

# Untersuchung radioaktiver Partikel mittels Sekundärionen-Flugzeit-Massenspektrometrie

Von der Fakultät für Mathematik und Physik  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Phys. Linda Hamann

2017

Referent: Prof. Dr. Clemens Walther  
Korreferent: Prof. Dr. Rolf Michel  
Tag der Promotion: 27.10.2017

You can't always get what you want,  
but if you try sometime, you find,  
you get what you need.

*The Rolling Stones*





## Kurzfassung

Die Betrachtung von radioaktiven Partikeln in der Umwelt ist von essentieller Bedeutung bei vielen Fragen der Radioökologie und des Strahlenschutzes. Deshalb wurde in dieser Arbeit ein neuartiges Verfahren entwickelt, mit dem einzelne Alphastrahlung emittierende Partikel, sogenannte Hot Particles, in Umweltproben lokalisiert und zerstörungsfrei element- und isotopenspezifisch untersucht werden können.

Dazu wurden mehrere Analysemethoden an Kalibrierproben getestet und verglichen. Schließlich wurde ein Prozess entwickelt, bei dem mittels Alpha-Track-Analyse die Alphastrahlung emittierenden Partikel in einer Umweltprobe lokalisiert und mittels Sekundärionen-Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-SIMS) sowie resonanter Laser-Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) massenselektiv bei gleichzeitiger Isobarenunterdrückung untersucht werden können.

Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens wurden Messungen an standardisierten Uranpartikeln durchgeführt. Dabei wurde die Effizienz bei der vollständigen Messung eines  $U_3O_8$ -Partikels mit der TOF-SIMS bestimmt. Des Weiteren wurde anhand des zertifizierten Uran-Isotopenverhältnisses der Partikel die Genauigkeit der Analyse überprüft sowie der Einfluss der Hydrid-Bildung beim Sputterprozess ermittelt.

Darüber hinaus wurden Umweltproben aus Kabul, Tschernobyl und Fukushima untersucht. Bei den Hot Particles in den Kabul-Proben wurde anhand der enthaltenen Elemente sowie des  $^{235}U/^{238}U$ -Verhältnisses eines einzelnen repräsentativen Partikels geschlossen, dass es sich um natürliche Uranminerale handelt. Bei der Untersuchung mehrerer Proben, die in wenigen Kilometern Entfernung zum havarierten Tschernobyl-Reaktor genommen worden waren, wurden zahlreiche Hot Particles gefunden. An einem Brennstoffpartikel wurde das erste Mal eine zerstörungsfreie Untersuchung der Isotopenverhältnisse von  $^{234}U$ ,  $^{235}U$ ,  $^{236}U$ ,  $^{238}U$  sowie  $^{238}Pu$ ,  $^{239}Pu$ ,  $^{240}Pu$ ,  $^{241}Pu$ ,  $^{242}Pu$  und  $^{84}Sr$ ,  $^{86}Sr$ ,  $^{87}Sr$ ,  $^{88}Sr$ ,  $^{90}Sr$  an einem einzelnen Partikel durchgeführt. Bei den Untersuchungen an Proben aus der Umgebung des havarierten Reaktors in Fukushima Dai-ichi wurden einige Hot Particles detektiert. Allerdings konnte nicht bestätigt werden, dass es sich bei den gefundenen Partikeln um Brennstoffpartikel aus dem Reaktor handelt.

**Schlagwörter:** Hot Particles, TOF-SIMS, SNMS

## Abstract

Radioactive particles in the environment play an essential role in the field of radioecology and radiation protection. For this reason, a new method has been developed, which allows the localization of individual alpha-rays emitting particles, so-called hot particles, in environmental samples and the non-destructive analysis of their elemental and isotopic composition.

For this purpose, several analytical methods were tested on calibration samples and compared with each other. Finally, a process was developed in which hot particles can be localized in environmental samples by means of alpha-track analysis and mass-selectively analyzed by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS). Furthermore a simultaneous isobaric suppression by resonant laser secondary neutral mass spectrometry (SNMS) can be applied.

First proof of principle was performed on standard uranium particles. The efficiency was determined by a complete measurement of an  $U_3O_8$ -particle with the TOF-SIMS. The accuracy of the analysis of isotope ratios and the influence of the hydride formation during the sputtering process were investigated by measurements on particles with a certified uranium isotope ratio.

In addition, environmental samples from Kabul, Chernobyl and Fukushima were analysed. Hot particles from a sample from Kabul are supposed to be originated from natural uranium minerals, based on the analysis of the elemental composition and the  $^{235}U/^{238}U$ -ratio of a single particle. During the investigation of several samples, which were taken within a few kilometers distance to the Chernobyl reactor, numerous hot particles were detected. The first non-destructive analysis of the isotopic ratios of  $^{234}U$ ,  $^{235}U$ ,  $^{236}U$ ,  $^{238}U$  as well as  $^{239}Pu$ ,  $^{240}Pu$ ,  $^{241}Pu$ ,  $^{242}Pu$  and  $^{84}Sr$ ,  $^{86}Sr$ ,  $^{87}Sr$ ,  $^{88}Sr$ ,  $^{90}Sr$  on a single particle was performed. During the analysis on samples from the nearfield of the reactor in Fukushima Dai-ichi, some hot particles were detected. However, it could not be confirmed that these particles were fuel particles from the reactor.

**Key words:** Hot Particles, TOF-SIMS, SNMS

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	vii
I Einleitung	1
1 Einleitung	3
II Grundlagen und Vorbereitungen	5
2 Die Untersuchung von radioaktiven Partikeln	7
2.1 Radioaktive Partikel in der Umwelt . . . . .	7
2.2 Die besondere Bedeutung bestimmter partikulär gebundener Radionuklide	8
2.3 Analysemethoden . . . . .	9
3 Verwendete Analysemethoden	13
3.1 Kernspurdetektoren . . . . .	13
3.1.1 Grundlagen . . . . .	13
3.1.2 Verwendete Detektoren und deren Analyse mit einem optischen Mikroskop . . . . .	14
3.2 Digitale Autoradiographie . . . . .	15
3.2.1 Grundlagen . . . . .	15
3.2.2 Verwendete Fotoplatten und Scanner . . . . .	16
3.3 Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	17
3.3.1 Grundlagen . . . . .	17
3.3.2 Zur Untersuchung genutzte Rasterelektronenmikroskope . . . . .	18
3.4 Mikro-RFA . . . . .	19
3.4.1 Grundlagen . . . . .	19
3.4.2 Verwendete Mikro-RFA . . . . .	19
3.5 Sekundärionen-Flugzeit-Massenspektrometrie . . . . .	19
3.5.1 Grundlagen . . . . .	19
3.5.2 Aufbau und Funktionsweise der TOF-SIMS 5 . . . . .	20
3.6 Resonante Laser-SNMS . . . . .	23
3.6.1 Grundlagen . . . . .	23
3.6.2 Das Laser-System am IRS . . . . .	24

