenen Modellparameter gemäß

$$h = \sum_i h_i \cdot B_i \quad (8.9)$$

rechnerisch zu einem so genannten aggregierten Transferfaktor h zusammenfassen, sodass sich die Gesamtdosis direkt aus der mittleren Aktivitätskonzentration abschätzen lässt:

$$H \approx h \cdot \bar{a}_B \quad (8.10)$$

Die aufwendigen Messungen der Aktivitätskonzentrationen in allen Nahrungsmitteln werden hierdurch unnötig. Stattdessen genügen die relativ wenigen Messungen, die erforderlich sind, um die mittlere Aktivitätskonzentration im Boden zu bestimmen. Die aus den für Christinowka gemessenen Aktivitätskonzentrationen und den modellierten Strahlenbelastungen berechneten aggregierten Transferfaktoren sind in Tab. 68 dargestellt.

Tab. 68: Aggregierte Transferfaktoren für die aus einer Bodenkontamination (in Bq kg^{-1}) jährlich resultierende zusätzliche Dosis (in μSv)

| Nuklid | h ($\mu\text{Sv Bq}^{-1} \text{kg}$) |
|------------------------|--|
| ^{238}Pu | 0,63 |
| $^{239, 240}\text{Pu}$ | 0,74 |
| ^{241}Pu | 0,014 |
| ^{241}Am | 0,81 |

Bei Kontaminationen, die aus atmosphärischen Depositionen hervorgegangen sind, sind die Aktivitätskonzentrationen der Radionuklide im Boden von den entsprechenden Depositionsdichten a_F abhängig. Wenn dabei die Migration der Radionuklide im Boden in Relation zum Alter der Kontamination hinreichend langsam erfolgt und wenn außerdem die natürlichen Aktivitätskonzentrationen vernachlässigbar sind, kann angenommen werden, dass die mittleren Aktivitätskonzentrationen und die Depositionsdichten proportional sind. Diese Bedingungen sind für die aus Tschernobyl 4 stammenden Actinoide im Allgemeinen erfüllt. Entsprechend der Gleichung (7.4) gilt dann

$$\bar{a}_B = \frac{a_F}{\bar{m}}. \quad (8.11)$$

Dabei ist \bar{m} das mittlere Flächengewicht der betrachteten Bodenschichten (vgl. Abschn. 7.1.8). Dieser zusätzliche Modellparameter lässt sich mit dem aggregierten Transferfaktor h zu einem flächenbezogenen aggregierten Transferfaktor h_F zusammenfassen:

$$h_F = \frac{h}{\bar{m}} \quad (8.12)$$

Auf diese Weise können die Strahlenbelastungen direkt aus gemessenen oder mithilfe von Ausbreitungsrechnungen modellierten Depositionsdichten abgeschätzt werden, was insbesondere für die kurzfristige Festlegung von Schutzmaßnahmen (z. B. Evakuierungen oder Verwendungsverbieten von landwirtschaftlichen Erzeugnissen) vorteilhaft ist:

$$H \approx h_F \cdot a_F \quad (8.13)$$

Tab. 69: Aggregierte Transferfaktoren für die aus der Depositionsdichte (in kBq m²) jährlich resultierende zusätzliche Dosis (in µSv)

| Nuklid | h (µSv kBq ⁻¹ m ²) |
|------------------------|---|
| ²³⁸ Pu | 7,1 |
| ^{239, 240} Pu | 4,3 |
| ²⁴¹ Pu | 0,082 |
| ²⁴¹ Am | 5,6 |

In Tab. 69 sind die flächenbezogenen aggregierten Transferfaktoren zusammengestellt, die sich aus den Messergebnissen für Christinowka ergeben. Mit ihrer Hilfe lassen sich Dosisabschätzungen für ähnliche Szenarien ausführen. Die Gültigkeit derartiger Schätzwerte hängt vor allem von der Zulässigkeit der Übertragung der Rahmenbedingungen von dem untersuchten Fallbeispiel auf andere Szenarien ab. Die in dieser Arbeit für Christinowka ermittelten Parameter erscheinen vor allem für eine Anwendung auf die höher kontaminierten Gebiete in der näheren Umgebung von Tschernobyl 4 interessant.

Wie in Abb. 144 dargestellt ist, herrschen innerhalb der 30-km-Zone (Zone 1) Depositionsdichten in der Größenordnung von 1 kBq m⁻² ^{239, 240}Pu vor; in seltenen Fällen wurden sogar Werte von über 100 kBq m⁻² ^{239, 240}Pu erreicht. Für dieses Gebiet liefert das Modell von Christinowka für die allgemeine Bevölkerung Schätzwerte in der Größenordnung von 10 µSv pro Jahr für die durch anthropogene Actinoide verursachte zusätzliche Dosis. In den Bereichen besonders hoher Kontamination entstehen sogar Strahlenbelastungen von über 1 mSv pro Jahr. Diese Betrachtung liefert allerdings nur für Siedlungen, die westlich von Tschernobyl 4 liegen, zuverlässige Ergebnisse. In anderen Gebieten können die Aktivitätsverhältnisse und die chemischen Zusammensetzungen der deponierten Kernbrennstoffe deutlich von den Verhältnissen in der in Christinowka beobachteten Kontamination abweichen (vgl. Abschn. 2.6, 4.2 und 5.5.3).

Nicht zu vernachlässigen sind auch die möglichen Unterschiede der Gewässer (vgl. Abschn. 7.4.2). Während in Christinowka das kontaminierte Wasser schnell aus dem betroffenen Gebiet abfließen kann, wobei gleichzeitig nur weniger kontaminiertes Wasser zufließt, kann die Situation in den weiter östlich liegenden Gebieten erheblich ungünstiger sein. Entscheidend ist dabei häufig der Zufluss von kontaminiertem Wasser oder die Ansammlung von kontaminierten Sedimenten sein. Dies gilt besonders für den künstlichen Kühlwassersee von Tschernobyl und den Kiewer Stausee.

Grundsätzlich nicht übertragbar sind diese Abschätzungen auf die in der evakuierten Zone weit verbreiteten Waldgebiete (vgl. Abschn. 7.1.7), da hier anders gartete Kompartimente vorliegen. Die entsprechend abweichenden Transferfaktoren können hier zu deutlichen Unterschieden bei den wirksamen Aktivitätskonzentrationen führen. Bei den anthropogenen Actinoiden stellte vermutlich die Fixierung von Americium-Verbindungen in der humusreichen obersten Bodenschicht die wichtigste Abweichung von der Situation in Christinowka dar.

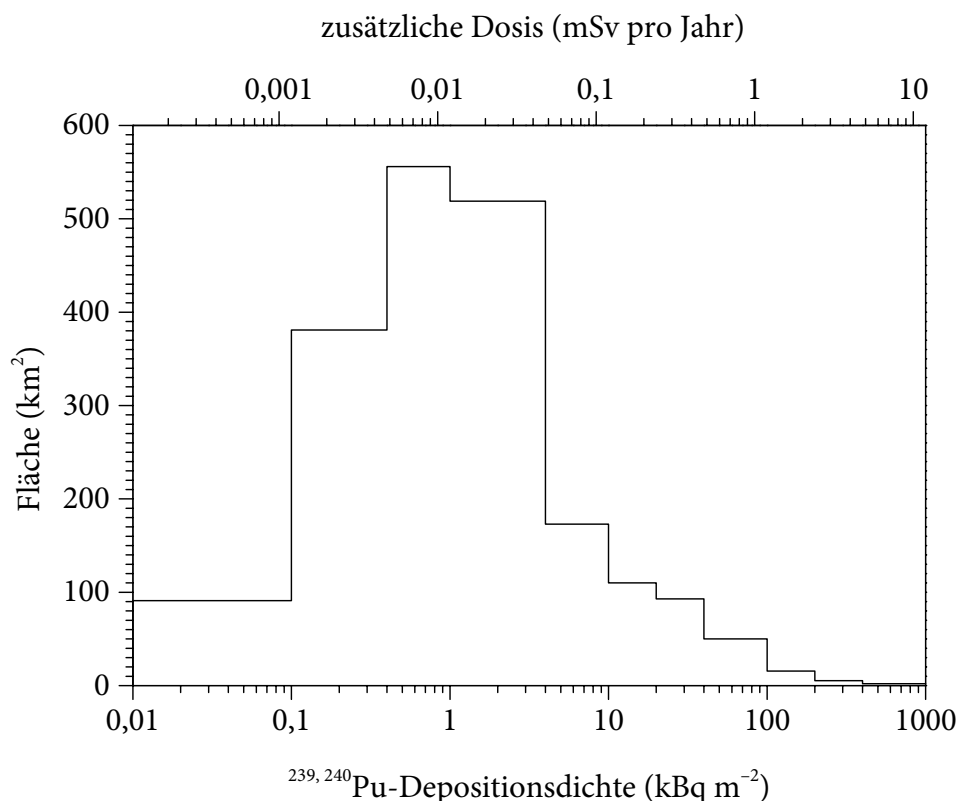


Abb. 144: Verteilung der $^{239,240}\text{Pu}$ -Depositionsdichten in der 30-km-Zone um Tschernobyl 4 (ohne Kraftwerksgelände; zerfallskorrigiert zum 1. 1. 2000) [29, 30] und die dementsprechend zu erwartende jährliche Dosis durch anthropogene Actinoide

Auch bei nachweislich gleichen Bedingungen verbleiben große Unsicherheiten bei den anhand von aggregierten Transferfaktoren durchgeführten Abschätzungen. In diesem Zusammenhang ist bei der Übertragung der Ergebnisse von Christinowka ($a_F = 0,13 \text{ Bq m}^{-2}$) auf andere Gebiete zu berücksichtigen, dass hierbei teilweise Extrapolationen über eine bis drei Größenordnungen hinweg vorgenommen werden, welche sich lediglich auf den einen Kalibrierpunkt von Christinowka stützen können. Angesichts der Komplexität der beteiligten Vorgänge können hierbei die Unsicherheiten nur sinnvoll anhand von empirisch zu bestimmenden Variabilitäten ermittelt werden. Zu diesem Zweck und zur präziseren Kalibrierung der Modellparameter wären dieser Arbeit ähnliche Untersuchungen für weitere Siedlungen erforderlich.

Bereits anhand der Modelle dieser Arbeit lässt sich zeigen, dass, obschon in Christinowka die von anthropogenen Actinoiden verursachte Strahlenbelastung vernachlässigbar ist, in einigen Gebieten innerhalb der evakuierten Zone eine erhebliche zusätzliche Dosis erreicht werden kann (vgl. Abb. 144). Vermutlich sind jedoch zurzeit diese Beiträge grundsätzlich gering im Vergleich zur Strahlenexposition durch $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ und $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Allerdings wird wegen der langen physikalischen Halbwertszeiten und der langsamen Transportvorgänge die Strahlenbelastung durch anthropogene Actinoide voraussichtlich auch dann noch Bestand haben, wenn die Aktivitäten von ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30,0 \text{ a}$) und ^{90}Sr ($t_{1/2} = 29,1 \text{ a}$)

bereits auf ein erträgliches Maß abgeklungen oder durch Transportvorgänge vermindert worden sind.

9 Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

Das primäre Ziel dieser Arbeit war die realistische Beschreibung der Strahlenbelastung, die durch aus Tschernobyl 4 stammende Actinoide verursacht wird, für die illegalen Rücksiedler im ukrainischen Dorf Christinowka. Dieses Ziel konnte ohne Einschränkungen erreicht werden.

Zu diesem Zweck wurde zunächst der Umfang der betrachteten Actinoide mithilfe von detaillierten theoretischen Untersuchungen auf die möglicherweise relevanten Radionuklide reduziert. Dabei wurden der Zustand des Reaktorkerns zum Zeitpunkt des Unfalls, die Vorgänge während des über mehrere Tage andauernden Unfallablaufs, der atmosphärische Transport, der radioaktive Zerfall sowie die vielfältigen chemischen Reaktionen der Actinoide in der Umwelt berücksichtigt. Demnach sind ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu sowie ^{241}Am von unmittelbarer Bedeutung.

Zur Bestimmung dieser ausgewählten Radionuklide wurden vollständige analytische Methoden entwickelt, realisiert und validiert. Das allgemeine Messprinzip bestand in allen Fällen aus einer radiochemischen Abtrennung und einer α -spektrometrischen Aktivitätsmessung. Hierzu wurden zum Teil bereits bekannte Techniken adaptiert; einige spezielle Arbeitsschritte mussten jedoch neu eingeführt werden. Vollständig neu hergeleitet wurde das Verfahren zur Auswertung der gemessenen α -Spektren, darunter insbesondere die Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen.

Mithilfe dieser Methoden wurden zahlreiche unterschiedliche Realproben untersucht, die zum größten Teil aus Christinowka stammten. Die dabei zu verzeichnenden Erkennungs- und Nachweisgrenzen hingen von verschiedenen Faktoren ab und unterlagen daher deutlichen Schwankungen. Typischerweise konnte bei einem Einsatz von etwa 10 g Probenmaterial und bei Messzeiten von mehreren Tagen eine Nachweisgrenze von ungefähr $0,1 \text{ Bq kg}^{-1}$ zuverlässig erreicht werden.

Der unmittelbare Zweck der Aktivitätsmessungen war die Charakterisierung der Kontamination des Bodens und der Nahrungsmittel in Christinowka. Die vermuteten Radionuklide ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu und ^{241}Am konnten in den meisten Proben nachgewiesen werden. Ihre Aktivitätsverhältnisse machten deutlich, dass die Ursprünge dieser Kontaminationen nicht nur im Unfall von Tschernobyl 4, sondern auch im Kernwaffen-Fallout liegen.

Die Untersuchung der Bodenprofile ergab, dass sich nach 16 Jahren das deponierte $^{239,240}\text{Pu}$ noch nahezu vollständig oberhalb von 20 cm Tiefe befindet. Der natürliche Transport von Plutonium aus der Wurzelzone erscheint daher wenig effektiv. Dagegen weisen die Befunde auf eine erheblich höhere Mobilität von Americium und Curium hin. Eine bemerkenswerte Folge dieser unterschiedlichen Beweglichkeit ist die Inhomogenität des $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnisses, welche in dieser Arbeit experimentell nachgewiesen werden konnte.

Im Vergleich zu den Aktivitätskonzentrationen der natürlich im Boden vorkommenden radioaktiven Stoffe erscheint in Christinowka die Kontamination durch anthropogene Actinoide vernachlässigbar. So steht einer maximalen $^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätskonzentration von

etwa $0,6 \text{ Bq kg}^{-1}$ eine mittlere ^{238}U -Aktivitätskonzentration von 15 Bq kg^{-1} gegenüber. Dabei ist die natürliche Uran-Konzentration im Oberboden von Christinowka sogar niedriger, als an vielen anderen Orten. Im europäischen Vergleich können Werte von bis zu 56 Bq kg^{-1} ^{238}U noch nicht als signifikant erhöht angesehen werden. Aus diesem Grund ist es leicht einzusehen, dass an unkontaminierten Orten die Strahlenbelastung durch Actinoide ohne weiteres größer sein kann als in Christinowka.

Für Vergleiche wird im Allgemeinen die Depositionsdichten der Kontaminationen herangezogen. Die aus den Aktivitätskonzentrationen im Boden von Christinowka für das Jahr 2000 berechneten Werte betragen $(126 \pm 7) \text{ Bq m}^{-2}$ $^{239,240}\text{Pu}$ sowie $(38,7 \pm 3,4) \text{ Bq m}^{-2}$ ^{238}Pu . Sie stimmen sehr gut mit den offiziellen Angaben für einen benachbarten Ort von $(131 \pm 38) \text{ Bq m}^{-2}$ $^{239,240}\text{Pu}$ bzw. $(45 \pm 22) \text{ Bq m}^{-2}$ ^{238}Pu überein. Dabei entspricht die in dieser Arbeit erreichte größere Präzision der eingangs formulierten Forderung nach einer besseren Detaillierung dieser Betrachtung im Vergleich zu den offiziellen Reihenuntersuchungen.

Gemäß den offiziellen Kriterien zur Einteilung der kontaminierten Gebiete der Ukraine in verschiedene Schutzzonen würde Christinowka mit einer Depositionsdichte von weniger als 185 Bq m^{-2} $^{239,240}\text{Pu}$ noch keinen Einschränkungen unterliegen. Maßgebend ist hier die Kontamination mit ^{137}Cs , die zu einer Einordnung in die Zone 2 geführt hat.

Aus dem Verhältnis der jeweiligen Aktivitätskonzentrationen in den Pflanzen zu denen im Boden konnten die Transferfaktoren für die relevanten Actinoide berechnet werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass grundsätzlich nicht der Wurzelpfad, sondern die Anhaftung von Boden maßgebend für die Kontamination der Pflanzen ist, woraus sich Perspektiven für eine praktikable Dekontamination ableiten lassen.