## Inhaltsverzeichnis

4	Proben	27
4.1	Standardisierte Uranpartikel . . . . .	27
4.1.1	Quantifizierung von TOF-SIMS-Analysen . . . . .	27
4.1.2	Herstellung und Charakterisierung . . . . .	27
4.2	Kabul-Proben . . . . .	28
4.2.1	Motivation . . . . .	28
4.2.2	Probe und Herkunft . . . . .	30
4.3	Tschernobyl-Proben . . . . .	30
4.3.1	Motivation . . . . .	30
4.3.2	Proben und Herkunft . . . . .	32
4.4	Fukushima-Proben . . . . .	34
4.4.1	Motivation . . . . .	34
4.4.2	Proben und Herkunft . . . . .	36
III	Experimente	39
5	Methodentests	41
5.1	Vergleich der verwendeten Kernspurdetektoren . . . . .	41
5.2	Test der digitalen Autoradiographie im Vergleich zur Alpha-Track-Analyse	44
5.3	Tests zur Probenvorbereitung mittels REM . . . . .	46
5.4	Testmessungen mit der Mikro-RFA . . . . .	48
5.5	Die Suche nach Partikeln mit der TOF-SIMS . . . . .	49
5.5.1	Polarität . . . . .	50
5.5.2	Analysespezies . . . . .	51
5.5.3	Wahl der LMIG- und Analyser-Settings . . . . .	51
5.6	Die Erzeugung von resonanten Uran-, Plutonium- und Strontiumionen bei der Analyse einer Umweltprobe . . . . .	53
6	Probenvorbereitung	57
6.1	Ziel der Probenvorbereitung . . . . .	57
6.2	Gammaspektrometrische Vorselektion . . . . .	57
6.3	Trocknung . . . . .	59
6.4	Mahlen . . . . .	59
6.5	Wahl eines Haftgrunds . . . . .	62
6.6	Die Probenvorbereitung mit Kernspurdetektoren für TOF-SIMS- und SNMS-Analysen . . . . .	65
IV	Ergebnisse	69
7	Standardisierte Uranpartikel	71
7.1	Effizienzmessungen . . . . .	71
7.2	Isotopenverhältnis . . . . .	75
8	Kabul-Proben	79
8.1	Untersuchte Proben . . . . .	79

8.2	Berechnung der Anzahl der Partikel pro Probenmasse . . . . .	79
8.3	Elementare Zusammensetzung . . . . .	81
8.4	Das Isotopenverhältnis von Uran . . . . .	83
9	Tschernobyl-Proben . . . . .	85
9.1	Übersicht der untersuchten Proben . . . . .	85
9.2	Einteilung der Spots in Aktivitätskategorien . . . . .	87
9.3	Berechnung der Anzahl der Partikel pro Probenmasse . . . . .	88
9.4	Die Bestimmung von Isotopen mittels Alpha-Track-Analyse und REM .	93
9.5	Untersuchung eines Tschernobyl-Partikels . . . . .	97
9.5.1	Elementare Zusammensetzung . . . . .	98
9.5.2	Das Isotopenverhältnis von Uran . . . . .	101
9.5.3	Alpha-Aktivität . . . . .	103
9.5.4	Größe des Partikels . . . . .	104
9.5.5	Der Nachweis von Plutonium und Strontium . . . . .	110
9.5.6	Das Isotopenverhältnis von Plutonium . . . . .	111
9.5.7	Das Isotopenverhältnis von Strontium . . . . .	115
10	Fukushima-Proben . . . . .	119
10.1	Übersicht der untersuchten Proben . . . . .	119
10.2	Einteilung der Spots in Aktivitätskategorien . . . . .	120
10.3	Berechnung der Anzahl der Partikel pro Probenmasse . . . . .	121
10.4	Analysen mit der SIMS . . . . .	125
10.5	Die Bestimmung von Isotopen mittels Alpha-Track-Analyse und REM .	126
V	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	129
11	Zusammenfassung . . . . .	131
12	Ausblick . . . . .	133
VI	Verzeichnisse . . . . .	135
	Literaturverzeichnis . . . . .	137
	Abbildungsverzeichnis . . . . .	149
	Tabellenverzeichnis . . . . .	151
VII	Anhang . . . . .	153
A	Verwendete Materialien, Geräte und Einstellungen . . . . .	155
A.1	Chemikalien . . . . .	155
A.2	Mikroskop . . . . .	155
A.3	REM . . . . .	156

## Inhaltsverzeichnis

A.4	Mikro-RFA . . . . .	157
A.5	TOF-SIMS . . . . .	157
A.6	SNMS . . . . .	158
<b>B</b>	<b>Ermittelte Daten</b>	<b>159</b>
B.1	Probenvorbereitung . . . . .	159
B.2	Standardisierte Uranpartikel . . . . .	160
B.3	Kabul-Proben . . . . .	161
B.4	Tschernobyl-Proben . . . . .	162
B.5	Fukushima-Proben . . . . .	162

# Abkürzungsverzeichnis

AGS	Afghanistan Geological Survey, dt. Afghanische geologische Studie
AAEHC	Afghan Atomic Energy High Commission, dt. Afghanische Atomenergie-Kommission
AMS	Accelerator mass spectrometry, dt. Beschleuniger-Massenspektrometrie
BSE	Backscattered electrons, dt. zurückgestreute Primärelektronen
CN-85	Kernspurdetektor auf Zellulosenitrat-Basis von der Firma Kodak
CR-39	Kernspurdetektor auf Polyallyldiglycolcarbonat-Basis von der Firma TASL
DU	Depleted uranium, dt. abgereichertes Uran
DSC-S	Dual-source column, dt. zwei-Quellen Säule, eine Sputterquelle der TOF-SIMS
EDF	Extended depth of focus, dt. erweiterte Tiefe des Fokus, ein Modul des Lichtmikroskops Eclipse LV-DAF von Nikon
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESEM	Environmental scanning electron microscope, dt. Umwelt-Rasterelektronenmikroskop
EXAFS	Extended x-ray absorption fine structure, dt. erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Methode
FI	Fast-Imaging, LMIG-Setting der TOF-SIMS
GCIB	Gas cluster ion beam, dt. Gas-Cluster-Ionenkanone, eine Sputterquelle der TOF-SIMS
IAEA	International Atomic Energy Agency, dt. Internationale Atomenergie-Organisation

## Abkürzungsverzeichnis

ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry, dt. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IRMM-183	Zertifikat für eine Uranlösung des Instituts für Referenzmaterialien und Messungen (engl. Institute for Reference Materials and Measurements)
IRS	Institut für Radioökologie und Strahlenschutz der Leibniz Universität Hannover
lit	Litter, dt. Streu, bezeichnet die Oberflächenproben aus Fukushima
LMIG	Liquid metal ion gun, dt. Flüssigmetall-Ionenkanone
LR-115	Kernspurdetektor auf Zellulosenitrat-Basis von der Firma Dosirad
MC	Maximum counts, dt. maximale Intensität, bezeichnet bei SIMS-Messungen die Pixel mit der höchsten Intensität
Mikro-RFA	Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
MOX	Mischoxid, ein Brennelementtyp, der neben Uranoxid auch Plutoniumoxid enthält
MS	Massenspektrometrie
NAA	Neutronenaktivierungsanalyse
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall
ODL	Ortsdosisleistung
PADC	Polyallyldiglycolcarbonat, Material eines verwendeten Kernspurdetektors
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIMS	Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie
SE	Sekundärelektronen
SEM	Scanning electron microscope, dt. Rasterelektronenmikroskop
SI	Sekundärionen
SIMS	Sekundärionen Massenspektrometrie



SN	Sekundäre Neutralteilchen
SNMS	Resonant laser secondary neutral mass spectrometry, dt. resonante Laser-Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie
SSNTD	Solid state nuclear track detector, dt. Kernspurdetektoren
TC	Total counts, Gesamtintensität, bezeichnet die Gesamtintensität bei einer TOF-SIMS-Messungen
TIMS	Thermale-Ionisations-Massenspektrometrie
Ti:Sa	Titan-Saphir-Kristall
TOF	Time of flight, dt. Flugzeit
TOF-SIMS	Sekundärionen-Flugzeit-Massenspektrometer der Firma ION-TOF
UdSSR	Union der Sozialistischen Sowjetrepubliken
veg	Vegetation, dt. Bewuchs, bezeichnet die Bewuchsproben aus Fukushima
VOAG	Vibrating orifice aerosol generator, dt. Aerosol Generator mit einer vibrierenden Düse
XANES	X-ray absorption near-edge structure spectroscopy, dt. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XRD	X-ray diffraction, dt. Röntgenbeugung



Teil I  
Einleitung



# 1 Einleitung

In der Umwelt liegen Radionuklide häufig in der Form von radioaktiven Partikeln vor. Sie unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Beschaffenheiten sowie in ihren radiologischen Eigenschaften voneinander. Diese individuellen Merkmale liefern Hinweise auf den Entstehungsprozess sowie die Herkunft jedes einzelnen Partikels und bestimmen gleichzeitig ihr Verhalten in der Umwelt. Daher ist für die Wissenschaft die genaue Untersuchung radioaktiver Partikel von großer Wichtigkeit. Aufgrund ihrer meist sehr geringen Größe und Anzahl werden dazu Analysemethoden von höchster Sensitivität benötigt.

Eine besondere Herausforderung stellt die vollständige Analyse einzelner Alphastrahlung emittierender Partikel, sogenannter Hot Particles, dar. Mit den bisher genutzten Methoden ist es zwar möglich, eine Vielzahl von Informationen zu erhalten, jedoch sind diese in der Regel unvollständig. So gelingt es meist nicht, alle Elemente von Interesse, die in einem Partikel vorliegen, nachzuweisen oder die Verhältnisse aller Isotopen eines Elements zu ermitteln. Weil viele Analysemethoden nicht zerstörungsfrei arbeiten, da entweder chemische Aufarbeitungen benötigt werden oder sie spätestens bei der Messung das gesamte Partikel aufbrauchen, ist die Reihe der miteinander kombinierbaren Analyseverfahren bei der Untersuchung von einzelnen Partikeln stark begrenzt.

In dieser Arbeit soll daher ein zerstörungsfreies Verfahren entwickelt werden, das es ermöglicht, einzelne Hot Particles in Umweltproben zu lokalisieren und diese sowohl element- als auch isotopenselektiv zu analysieren. Im Anschluss an das Verfahren sollen die so analysierten Partikel für weitere Untersuchungen bezüglich ihrer Struktur oder Speziation verfügbar sein.

Für das Auffinden der Partikel soll ein Verfahren genutzt werden, bei dem nicht nur die Präsenz von radioaktiven Partikeln bestätigt wird. Es soll die genaue Position der Alphastrahlung emittierenden Hot Particles sowie erste Zusatzinformationen über die Aktivität und Größe der lokalisierten Partikel liefern. Dazu bietet sich die Alpha-Track-Analyse mit Kernspurdetektoren an, es sollen jedoch auch andere Verfahren in Betracht gezogen werden. Danach werden die Sekundärionen-Flugzeit-Massenspektrometrie sowie die resonante Laser-Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie zum Einsatz kommen, um die einzelnen Partikel sowohl elementspezifisch als auch massenselektiv bei gleichzeitiger Isobarenunterdrückung zu untersuchen. Daneben muss ein Probenvorbereitungsverfahren entwickelt werden, das sowohl einfach und ohne viele Zwischenschritte als auch kostengünstig im Routinebetrieb durchzuführen ist.

## 1 Einleitung

Dieses Verfahren soll an standardisierten Partikeln kalibriert werden und an ersten Umweltproben aus Kabul, Tschernobyl sowie aus Fukushima getestet werden.