Mithilfe der gemessenen Aktivitätskonzentrationen konnten die Beiträge der anthropogenen Actinoide zur Strahlenbelastung der Einwohner von Christinowka modelliert werden. Dabei wurden die Ingestion mit der Nahrung, die Inhalation mit der Umgebungsluft und die externe Exposition berücksichtigt. Darüber hinaus wurde für die herausragende Bevölkerungsgruppe der Raucher die zusätzliche Inhalation mit dem Tabakrauch betrachtet.

Für Nichtraucher ergab sich dabei eine zusätzliche 50-Jahre-Folgedosis von $1,50 \mu\text{Sv}$ pro Jahr. Die Strahlenbelastung ist dabei fast ausschließlich auf die Ingestion von Actinoiden mit der Nahrung zurückzuführen, welche alleine $1,47 \mu\text{Sv}$ ausmacht. Etwa ein Drittel der jährlichen Dosis wird dabei von $^{239,240}\text{Pu}$ verursacht.

Raucher erfahren zusätzlich zu dieser allgemeinen Dosis eine Strahlenbelastung in Höhe von jährlich etwa $43 \mu\text{Sv}$ durch die Inhalation von im Tabakrauch enthaltenen anthropogenen Actinoiden. Ungefähr die Hälfte dieser Dosis entfällt auf $^{239,240}\text{Pu}$. Die Ursache für diese zusätzliche Belastung ist die große Menge (etwa 200 g kg^{-1} Trockenmasse) von kontaminiertem Boden, die fest an den Tabakblättern haftet. Für die Strahlenbelastung durch anthropogene Actinoide stellen somit Raucher klar die kritische Bevölkerungsgruppe dar.

Angesichts dieser Ergebnisse der Dosismodellierung kann die anfangs festgelegte Forderung einer zuverlässigen Nachweisgrenze von $0,1 \text{ mSv}$ zusätzlicher jährlicher Dosis als uneingeschränkt erfüllt betrachtet werden.

Sowohl die zusätzliche Dosis für Nichtraucher als auch die für Raucher sind im Vergleich zur typischen natürlichen Strahlenbelastung in Höhe von $1\text{--}10 \text{ mSv}$ pro Jahr (Durchschnittswert: $2,4 \text{ mSv}$ [85]) vernachlässigbar. Auch der offizielle Grenzwert von 1 mSv pro Jahr für die zusätzliche Strahlenbelastung der allgemeinen Bevölkerung der Ukraine [49, 54] bleibt

zuverlässig unberührt. Maßgebend für die Entscheidung über eine Freigabe von Christinowka zur Wiederbesiedelung sind daher die Entwicklungen der durch $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$ und $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ verursachten Beiträge zur Strahlenbelastung. Sobald diese durch Transportprozesse und den radioaktiven Zerfall hinreichend vermindert sind, ist auch keine weitere Einschränkung durch die anthropogenen Actinoide zu befürchten.

In Gebieten, die stärker als Christinowka infolge des Unfalls von Tschernobyl 4 kontaminiert worden sind, kann allerdings eine relevante Strahlenbelastung durch anthropogene Actinoide vorliegen. Mithilfe der in dieser Arbeit berechneten aggregierten Transferfaktoren erhält man für große Teile der evakuierten Zone effektive Dosen im Bereich von $1\ \mu\text{Sv}$ bis über $0,1\ \text{mSv}$ pro Jahr. Für eine Fläche von schätzungsweise $23\ \text{km}^2$ ergeben sich sogar Werte von über $1\ \text{mSv}$, sodass hier langfristig keine Wiederbesiedelung zu empfehlen ist.

9.2 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit beantworten verschiedene Fragen; doch werfen sie gleichzeitig auch neue Fragen auf. Hieraus lassen sich Ansätze für weiterführende Arbeiten ableiten. Darüber hinaus sind einige der im Zusammenhang mit dieser Arbeit entwickelten Arbeitstechniken möglicherweise auch für die Lösung von anders gearteten Problemstellungen einsetzbar.

Die Weiterführung von analytischen Themen strebt grundsätzlich die Verbesserung der Messgenauigkeiten und der Nachweisgrenzen an. Für die radioanalytischen Methoden dieser Arbeit gilt dies jedoch nur eingeschränkt. Die Begründung hierfür liegt zum einen darin, dass jetzt schon eine Empfindlichkeit erreicht worden ist, die die Erfassung von Strahlenbelastungen erlaubt, die so gering sind, dass sie im Vergleich zu anderen natürlichen und anthropogenen Quellen vernachlässigt werden können. Aus Sicht des Strahlenschutzes erscheint eine weitere Verbesserung daher unnötig. Zum anderen werden die Messgenauigkeit und die Nachweisgrenzen der Methoden bereits maßgeblich von der Zählstatistik des radioaktiven Zerfalls bestimmt, sodass deutliche Verbesserungen prinzipiell nicht zu erwarten sind.

Es existieren allerdings durchaus Problemstellungen, die nicht unmittelbar auf die Bestimmung von Strahlenbelastungen gerichtet sind und die eine größere Empfindlichkeit erfordern können. Die denkbaren Beispiele für den Gegenstand solcher Untersuchungen sind vielfältig. In der Radioökologie sind in diesem Zusammenhang die Transportvorgänge und Spezies von Actinoiden im Boden und andern Ökosystemen zu nennen. Ähnliche Anforderungen stellen die biochemischen Betrachtungen des Transfers und der Translokation von Actinoiden in Pflanzen, Tieren und Menschen.

Eine aussichtsreiche Möglichkeit, um die notwendigen Verbesserungen der Empfindlichkeit zu erreichen, stellt die Beschleuniger-Massenspektrometrie (*accelerator mass spectrometry* – AMS) dar. Sie bietet darüber hinaus erweiterte Möglichkeiten zur Untersuchung von Isotopenverhältnissen. Speziell das α -spektrometrisch kaum zugängliche $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnis sowie die Konzentrationen von ^{242}Pu und ^{244}Pu lassen sich hiermit bestimmen. Die auf diese Weise gewonnenen zusätzlichen Parameter ermöglichen

eine zuverlässigere Identifikation der Herkunft einer Actinoid-Fraktion, was in der forensischen Chemie und in der Radioökologie genutzt werden kann. Zusätzlich unterstrichen wird diese Bedeutung dadurch, dass die Isotopenverhältnisse einer Fraktion nicht nur infolge von kernchemischen Reaktionen Veränderungen unterliegen, was in dieser Arbeit anhand des $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ -Aktivitätsverhältnisses demonstriert wurde.

Der wichtigste Nachteil, den die Verwendung der Beschleuniger-Massenspektrometrie mit sich bringt, besteht in der weiteren Erhöhung des ohnehin hohen Aufwands der Methoden. Die Folgen sind größere Kosten sowie längere Zeitdifferenzen zwischen Probenahme und Erhalt des Messergebnisses. Für den Strahlenschutz und viele andere Anwendungen ist dagegen die umgekehrte Entwicklung zu einfacheren, wirtschaftlicheren und schnelleren Verfahren wünschenswert. Angesichts der für viele Zwecke unnötig hohen Empfindlichkeit der herkömmlichen α -Spektrometrie, können hierzu unter Umständen sogar Einschränkungen der Nachweisgrenzen und Messgenauigkeiten hingenommen werden.

Die aussichtsreichsten Ansätze für die Vereinfachung der Methoden sind im Bereich der chemischen Arbeitsschritte zu suchen. Die aufwendigen Verfahren zur Probenvorbereitung, Aufkonzentrierung, Matrixabtrennung, radiochemischen Trennung und Präparation lassen sich vermutlich noch weiter zusammenfassen oder effektiver kombinieren. Ein viel versprechender Weg, der auch in dieser Arbeit genutzt wurde, ist die Verwendung von Festphasenextraktionsmethoden. Auch andere Möglichkeiten scheinen bisher kaum ausgereizt zu sein. Es bestehen daher sowohl der Bedarf als auch ein weites Betätigungsfeld für zukünftige radiochemische Arbeiten.

10 Danksagung

Mein Dank gilt vor allem Herrn Prof. Dr. R. Michel für die interessante Themenstellung und die gewährten Freiheiten bei der Durchführung der Arbeiten.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. St. A. Happel, dessen Einführung in die Thematik und Vorarbeiten sich als von unschätzbarem Wert erwiesen haben.

Frau L. D. Romantschuk von der staatlichen agroökologischen Universität Shitomir (Державний агроекологічний університет) danke ich für die Arbeit, die sie in der Ukraine geleistet hat. Ohne ihre Kontakte und ihr Organisationstalent wäre das gesamte Projekt nicht durchführbar gewesen.

Den Herren R. Groffmann, M. Senft, F. Köpke und H.-G. Hannibal bin ich für ihre tatkräftige Hilfe, ihr gewissenhaftes Vorgehen und ihr bewundernswertes Engagement überaus dankbar.

Für die Unterstützung bei administrativen Strahlenschutzfragen danke ich Herrn Dr. D. Jakob und Herrn Prof. Dr. H. Jungclas.

Den Mitgliedern der Marburger Kernchemie, insbesondere Frau E. Vaupel, Herrn M. Bauerfeind, Herrn A. Milz, Herrn R. Streng, Herrn M. Stumpf und Frau M. Nau, möchte ich für die unkomplizierte und effektive Zusammenarbeit danken.

Mein spezieller Dank gilt Frau L. Y. Johansson für ihr Interesse.

Schließlich möchte ich den wichtigsten Menschen danken, meinen Eltern, welche mir alles ermöglicht haben.

11 Quellenverzeichnis

Soweit keine andere Quelle angegeben ist, stammen alle in dieser Arbeit verwendeten kernphysikalischen Daten (insbesondere Halbwertszeiten und Strahlungsenergien) aus dem von der OECD/NEA veröffentlichten *Joint Evaluated File* (JEF-2.2). Alle weiteren Quellen sind in dem folgenden Verzeichnis aufgeführt:

- [1] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *Generic Models for Use in Assessing the Impact of Discharges of Radioactive Substances to the Environment*. Wien: IAEA, 2001 (Safety Reports Series No. 19). – ISBN 92-0-100501-6 (STI/PUB/10103)
- [2] KHAN, S. A.: The Chernobyl source term: A critical review. In: *Nucl. Safety* 31 (1990), Nr. 3, S. 353–374
- [3] STACEY, W. M.: *Nuclear reactor physics*. New York, NY: John Wiley & Sons, 2001. – ISBN 0-471-39127-1
- [4] NEEB, K.-H.: *The Radiochemistry of Nuclear Power Plants with Light Water Reactors*. Berlin: Walter de Gruyter, 1997. – ISBN 3-11-013242-7
- [5] HEITMANN, H.-G.: *Praxis der Kraftwerk-Chemie*. 2. Aufl. Essen: Vulkan, 1997. – ISBN 3-8027-2179-9
- [6] HIPPLER, S.: *Reaktorchemie: Skript zur Vorlesung*. Hannover: Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie, Universität Hannover, 2004
- [7] KOELZER, W.: *Lexikon zur Kernenergie*. Karlsruhe: 2001. – Aktualisierte Fassung April 2004. – ISBN 3-923704-32-1
- [8] ZIEGLER, A.: *Lehrbuch der Reaktortechnik*. Berlin: Springer, 1985. – ISBN 3-540-15473-6
- [9] ALMENAS, K.; KALIATKA, A.; UŠPURAS, E.: *Ignalina RBMK-1500: A Source Book*. Kaunas: Lithuanian Energy Institute, 1998. – ISBN 9986-492-35-1
- [10] SCHMIDT, G.; BERNDT, A.: Entwicklung von Kernkraftwerken mit 1000-MW-Druckwasserreaktoren in der UdSSR. In: *Kernenergie* 30 (1987), Nr. 2, S. 49–70
- [11] KRÖGER, W.; CHAKRABORTY, S.: *Tschernobyl und weltweite Konsequenzen*. Köln: TÜV, 1989. – ISBN 3-88585-423-6
- [12] NUCLEAR ENERGY INSTITUTE (NEI): *Source Book: Soviet-Designed Nuclear Power Plants in Russia, Ukraine, Lithuania, Armenia, the Czech Republic, the Slovak Republic, Hungary and Bulgaria*. 5. Aufl. Washington, DC: NEI, 1997

- [13] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *Summary Report on the Post-accident Review Meeting on the Chernobyl Accident: Report by the International Nuclear Safety Advisory Group*. Wien: IAEA, 1986 (Safety Series No. 75-INSAG-1). – ISBN 92-0-123186-5 (STI/PUB/740)
- [14] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *The Chernobyl Accident: Updating of INSAG-1: INSAG-7: a report by the International Nuclear Safety Advisory Group*. Wien: IAEA, 1992 (Safety Series No. 75-INSAG-7). – ISBN 92-0-104692-8 (STI/PUB/913)
- [15] GESELLSCHAFT FÜR ANLAGEN- UND REAKTORSICHERHEIT (GRS) MBH (Hrsg.): *Der Unfall und die Sicherheit der RBMK-Anlagen*. Köln: GRS, 1996 (GRS-121)
- [16] NORM DIN EN 10027-2, Ausgabe: 1992-09. *Bezeichnungssysteme für Stähle – Teil 2: Nummernsystem*. – EN 10027-2:1992
- [17] NORM DIN EN 10027-1, Ausgabe: 1992-09. *Bezeichnungssysteme für Stähle – Teil 1: Kurznamen, Hauptsymbole*. – EN 10027-1:1992
- [18] NORM GOST 24030, Ausgabe: 1980. *Трубы бесшовные из коррозионно-стойкой стали для энергомашиностроения – Технические условия*
- [19] WEGST, C.; WEGST, M.: *Stahlschlüssel*. 20. Aufl. Marbach: Stahlschlüssel Wegst, 2004
- [20] NUCLEAR ENERGY AGENCY (NEA): *Chernobyl and the safety of nuclear reactors in OECD countries*. Paris: OECD, 1987. – ISBN 92-64-12975-8
- [21] PATON, B. E.; BARYAKHTAR, V. G.; PRISTER, B. S.; FAYBISHENKO, B. A.: The Chernobyl Catastrophe in Ukraine: Causes of the Accident and Lessons Learned. In: *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10 (2003), Special Issue 1, S. 3–12
- [22] ТЫКВА, R.; BERG, D.: *Man-Made and Natural Radioactivity in environmental Pollution and Radiochronology*. Dordrecht: Kluwer, 2004 (Environmental Pollution 7). – ISBN 1-4020-1860-6
- [23] SOBAJIMA, M.; FUJISHIRO, T.: Examination of the destructive forces in the chernobyl accident based on NSRR experiments. In: *Nucl. Eng. and Design* 106 (1988), Nr. 2, S. 179–190
- [24] KISELEV, A. N.; CHECHEROV, K. P.: Model of the Destruction of the Reactor in the No. 4 Unit of the Chernobyl Nuclear Power Plant. In: *Atomic Energy* 91 (2001), Nr. 6, S. 967–975
- [25] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *The International Chernobyl Project: Technical Report: Assessment of radiological consequences and evaluation of protective measures: Report by an International Advisory Committee*. Wien: IAEA, 1991. – ISBN 92-0-129191-4 (ST/PUB/885)

- [26] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *The International Chernobyl Project: An Overview: Assessment of radiological consequences and evaluation of protective measures: Report by an International Advisory Committee*. Wien: IAEA, 1991. – ISBN 92-0-129091-8 (ST/PUB/884)
- [27] 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, 2002
- [28] KASPER, K.: Chernobyl: Facts and Fiction. In: *Health Phys.* 84 (2003), Nr. 4, S. 419–420
- [29] KASHPAROV, V. A.; LUNDIN, S. M.; ZVARICH, S. I.; IOSCHENKO, V. I.; LEVCHUK, S. E.; KHOMUTININ, Y. V.; MALOSHTAN, I. M.; PROTSAK, V. P.; PAZUKHIN, E. M.: Soil Contamination with Fuel Component of Chernobyl Radioactive Fallout. In: *Radiochemistry* 45 (2003), Nr. 2, S. 189–200
- [30] KASHPAROV, V. A.; LUNDIN, S. M.; ZVARYCH, S. I.; YOSCHENKO, V. I.; LEVCHUK, S. E.; KHOMUTININ, Y. V.; MALOSHTAN, I. M.; PROTSAK, V. P.: Territory contamination with the radionuclides representing the fuel component of Chernobyl fallout. In: *Sci. Total Environ.* 317 (2003), Nr. 1–3, S. 105–119
- [31] THE CHERNOBYL FORUM (Hrsg.): *Environmental Consequences of the Chernobyl Accident and Their Remediation: Twenty Years of Experience*. Wien: IAEA, 2005
- [32] BURAKOV, B. E.; ANDERSON, E. B.; GALKIN, B. Y.; PAZUKHIN, E. M.; SHABALEV, S. I.: Study of Chernobyl “hot” particles and fuel containing masses: Implications for reconstructing the initial phase of the accident. In: *Radiochim. Acta* 65 (1994), S. 199–202
- [33] USHAKOV, S. V.; BURAKOV, B. E.; SHABALEV, S. I.; ANDERSON, E. B.: Interaction of UO_2 and Zircaloy during the Chernobyl accident. In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 465 (1997), S. 1313–1318
- [34] PAZUKHIN, E. M.; BOROVOI, A. A.; KLYUCHNIKOV, A. A.; KRASNOV, V. A.; LAGUNENKO, A. S.; GAVRILOV, S. L.: Bubbler basin and Steam-Distribution Corridor of the Chernobyl NPP Block 4: New Data. In: *Radiochemistry* 45 (2003), Nr. 2, S. 201–208
- [35] BOROVOI, A. A.: Emission of Radionuclides from the Destroyed Unit of the Chernobyl Nuclear Power Plant. In: *Atomic Energy* 90 (2001), Nr. 2, S. 153–161
- [36] ZHELTONOZHSKY, V.; MÜCK, K.; BONDARKOV, M.: Classification of hot particles from the Chernobyl accident and nuclear weapons detonations by non-destructive methods. In: *J. Environ. Radioact.* 57 (2001), Nr. 2, S. 151–166