## Teil II

# Grundlagen und Vorbereitungen





## 2 Die Untersuchung von radioaktiven Partikeln

### 2.1 Radioaktive Partikel in der Umwelt

In der Umwelt liegen Radionuklide in unterschiedlichen chemischen und physikalischen Formen vor. Neben einfachen molekularen Spezies können radioaktive Partikel von besonderer Variabilität auftreten. Diese unterscheiden sich in ihrer Größe, die von einigen Nanometern (Kolloide oder Pseudokolloide) über Mikrometer bis zu wenigen Millimetern (Fragmente) variiert, ihrer Form sowie dem Aussehen. Außerdem lassen sie sich anhand ihrer elementaren und isotopischen Zusammensetzung, ihren spezifischen Aktivitäten, ihren Strukturen (kristallin oder amorph), ihren Oxidationsstufen sowie ihren Oberflächenladungen unterscheiden. Sie können zudem gebunden an Aerosole, Kolloide oder an andere Komplexe auftreten. [IAE11]

Einige dieser Eigenschaften hängen stark vom Ursprung der Partikel ab. So lässt sich durch eine Charakterisierung der Partikel herausfinden, ob diese natürlichen Ursprungs sind, wie z.B. kleine Fragmente von uran- und thoriumhaltigen Mineralen, oder antropogenen Ursprungs, entstanden und freigesetzt bei nuklearen Waffentests, in Kernkraftwerken als kleine Bruchstücke vom Brennmateriale oder neutronenaktiviertem Material, durch Wiederaufarbeitungsanlagen oder bei nuklearen Unfällen. [Ent03]

Seit den 1940er Jahren werden speziell antropogene radioaktive Partikel untersucht, die langlebige Betastrahler wie  $^{137}\text{Cs}$  oder  $^{90}\text{Sr}$  sowie Uran und Transurane enthalten. Sie sind bei der Betrachtung der Umweltradioaktivität von besonderer Wichtigkeit: So ist die Bestimmung der Aktivität einer Teilprobe nicht repräsentativ für die gesamte Probe, wenn diese radioaktive Partikel enthält, die bei der Ermittlung nicht berücksichtigt werden [Bun01]. Außerdem können sich die chemischen Eigenschaften von partikulär gebundenen Radionukliden deutlich von den atomaren Spezies unterscheiden [Wal13]. Solange die Radionuklide in Partikeln gebunden sind, besitzen sie - abhängig von ihrer Herkunft und Entstehung - unterschiedliche Stabilitäten und Morphologien, die ihr Auflösungsverhalten beeinflussen [Kas12]. Werden die Partikel zerstört, z.B. durch Oxidation des Urans als Witterungsprozess oder nuklearen Zerfall, kommt es zu einer verzögerten Freisetzung und Migration der enthaltenen Radionuklide [Mir02]. Auch die Aufnahme von Radionukliden in Pflanzen kann beeinflusst werden, wenn diese partikulär vorliegen [Bun01]. Radioaktive Partikel stellen zudem bei Inkorporation ein besonderes Gesundheitsrisiko für den Menschen dar. Bei den auftretenden gesundheitlichen Effekten spielen dabei besonders die Zahl der inkorporierten Partikel, sowie ihre spezifische Aktivität und Größe eine Rolle [IAE11, Ber87, Ent03].

In dieser Arbeit sollen ausschließlich Alphastrahlung emittierende Partikel untersucht werden. Sie werden im Folgenden als „Hot Particles“ bezeichnet.

### 2.2 Die besondere Bedeutung bestimmter partikulär gebundener Radionuklide

Uran spielt bei der Betrachtung von Hot Particles eine besondere Rolle. Es ist das schwerste natürlich auftretende Element mit den Isotopen  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  in einem Verhältnis von 0,00542(2) %, 0,72041(36) % und 99,27417(36) % [Mei16], das je nach geographischer Herkunft minimal variiert. Daneben wird es in Kernkraftwerken als Brennmateriale benutzt und ist durch Kernwaffentests und Unfälle in die Umwelt gelangt. Um auch kleinste partikuläre Kontaminationen mit an- oder angereichertem Uran in Gegenwart des natürlich vorkommenden Urans auffindig machen zu können, ist es notwendig, die Isotopenverhältnisse mit sensitiven Methoden ermitteln zu können. Zugleich ist die Bestimmung der Oxidationszustände von Uran-Partikeln essentiell, da diese Aufschluss über die Auflösungsraten und das Migrationsverhalten der Partikel geben können [Sah02, Kas12].

Hot Particles, die anthropogenen Ursprungs sind, enthalten neben Uran häufig Plutonium. Kontaminationen durch plutoniumhaltige Partikel sind von großem Interesse.  $^{239}\text{Pu}$  entsteht in einem Kernreaktor durch Neutroneneinfang und zweifachen Beta-Minus-Zerfall aus  $^{238}\text{U}$ . Die Plutoniumisotope  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  können durch weitere Neutroneneinfänge aus  $^{239}\text{Pu}$  gebildet werden. Das leichtere  $^{238}\text{Pu}$  entsteht in geringeren Mengen über mehrere Neutroneneinfänge und Zerfälle aus  $^{235}\text{U}$ . Gelangt Plutonium durch einen Unfall in die Umwelt, kann es auch bei gleichzeitigem Vorhandensein von Uran bei Kontaminationen dominieren, aufgrund seiner um fünf Größenordnungen höheren spezifischen Aktivität von  $2,3 \times 10^{12}$  Bq/kg bei  $^{239}\text{Pu}$  im Vergleich zu  $1,2 \times 10^7$  Bq/kg bei  $^{238}\text{U}$  [Kri91]. Die Isotopenverhältnisse von Plutonium im Brennstoff sind genau wie die Isotopenverhältnisse des Urans abhängig von der ursprünglichen Anreicherung des Urans, dem Abbrand und den Neutronenspektren [Bou08]. Außerdem hängt es von der Art des Brennstoffes ab, da Plutonium in Mischoxid-Brennelementen (kurz MOX-Brennelementen) neben Uranoxid als zusätzliches Oxid eingesetzt wird. Können nach einem Unfall die Isotopenverhältnisse der Uran- und Plutoniumisotope des Brennstoffes ermittelt werden, ist es möglich, den charakteristischen Abbrand zu berechnen, der Aufschluss über das Vorhandensein weiterer freigesetzter Actinide sowie Spaltprodukte gibt [Bon11, Bou02]. Zwischen 1945 und 1975 sind große Mengen Plutonium durch oberirdische Kernwaffentests in die Umwelt gelangt. Außerdem kam es zur Freisetzung bei mehreren Unfällen [Jak10]. Heutzutage sind die Isotopenverhältnisse dieser Ereignisse gut bekannt und können für die Ermittlung der Herkunft des in Proben gefundenen Plutoniums genutzt werden [KK16]. Jedoch ist genau die Messung aller Plutoniumisotope bei plutoniumhaltigen Partikeln eine Herausforderung, da sich nicht alle Plutoniumisotope alpha- oder gammaspektrometrisch nachweisen lassen und bei der Ermittlung der Verhältnisse mittels Massenspektrometrie ohne vorherige chemische Abtrennung

Interferenzen mit Uran-Isotopen auftreten. Genau wie bei Uran sind zusätzlich Untersuchungen der Oxidationszustände sowie der umgebenden Matrix bei Plutoniumpartikeln von essentieller Bedeutung, da diese hauptsächlich über das Migrationsverhalten der Partikel entscheiden und je nach Herkunft, Entstehung und Verwitterung der Partikel unterschiedlich sein können [Bat15].

Hot Partikels, die bei Unfällen oder durch Test von nuklearen Waffen in die Umwelt gelangt sind, enthalten häufig  $^{90}\text{Sr}$ . Von allen Radionukliden, die durch solche Ereignisse freigesetzt werden, gehört es aufgrund seiner Langlebigkeit neben  $^{137}\text{Cs}$  zu den Haupt-Dosis verursachenden Radionukliden. Da sich  $^{90}\text{Sr}$  nach einer Inkorporation im menschlichen Organismus ähnlich verhält wie Calcium, wird es besonders in den Knochen gespeichert. Daher ist es von besonderer Wichtigkeit bei Fragen des Strahlenschutzes [Luk15].  $^{90}\text{Sr}$  liegt in einer Probe zusammen mit seinem Tochternuklid  $^{90}\text{Y}$  vor. Beide Nuklide sind fast reine Betastrahler. Weil ihre Beta-Energiespektren zu breit sind für eine eindeutige Charakterisierung, muss für eine nuklidspezifische Analyse eine Abtrennung der reinen Nuklide von der Probe erfolgen [FS08]. Auch massenspektrometrisch ist eine Analyse von  $^{90}\text{Sr}$  schwierig, da Masseninterferenzen sowohl mit seinem Tochternuklid  $^{90}\text{Y}$ , als auch mit dessen Tochternuklid  $^{90}\text{Zr}$  vorliegen [Sat15]. Eine Untersuchung von strontiumhaltigen Partikeln ist mit klassischen Verfahren nicht möglich, ohne die Probe zu zerstören und sie dadurch für anschließende Untersuchungen unbrauchbar zu machen. Werden stattdessen die Isotopenverhältnisse z.B. nach einem Unfall anhand von Daten zum Abbrand, Neutronenfluss und der Kerngeschichte berechnet, stimmen diese häufig nicht mit gemessenen Werten überein oder besitzen sehr große Unsicherheiten [Muc02].

## 2.3 Analysemethoden

Vor der eigentlichen Untersuchung von Hot Particles müssen diese zuerst in einer Probenmatrix lokalisiert werden. Daher lassen sich die verwendeten Analysemethoden in zwei Kategorien unterteilen: die Methoden zum Auffinden von Partikeln und die Methoden zur Partikelanalyse.

Bei der Suche nach Partikeln, kann bereits durch bestimmte Probenvorbereitungsschritte eine erste Selektion erfolgen. Wird das Probenmaterial z.B. in eine schwere Flüssigkeit wie Bromoform gegeben, lassen sich schwere Partikel einer Probe im Vorfeld abtrennen [Tch94, Aha02, Kas12]. Wird die Probe gesiebt, kann eine Trennung der Partikel nach Größe erfolgen [Kri91, Kas12]. Anschließend können alle Phasen getrennt weiter untersucht werden.

Um zu überprüfen, ob sich in einer Probe radioaktive Partikel befinden, kann eine wiederholende gammaspektrometrische Messung durchgeführt werden (s. Abschnitt 6.2). Dabei wird die Probe nach einer ersten gammaspektrometrischen Messung entweder gemischt oder geteilt und erneut gemessen. Die Änderungen in den Aktivitäten geben Aufschluss über das Vorhandensein von Gammastrahlung emittierenden Partikeln. [Bun01, Ent03]

Zur ersten Lokalisierung von Hot Particles eignen sich die Alpha-Track-Analyse sowie die digitale Autoradiographie. Bei der Detektion von Alpha-Tracks wird ein Kernspurdetektor auf die Oberfläche einer Probe gelegt, der für Alphastrahlung empfindlich ist. Eine Auswertung der Detektoren kann Erkenntnisse über die Alpha-Aktivität, die Größe, das emittierende Isotop sowie die Position eines Partikels liefern (s. Abschnitte 3.1.1 und 5.1) [Bon96, Sim13]. Mit Hilfe der digitalen Autoradiographie kann Alpha-, Beta- und Gammastrahlung orts aufgelöst detektiert werden. Dabei werden eine oder mehrere leuchtstoffhaltige Fotoplatten auf die Oberfläche einer Probe gelegt, die anschließend ausgelesen und ausgewertet werden (s. Abschnitte 3.1.1 und 3.2.1) [Ent03, Zei01].

Für die anschließende Analyse der Hot Particles stehen eine Reihe von Methoden zur Auswahl. So z.B. aus dem Bereich der Elektronenmikroskopie die Rasterelektronenmikroskopie (kurz REM) [Kas12, Aha02, Man92] und aus dem Bereich der radiometrischen Analysen die Alpha-, Beta- und Gammaskpektrometrie [Car03, Kri91, Luk15, Zhe01, Tch94, Man92, IAE11] oder die Neutronenaktivierungsanalyse (kurz NAA) [Tch94, Lyu94]. Auch auf dem weiten Gebiet der Massenspektrometrie (kurz MS) bieten sich zahlreiche und teils sehr unterschiedliche Verfahren an, wie die Beschleuniger-MS (kurz AMS vom engl. accelerator mass spectrometry) [Hot00, Sch13, IAE11], MS mit induktiv gekoppeltem Plasma (kurz ICP-MS, engl. inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) [Luk15, Bou08, KK16, Ent03], die statische sowie die dynamische Sekundärionen-MS (kurz SIMS) [Tam00, Hoc13], die Resonanz-Ionisations-MS (kurz RIMS) und resonante Laser-Sekundär-Neutralteilchen-MS (kurz SNMS) [Erd97, Tra04, Erd09], sowie die Thermale-Ionisations-MS (TIMS) [Sah02]. Aus dem Bereich der Röntgenabsorptionsspektroskopischen Methoden können die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (kurz XANES vom engl. x-ray absorption near-edge structure spectroscopy) oder die erweiterte Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Methode (kurz EXAFS vom engl. extended x-ray absorption fine structure) zum Einsatz kommen [Lin07, IAE11].

Bei einigen Analysemethoden müssen neben minimalen mechanischen Vorbereitungen, die das Partikel intakt lassen, keine weiteren chemischen Vorbereitungen erfolgen, sodass die Partikel für weitere Messungen zur Verfügung stehen. Bei den meisten dieser Analysemethoden ist jedoch eine mehr oder weniger aufwendige chemische Vorbereitung erforderlich, die die Partikel zerstört. Bei vielen Analysemethoden, die zwar keine chemischen Vorbereitungen benötigen, werden die Proben bei der Analyse zerstört oder die Methoden erfordern eine Manipulation der Partikel, da diese einzeln auf spezielle Probenhalter aufgebracht werden müssen.