- [37] VAJDA, N.: *Radioactive Particles in the Environment*. Budapest: IAEA, 2001
- [38] KASHPAROV, V. A.: Hot Particles at Chernobyl. In: *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10 (2003), Special Issue 1, S. 21–30
- [39] OSUCH, S.; DĄBROWSKA, M.; JARACZ, P.; KACZANOWSKI, J.; VAN KHOI, L.; MIROWSKI, S.; PIASECKI, E.; SZEFLIŃSKA, G.; SZEFLIŃSKI, Z.; TROPIŁO, J.; WILHELMI, Z.; JASTRZĘBSKI, J.; PIENKOWSKI, L.: Isotopic Composition of High-activity Particles Released in the Chernobyl Accident. In: *Health Phys.* 57 (1989), Nr. 5, S. 707–716
- [40] CHESSE, R. K.; BONDARKOV, M.; BAKER, R. J.; WICKLIFFE, J. K.; RODGERS, B. E.: Reconstruction of radioactive plume characteristics along Chernobyl's Western Trace. In: *J. Environ. Radioact.* 71 (2004), Nr. 2, S. 147–157
- [41] GUDIKSEN, P. H.; HARVEY, T. F.; LANGE, R.: Chernobyl Source Term, Atmospheric Dispersion, and Dose Estimation. In: *Health Phys.* 57 (1989), Nr. 5, S. 697–706
- [42] PÖLLÄNEN, R.: Highly Radioactive Ruthenium Particles Released from the Chernobyl Accident: Particle Characteristics and Radiological Hazard. In: *Radiat. Prot. Dosim.* 71 (1997), Nr. 1, S. 23–32
- [43] BOUVILLE, A.: The Chernobyl Accident. In: *Radiat. Prot. Dosim.* 60 (1995), Nr. 4, S. 287–293
- [44] TALERKO, N.: Mesoscale modelling of radioactive contamination formation in Ukraine caused by the Chernobyl accident. In: *J. Environ. Radioact.* 78 (2005), Nr. 3, S. 311–329
- [45] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *The International Chernobyl Project: Surface Contamination Maps*. Wien: IAEA, 1991. – ISBN 92-0-129291-0 (STI/PUB/886)
- [46] МІНІСТЕРСТВО УКРАЇНИ З ПИТАНЬ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ ТА У СПРАВАХ ЗАХИСТУ НАСЕЛЕННЯ ВІД АСЛІДКІВ ЧОРНОБИЛЬСЬКОЇ КАТАСТРОФИ (Hrsg.): *Атлас: Україна. Радіоактивне забруднення*. Київ: ТОВ „Інтелектуальні Системи ГЕО“, 2002
- [47] COOPER, J. R.; RANDLE, K.; SOKHI, R. S.: *Radioactive releases in the environment: impact and assessment*. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. – ISBN 0-471-89923-2
- [48] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *Present and future environmental impact of the Chernobyl accident*. Wien: IAEA, 2001 (IAEA-TECDOC-1240)
- [49] 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

- [50] THE CHERNOBYL FORUM (Hrsg.): *Chernobyl's Legacy: Health, Environmental and Socio-economic Impacts and Recommendations to the Governments of Belarus, the Russian Federation and Ukraine*. Wien: IAEA, 2005 (IAEA/PI/A.87)
- [51] GIRARD, P.; DUBREUIL, G. H.: Stress in accident and post-accident management at Chernobyl. In: *J. Radiol. Prot.* 16 (1996), Nr. 3, S. 167–180
- [52] UNITED NATIONS DEVELOPMENT PROGRAMME (UNDP); UNITED NATIONS CHILDREN'S FUND (UNICEF): *The Human Consequences of the Chernobyl Nuclear Accident: A Strategy for Recovery*. New York, NY: UNDP/UNICEF, 2002
- [53] BOHANNON, J.: Panel Puts Eventual Chornobyl Death Toll in Thousands. In: *Science* 309 (2005), Nr. 5741, S. 1663
- [54] BARYAKHTAR, V. G.; SOBOTOVICH, E. V.; KULACHINFSKIY, A.; LYSYCHENKO, G.; MARCHENK, V.: Evaluation of Irradiation Dose to Illegal Resettlers in the Chernobyl Exclusion Zone in Ukraine. In: *Environ. Sci. Pollut. Res.* 10 (2003), Special Issue 1, S. 77–84
- [55] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *One Decade After Chernobyl: Summing Up the Consequences of the Accident*. Wien: IAEA, 1996. – ISBN 92-0-103796-1 (STI/PUB/1001)
- [56] BOTSCH, W.; ROMANTSCHUK, L. D.; HANDL, J.; BELTZ, D.; MICHEL, R.: Experimentelle Bestimmung der Strahlenexposition von Einwohnern von kontaminierten Ortschaften in der nördlichen Ukraine. In: WINTER, M.; HENRICH, K.; DOERFEL, H. (Hrsg.): *Radioaktivität in Mensch und Umwelt: 30. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz*. Band 1. Köln: TÜV, 1998, S. 233–23 – ISBN 3-8249-0494-2
- [57] BOTSCH, W.; ROMANTSCHUK, L. D.; BELTZ, D.; HANDL, J.; MICHEL, R.: *Transfer von Cäsium-137 in der Nahrungskette in stark kontaminierten Gebieten der nördlichen Ukraine*. Tagungsposter, GDCh-Tagung der Fachgruppe Nuklearchemie, Dresden, 1998
- [58] BOTSCH, W.: *Untersuchungen zur Strahlenexposition von Einwohnern kontaminierter Ortschaften der nördlichen Ukraine*. Hannover, Universität, Fachbereich Physik, Dissertation, 1999
- [59] BOTSCH, W.; ROMANTSCHUK, L. D.; BELTZ, D.; HANDL, J.; MICHEL, R.: Investigation of the Radiation Exposure of Inhabitants of Contaminated Areas in northern Ukraine. In: INTERNATIONAL RADIATION PROTECTION ASSOCIATION (IRPA) (Hrsg.): *IRPA-10 Proceedings*. Hiroshima: IRPA, 2000
- [60] BELTZ, D.; BOTSCH, W.; HANDL, J.; MICHEL, R.: Die Nachbarn von Tschernobyl. In: *Physikalische Blätter* 56 (2000), Nr. 10, S. 55–57

- [61] HANDL, J.; BELTZ, D.; BOTSCH, W.; HARB, S.; JAKOB, D.; MICHEL, R.; ROMANTSCHUK, L. D.: Evaluation of Radioactive Exposure from ^{137}Cs in Contaminated Areas of Northern Ukraine. In: *Health Phys.* 84 (2003), Nr. 4, S. 502–517
- [62] MICHEL, R.; FILSS, M.; BOTSCH, W.; HANDL, J.; SLAVOV, V. P.; BORSCHTSCHENKO, V. V.: A Fast Method for the Determination of Strontium-89 and Strontium-90 in Environmental Samples and its Application to the Analysis of Strontium-90 in Ukrainian Soils. In: *Radiochim. Acta* 83 (1998), Nr. 2, S. 81–92
- [63] MEWIS, A.: *Strontium-90 in der Umwelt: Migrationsverhalten im Boden, Transfer in die Nahrungskette und Strahlenexposition in der nördlichen Ukraine*. Hannover, Universität, Fachbereich Chemie, Dissertation, 2004
- [64] KALINOWSKI, U.: *Transfer von Radionukliden in die Nahrungskette in der nördlichen Ukraine*. Hannover, Universität, Fachbereich Physik, Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien, 2003
- [65] HARB, S. R. M.: *Natural and anthropogenic radionuclides in soils*. Hannover, Universität, Fachbereich Physik, Dissertation, 2004
- [66] WICKE, J.-H.: *Untersuchungen zur internen Strahlenexposition durch Cäsium-137 in der nördlichen Ukraine*. Hannover, Universität, Fachbereich Physik, Diplomarbeit, 2004
- [67] ROSMAN, K. J. R.; TAYLOR, P. D. P.: Isotopic Compositions of the Elements 1997. In: *Pure Appl. Chem.* 70 (1998), Nr. 1, S. 217–236
- [68] CHOPPIN, G.; LILJENZIN, J.-O.; RYDBERG, J.: *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. 3. Aufl. Boston: Butterworth-Heinemann, 2001. – ISBN 0-750-67463-6
- [69] PAZUKHIN, E. M.; BOROVOI, A. A.: The Ratio of Plutonium Isotopes Depending on the Burnup of the Fuel from the Fourth Block of the Chernobyl Nuclear Power Plant. In: *Radiochemistry* 45 (2003), Nr. 2, S. 191–192
- [70] MURAVITSKY, A. V.; RAZBUDEY, V. F.; TOKAREVSKY, V. V.; VORONA, P. N.: Time-dependent ^{241}Am activity in the environment from decay of ^{241}Pu released in the Chernobyl accident. In: *Appl. Radiat. Isot.* 63 (2005), Nr. 4, S. 487–492
- [71] HOLM, E.; ROOS, P.; AARKROG, A.; MITCHELL, P.; LEÓN VINTRÓ, L.: Curium isotopes in Chernobyl fallout. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 252 (2002), Nr. 2, S. 211–214
- [72] KNATKO, V. A.; ASIMOVA, V. D.; YANUSH, A. E.; GOLIKOV, Y. N.; IVASHKEVICH, I. I.; KOUZMINA, L. A.; BONDAR, Y. I.: A prognostic estimation of the area contaminated with alpha-emitting transuranium isotopes in Belarus following the Chernobyl accident. In: *J. Environ. Radioact.* 83 (2005), Nr. 1, S. 49–59
- [73] LIESER, K. H.: *Einführung in die Kernchemie*. 3. Aufl. Weinheim: VCH, 1991. – ISBN 3-527-28329-3

- [74] LIESER, K. H.: *Nuclear and Radiochemistry*. 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. – ISBN 3-527-30317-0
- [75] KURODA, P. K.: Nuclear Fission in the Early History of the Earth. In: *Nature* 187 (1960), Nr. 4731, S. 36–38
- [76] HOFFMAN, D. C.; LAWRENCE, F. O.; MEWHERTER, J. L.; ROURKE, F. M.: Detection of Plutonium-244 in Nature. In: *Nature* 234 (1971), Nr. 5325, S. 132–134
- [77] ALEXANDER, E. C.; LEWIS, R. S.; REYNOLDS, J. H.; MICHEL, M. C.: Plutonium-244 – confirmation as an extinct radioactivity. In: *Science* 172 (1971), Nr. 3985, S. 837–840
- [78] TAYLOR, D. M.: Environmental Plutonium in Humans. In: *Appl. Radiat. Isot.* 46 (1995), Nr. 11, S. 1245–1252
- [79] DICKIN, A. P.: *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. – ISBN 0-521-43151-4
- [80] HOLLEMAN, A. F.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie* / WIBERG, E.; WIBERG, N. (Bearb.). 101. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter, 1995. – ISBN 3-11-012641-9
- [81] LANGMUIR, D.: *Aqueous Environmental Geochemistry*. London: Prentice-Hall, 1997. – ISBN 0-02-367412-1
- [82] TAYLOR, D. M.: Environmental plutonium — creation of the universe to twenty-first century mankind. In: KUDO, A. (Hrsg.): *Radioactivity in the Environment*. Bd. 1: *Plutonium in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 2001, S. 1–14. – ISBN 0-08-043425-8
- [83] SIEGEL, M. D.; BRYAN, C. R.: Environmental Geochemistry of Radioactive Contamination. In: LOLLAR, B. S. (Hrsg.): *Environmental Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2005, S. 205–262. – ISBN 0-08-044643-4
- [84] EISENBUD, M.; GESELL, T.: *Environmental Radioactivity*. 4. Aufl., London: Academic Press, 1997. – ISBN 0-12-235154-1
- [85] 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
- [86] IRANZO, E.; SALVADOR, S.; IRANZO, C. E.: Air Concentrations of ²³⁹Pu and ²⁴⁰Pu and Potential Radiation Doses to Persons Living Near Pu-contaminated Areas in Palomares, Spain. In: *Health Phys.* 52 (1987), Nr. 4, S. 453–461
- [87] AARKROG, A.: Inventory of Nuclear Releases in the World. In: LUYKX, F. F.; FRISSEL, M. J. (Hrsg.): *Radioecology and the Restoration of Radioactive-Contaminated Sites*. Dordrecht: Kluwer, 1996, S. 31–43. – ISBN 0-7923-4136-8

- [88] MACKENZIE, A. B.: Environmental radioactivity: experience from the 20th century — trends and issues for the 21st century. In: *Sci. Total Environ.* 249 (2000), Nr. 1–3, S. 313–329
- [89] RUBIO MONTERO, P.; MARTÍN SÁNCHEZ, A.: Plutonium contamination from accidental release or simply fallout: study of soils at Palomares. In: *J. Environ. Radioact.* 55 (2001), Nr. 2, S. 157–165
- [90] AARKROG, A.: Environmental Behaviour of Plutonium Accidentally Released at Thule, Greenland. In: *Health Phys.* 32 (1977), Nr. 4, S. 271–284
- [91] AARKROG, A.; DAHLGAARD, H.; NILSSON, K.; HOLM, E.: Further Studies of Plutonium and Americium at Thule, Greenland. In: *Health Phys.* 46 (1984), Nr. 1, S. 29–44
- [92] HANSEN, C.: *The Swords of Armageddon*. Sunnyvale, CA: Chuckelea Publications, 1995
- [93] DAHLGAARD, H.; ERIKSSON, M.; ILUS, E.; RYAN, T.; MCMAHON, C. A.; NIELSEN, S. P.: Plutonium in the marine environment at Thule, NW-Greenland after a nuclear weapons accident. In: KUDO, A. (Hrsg.): *Radioactivity in the Environment*. Bd. 1: *Plutonium in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 2001, S. 15–30. – ISBN 0-08-043425-8
- [94] 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: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 248 (2001), Nr. 3, S. 623–627
- [95] 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: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 252 (2002), Nr. 2, S. 339–344
- [96] WANG, Y. (Hrsg.): *Handbook of Radioactive Nuclides*. Cleveland, OH: The Chemical Rubber Co., 1969
- [97] HARDY, E. P.; KREY, P. W.; VOLCHOK, H. L.: Global Inventory and Distribution of Fallout Plutonium. In: *Nature* 241 (1973), Nr. 5390, S. 444–445
- [98] HIROSE, K.; IGARASHI, Y.; AOYAMA, M.; MIYAO, T.: Long-term trends of plutonium fallout observed in Japan. In: KUDO, A. (Hrsg.): *Radioactivity in the Environment*. Bd. 1: *Plutonium in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 2001, S. 251–266. – ISBN 0-08-043425-8
- [99] TRACY, B. L.; PRANTL, F. A.; QUINN, J. M.: Health impact of radioactive debris from the satellite Cosmos 954. In: *Health Phys.* 47 (1984), Nr. 2, S. 225–233

- [100] 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
- [101] 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 1993 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes*. New York, NY: UNSCEAR, 1993
- [102] YAMANA, H.; YAMAMOTO, T.; MORIYAMA, H.: Isotopic ratio of Pu released from fuel cycle facilities – importance of radiochemically pure ^{236}Pu as a tracer. In: KUDO, A. (Hrsg.): *Radioactivity in the Environment*. Bd. 1: *Plutonium in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 2001, S. 31–46. – ISBN 0-08-043425-8
- [103] GRAY, J.; JONES, S. R.; SMITH, A. D.: Discharges to the environment from the Sellafield Site, 1951–1992. In: *J. Radiol. Prot.* 15 (1995), Nr. 2, S. 99–131
- [104] KERSHAW, P. J.; WOODHEAD, D. S.; LOVETT, M. B.; LEONARD, K. S.: Plutonium from European Reprocessing Operations—Its Behaviour in the Marine Environment. In: *Appl. Radiat. Isot.* 46 (1995), Nr. 11, S. 1121–1134
- [105] KERSHAW, P. J.; DENOON, D. C.; WOODHEAD, D. S.: Observations on the redistribution of plutonium and americium in the Irish Sea sediments, 1978 to 1996: concentrations and inventories. In: *J. Environ. Radioact.* 44 (1999), Nr. 2–3, S. 191–221
- [106] KERSHAW, P. J.; LEONARD, K. S.; MCCUBBIN, D.; ALDRIGE, J. N.: Plutonium: the legacy of Sellafield. In: KUDO, A. (Hrsg.): *Radioactivity in the Environment*. Bd. 1: *Plutonium in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 2001, S. 305–328. – ISBN 0-08-043425-8
- [107] BAXTER, M. S.; FOWLER, S. W.; POVINEC, P. P.: Observations on Plutonium in the Oceans. In: *Appl. Radiat. Isot.* 46 (1995), Nr. 11, S. 1213–1223
- [108] MACKENZIE, A. B.; COOK, G. T.; McDONALD, P.: Radionuclide distributions and particle size associations in Irish Sea surface sediments: implications for actinide dispersion. In: *J. Environ. Radioact.* 44 (1999), Nr. 2–3, S. 275–296
- [109] PERIÁÑEZ, R.: Three-dimensional modelling of the tidal dispersion of non-conservative radionuclides in the marine environment. Application to $^{239,240}\text{Pu}$ dispersion in the eastern Irish Sea. In: *J. Mar. Syst.* 22 (1999), Nr. 1, S. 37–51
- [110] MCCUBBIN, D.; LEONARD, K. S.; MAHER, B. A.; HAMILTON, E. I.: Association of ^{210}Po (^{210}Pb), $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{241}Am with different mineral fractions of a beach sand at Seascale, Cumbria, UK. In: *Sci. Total Environ.* 254 (2000), Nr. 1, S. 1–15
- [111] PERIÁÑEZ, R.: Modelling the physico-chemical speciation of plutonium in the eastern Irish Sea. In: *J. Environ. Radioact.* 49 (2000), Nr. 1, S. 11–33

- [112] PERIÁÑEZ, R.: Modelling the tidal dispersion of ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ in the English Channel. In: *J. Environ. Radioact.* 49 (2000), Nr. 3, S. 259–277
- [113] PERIÁÑEZ, R.: Modelling the physico-chemical speciation of plutonium in the eastern Irish Sea: a further development. In: *J. Environ. Radioact.* 62 (2002), Nr. 3, S. 263–276
- [114] MCKAY, W. A.; PATTENDEN, N. J.: The transfer of radionuclides from sea to land via the air: A review. In: *J. Environ. Radioact.* 12 (1990), Nr. 1, S. 49–77
- [115] KOCH, L.: Nuklearer Fingerabdruck von Kernbrennstoffen – Methoden zur Identifizierung von Herstellern und Anwendungen. In: *StrahlenschutzPRAXIS* (1995), Nr. 1, S. 31–33
- [116] WALLENIUS, M.; PEERANI, P.; KOCH, L.: Origin determination of plutonium material in nuclear forensics. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (2000), Nr. 2, S. 317–321
- [117] KETTERER, M. E.; HAFER, K. M.; MIETELSKI, J. W.: Resolving Chernobyl vs. global fallout contributions in soils from Poland using Plutonium atom ratios measured by inductively coupled plasma mass spectrometry. In: *J. Environ. Radioact.* 73 (2004), Nr. 2, S. 183–201
- [118] LEE, M. H.; CLARK, S. B.: Activities of Pu and Am Isotopes and Isotopic Ratios in a Soil Contaminated by Weapons-Grade Plutonium. In: *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005), Nr. 39, S. 5512–5516
- [119] NICOLAOU, G.: Determination of the origin of unknown irradiated nuclear fuel. In: *J. Environ. Radioact.* 86 (2006), Nr. 3, S. 313–318
- [120] BOULYGA, S. F.; ERDMANN, N.; FUNK, H.; KIEVETS, M. K.; LOMONOSOVA, E. M.; MANSEL, A.; TRAUTMANN, N.; YAROSHEVICH, O. I.; ZHUK, I. V.: Determination of isotopic composition of plutonium in hot particles of the Chernobyl area. In: *Rad. Meas.* 28 (1997), Nr. 1–6, S. 349–352
- [121] BERNDT, R.: Verification of spent PWR fuel data using the ^{154}Eu , ^{134}Cs and ^{137}Cs activities. In: *Kernenergie* 31 (1988), S. 59–63
- [122] KATZ, J. J.; SEABORG, G. T.; MORSS, L. R.: *The Chemistry of the Actinide Elements*. Band 1 und 2. 2. Aufl., London: Chapman and Hall, 1986. – ISBN 0-412-10550-0 (Bd. 1), ISBN 0-412-27370-5 (Bd. 2)
- [123] SEABORG, G. T.; LOVELAND, W. D.: *The Elements beyond Uranium*. New York, NY: Wiley-Interscience, 1990. – ISBN 0-471-89062-6
- [124] HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L.: *Anorganische Chemie: Prinzip von Struktur und Reaktivität*. 2. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter, 1995. – ISBN 3-11-013557-4

- [125] NIKONOV, M. V.; GOGOLEV, A. V.; TANANAEV, I. G.; MYASOEDOV, B. F.: On the Highest Oxidation States of Plutonium in Alkali Solutions in the Presence of Ozone. In: *Radiochemistry* 46 (2004), Nr. 4, S. 340–342
- [126] KIHARA, S.; YOSHIDA, Z.; AOYAGI, H.; MAEDA, K.; SHIRAI, O.; KITATSUJI, Y.; YOSHIDA, Y.: A critical evaluation of the redox properties of uranium, neptunium and plutonium ions in acidic aqueous solutions. In: *Pure Appl. Chem.* 71 (1999), Nr. 9, S. 1771–1807
- [127] KELLER, C.: *The Chemistry of the Transuranium Elements*. Weinheim: Chemie, 1971. – ISBN 3-527-25389-0
- [128] HYDE, E. K.: *The Radiochemistry of Thorium*. Oak Ridge: USAEC, 1960 (NAS-NS 3004)
- [129] KIRBY, H. W.: *The Radiochemistry of Protactinium*. Oak Ridge: USAEC, 1959 (NAS-NS 3016)
- [130] GINDLER, J. E.: *The Radiochemistry of Uranium*. Oak Ridge: USAEC, 1962 (NAS-NS 3050)
- [131] BURNEY, G. A.; HARBOUR, R. M.: *The Radiochemistry of Neptunium*. Oak Ridge: USAEC, 1974 (NAS-NS 3060)
- [132] COLEMAN, G. H.: *The Radiochemistry of Plutonium*. Oak Ridge: USAEC, 1965 (NAS-NS 3058)
- [133] PENNEMAN, R. A.; KEEMAN, T. K.: *The Radiochemistry of Americium and Curium*. Oak Ridge: USAEC, 1960 (NAS-NS 3006)
- [134] HIGGINS, G. H.: *The Radiochemistry of the Transcurium Elements*. Oak Ridge: USAEC, 1960 (NAS-NS 3031)
- [135] ROBERTS, R. A.; CHOPPIN, G. R.; WILD, J. F.: *The Radiochemistry of Uranium, Neptunium and Plutonium: an Updating*. Washington, DC: USDOE, 1986 (NAS-NS 3063)
- [136] RABIDEAU, S. W.: Equilibria and Reaction Rates in the Disproportionation of Pu(IV). In: *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953), Nr. 4, S. 798–801
- [137] SILVER, G. L.: Plutonium disproportionation: Remark on species distributions. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 258 (2003), Nr. 1, S. 157–158
- [138] COMYNS, A. E.: The Coördination Chemistry of the Actinides. In: *Chem. Rev.* 60 (1960), Nr. 2, S. 115–145
- [139] BERTRAND, P. A.; CHOPPIN, G. R.: Separation of Actinides in Different Oxidation States by Solvent Extraction. In: *Radiochim. Acta* 31 (1982), S. 135–137

- [140] O'BOYLE, N. C.; NICHOLSON, G. P.; PIPER, T. J.; TAYLOR, D. M.; WILLIAMS, D. R., WILLIAMS, G.: A Review of Plutonium(IV) Selective Ligands. In: *Appl. Radiat. Isot.* 48 (1997), Nr. 2, S. 183–200
- [141] BOUKHALFA, H.; REILLY, S. D.; SMITH, W. H.; NEU, M. P.: EDTA and Mixed-Ligand Complexes of Tetravalent and Trivalent Plutonium. In: *Inorg. Chem.* 43 (2004), Nr. 19, S. 5816–5823
- [142] MÉNÉTRIER, F.; GRAPPIN, L.; RAYNAUD, P.; COURTAY, C.; WOOD, R.; JOUSSINEAU, S.; LIST, V.; STRADLING, G. N.; TAYLOR, D. M.; BÉRARD, P.; MORCILLO, M. A.; RENCOVA, J.: Treatment of accidental intakes of plutonium and americium: Guidance notes. In: *Appl. Radiat. Isot.* 62 (2005), Nr. 6, S. 829–846
- [143] ΚΕΡÁΚ, F.: Adsorption and colloidal properties of radioactive elements in trace concentrations. In: *Chem. Rev.* 71 (1971), Nr. 4, S. 357–369
- [144] ADLOFF, J. P.: *Chemical behaviour of matter at very low concentration*. IUPAC, 1992
- [145] WAHL, A. C.; BONNER, N. A. (Hrsg.): *Radioactivity Applied to Chemistry*. New York, NY: John Wiley & Sons, 1951
- [146] KIRBY, H. W.; SALUTSKY, M. L.: *The Radiochemistry of Radium*. Oak Ridge: USAEC, 1964 (NAS-NS 3057)
- [147] DOERNER, H. A.; HOSKINS, W. M.: Co-Precipitation of Radium and Barium Sulfates. In: *J. Am. Chem. Soc.* 47 (1925), Nr. 3, S. 662–675
- [148] GORDON, L.; ROWLEY, K.: Coprecipitation of Radium with Barium Sulfate. In: *Anal. Chem.* 29 (1957), Nr. 1, S. 34–37
- [149] JANDER, G.: *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie /* BLASIUS, E; STRÄHLE, J. (Bearb.). 14. Aufl. Stuttgart: S. Hirzel, 1995. – ISBN 3-7776-0612-X
- [150] LIESER, K. H.; HILL, R.; MÜHLENWEG, U.; SINGH, R. N.; SHU-DE, T.; STEINKOPFF, T.: Actinides in the Environment. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 147 (1991), Nr. 1, S. 117–131
- [151] SILVA, R. J.; NITSCHKE, H.: Actinide Environmental Chemistry. In: *Radiochim. Acta* 70/71 (1995), S. 377–396
- [152] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA): *Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values*. Bd. 1: *The K_d Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes*. Washington, DC: EPA, 1999 (EPA 402-R-99-004A)
- [153] RUNDE, W.: The Chemical Interactions of Actinides in the Environment. In: *Los Alamos Science* 26 (2000), S. 392–411

- [154] ROBERTSON, D. E.; CATALDO, D. A.; NAPIER, K. M.; SASSER, L. B.: *Literature Review and Assessment of Plant and Animal Transfer Factors Used in Performance Assessment Modeling*. Richland, WA: Pacific Northwest National Laboratory, 2003 (NUREG/CR-6825; PNNL-14321)
- [155] STUMM, W.; MORGAN, J. J.: *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3. Aufl. New York, NY: John Wiley & Sons, 1995. – ISBN 0-471-51185-4
- [156] BAAS BECKING, L. G. M.; KAPLAN, I. R.; MOORE, D.: Limits of the Natural Environment in Terms of pH and Oxidation-Reduction Potentials. In: *J. Geol.* 68 (1960), Nr. 3, S. 243–284
- [157] GRENTHE, I.; PUIGDOMENECH, I. (Hrsg.): *Modelling in Aquatic Chemistry*. Paris: OECD, 1997. – ISBN 92-64-15569-4
- [158] SILVER, G. L.: Proportional equations in plutonium chemistry. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 245 (2000), Nr. 2, S. 229–232
- [159] SILVER, G. L.: Environmental plutonium: The curious case of seawater. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 251 (2002), Nr. 2, S. 213–216
- [160] SILVER, G. L.: Plutonium Predominance-Region Diagram. In: *J. Solution Chem.* 32 (2003), Nr. 7, S. 637–643
- [161] SILVER, G. L.: Plutonium disproportionation: the ambiguity phenomenon. In: *Appl. Radiat. Isot.* 58 (2003), Nr. 5, S. 529–532
- [162] CHOPPIN, G. R.: Redox speciation of plutonium in natural waters. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 147 (1991), Nr. 1, S. 109–116
- [163] DOZOL, M.; HAGEMANN, R.: Radionuclide migration in groundwaters: Review of the behaviour of actinides. In: *Pure Appl. Chem.* 65 (1993), Nr. 5, S. 1081–1102
- [164] NECK, V.; KIM, J. I.: Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. In: *Radiochim. Acta* 89 (2001), Nr. 1, S. 1–16
- [165] COUGHTREY, P. J.; JACKSON, D.; JONES, C. H.; KANE, P.; THORNE, M. C.: *Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems*. Band 4. Rotterdam: A. A. Balkema, 1984. – ISBN 90-6191-281-4
- [166] RAI, D.; SERNE, R. J.; SWANSON, J. L.: Solution species of plutonium in the environment. In: *J. Environ. Qual.* 9 (1980), Nr. 3, S. 417–420
- [167] VON GUNTEN, H. R.; BENEŠ, P.: Speciation of Radionuclides in the Environment. In: *Radiochim. Acta* 69 (1995), Nr. 1, S. 1–29
- [168] 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

- [169] CHOPPIN, G. R.; MORGENSTERN, A.: Distribution and movement of environmental plutonium. In: KUDO, A. (Hrsg.): *Radioactivity in the Environment*. Bd. 1: *Plutonium in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 2001, S. 91–105. – ISBN 0-08-043425-8
- [170] MOULIN, V.; MOULIN, C.: Radionuclide speciation in the environment: a review. In: *Radiochim. Acta* 89 (2001), Nr. 11–12, S. 773–778
- [171] CLARK, D. L.; HOBART, D. E.; NEU, M. P.: Actinide Carbonate Complexes and Their Importance in Actinide Environmental Chemistry. In: *Chem. Rev.* 95 (1995), Nr. 1, S. 25–48
- [172] KEELING, C. D.; WHORF, T. P.: *Atmospheric CO₂ Concentrations – Mauna Loa Observatory, Hawaii, 1958–2003*. La Jolla, CA: Scripps Institution of Oceanography, University of California, 2004
- [173] KRISHNAMURTY, K. V.; HARRIS, G. M.; SASTRI, V. S.: The chemistry of the metal carbonato complexes. In: *Chem. Rev.* 70 (1970), Nr. 2, S. 171–197
- [174] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *The radiological situation at the atolls of Mururoa and Fangataufa: main report*. Wien: IAEA, 1998. – ISBN 92-0-101198-9 (STI/PUB/1028)
- [175] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *Radiological conditions at Bikini Atoll: prospects for resettlement*. Wien: IAEA, 1998. – ISBN 92-0-100398-6 (STI/PUB/1054)
- [176] 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 (1982), Nr. 4545, S. 512–514
- [177] ANDERSON, R. F.; BACON, M. P.; BREWER, P. G.: Elevated Concentrations of Actinides in Mono Lake. In: *Science* 216 (1982), Nr. 4545, S. 514–516
- [178] GRENTHE, I.; FUGER, J.; KONINGS, R. J. M.; LEMIRE, R. J.; MULLER, A. B.; NGUYEN-TRUNG, C.; WANNER, H.: *Chemical Thermodynamics of Uranium*. Paris: OECD, 1992. – ISBN 92-64-02167-1
- [179] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA): *Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d , Values*. Bd. 2: *Review of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (³H), and Uranium*. Washington, DC: EPA, 1999 (EPA 402-R-99-004B)
- [180] HUMMEL, W.; BERNER, U.; CURTI, E.; PEARSON, F. J.; THOENEN, T.: *Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01*. Parkland, FL: Universal Publishers, 2002
- [181] KEENEY-KENNICUTT, W. L.; MORSE, J. W.: The interaction of Np(V)O₂⁺ with common mineral surfaces in dilute aqueous solutions and seawater. In: *Mar. Chem.* 15 (1984), Nr. 2, S. 133–150