Die genannten Verfahren werden alle bei der Analyse von Partikeln eingesetzt. Oft werden Verfahren miteinander kombiniert, da nicht eine Analysemethode alleine Aufschluss über alle Partikeleigenschaften liefern kann. So z.B. wenn es um die Bestimmung unterschiedlicher Elemente eines Partikels geht oder um den Nachweis mehrerer Isotope eines Elements. Doch nicht immer finden sich geeignete Kombinationen, es bleiben Fragen offen oder störende Nachteile übrig. Das ist bei der Partikelanalyse z.B. der Fall, wenn die Messmethoden verglichen zur Probengröße oder -menge nicht sensitiv genug sind und eine größere Menge an Probenmaterial benötigt wird, als zur Verfügung steht. Werden Partikel vor oder während der Analyse zerstört, stehen sie für weitere Analysen, die noch

verbleibende Fragen beantworten könnten, nicht mehr zur Verfügung. Manche Methoden sind besonders zeit- oder kostenintensiv oder sehr aufwendig.

In dieser Arbeit sollte daher ein Verfahren aus einer Kombination von verschiedenen zerstörungsfreien Analysemethoden entwickelt werden, um Hot Particles zu lokalisieren und anschließend massenselektiv bei gleichzeitiger Isobarenunterdrückung zu untersuchen. Die Analyse von radioaktiven Partikeln soll mittels des neuen Verfahrens schnell, einfach, ohne viele Zwischenschritte sowie kostengünstig im Routinebetrieb durchführbar sein. Dazu wurden zunächst mehrere zerstörungsfreie Analysemethoden getestet. Die Grundlagen dieser Verfahren werden im nächsten Abschnitt beschrieben. Eine Beschreibung der durchgeführten Test mit den einzelnen Methoden sowie der Tests zur Probenvorbereitung findet sich in den Abschnitten 5 und 6.



## 3 Verwendete Analysemethoden

### 3.1 Kernspurdetektoren

#### 3.1.1 Grundlagen

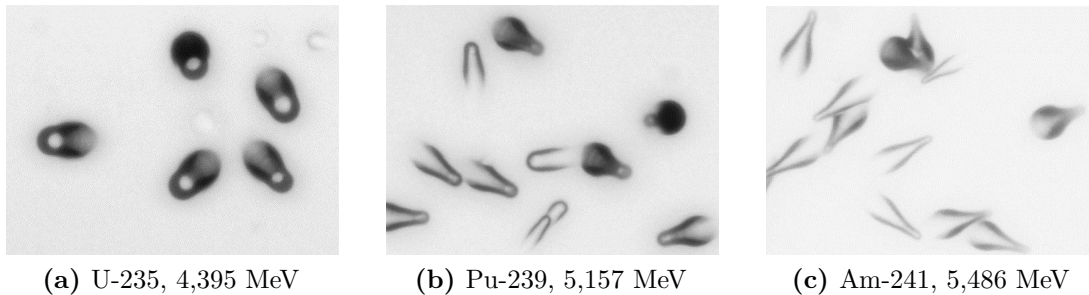
Schnelle geladene Teilchen verlieren beim Durchgang durch Materie ihre Energie zum einen durch Kernstöße mit hohen Energieüberträgen und zum anderen durch inelastische Stöße mit den Elektronen des Materials. Es kommt zu Anregungen und Ionisationen der getroffenen Atome. Die durch Ionisation frei gewordenen Elektronen und Ionen können ihrerseits, sofern sie genug Energie besitzen, mit dem umliegenden Material wechselwirken. [Mes04]

Trifft ein schnelles geladenes Teilchen auf spezielle nicht leitende Feststoffe (anorganische Kristalle und Gläser sowie organische Kunststoffe), entstehen aufgrund der genannten primären und sekundären Wechselwirkungen längs seiner Bahn Materialschäden. Diese Materialschäden sind permanent, solange das Material nicht erhitzt wird. Durch geeignete Ätzverfahren werden die beschädigten Gebiete, die sogenannten latenten Kernspuren, stärker angegriffen und schneller entfernt, als die unbeschädigte Matrix in ihrer Umgebung. Die so entstandenen Löcher, sogenannte Tracks, können daraufhin mit gewöhnlichen Lichtmikroskopen untersucht werden (s. Abbildung 3.2 (a)). [Fle75]

Bei der Alpha-Track-Analyse (engl. alpha track detection) wird dieses Prinzip genutzt, um mit einem Kernspurdetektor (engl. solid state nuclear track detector, SSNTD) neben Kernbruchstücken (engl. fission tracks, Spaltspuren) und Neutronen (Neutronendosimetrie) auch Alphastrahlung nachzuweisen. Die neben Alphastrahlung meist zusätzlich vorliegende Beta- und Gammastrahlung wird von den Kernspurdetektoren nicht detektiert, da Elektronen und Photonen als locker ionisierende Teilchen keine sichtbaren Spuren in den Detektormaterialien verursachen. Störende Spuren, die im Vorfeld z.B. durch mechanische Oberflächenbeschädigungen oder Alphastrahlung aus anderen Quellen entstanden sind, können teilweise durch eine Ätzung vor dem Einsatz minimiert werden. [Vog11]

Für die Detektion von Alphastrahlung werden aufgrund ihrer höheren Sensitivität vorwiegend organische Polymere, wie Zellulosenitrat (CN) oder Polyallyldiglycolcarbonat (PADC) verwendet. Um die latenten Kernspuren für die Untersuchung mit einem optischen Mikroskop sichtbar zu machen, werden sie mit Laugen geätzt. Hierbei beeinflussen

### 3 Verwendete Analysemethoden



**Abbildung 3.1: Ein Vergleich von unterschiedlichen Tracks**

Ein Vergleich von Tracks, die durch Alphateilchen von unterschiedlichen Isotopen stammen und damit unterschiedliche Energien besitzen, zeigt, dass die Tracks von Alphateilchen mit geringeren Energien eher intensiv erscheinen und eine runde Spitze besitzen. Mit zunehmender Energie werden die Tracks schmäler und länglicher und die Spitzen kleiner. Der Vergleich der Spitzen von Tracks mit gleichen Eintreffwinkeln gibt daher Auskunft über die Energie des Alphateilchens. [Vla16]

die Wahl der Lauge, die Temperatur beim Ätzen und die gewählte Dauer des Vorgangs das Aussehen der erhaltenen Tracks. Durch standardisierte Ätzverfahren und automatisierte Bildanalysen ist es möglich, an den sichtbar gemachten Tracks Alpha-Partikel Spektrometrie zu betreiben. Dabei wird ausgenutzt, dass jedes Isotop beim Alpha-Zerfall Alphateilchen einer bestimmten Energie emittiert. Aufgrund dieser Energiedifferenzen unterscheiden sich die einzelnen Tracks leicht in Größe und Form voneinander (s. Abbildung 3.1). [Bon96, Sim13]