- [182] EFURD, D. W.; RUNDE, W.; BANAR, J. C.; JANECKY, D. R.; KASZUBA, J. P.; PALMER, P. D.; ROENSCH, F. R.; TAIT, C. D.: Neptunium and Plutonium Solubilities in a Yucca Mountain Groundwater. In: *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), Nr. 24, S. 3893–3900
- [183] NELSON, D. M.; LOVETT, M. B.: Oxidation State of Plutonium in the Irish Sea. In: *Nature* 276 (1978), Nr. 5688, S. 599–601
- [184] ORLANDINI, K. A.; PENROSE, W. R.; NELSON, D. M.: Plutonium(V) as the stable form of oxidized plutonium in natural waters. In: *Mar. Chem.* 18 (1986), Nr. 1, S. 49–57
- [185] McMAHON, C. A.; LEÓN VINTRÓ, L.; MITCHELL, P. I.; DAHLGAARD, H.: Oxidation-state distribution of plutonium in surface and subsurface waters at Thule, northwest Greenland. In: *Appl. Radiat. Isot.* 52 (2000), Nr. 3, S. 697–703
- [186] KAPLAN, D. I.; POWELL, B. A.; DEMIRKANLI, D. I.; FJELD, R. A.; MOLZ, F. J.; SERKIZ, S. M.; COATES, J. T.: Influence of Oxidation States on Plutonium Mobility during Long-Term Transport through an Unsaturated Subsurface Environment. In: *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004), Nr. 19, S. 5053–5058
- [187] SILVA, R. J.; BIDOGLIO, G.; RAND, M. R.; ROBOUCH, P. B.; WANNER, H.; PUIGDOMENECH, I.: *Chemical Thermodynamics of Americium*. Paris: OECD, 1995. – ISBN 92-64-02168-X
- [188] DEGUELDRE, C.; BILEWICZ, A.; HUMMEL, W.; LOIZEAU, J. L.: Sorption behaviour of Am on marl groundwater colloids. In: *J. Environ. Radioact.* 55 (2001), Nr. 3, S. 241–253
- [189] KIM, J. I.; KANELLAKOPULOS, B.: Solubility Products of Plutonium(IV) Oxide and Hydroxide. In: *Radiochim. Acta* 48 (1989), S. 145–150
- [190] RAI, D.; RYAN, J. L.: Neptunium(IV) Hydrous Oxide Solubility under Reducing and Carbonate Conditions. In: *Inorg. Chem.* 24 (1985), Nr. 3, S. 247–251
- [191] RAI, D.; FELMY, A. R.; RYAN, J. L.: Uranium(IV) Hydrolysis Constants and Solubility Product of $\text{UO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}(\text{am})$. In: *Inorg. Chem.* 29 (1990), Nr. 2, S. 260–264
- [192] KASHPAROV, V. A.; PROTSAK, V. P.; N. AHAMDACH, N.; STAMMOSE, D.; PERES, J. M.; YOSCHENKO, V. I.; ZVARICH, S. I.: Dissolution kinetics of particles of irradiated Chernobyl nuclear fuel: influence of pH and oxidation state on the release of radionuclides in the contaminated soil of Chernobyl. In: *J. Nucl. Mater.* 279 (2000), Nr. 2–3, S. 225–233
- [193] PETELIN, G. I.; ZIMIN, Y. I.; TEPIKIN, V. E.; RYBALKA, V. B.; PAZUKHIN, E. M.: Fuel “Hot” Particles of the Chernobyl Accident in the Retrospective Evaluation of the Emergency Processes at the 4th Block of the Chernobyl Nuclear Power Plant. In: *Radiochemistry* 45 (2003), Nr. 3, S. 278–281

- [194] KASHPAROV, V. A.; OUGHTON, D. H.; ZVARICH, S. I.; PROTSAK, V. P.; LEVCHUK, S. E.: Kinetics of Fuel Particle Weathering and ⁹⁰Sr Mobility In the Chernobyl 30-KM Exclusion Zone. In: *Health Phys.* 76 (1999), Nr. 3, S. 251–259
- [195] KASHPAROV, V. A.; AHAMDACH, N.; ZVARICH, S. I.; YOSCHENKO, V. I.; MALOSHTAN, I. M.; DEWIERE, L.: Kinetics of dissolution of Chernobyl fuel particles in soil in natural conditions. In: *J. Environ. Radioact.* 72 (2004), Nr. 3, S. 335–353
- [196] KOOPAL, L. K.; VAN RIEMSDIJK, W. H.; KINNIBURGH, D. G.: Humic matter and contaminants. General aspects and modelling metal ion binding. In: *Pure Appl. Chem.* 73 (2001), Nr. 12, S. 2005–2016
- [197] FALBE, J.; REGITZ, M. (Hrsg.): *Römpp Chemie Lexikon*. 9. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme, 1995. – ISBN 3-13-102759-2
- [198] ARTINGER, R.; BUCKAU, G.; GEYER, S.; FRITZ, P.; WOLF, M.; KIM, J. I.: Charakterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. In: *Appl. Geochem.* 15 (2000), Nr. 1, S. 97–116
- [199] BUCKAU, G.; ARTINGER, R.; FRITZ, P.; GEYER, S.; KIM, J. I.; WOLF, M.: Origin and mobility of humic colloids in the Gorleben aquifer system. In: *Appl. Geochem.* 15 (2000), Nr. 2, S. 171–179
- [200] SCHÄFER, T.; ARTINGER, R.; DARDENNE, K.; BAUER, A.; SCHUESSLER, W.; KIM, J. I.: Colloid-Borne Americium Migration in Gorleben Groundwater: Significance of Iron Secondary Phase Transformation. In: *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), Nr. 8, S. 1528–1534
- [201] NELSON, D. M.; PENROSE, W. R.; KARTTUNEN, J. O.; MEHLHAFF, P.: Effects of Dissolved Organic Carbon on the Adsorption Properties of Plutonium in Natural Waters. In: *Environ. Sci. Technol.* 19 (1985), Nr. 2, S. 127–131
- [202] RIGHETTO, L.; BIDOGLIO, G.; AZIMONTI, G.; BELLOBONO, I. R.: Competitive actinide interactions in colloidal humic acid-mineral oxide systems. In: *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991), Nr. 11, S. 1913–1919
- [203] PAULENOVÁ, A.; RAJEC, P.; KANDRÁČ, J.; SASKÖIOVÁ, G.; TÓTHOVÁ, E.; BARTOŠ, P.; ŠVEC, V.; GÓRA, R.: The study of americium, yttrium and lead complexation by humic acids of different origin. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (2000), Nr. 3, S. 617–622
- [204] ZHANG, Y. J.; BRYAN, N. D.; LIVENS, F. R.; JONES, M. N.: Selectivity in the complexation of actinides by humic substances. In: *Env. Poll.* 96 (1997), Nr. 3, S. 361–367
- [205] COUGHTREY, P. J.; JACKSON, D.; JONES, C. H.; KANE, P.; THORNE, M. C.: *Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems*. Band 5. Rotterdam: A. A. Balkema, 1984. – ISBN 90-6191-292-X

- [206] DIERCKX, A.; MAES, A.; VANCLUYSEN, J.: Mixed Complex Formation of Eu^{3+} with Humic Acid and a Competing Ligand. In: *Radiochim. Acta* 66/67 (1994), S. 149–156
- [207] NASH, K.; FRIED, S.; FRIEDMAN, A. M.; SULLIVAN, J. C.: Redox Behavior, Complexing, and Adsorption of Hexavalent Actinides by Humic Acid and Selected Clays. In: *Environ. Sci. Technol.* 15 (1981), Nr. 7, S. 834–837
- [208] SEIBERT, A.; MANSEL, A.; MARQUARDT, C. M.; KELLER, H.; KRATZ, J. V.; TRAUTMANN, N.: Complexation behaviour of neptunium with humic acid. In: *Radiochim. Acta* 89 (2001), Nr. 8, S. 505–510
- [209] SAITO, T.; NAGASAKI, S.; TANAKA, S.: Evaluation of the complexation behavior between humic acid and UO_2^{2+} with fluorescence spectroscopy and its mixture analysis. In: *Radiochim. Acta* 90 (2002), Nr. 1, S. 27–33
- [210] VON GUNTEN, H. R.; SURBECK, H.; RÖSSLER, E.: Uranium Series Disequilibrium and High Thorium and Radium Enrichments in Karst Formations. In: *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996), Nr. 4, S. 1268–1274
- [211] MARQUARDT, C. M.; SEIBERT, A.; ARTINGER, R.; DENECKE, M. A.; KUCZEWSKI, B.; SCHILD, D.; FANGHÄNEL, T.: The redox behaviour of plutonium in humic rich groundwater. In: *Radiochim. Acta* 92 (2004), Nr. 9–11, S. 617–623
- [212] REILLER, P.: Prognosticating the humic complexation for redox sensitive actinides through analogy, using the charge neutralisation model. In: *Radiochim. Acta* 93 (2005), Nr. 1, S. 43–55
- [213] CLEVELAND, J. M.; REES, T. F.: Investigation of Solubilization of Plutonium and Americium in Soil by Natural Humic Compounds. In: *Environ. Sci. Technol.* 10 (1976), Nr. 8, S. 802–806
- [214] CHUNLI, L.; YUEE, Y.; ZHIMING, W.; SHUSHEN, L.; ZEDE, G.; BING, L.; LING, J.; HONG, J.; LING, W.; DAN, L.; ZHONGDE, D.: Influence of humic substances on the migration of ^{237}Np , ^{238}Pu and ^{241}Am in a weak loess aquifer. In: *Radiochim. Acta* 89 (2001), Nr. 6, S. 387–391
- [215] LUJANIENĖ, G.; PLUKIS, A.; KIMTYS, E.; REMEIKIS, V.; JANKŪNAITĖ, D.; OGORODNIKOV, B. I.: Study of ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu and ^{241}Am behavior in the Chernobyl soil. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 251 (2002), Nr. 1, S. 59–68
- [216] SOKOLIK, G. A.; OVSYANNIKOVA, S. V.; KIMLENKO, I. M.: Effect of Humic Substances on Plutonium and Americium Speciation in Soils and Soil Solutions. In: *Radiochemistry* 45 (2003), Nr. 2, S. 176–181
- [217] PAVLOTSKAYA, F. I.; GORYACHENKOVA, T. A.; KAZINSKAYA, I. E.; NOVIKOV, A. P.; MYASOEDOV, B. F.; KUZNETSOV, Y. V.; LEGIN, V. K.; SHISHKUNOVA, L. V.: Speciation and Migration Behavior of Pu and Am in Floodplain Soils and Bottom Sediments of the Yenisei River. In: *Radiochemistry* 45 (2003), Nr. 5, S. 524–531

- [218] TOTSCHKE, K. U.; KÖGEL-KNABNER, I.: Mobile Organic Sorbent Affected Contaminant Transport in Soil: Numerical Case Studies for Enhanced and Reduced Mobility. In: *Vadose Zone J.* 3 (2004), Nr. 2, S. 352–367
- [219] SANTSCHI, P. H.; ROBERTS, K. A.; GUO, L.: Organic nature of Colloidal Actinides Transported in Surface Water Environments. In: *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002), Nr. 17, S. 3711–3719
- [220] KIM, J. I.: Actinide Colloid Generation in Groundwater. In: *Radiochim. Acta* 52/53 (1991), S. 71–81
- [221] MCCARTHY, J. F.; ZACHARA, J. M.: Subsurface transport of contaminants. In: *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989), Nr. 5, S. 496–502
- [222] MCCARTHY, J. F.; ZACHARA, J. M.: Subsurface transport of contaminants. In: *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989), Nr. 7, S. 752
- [223] LOYLAND ASBURY, S. M.; LAMONT, S. P.; CLARK, S. B.: Plutonium Partitioning to Colloidal and Particulate Matter in an Acidic, Sandy Sediment: Implications for Remediation Alternatives and Plutonium Migration. In: *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001), Nr. 11, S. 2295–2300
- [224] PAINTER, S.; CVETKOVIC, V.; PICKETT, D.; TURNER, D. R.: Significance of Kinetics for Sorption on Inorganic Colloids: Modeling and Experiment Interpretation Issues. In: *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002), Nr. 24, S. 5369–5375
- [225] LLOYD, M. H.; HAIRE, R. G.: The Chemistry of Plutonium in Sol-Gel Processes. In: *Radiochim. Acta* 25 (1978), S. 139–148
- [226] ROUSSEAU, M.; DI PIETRO, L.; ANGULO-JARAMILLO, R.; TESSIER, D.; CABIBEL, B.: Preferential Transport of Soil Colloidal Particles: Physicochemical Effects on Particle Mobilization. In: *Vadose Zone J.* 3 (2004), Nr. 1, S. 247–261
- [227] MCCARTHY, J. F.; MCKAY, L. D.: Colloid Transport in the Subsurface: Past, Present, and Future Challenges. In: *Vadose Zone J.* 3 (2004), Nr. 2, S. 326–337
- [228] MITCHELL, P. I.; DOWNES, A. B.; LEÓN VINTRÓ, L.; MCMAHON, C. A.: Studies of the speciation, colloidal association and remobilisation of plutonium in the marine environment. In: KUDO, A. (Hrsg.): *Radioactivity in the Environment*. Bd. 1: *Plutonium in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 2001, S. 175–200. – ISBN 0-08-043425-8
- [229] DE JONGE, L. W.; KJAERGAARD, C.; MOLDRUP, P.: Colloids and Colloid-Facilitated Transport of Contaminants in Soils: An Introduction. In: *Vadose Zone J.* 3 (2004), Nr. 2, S. 321–325
- [230] DENOVIO, N. M.; SAIERS, J. E.; RYAN, J. N.: Colloid Movement in Unsaturated Porous Media: Recent Advances and Future Directions. In: *Vadose Zone J.* 3 (2004), Nr. 2, S. 338–351

- [231] DER BUNDESMINISTER FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (Hrsg.): *Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen*. München: Urban & Fischer, 2001. – Losebl.-Ausg., Lfg. 6. Stand: 1. 10. 2000
- [232] HIGGO, J. W.; REES, V. C.: Adsorption of Actinides by Marine Sediments: Effect of the Sediment/Seawater Ratio on the Measured Distribution Ratio. In: *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986), Nr. 5, S. 483–490
- [233] BRADFORD, S. A.; BETTAHAR, M.; SIMUNEK, J.; VAN GENUCHTEN, M. T.: Straining and Attachment of Colloids in Physically Heterogeneous Porous Media. In: *Vadose Zone J.* 3 (2004), Nr. 2, S. 384–394
- [234] McDOWELL-BOYER, L. M.; HUNT, J. R.; SITAR, N.: Particle transport through porous media. In: *Water Resour. Res.* 22 (1986), Nr. 13, S. 1901–1921
- [235] CRIST, J. T.; ZEVI, Y.; MCCARTHY, J. F.; THROOP, J. A.; STEENHUIS, T. S.: Transport and Retention Mechanisms of Colloids in Partially Saturated Porous Media. In: *Vadose Zone J.* 4 (2005), Nr. 1, S. 184–195
- [236] WEDLER, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 4. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH, 1997. – ISBN 3-527-29481-3
- [237] NYHAN, J. W.; DRENNON, B. J.; ABEELE, W. V.; WHEELER, M. L.; PURTYMUN, W. D.; TRUJILLO, G.; HERRERA, W. J.; BOOTH, J. W.: Distribution of plutonium and americium beneath a 33-yr old liquid waste disposal site. In: *J. Environ. Qual.* 14 (1985), Nr. 4, S. 501–509
- [238] 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 (1990), Nr. 5, S. 706–712
- [239] MARLEY, N. A.; GAFFNEY, J. S.; ORLANDINI, K. A.; CUNNINGHAM, M. M.; Evidence for Radionuclide Transport and Mobilization in a Shallow, Sandy Aquifer. In: *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993), Nr. 12, S. 2456–2461
- [240] KERSTING, A. B.; EFURD, D. W.; FINNEGAN, D. L.; ROKOP, D. J.; SMITH, D. K.; THOMPSON, J. L.: Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. In: *Nature* 397 (1999), Nr. 6714, S. 56–59
- [241] PENROSE, W. R.; POLZER, W. L.; ESSINGTON, E. H.; NELSON, D. M.; ORLANDINI, K. A. : Mobility of Plutonium and Americium through a Shallow Aquifer in a Semiarid Region. In: *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990), Nr. 2, S. 228–234
- [242] KUROSAWA, S.; UETA, S.: Effect of colloids on radionuclide migration for performance assessment of HLW disposal in Japan. In: *Pure Appl. Chem.* 73 (2001), Nr. 12, S. 2027–2037

- [243] SALBU, B.; LIND, O. C.; SKIPPERUD, L.: Radionuclide speciation and its relevance in environmental impact assessments. In: *J. Environ. Radioact.* 74 (2004), Nr. 1–3, S. 233–242
- [244] RIGHETTO, L.; BIDOGLIO, G.; MARCANDALLI, B.; BELLOBONO, I. R.: Surface Interactions of Actinides with Alumina Colloids. In: *Radiochim. Acta* 44/45 (1988), S. 73–75
- [245] ECHEVARRIA, G.; SHEPPARD, M. I.; MOREL, J.: Effect of pH on the sorption of uranium in soils. In: *J. Environ. Radioact.* 53 (2001), Nr. 2, S. 257–264
- [246] HOLM, E.: Plutonium in the Baltic Sea. In: *Appl. Radiat. Isot.* 46 (1995), Nr. 11, S. 1225–1229.
- [247] LIESER, K. H.; MÜHLENWEG, U.: Neptunium in the hydrosphere and in the Geosphere. In: *Radiochim. Acta* 43 (1988), S. 27–35.
- [248] NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION AND MEASUREMENTS (NCRP) (Hrsg.): Radiological Assessment: Predicting the Transport, Bioaccumulation, and Uptake by Man of Radionuclides Released to the Environment. Bethesda, MD: NCRP, 1984 (NCRP Report No. 76). – ISBN 0-913392-66-9
- [249] 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 92-0-101094-X (STI/DOC/010/364)
- [250] NUCLEAR ENERGY AGENCY (NEA): *The Environmental and Biological Behaviour of Plutonium and some Other Transuranium Elements*. Paris: OECD, 1981.
- [251] COUGHTREY, P. J.: Assessment of Radionuclide Transfer from Soils to Plants and from Plants to Soils. In: LUYKX, F. F.; FRISSEL, M. J. (Hrsg.): *Radioecology and the Restoration of Radioactive-Contaminated Sites*. Dordrecht: Kluwer, 1996, S. 75–84. – ISBN 0-7923-4136-8
- [252] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *Modelling of radionuclide interception and loss processes in vegetation and of transfer in semi-natural ecosystems*. Wien: IAEA, 1996 (IAEA-TECDOC-857)
- [253] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *Assessment of doses to the public from ingested radionuclides*. Wien: IAEA, 1999 (Safety Series No. 14). – ISBN 92-0-100899-6 (STI/PUB/1067)
- [254] HINTON, T. G.; PINDER, J. E., III: A review of plutonium releases from the Savannah River Site, subsequent behaviour within terrestrial and aquatic environments and the resulting dose to humans. In: KUDO, A. (Hrsg.): *Radioactivity in the Environment*. Bd. 1: *Plutonium in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 2001, S. 413–435. – ISBN 0-08-043425-8

- [255] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *Testing of environmental transfer models using Chernobyl fallout data from the Iput River catchment area, Bryansk Region, Russian Federation*. Wien: IAEA, 2003 (IAEA-BIOMASS-4). – ISBN 92-0-104003-2
- [256] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *Modelling the transfer of radionuclides to fruit*. Wien: IAEA, 2003 (IAEA-BIOMASS-5). – ISBN 92-0-106503-5
- [257] PRÖHL, G.: Radioactivity in the terrestrial environment. In: In: SCOTT, E. M. (Hrsg.): *Radioactivity in the Environment*. Bd. 4: *Modelling Radioactivity in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 2003, S. 87–108. – ISBN 0-08-043663-3
- [258] CARINI, F.: Radionuclide transfer from soil to fruit. In: *J. Environ. Radioact.* 52 (2001), Nr. 2–3, S. 237–279
- [259] CHAMBERLAIN, A. C.: *Radioactive aerosols*. Cambridge: Cambridge University Press, 1991. – ISBN 0-521-40121-6
- [260] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *Modelling of resuspension, seasonality and losses during food processing*. Wien: IAEA, 1992 (IAEA-TECDOC-647)
- [261] WAGENPFEIL, F.; TSCHERSCH, J.: Resuspension of coarse fuel hot particles in the Chernobyl area. In: *J. Environ. Radioact.* 52 (2001), Nr. 1, S. 5–16
- [262] KASHPAROV, V. A.; LUNDIN, S. M.; KADYGRIB, A. M.; PROTSAK, V. P.; LEVTCHUK, S. E.; YOSCHENKO, V. I.; KASHPUR, V. A.; TALERKO, N. M.: Forest fires in the territory contaminated as a result of the Chernobyl accident: radioactive aerosol resuspension and exposure of fire-fighters. In: *J. Environ. Radioact.* 51 (2000), Nr. 3, S. 281–298
- [263] YOSCHENKO, V. I.; KASHPAROV, V. A.; PROTSAK, V. P.; LUNDIN, S. M.; LEVTCHUK, S. E.; KADYGRIB, A. M.; ZVARICH, S. I.; KHOMUTININ, Y. V.; MALOSHTAN, I. M.; LANSHIN, V. P.; KOVTUN, M. V.; TSCHERSCH, J.: Resuspension and redistribution of radionuclides during grassland and forest fires in the Chernobyl exclusion zone: part I. Fire experiments. In: *J. Environ. Radioact.* 86 (2006), Nr. 2, S. 143–163
- [264] CATALDO, D. A.; GARLAND, T. R.; WILDUNG, R. E.: Absorption, distribution, and fate of neptunium in plants. In: *J. Agric. Food Chem.* 36 (1988), Nr. 3, S. 657–662
- [265] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP): Age dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides: Part 2 – Ingestion Dose Coefficients. ICRP publication 67. In: *Ann. ICRP* 23 (1993) Nr. 3–4, S. 1–167. – ISBN 0-08-041155-X

- [266] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP): Dose Coefficients for Intakes of Radionuclides by Workers. ICRP publication 68. In: *Ann. ICRP* 24 (1994) Nr. 1–3, S. 1–482. – ISBN 0-08-042651-4
- [267] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP): Age-dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides: Part 3 Ingestion Dose Coefficients. ICRP publication 69. In: *Ann. ICRP* 25 (1995) Nr. 1, S. 1–74. – ISBN 0-08-042658-1
- [268] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP): Limits for Intakes of Radionuclides by Workers: Supplement to Part 1. ICRP publication 30. In: *Ann. ICRP* 3 (1979) Nr. 1–4, S. 1–555
- [269] SULLIVAN, M. F.; RUEMMLER, P. S.: Absorption of ^{233}U , ^{237}Np , ^{238}Pu , ^{241}Am and ^{244}Cm From the Gastrointestinal Tracts of Rats Fed an Iron-Deficient Diet. In: *Health Phys.* 54 (1988), Nr. 3, S. 311–316
- [270] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP): The Metabolism of Plutonium and Related Elements. ICRP Publication 48. In: *Ann. ICRP* 16 (1986), Nr. 2–3, S. 1–98
- [271] DER BUNDESMINISTER FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (Hrsg.): *Strahlenexposition und Strahlengefährdung durch Plutonium: Eine radiologische Bewertung des Plutoniums durch die Strahlenschutzkommission*. Stuttgart: Fischer, 1989. – ISBN 3-437-11258-9 (Veröffentlichungen der Strahlenschutzkommission; Bd. 14)
- [272] FORTH, W.; HENSCHLER, D.; RUMMEL, W. (Hrsg.): *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie: für Studenten d. Medizin, Veterinärmedizin, Pharmazie, Chemie, Biologie sowie für Ärzte u. Apotheker*. 2. Aufl. Mannheim: Bibliographisches Institut, 1977. – ISBN 3-411-01536-5
- [273] FUHRMANN, G. F.: *Allgemeine Toxikologie für Chemiker: Einführung in die Theoretische Toxikologie*. Stuttgart: Teubner, 1994. – ISBN 3-519-03520-0
- [274] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP): Limits for the Intake of Radionuclides by Workers: Part 1. ICRP publication 30. In: *Ann. ICRP* 2 (1979) Nr. 3–4, S. 1–116. – ISBN 0-08-022638-8
- [275] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP): Age-dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides: Part 1. ICRP publication 56. In: *Ann. ICRP* 20 (1989) Nr. 2, S. 1–122. – ISBN 0-08-040763-3
- [276] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP): *Reference Man: Anatomical, Physiological and Metabolic Characteristics*. ICRP publication 23. Oxford: Pergamon Press, 1975 – ISBN 0-080-17024-2

- [277] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP): Age-dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides: Part 4 Inhalation Dose Coefficients. ICRP publication 71. In: *Ann. ICRP* 25 (1995) Nr. 3–4, S. i–xiv. – ISBN 0-08-042736-7
- [278] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP): 1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP publication 60. In: *Ann. ICRP* 21 (1991) Nr. 1–3, S. 1–201. – ISBN 0-08-041144-4
- [279] *Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen: (Strahlenschutzverordnung – StrlSchV)*; vom 20. Juli 2001 (BGBl. I Nr. 38 vom 26. 07. 2001, S. 1714; ber. 2002 S. 1459; 18. Juni 2002 S. 1869)
- [280] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP): Age-dependent Doses to the Members of the Public from Intake of Radionuclides Part 5, Compilation of Ingestion and Inhalation Coefficients. ICRP publication 72. In: *Ann. ICRP* 26 (1996) Nr. 1, S. 1–91. – ISBN 0-08-042737-5
- [281] PAULL, B.; HADDAD, P. R.: Chelation ion chromatography of trace metal ions using metallochromic ligands. In: *Trends Anal. Chem.* 18 (1999), Nr. 2, S. 107–114
- [282] SUBBA RAO, R. V.; DAMODARAN, K.; SANTOSH KUMAR, G.; RAVI, T. N.: Determination of uranium and plutonium in high active solutions by extractive spectrophotometry. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 246 (2000), Nr. 2, S. 433–435
- [283] RUNDE, W.: Spectroscopies for Environmental Studies of Actinide Species. In: *Los Alamos Science* 26 (2000), S. 412–415
- [284] BENETTI, P.; BROGLIA, M.; ZAMPETTI, P.: Lifetime measurements in atomic uranium beam by laser induced fluorescence. In: *Opt. Commun.* 36 (1981), Nr. 3, S. 218–222
- [285] GEIPEL, G.; BRACHMANN, A.; BRENDLER, V.; BERNHARD, G.; NITSCHKE, H.: Uranium(VI) Sulfate Complexation Studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS). In: *Radiochim. Acta* 75 (1996), S. 199–204
- [286] DENECKE, M. A.; PANAK, P. J.; FLÖRSHEIMER, M.: Spektroskopische Speziation von Actiniden. In: *Nachrichten* 36 (2004), Nr. 2, S. 122–128
- [287] BECQUEREL, A. H.: Nobel Lecture: On radioactivity, a new property of matter. In: *Nobel Lectures, Physics 1901–1921*. Amsterdam: Elsevier, 1967
- [288] CURIE, M.: Nobel Lecture: Radium and the New Concepts in Chemistry. In: *Nobel Lectures, Chemistry 1901–1921*. Amsterdam: Elsevier, 1966
- [289] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *Measurement of Radionuclides in Food and the Environment*. Wien: IAEA, 1989 (Technical Reports Series No. 295). – ISBN 92-0-125189-0 (STI/DOC/10/295)

- [290] KNOLL, G. F.: *Radiation detection and measurement*. 3. Aufl. New York, NY: John Wiley & Sons, 2000
- [291] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *Safeguards Techniques and Equipment*. Wien: IAEA, 2003 (International nuclear verification series no. 1). – ISBN 92-0-109403-5 (IAEA/NVS/1/(Revised))
- [292] FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M.: *Nuclear Tracks in Solids*. Berkeley, CA: University of California Press, 1975. – ISBN 0-520-02665-9
- [293] SUN, L. C.; XUE, Y.-H.: Methods for applying plutonium fission track analysis. In: KUDO, A. (Hrsg.): *Radioactivity in the Environment*. Bd. 1: *Plutonium in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 2001, S. 79–89. – ISBN 0-08-043425-8
- [294] MAGARA, M.; HANZAWA, Y.; ESAKA, F.; MIYAMOTO, Y.; YASUDA, K.; WATANABE, K.; USUDA, S.; NISHIMURA, H.; ADACHI, T.: Development of analytical techniques for ultra trace amounts of nuclear materials in environmental samples using ICP-MS for safeguards. In: *Appl. Radiat. Isot.* 53 (2000), Nr. 1–2, S. 87–90
- [295] TAMBORINI, G.; BETTI, M.: Characterisation of Radioactive Particles by SIMS. In: *Mikrochim. Acta* 132 (2000), Nr. 2–4, S. 411–417
- [296] MURAMATSU, Y.; YOSHIDA, S.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S.; RÜHM, W.: ICP-MS analysis of environmental plutonium. In: KUDO, A. (Hrsg.): *Radioactivity in the Environment*. Bd. 1: *Plutonium in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 2001, S. 1–14. – ISBN 0-08-043425-8
- [297] GOLDSTEIN, S. J.; STIRLING, C. H.: Techniques for Measuring Uranium-series Nuclides: 1992–2002. In: *Rev. Mineral. Geochem.* 52 (2003), S. 23–57
- [298] AGARANDE, M.; BENZOUAIR, S.; NEIVA-MARQUES, A. M.; BOUISSET, P.: Sector field inductively coupled plasma mass spectrometry, another tool for plutonium isotopes and plutonium isotope ratios determination in environmental matrices. In: *J. Environ. Radioact.* 72 (2004), Nr. 1–2, S. 169–176
- [299] PERNA, L.: *Chromatographic separations for fission products and actinides determination by different analytical techniques: mass spectrometry and radiometry*. Barcelona, Universidad Politècnica de Catalunya, Departamento de Ingeniería Química, Dissertation, 1999
- [300] CRAIN, J. S.; SMITH, L. L.; YAEGER, J. S.; KIELY, J. T.; SMITH, F. P.; GRACZYK, D. G.; AVARADO, J. A.: *Actinides at the Crossroads: ICP-MS or Alpha Spectrometry?*, 4th CIRMS Meeting, NIST-Gaithersburg, 1995
- [301] SCHULLER, P.; ELLIES, A.; VEGA, M.; HANDL, J.: Cs-137 areal concentrations in two sites in the south shetland islands. In: HOLM, E; STRAND, P. (Hrsg.): *Environmental radioactivity in the Arctic and Antarctic: Proceedings of the international conference Kirkenes 1993*. Østerås: 1993

- [302] NORM DIN ISO 3310-1, Ausgabe: 2001-09. *Analysensiebe – Technische Anforderungen und Prüfung – Teil 1: Analysensiebe mit Metalldrahtgewebe.* – ISO 3310-1:2000
- [303] NORM DIN EN 10088-2, Ausgabe: 2005-09. *Nichtrostende Stähle – Teil 2: Technische Lieferbedingungen für Blech und Band aus korrosionsbeständigen Stählen für allgemeine Verwendung.* – EN 10088-2:2005
- [304] ŠULCEK, Z.; POVONDRA, P.: *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis.* Boca Raton, FL: CRC Press, 1989. – ISBN 0-8493-4963-X
- [305] HORWITZ, E. P.: *Extraction Chromatography of Actinides and Selected Fission Products: Principles and Achievement of Selectivity,* International Workshop on the Application of Extraction Chromatography in Radionuclide Measurement, IRMM, Geel, 1998
- [306] LANGER, M.; THAKKAR, A.; HORWITZ, E. P.: Extraktionschromatographie – Ein einfaches und schnelles Verfahren zur Bestimmung von Strontium und Aktiniden in Umwelt- und biologischen Proben. In: WINTER, M.; HENRICH, K.; DOERFEL, H. (Hrsg.): *Radioaktivität in Mensch und Umwelt: 30. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz.* Band 2. Köln: TÜV, 1998, S. 747–748. – ISBN 3-8249-0494-2
- [307] ENVIRONMENTAL MEASUREMENTS LABORATORY (EML): *EML Procedures Manual.* New York, NY: EML, 1997 (HASL-300)
- [308] MELLADO, J.; LLAURADÓ, M.; RAURET, G.: Determination of Pu, Am, U, Th and Sr in marine sediment by extraction chromatography. In: *Anal. Chim. Acta* 443 (2001), Nr. 1, S. 81–90
- [309] EICHROM TECHNOLOGIES (Hrsg.): *Americium, Plutonium and Uranium in Water.* Rev. 2.1. Darien, IL: Eichrom Technologies, 2005 (ACW03)
- [310] EICHROM TECHNOLOGIES (Hrsg.): *Americium, Plutonium and Uranium in Urine.* Rev. 1.6. Darien, IL: Eichrom Technologies, 2005 (ACU02)
- [311] EICHROM TECHNOLOGIES (Hrsg.): *Americium, Plutonium and Uranium in Water (with Vacuum Box System).* Rev. 1.6. Darien, IL: Eichrom Technologies, 2005 (ACW03 VBS)
- [312] EICHROM TECHNOLOGIES (Hrsg.): *Americium, Plutonium and Uranium in Urine (with Vacuum Box System).* Rev. 1.6. Darien, IL: Eichrom Technologies, 2005 (ACU02 VBS)
- [313] HORWITZ, E. P.; CHIARIZIA, R.; DIETZ, M. L.; DIAMOND, H.; NELSON, D.: Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography. In: *Anal. Chim. Acta* 281 (1993), Nr. 2, S. 361–372
- [314] HAPPEL, S. A.: *Anwendung von Festphasenextraktionsverfahren bei der Separation und Bestimmung von Radiostrontium und Actinoiden in wässrigen Medien.* Marburg, Universität, Fachbereich Chemie, Diplomarbeit, 2000