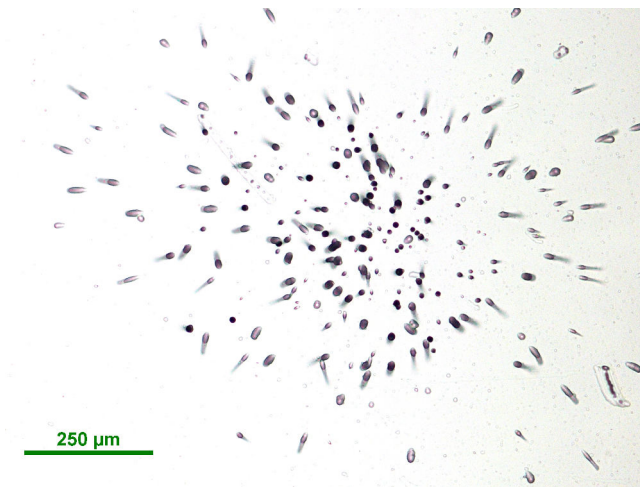
Zur Bestimmung der vorhandenen Isotope in einer Probe werden die Tracks auf den Detektoren analysiert und mit Tracks von Kalibrierproben verglichen, die beim selben Ätzvorgang mitgeätzt worden sind. Dabei ist jedoch nicht jeder Track geeignet, da die einzelnen Tracks unter bestimmten Winkeln auftreffen müssen und sich nicht überlappen dürfen. Auch verliert jedes Alphateilchen Energie auf dem Weg von seinem Entstehungsort in der Probe bis zum Auftreffen auf den Detektor. Je nach Größe der Quelle, Position in der Probe und einer überdeckenden Schicht kann sich dadurch die Form der Tracks mehr oder weniger stark verändern, was bei der Betrachtung der Ergebnisse dieser Analysen berücksichtigt werden muss. [Sim13]

Mit den Kernspurdetektoren lassen sich Hot Particles auffinden, die in dem Detektormaterial ein charakteristisches radialsymmetrisches Cluster von Tracks, einen sogenannten Spot, erzeugen (s. Abbildung 3.2). Dabei ist es möglich, neben der Position des Hot Particles auch die Aktivität zu ermitteln. [Car03]

#### 3.1.2 Verwendete Detektoren und deren Analyse mit einem optischen Mikroskop

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Detektoren getestet: der CN-85 Detektor von der Firma Kodak, der LR-115 Detektor von der Firma Dosirad und der CR-39-Detektor





**Abbildung 3.2: Ein Spot auf einem Kernspurdetektor**

Die Mikroskopaufnahme eines CN-85 Kernspurdetektors zeigt einen Spot, der auf ein Alphastrahlung emittierendes Hot Particle hindeutet. Er weist das typische radialsymmetrische Cluster von Tracks auf.

von der Firma TASL (Produktname: TASTRAK, Material: PADC). Eine Beschreibung der Detektoren und ihrer Tests findet sich in Abschnitt 5.1.

Nach dem Ätzen wurden die Detektoren mit einem optischen Mikroskop, dem Eclipse LV-DAF von der Firma Nikon, untersucht (s. Abschnitt 6.6). Das Mikroskop ist mit motorisierten x-, y- und z-Achsen, einem dynamischen Autofokus, einer hochauflösenden Farbkamera sowie einem Bildauswerteprogramm ausgestattet. Eine automatische Aufnahme großer Detektoroberflächen mit gleichzeitiger Speicherung der Koordinaten ist möglich (Ausstattung und Einstellungen s. Abschnitt A.2).

Zusätzlich können mit dem Mikroskop Aufnahmen der TOF-SIMS-Proben gemacht werden (s. Abschnitt 6.6). Dafür wird das EDF-Modul (engl. extended depth of focus, dt. erweiterte Tiefe des Fokus) verwendet, mit dem größere Bilder von Proben mit starker Topographie aufgenommen werden können. Dazu wird in x- und y-Richtung jeweils eine Reihe von Bildern in z-Richtung (sogenannte z-Stapel) aufgenommen. Aus jedem z-Stapel wird ein fokussiertes Bild berechnet und anschließend werden alle fokussierten z-Bilder in x- und y-Richtung zusammengesetzt.

## 3.2 Digitale Autoradiographie

### 3.2.1 Grundlagen

Photostimulierbare Leuchtstoffkristalle speichern, wie in [Ame88] und [Tak85] beschrieben, einen Teil der Energie von einfallender Strahlung und geben diese nach anschließender

### 3 Verwendete Analysemethoden

Stimulierung durch sichtbares oder infrarotes Licht als photostimulierte Lumineszenz wieder ab. Die Intensität der photostimulierten Lumineszenz ist dabei proportional zur absorbierten Energie der Strahlung.

Bei der digitalen Autoradiographie wird dieses Phänomen genutzt, um Strahlung orts aufgelöst zu detektieren. Dabei dient eine leuchtstoffhaltige Fotoplatte (engl. phosphor image plate) als primärer Detektor. Sie besteht aus einer flexiblen Kunststoffplatte, die mit einer dünnen Schicht photostimulierbarer Leuchtstoffkristalle, wie z.B. BaFBr:Eu<sup>2+</sup>, beschichtet ist. Wird der Detektor einer Strahlung ausgesetzt, wird diese durch die Oxidation von Eu<sup>2+</sup> zu Eu<sup>3+</sup> absorbiert. Die dadurch frei werdenden Elektronen werden in Brom-Gitterlücken gefangen, in denen sie temporär sogenannte Farb-Zentren bilden. Nach der Bestrahlung wird der Detektor mit einem Laser gescannt. Das Laserlicht stimuliert die angeregten Farb-Zentren, sodass die gefangenen Elektronen wieder freigesetzt und die Eu<sup>3+</sup> Ionen zu angeregten Eu<sup>2+</sup> Ionen umgewandelt werden. Das angeregte Eu<sup>2+</sup> fällt in seinen Grundzustand zurück unter Aussendung von Lumineszenz, die mit speziellen Kameras orts aufgelöst detektiert werden kann. Die Wellenlänge des stimulierenden Laserstrahls (ca. 600 nm) ist in einem anderen Wellenlängenbereich als die emittierte photostimulierte Lumineszenz (ca. 390 nm), sodass durch sie kaum Störungen auftreten. [Ame88, Tak85]