- [315] NORM DIN EN 20594-1, Ausgabe: 1995-01. *Kegelverbindungen mit einem 6 % (Luer)-Kegel für Spritzen, Kanülen und bestimmte andere medizinische Geräte – Teil 1: Allgemeine Anforderungen.* – ISO 594-1:1986
- [316] EICHROM TECHNOLOGIES (Hrsg.): *Setup and Operation Instructions for Eichrom's Vacuum Box System (VBS).* Rev. 1.3. Darien, IL: Eichrom Technologies, 2004 (VBS01)
- [317] HORWITZ, E. P.; DIETZ, M. L.; FISHER, D. E.: Separation and Preconcentration of Strontium from Biological, Environmental, and Nuclear Waste Samples by Extraction Chromatography Using a Crown Ether. In: *Anal. Chem.* 63 (1991), Nr. 5, S. 522–525
- [318] HORWITZ, E. P.; DIETZ, M. L.; CHIARIZIA, R.: The Application of Novel Extraction Chromatographic Materials to the Characterization of Radioactive Waste Solutions. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 161 (1992), S. 575–583
- [319] HORWITZ, E. P.; CHIARIZIA, R.; DIETZ, M. L.: A Novel Strontium-Selective Extraction Chromatographic Resin. In: *Solvent Extr. Ion Exch.* 10 (1992), Nr. 2, S. 313–336
- [320] HIPPLER, S.: *Anwendung von Festphasenextraktionsverfahren zur Separation von Radiostrontium in wässrigen Medien.* Marburg, Universität, Fachbereich Chemie, Diplomarbeit, 2001
- [321] HAPPEL, S. A.: *Verfahrensoptimierung für die Bestimmung von α - und β -strahlenden Nukliden in Wasser- und Bodenproben.* Marburg, Universität, Fachbereich Chemie, Dissertation, 2003
- [322] HORWITZ, E. P.; DIETZ, M. L.; CHIARIZIA, R.; DIAMOND, H.: Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. In: *Anal. Chim. Acta* 266 (1992), Nr. 1, S. 25–37
- [323] EICHROM TECHNOLOGIES (Hrsg.): *Strontium 89, 90 in Water.* Rev. 1.4. Darien, IL: Eichrom Technologies, 2003 (SRW01)
- [324] ERMOLAEV, V. M.; ZAKHAROVA, E. V.; SHILOV, V. P.: Depolymerization of Pu(IV) Polymer in 0.5–3 M HNO₃ in the Presence of Reductants and Oxidants. In: *Radiochemistry* 43 (2001), Nr. 4, S. 424–428
- [325] AUDI, G.; WAPSTRA, A. H.; THIBAULT, C.: The AME2003 atomic mass evaluation: (II.) Tables, graphs and references. In: *Nucl. Phys. A* 729 (2003), Nr. 1, S. 337–676
- [326] VOGT, H.-G.; SCHULTZ, H.: *Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes.* 3. Aufl. München: Carl Hanser, 2004. – ISBN 3-446-22850-0
- [327] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIATION UNITS AND MEASUREMENTS (ICRU): *Stopping Powers and Ranges for Protons and Alpha Particles.* Bethesda, MD: ICRU, 1993 (ICRU report 49). – ISBN 0-913394-47-5
- [328] SILL, C. W.; WILLIAMS, R. L.: Preparation of Actinides for a Spectrometry without Electrodeposition. In: *Anal. Chem.* 53 (1981), Nr. 3, S. 412–415

- [329] HINDMAN, F. D.: Actinide Separations for a Spectrometry Using Neodymium Fluoride Coprecipitation. In: *Anal. Chem.* 58 (1986), Nr. 6, S. 1238–1241
- [330] LALLY, A. E.; GLOVER, K. M.: Source preparation in alpha spectrometry. In: *Nucl. Inst. Meth.* 223 (1984), Nr. 2–3, S. 259–265
- [331] MITCHELL, R. F.: Electrodeposition of Actinide Elements at Tracer Concentrations. In: *Anal. Chem.* 32 (1960), Nr. 3, S. 326–328
- [332] DONNAN, M. Y.; DUKES, E. K.: Carrier Technique for Quantitative Electrodeposition of Actinides. In: *Anal. Chem.* 36 (1964), Nr. 2, S. 392–394
- [333] LAUL, J. C.; RAMANIAH, M. V.; RAO, C. L.: Preparation of thin uniform targets of actinide elements: Uranium and americium. In: *Appl. Radiat. Isot.* 17 (1966), Nr. 5, S. 306–308
- [334] PUPHAL, K. W.; OLSEN, D. R.: Electrodeposition of Alpha-Emitting Nuclides from a Mixed Oxalate-Chloride Electrolyte. In: *Anal. Chem.* 44 (1972), Nr. 2, S. 284–289
- [335] PUPHAL, K. W.; OLSEN, D. R.: Electrodeposition of Alpha-Emitting Nuclides from a Mixed Oxalate-Chloride Electrolyte. In: *Anal. Chem.* 44 (1972), Nr. 7, S. 1301
- [336] TALVITIE, N. A.: Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectrometric Determination. In: *Anal. Chem.* 44 (1972), Nr. 44, S. 280–283
- [337] MÜLLEN, G.; AUMANN, D. C.: Preparation of targets of Np, Pu, Am, Cm and Cf by electrodeposition from organic solutions. In: *Nucl. Inst. Meth.* 128 (1975), Nr. 3, S. 425–428
- [338] KRESSIN, I. K.: Electrodeposition of Plutonium and Americium for High Resolution α Spectrometry. In: *Anal. Chem.* 49 (1977), Nr. 6, S. 842–846
- [339] PUPHAL, K. W.; FILER, T. D.; McNABB, G. J.: Electrodeposition of Actinides in a Mixed Oxalate-Chloride Electrolyte. In: *Anal. Chem.* 56 (1984), Nr. 1, S. 113–116
- [340] HALLSTADIUS, L.: A method for the electrodeposition of actinides. In: *Nucl. Inst. Meth.* 223 (1984), Nr. 2–3, S. 266–267
- [341] VOGL, K.: *Literaturübersicht über Separationsverfahren für Aktinoidenelemente*. Neuberberg: Institut für Strahlenhygiene, 1987 (ABE-328)
- [342] VERA TOMÉ, F.; MARTÍN SÁNCHEZ, A.: Study of the energy resolution and yield of several methods for preparing uranium samples for alpha spectrometry. In: *Appl. Radiat. Isot.* 41 (1990), Nr. 5, S. 449–452
- [343] VERA TOME, F.; MARTIN SANCHEZ, A.: Optimizing the parameters affecting the yield and energy resolution in the electrodeposition of uranium. In: *Appl. Radiat. Isot.* 42 (1991), Nr. 2, S. 135–140

- [344] JOHNSTON, P. N.; MORONEY, J. R.; BURNS, P. A.: Preparation of radionuclide “sources” for coincident high-resolution spectrometry with low-energy photons and electrons or alpha-particles. In: *Appl. Radiat. Isot.* 42 (1991), Nr. 3, S. 245–249
- [345] VERA TOMÉ, F.; JURADO VARGAS, M.; MARTÍN SÁNCHEZ, A.: Yields and losses at each step in preparing uranium and thorium samples for alpha spectrometry. In: *Appl. Radiat. Isot.* 45 (1994), Nr. 4, S. 449–452
- [346] WEBER, R.: *Untersuchung von natürlichen radioaktiven Gleichgewichten und Ungleichgewichten am Beispiel von Absetzanlagen der industriellen Urangewinnung.* Marburg, Universität, Fachbereich Chemie, Dissertation, 1997
- [347] FERRERO CALABUIG, J. L.; MARTÍN SÁNCHEZ, A.; ROLDÁN GARCÍA, C.; VERA TOMÉ, F.; DA SILVA, M. F.; SOARES, J. C.; JUANES BARBER, D.: Semipermeable Membrane to Retain Platinum Atoms in the Electrodeposition Process of Alpha Spectrometry Sources. In: *Appl. Radiat. Isot.* 49 (1998), Nr. 9–11, S. 1269–1272
- [348] DA CRUZ, P. A. L.; TAUHATA, L.; ALVES, R. N.: Mixed Alpha Sources Preparation by Electrodeposition. In: *Appl. Radiat. Isot.* 49 (1998), Nr. 9–11, S. 1273–1275
- [349] WEBER, R.; VATER, P.; ESTERLUND, R. A.; PATZELT, P.: On the energy resolution of α -sources prepared by electrodeposition of uranium. In: *Nucl. Inst. Meth.* A423 (1999), Nr. 2–3, S. 468–471
- [350] LEE, M. H.; PIMPL, M.: Development of a new electrodeposition method for Pu-determination in environmental samples. In: *Appl. Radiat. Isot.* 50 (1999), Nr. 5, S. 851–857
- [351] 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.* 21 (2000), Nr. 2, S. 175–179
- [352] BLANCO RODRÍGUEZ, P.; VERA TOMÉ, F.; LOZANO, J. C.: Concerning the low uranium and thorium yields in the electrodeposition process of soil and sediment analyses. In: *Appl. Radiat. Isot.* 54 (2001), Nr. 1, S. 29–33
- [353] ZARKI, R.; ELYAHYAOU, A.; CHIADLIA, A.: Preparation of α -sources of U(VI) and Th(IV) by the electrodeposition technique in the presence of Ca^{2+} and some trivalent metals. In: *Appl. Radiat. Isot.* 55 (2001), Nr. 2, S. 167–174
- [354] HANSEN, P. G.: The conditions for electrodeposition of insoluble hydroxides at a cathode surface: A theoretical investigation. In: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 12 (1959), Nr. 1–2, S. 30–37
- [355] NORM DIN EN 10259, Ausgabe: 1997-07. *Kaltbreitband und Blech aus nichtrostendem Stahl – Grenzabmaße und Formtoleranzen.* – EN 10259:1997

- [356] TSOUPKO-SITNIKOV, V.; DAYRAS, F.; DE SANOIT, J.; FILOSOFOV, D.: Application of rotating disk electrode technique for the preparation of Np, Pu and Am α -sources. In: *Appl. Radiat. Isot.* 52 (2000), Nr. 3, S. 357–364
- [357] SILL, C. W.; OLSON, D. G.: Sources and Prevention of Recoil Contamination of Solid-State Alpha Detectors. In: *Anal. Chem.* 42 (1970), Nr. 13, S. 1596–1607
- [358] SILL, C. W.: Determination of radium-226 in ores, nuclear wastes and environmental samples by high-resolution alpha spectrometry. In: *Nucl. Chem. Waste Management* 7 (1987), S. 239–256
- [359] HANSEN, N. J.; SCOTT, R. G.; HENDERSON, D. J.: Surface barrier particle detectors. In: *Nucl. Instrum. Meth.* 104 (1972), Nr. 2, S. 333–336
- [360] MAYER, J. W.: Use of ion implantation techniques to fabricate semiconductor nuclear particle detectors. In: *Nucl. Instrum. Meth.* 63 (1968), Nr. 2, S. 141–151
- [361] GRAHMANN, H.; KALBITZER, S.: Measurement of ultra-thin windows of ion implanted silicon detectors with low energy proton beams. In: *Nucl. Instrum. Meth.* 136 (1976), Nr. 1, S. 145–150
- [362] VON BORANY, J.; MENDE, G.; SCHMIDT, B.: Ion implanted nuclear radiation detectors passivated with anodic silicon oxide. In: *Nucl. Instrum. Meth.* 212 (1983), Nr. 1–3, S. 489–492
- [363] BURGER, P.; BEROUD, Y.: Industrial applications of passivated ion-implanted silicon detectors. In: *Nucl. Instrum. Meth.* A226 (1984), Nr. 1, S. 45–49
- [364] KEMMER, J.: Improvement of detector fabrication by the planar process. In: *Nucl. Instrum. Meth.* A226 (1984), Nr. 1, S. 89–93
- [365] AHMAD, I.: High sensitivity alpha-particle and electron spectroscopy. In: *Nucl. Instrum. Meth.* A242 (1986), Nr. 3, S. 395–398
- [366] WILLIAMS, I. R.: Monte Carlo calculation of source-to-detector geometry. In: *Nucl. Instrum. Meth.* 44 (1966), Nr. 1, S. 160–162
- [367] LINDEKEN, C. L.; MONTAN, D. N.: Tables for calculating geometry factors for disk sources and detectors. In: *Health Phys.* 13 (1967), Nr. 4, S. 405–407
- [368] CARCHON, R.; VAN CAMP, E.; KNUYT, G.; VAN DE VYVER, R.; DEVOS, J.; FERDINANDE, H.: A general solid angle calculation by a Monte Carlo method. In: *Nucl. Instrum. Meth.* 128 (1975), Nr. 1, S. 195–199
- [369] CANBERRA INDUSTRIES (Hrsg.): *Genie 2000 Spectroscopy System: Operations*. Meriden, CT: Canberra Industries, 2001
- [370] CANBERRA INDUSTRIES (Hrsg.): *Model S509 Genie-2000 Alpha Analysis: User's Manual*. Meriden, CT: Canberra Industries, 2001

- [371] CANBERRA INDUSTRIES (Hrsg.): *Model S570 Genie-2000 Alpha Analyst: User's Manual*. Meriden, CT: Canberra Industries, 2001
- [372] CANBERRA INDUSTRIES (Hrsg.): *Model S570 Genie-2000 Alpha Analyst: Installation Guide*. Meriden, CT: Canberra Industries, 2001
- [373] ABBADY, A.; ABBADY, A. G. E.; MICHEL, R.: Indoor radon measurement with The Lucas cell technique. In: *Appl. Radiat. Isot.* 61 (2004), Nr. 6, S. 1469–1475
- [374] L'HOIR, A.: Study of the asymmetrical response of silicon surface barrier detectors to MeV light ions. Application to the precise analysis of light ions energy spectra I. Helium ions. In: *Nucl. Instrum. Meth.* 223 (1984), Nr. 2–3, S. 336–345
- [375] STEINBAUER, E.; BORTELS, G.; BAUER, P.; BIRSACK, J. P.; BURGER, P.; AHMAD, I.: A survey of the physical processes which determine the response function of silicon detectors to alpha particles. In: *Nucl. Instrum. Meth.* A339 (1994), Nr. 1–2, S. 102–108
- [376] BLAND, C. J.: Choosing Fitting Functions to Describe Peak Tails in Alpha-particle Spectrometry. In: *Appl. Radiat. Isot.* 49 (1998), Nr. 9–11, S. 1225–1229
- [377] CANBERRA INDUSTRIES (Hrsg.): *Genie 2000 Spectroscopy System: Customization Tools*. Meriden, CT: Canberra Industries, 2001
- [378] CHAPMAN, T. C.: PC-based analysis of alpha-particle spectra. In: *Nucl. Instrum. Meth.* A299 (1990), Nr. 1–3, S. 272–275
- [379] CHAPMAN, T. C.: Graphics based PC analysis of alpha spectra. In: *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 39 (1992), Nr. 4, S. 958–961
- [380] FLEER, A. P.; BACON, M. P.: Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in seawater and marine particulate matter. In: *Nucl. Instrum. Meth.* 223 (1984), Nr. 2–3, S. 243–249
- [381] KIRBY, H. W.; SHEEHAN, W. E.: Determination of ^{238}Pu and ^{241}Am in ^{239}Pu by alpha-spectrometry. In: *Nucl. Instrum. Meth.* 223 (1984), Nr. 2–3, S. 356–359
- [382] GARCIA-TORAÑO, E.; ACEÑA, M. L.: Nolin: Nonlinear analysis of complex alpha spectra. In: *Nucl. Instrum. Meth.* 185 (1981), Nr. 1–3, S. 261–269
- [383] WESTMEIER, W.: Computerized analysis of alpha-particle spectra. In: *Appl. Radiat. Isot.* 35 (1984), Nr. 4, S. 263–270
- [384] WESTMEIER, W.: The fitting of solid state detector spectra. In: *Nucl. Instrum. Meth.* A242 (1986), Nr. 3, S. 437–442
- [385] BORTELS, G.; COLLAERS, P.: Analytical function for fitting peaks in alpha-particle spectra from Si detectors. In: *Appl. Radiat. Isot.* 38 (1987), Nr. 10, S. 831–837

- [386] GUNNIK, R.; RUHTER, W. D.; NIDAY, J. B.: GRPANL: A Suite of Computer Programs for Analyzing Complex Ge and Alpha-Particle Detector Spectra, Volume 1. Band 1. Livermore, CA: Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), 1988 (Report UCRL-53861).
- [387] WESTMEIER, W.; VAN AARLE, J.: PC-based high-precision nuclear spectrometry. In: *Nucl. Instrum. Meth.* A286 (1990), Nr. 3, S. 439–442
- [388] KOSKELO, M. J.; BURNETT, W. C.; CABLE, P. H.: An Advanced Analysis Program for Alpha-Particle Spectrometry. In: *Radioact. Radiochem.* 7 (1996), Nr. 1, S. 18–27
- [389] MARTÍN SÁNCHEZ, A.; RUBIO MONTERO, P.; VERA TOMÉ, F.: FITBOR: a new program for the analysis of complex alpha spectra. In: *Nucl. Instrum. Meth.* A369 (1996), Nr. 2–3, S. 593–596
- [390] TAYLOR, J. R.: *Fehleranalyse*. Weinheim: VCH, 1988. – ISBN 3-527-26878-2
- [391] TAYLOR, J. R.: *An Introduction to Error Analysis*. 2. Aufl. Herndon, VA: University Science Books, 1997. – ISBN 0-935702-75-X
- [392] MARQUARDT, D. W.: An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. In: *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 11 (1963), Nr. 2, S. 431–441
- [393] CANBERRA INDUSTRIES (Hrsg.): *Model S506 Interactive Peak Fit: User's Manual*. Meriden, CT: Canberra Industries, 2000
- [394] IDE, H. M.; MOSS, W. D.; GAUTIER, M. A.: Bioassay Alpha Spectrometry: Energy Resolution As a Function of Sample Source Preparation and Counting Geometry. In: *Health Phys.* 56 (1989), Nr. 1, S. 71–77
- [395] CHEN, Q.; DAHLGAARD, H.; NIELSEN, S. P.; AARKROG, A.: ^{242}Pu as tracer for simultaneous determination of ^{237}Np and $^{239,240}\text{Pu}$ in environmental samples. In: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 253 (2002), Nr. 3, S. 451–458
- [396] SILL, C. W.: Purification of Radioactive Tracers for Use in High Sensitivity Alpha Spectrometry. In: *Anal. Chem.* 46 (1974), Nr. 11, S. 1426–1431
- [397] NORM DIN 1319-3, Ausgabe: 1996-05. *Grundlagen der Meßtechnik – Teil 3: Auswertung von Messungen einer einzelnen Meßgröße, Meßunsicherheit.*
- [398] NORM DIN 1319-4, Ausgabe: 1999-02. *Grundlagen der Meßtechnik – Teil 4: Auswertung von Messungen; Meßunsicherheit*
- [399] MICHEL, R.; KIRCHHOFF, K.: *Nachweis-, Erkennungs- und Vertrauensgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen*. Köln: TÜV, 1999. – ISBN 3-8249-0542-6 (FS-99-108-AKSIGMA)
- [400] NORM DIN 55350-34, Ausgabe: 1991-02. *Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik – Erkennungsgrenze, Erfassungsgrenze und Erfassungsvermögen*

- [401] NORM DIN 13303-1, Ausgabe: 1982-05. *Stochastik – Wahrscheinlichkeitstheorie, Gemeinsame Grundbegriffe der mathematischen und der beschreibenden Statistik – Begriffe und Zeichen*
- [402] NORM DIN 55350-21, Ausgabe: 1982-05. *Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik – Begriffe der Statistik – Zufallsgrößen und Wahrscheinlichkeitsverteilungen*
- [403] NORM DIN 55350-22, Ausgabe: 1987-02. *Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik – Begriffe der Statistik – Spezielle Wahrscheinlichkeitsverteilungen*
- [404] NORM DIN 13303-2, Ausgabe: 1982-11. *Stochastik – Mathematische Statistik – Begriffe und Zeichen*
- [405] NORM DIN 25482-1, Ausgabe: 1989-04. *Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen – Zählende Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbehandlungseinflusses*
- [406] KTA 1504, Fassung: 1994-06. *Überwachung der Ableitung radioaktiver Stoffe mit Wasser*; (BAnz.-Nr. 238a vom 20. 12. 1994; ber. BAnz.-Nr. 216a vom 19. 11. 1996)
- [407] NORM ISO 11929-1, Ausgabe: 2000-07. *Bestimmung der Nachweis- und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen – Teil 1: Grundlagen und Anwendungen für zählende Messungen ohne Einfluß der Probenbehandlung*
- [408] WEISE, K.; HÜBEL, K.; MICHEL, R.; ROSE, E.; SCHLÄGER, M.; SCHRAMMEL, D.; TÄSCHNER, M.: *Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen: Spezielle Anwendungen*. Köln: TÜV, 2004. – ISBN 3-8249-0904-9 (FS-04-127-AKSIGMA)
- [409] NORM DIN 1319-1, Ausgabe: 1995-01. *Grundlagen der Meßtechnik – Teil 1: Grundbegriffe*
- [410] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO): *Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Korrigierter Nachdruck. Genf: ISO, 1995. – ISBN 92-67-10188-9
- [411] NORM DIN V ENV 13005, Ausgabe: 1999-06. *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*
- [412] NORM DIN 25482-10, Ausgabe: 2001-05. *Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen – Teil 10: Allgemeine Anwendungen*
- [413] CANBERRA INDUSTRIES (Hrsg.): *Model S505 QA Software: User's Manual*. Meriden, CT: Canberra Industries, 1999
- [414] KROMIDAS, S.: *Validierung in der Analytik*. Weinheim: Wiley-VCH, 1999
- [415] 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)

- [416] DEUTSCHE BODENKUNDLICHE GESELLSCHAFT (Hrsg.): Systematik der Böden und der Bodenbildenden Substrate Deutschlands. In: *Mitteilungen der DBG* 86 (1998)
- [417] SALMINEN, R. (Hrsg.): *Geochemical Atlas of Europe: Part 1 – Background Information, Methodology and Maps*. Espoo: FOREGS, 2004. – ISBN 951-690-913-2
- [418] PLANT, J. A.; REEDER, S.; SALMINEN, R.; SMITH, D. B.; TARVAINEN, T.; DE VIVO, B.; PETTERSON, M. G.: The distribution of uranium over Europe: geological and environmental significance. In: *Appl. Earth. Sci.* 112 (2003), Nr. 3, S. 221–238
- [419] HEIER, K. S.; ROGERS, J. J. W.: Radiometric determinations of thorium, uranium, and potassium in basalts and in two magmatic differentiation series. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 27 (1963), Nr. 2, S. 137–154
- [420] *Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI)*; vom 30. Juni 1993 (GMBL 1993, Nr. 29), zuletzt geändert am 20. Dezember 1995 (GMBL 1996, Nr. 9/10)
- [421] MIRONOV, V. P.; MATUSEVICH, J. L.; KUDRJASHOV, V. P.; ANANICH, P. I.; ZHURAVKOV, V. V.; BOULYGA, S. F.; BECKER, J. S.: Determination of uranium concentration and burn-up of irradiated reactor fuel in contaminated areas in Belarus using uranium isotopic ratios in soil samples. In: *Radiochim. Acta* 93 (2005), Nr. 12, S. 781–784
- [422] KRATZ, S.: *Uran in Düngemitteln*. Vortrag, Uran – Umwelt – Unbehagen, 1. Statusseminar zum Thema Uran, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Braunschweig, 2004
- [423] BOSSEW, P.; KIRCHNER, G.: Modelling the vertical distribution of radionuclides in soil. Part 1: the convection-dispersion equation revisited. In: *J. Environ. Radioact.* 73 (2004), Nr. 2, S. 127–150
- [424] DIMAEV, A. R.; EVTEREV, L. S.; PANSIN, A. A.: Fast Migration of Plutonium Aerosols into Soil: Model of the Process and Computational Results. In: *Atomic Energy* 90 (2001), Nr. 1, S. 86–90
- [425] DUBCHAK, S.: nicht veröffentlichte Daten
- [426] MÖSSMER, E.-M.: *Gesunde Böden braucht der Wald!* 1. Aufl. Bonn: Stiftung Wald in Not, 2001
- [427] MEWIS, A.: nicht veröffentlichte Daten
- [428] BOTSCH, W.: nicht veröffentlichte Daten
- [429] GAYDAR, A.; NASVIT, O.: Analysis of Radioactive Contamination in the Near Zone of Chernobyl NPP. In: NSRG (Hrsg.): *Recent Research Activities about the Chernobyl NPP Accident in Belarus, Ukraine and Russia*. Kyoto: KURRI, 2002, S. 59–73. – KURRI-KR-79

- [430] LUX, D.; KAMMERER, L.; RÜHM, W.; WIRTH, E.: Cycling of Pu, Sr, Cs, and other longliving radionuclides in forest ecosystems of the 30-km zone around Chernobyl. In: *Sci. Total Environ.* 173/174 (1995), S. 375–384
- [431] ALEXAKHIN, R. M.: Countermeasures in agricultural production as an effective means of mitigating the radiological consequences of the Chernobyl accident. In: *Sci. Total Environ.* 137 (1993), Nr. 1–3, S. 9–20
- [432] VOVK, I. F.; BLAGOYEV, V. V.; LYASHENKO, A. N.; KOVALEV, I. S.: Technical approaches to decontamination of terrestrial environments in the CIS (former USSR). In: *Sci. Total Environ.* 137 (1993), Nr. 1–3, S. 49–63
- [433] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *Guidelines for Agricultural Countermeasures Following an Accidental Release of Radionuclides*. Wien: IAEA, 1994 (Technical Reports Series No. 363). – ISBN 92-0-100894-5 (STI/DOC/010/363)
- [434] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA) (Hrsg.): *Generic Assessment Procedures for Determining Protective Actions during a Reactor Accident*. Wien: IAEA, 1997 (IAEA-TECDOC-955)
- [435] FESENKO, S.; JACOB, P.; ALEXAKHIN, R.; SANZHAROVA, N. I.; PANOV, A.; FESENKO, G.; CECILLE, L.: Important factors governing exposure of the population and countermeasure application in rural settlements of the Russian Federation in the long term after the Chernobyl accident. In: *J. Environ. Radioact.* 56 (2001), Nr. 1–2, S. 77–98
- [436] VIDAL, M.; CAMPS, M.; GREBENSHIKOVA, N.; SANZHAROVA, N.; IVANOV, Y.; VANDECASTEELE, C.; SHAND, C.; RIGOL, A.; FIRSAKOVA, S.; FESENKO, S.; LEVCHUK, S.; CHESHIRE, M.; SAURAS, T.; RAURET, G.: Soil- and plant-based countermeasures to reduce ^{137}Cs and ^{90}Sr uptake by grasses in natural meadows: the REDUP project. In: *J. Environ. Radioact.* 56 (2001), Nr. 1–2, S. 139–156
- [437] CAMPS, M.; RIGOL, A.; VIDAL, M.; RAURET, G.: Assessment of the Suitability of Soil Amendments To Reduce ^{137}Cs and ^{90}Sr Root Uptake in Meadows. In: *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003), Nr. 12, S. 2820–2828
- [438] CAMPS, M.; RIGOL, A.; HILIER, S.; VIDAL, M.; RAURET, G.: Quantitative assessment of the effects of agricultural practices designed to reduce ^{137}Cs and ^{90}Sr soil-plant transfer in meadows. In: *Sci. Total Environ.* 332 (2004), Nr. 1–3, S. 23–38
- [439] FRANCIS, C. W.; CHESTERS, G.; ERHARDT, W. H.: ^{210}Po Polonium Entry into Plants. In: *Environ. Sci. Technol.* 2 (1968), Nr. 9, S. 690–695
- [440] MARTELL, E. A.: Radioactivity of tobacco trichomes and insoluble cigarette smoke particles. In: *Nature* 249 (1974), Nr. 454, S. 215–217

- [441] MIETELSKI, J. W.: Plutonium in the environment of Poland (a review). In: KUDO, A. (Hrsg.): *Radioactivity in the Environment*. Bd. 1: *Plutonium in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 2001, S. 401–412. – ISBN 0-08-043425-8
- [442] MIETELSKI, J. W.; BAEZA, A. S.; GUILLEN, J.; BUZINNY, M.; TSIGANKOV, N.; GACA, P.; JASIŃSKA, M.; TOMANKIEWICZ, E.: Plutonium and other alpha emitters in mushrooms from Poland, Spain and Ukraine. In: *Appl. Radiat. Isot.* 56 (2002), Nr. 5, S. 717–729
- [443] BAEZA, A.; GUILLÉN, J.; MIETELSKI, J. W.: Soil-to-fungi transfer of ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, and ^{241}Am . In: *Radiochim. Acta* 94 (2006), Nr. 2, S. 75–80
- [444] INTERNATIONAL UNION OF RADIOECOLOGISTS (IUR): *Soil Adhesion*, IUR Report of the Working Group on Soil-to-Plant Transfer Factors, Bilthoven: RIVM, 1990
- [445] WATTERSON, J.; NICHOLSON, K. W.: Change in radionuclide content of crops as a result of food preparation. In: *J. Radiol. Prot.* 16 (1996) Nr. 3, S. 191–200
- [446] LIKHTAREV, I. A.; KOVGAN, L. N.; VAVILOV, S. E.; PEREVOZNIKOV, O. N.; LITVINETS, L. N.; ANSPAUGH, L. R.; JACOB, P.; PRÖHL, G.: Internal exposure from the ingestion of foods contaminated by ^{137}Cs after the Chernobyl accident—report 2. Ingestion doses of the rural population of Ukraine up to 12 y after the accident (1986–1997). In: *Health Phys.* 79 (2000), Nr. 4, S. 341–357
- [447] MIETELSKI, J. W.; GACA, P.; JASIŃSKA, M.: Plutonium and other alpha emitters in bones of wild, herbivorous animals from north-eastern Poland. In: *Appl. Radiat. Isot.* 53 (2000), Nr. 1–2, S. 251–257
- [448] HÅKANSON, G.; MONTE, L.: Radioactivity in lakes and rivers. In: In: SCOTT, E. M. (Hrsg.): *Radioactivity in the Environment*. Bd. 4: *Modelling Radioactivity in the Environment*. Amsterdam: Elsevier, 2003, S. 147–200. – ISBN 0-08-043663-3
- [449] TRAVNIKOVA, I. G.; BAZJUKIN, A. N.; BRUK, G. J.; SHUTOV, V. N.; BALONOV, M. I.; SKUTERUD, L.; MEHLI, H.; STRAND, P.: Lake fish as the main contributor of internal dose to lakeshore residents in the Chernobyl contaminated area. In: *J. Environ. Radioact.* 77 (2004), Nr. 1, S. 63–75
- [450] RYABOV, I. N.: Long-Term Observation of Radioactivity Contamination in Fish around Chernobyl. . In: NSRG (Hrsg.): *Recent Research Activities about the Chernobyl NPP Accident in Belarus, Ukraine and Russia*. Kyoto: KURRI, 2002, S. 112–122. – KURRI-KR-79
- [451] UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR) (Hrsg.): Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation: UNSCEAR 1988 Report to the General Assembly, with Annexes. New York, NY: UNSCEAR, 1988

- [452] KRYSHEV, I. I.; ROMANOV, G. N.; SAZYKINA, T. G.; ISAEVA, L. N.; TRABALKA, J. R.; BLAYLOCK, B. G.: Environmental contamination and assessment of doses from radiation releases into the southern Urals. In: *Health Phys.* 74 (1998), Nr. 6, S. 687–697
- [453] IVANOVA, N. P.; SHVYDKO, N. S.; ERSHOV, E. B.; BALONOV, M. I.: Population Doses in Russia from Plutonium Fallout Following the Chernobyl Accident. In: *Radiat. Prot. Dosim.* 58 (1995), Nr. 4, S. 255–260
- [454] LINSLEY, G. S.: *Resuspension of the Transuranium Elements – A Review of Existing Data*. London: NRPB, 1978 – NRPB-R75
- [455] WALSH, C.: *Calculation of Resuspension Doses for Emergency Response*. Chilton: NRPB, 2002 – NRPB-W1
- [456] INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP): Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection. ICRP publication 66. In: *Ann. ICRP* 24 (1994) Nr. 1–3, S. 1–482. – ISBN 0-08-041154-1
- [457] WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO): *Tobacco control database*. Kopenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2006
- [458] FINCH, G. L.; LUNDGREN, D. L.; BARR, E. B.; CHEN, B. T.; GRIFFITH, W. C.; HOBBS, C. H.: Chronic Cigarette Smoke Exposure Increases the Pulmonary Retention and radiation dose of ^{239}Pu Inhaled as $^{239}\text{PuO}_2$ by F344 Rats. In: *Health Phys.* 75 (1998), Nr. 6, S. 597–609
- [459] KARALI, T.; ÖLMEZ, S.; YENER, G.: Study of Spontaneous Deposition of ^{210}Po on Various Metals and Application for Activity Assessment in Cigarette Smoke. In: *Appl. Radiat. Isot.* 47 (1996), Nr. 4, S. 409–411
- [460] KHATER, A. E. M.: Polonium-210 budget in cigarettes. In: *J. Environ. Radioact.* 71 (2004), Nr. 1, S. 33–41
- [461] RADFORD, E. P.; HUNT, V. R.: Polonium-210: A volatile radioelement in cigarettes. In: *Science* 143 (1964), S. 247–249
- [462] ECKERMAN, K. F.; RYMAN, J. C.: *External Exposure to Radionuclides in Air, Water and Soil*. Washington, DC: EPA, 1993 (EPA 402-R-93-081)
- [463] WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO): *WHO Statistical Information System (WHOSIS)*. Genf: WHO, 2006