Ein auf eine Fotoplatte fallendes Alpha- oder Betateilchen erzeugt einen einzelnen Count auf der Platte. Die so aufgenommenen Signale können als Bilder mit bis zu 16-bit Tiefe dargestellt werden. Die Auswertung der Bilder erfolgt mit speziellen Bildbearbeitungsprogrammen, da die Unterschiede zwischen Untergrund, Alpha- und Beta-Ereignis nur bedingt mit bloßem Auge erkennbar sind. Die Programme geben die aufgenommenen Signale als Histogramme in einzelnen Spektren aus. Nach einem Vergleich mit Spektrendatenbanken ist es möglich, einzelne Counts entweder als Untergrund zu verwerfen oder als Alpha- oder Beta-Ereignis auszugeben. Dabei ist eine Unterscheidung zwischen Alpha- und Beta-Ereignissen möglich, sofern der Untergrund gering und die Selbstabsorption zu vernachlässigen ist. Eine Zuordnung von einzelnen Alpha-Ereignissen zu einem bestimmten Isotop ist dagegen bisher nur bedingt möglich. [Zei10, Zei98]

Eine andere Möglichkeit zur Diskriminierung der Strahlungsarten ist die Kombination mehrerer Fotoplatten, die übereinander auf eine Probe gelegt werden. Die kurzreichweitige Alphastrahlung ist bei der anschließenden Auswertung der Fotoplatten nur auf der ersten Platte sichtbar, während hochenergetische Beta- und Gammastrahlung auch mehrere Fotoplatten durchdringen. [Ent03]

#### 3.2.2 Verwendete Fotoplatten und Scanner

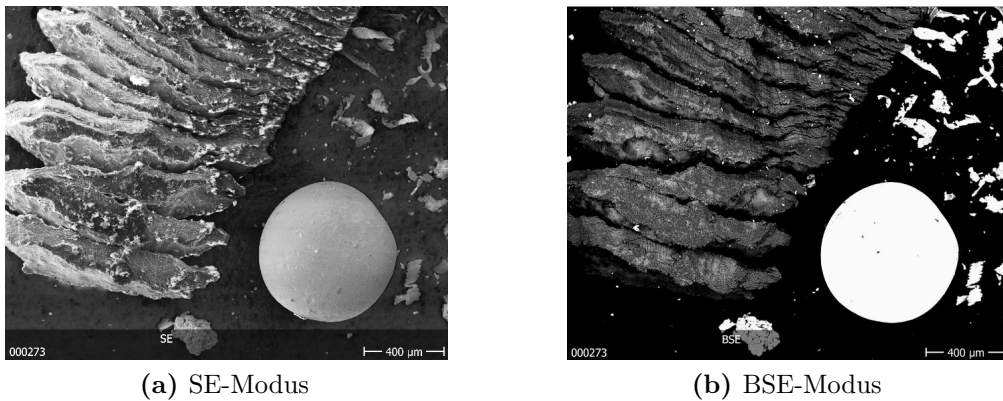
Einige Proben wurden an der Norwegian University of Life Sciences mit einer BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-haltigen Imaging Plate von Molecular Dynamics untersucht, die mit dem Fotoplatten Scanner Typhoon 8600 von Molecular Dynamics mit einer Laserstrahlung von 600 nm ausgelesen wurden.

### 3.3 Rasterelektronenmikroskopie

#### 3.3.1 Grundlagen

Wie in [Wet00] beschrieben, können mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM, engl. scanning electron microscope, SEM) Oberflächen mit lateralen Auflösungen von bis zu 2 nm sowohl auf ihre Topografie als auch auf ihre elementare Zusammensetzung untersucht werden. Dabei rastert ein fein gebündelter Primärelektronenstrahl die Oberfläche einer Probe ab. Durch die Wechselwirkung der Elektronen mit der Oberfläche kommt es zur Emission von Sekundärelektronen- und Röntgenstrahlung.

Durch inelastische Atomanregungen entstehen Sekundärelektronen mit Energien bis maximal 50 eV. Ihre Auslösetiefe beträgt lediglich wenige Nanometer. Werden sie im Sekundärelektronenkontrast-Modus (SE-Modus) detektiert und abgebildet, entstehen Abbildungen der Proben topographie (3.3 (a)).



**Abbildung 3.3: REM-Aufnahmen einer Probe mit verschiedenen Metallen**

- (a) Die Aufnahmen im SE-Modus stellen die Topographie und Struktur einer Probe dar.  
 (b) Im BSE-Modus werden Proben mit Materialkontrast dargestellt. Das Kügelchen aus Uran erscheint dadurch heller und hebt sich von seiner Umgebung ab, die aus leichteren Elementen besteht. Werden Partikel gesucht, die aus schweren Elementen bestehen, sind Aufnahmen im BSE-Modus besser geeignet.

Im BSE-Modus werden die zurückgestreuten Primärelektronen (engl. backscattered electrons) detektiert. Sie kommen aus einer Tiefe von einigen 100 nm und besitzen Energien zwischen 50 eV und der Primärelektronenenergie. Schwere Elemente streuen die Primärelektronen stärker als leichtere und erscheinen dadurch im aufgenommenen Bild heller. So ist neben einer Abbildung mit Topographiekontrast auch eine Darstellung der Probe mit einem Materialkontrast möglich (s. Abbildungen 3.3 (b)).

Durch die Wechselwirkung von Primärelektronen und der Probenoberfläche wird aus dem gesamten Anregungsvolumen von einigen Kubikmikrometern charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Diese wird bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie

### 3 Verwendete Analysemethoden

(EDX) zur Elementanalyse genutzt. Über die Frequenz der charakteristischen Röntgenstrahlung kann auf die Kernladungszahl des Elements geschlossen werden. So sind qualitative Mikroanalysen möglich für Elemente mit einer Ordnungszahl größer gleich vier beziehungsweise fünf (je nach verwendetem Halbleiterkristall als Detektor).

Die Untersuchungen mit einem REM gelten als zerstörungsfrei. Die Proben sollten sowohl stabil unter Hochvakuumbedingungen als auch unter Elektronenbestrahlung sein. Für Messungen mit einem REM müssen die Proben elektrisch leitend sein. Um auch nichtleitende Proben messen zu können, werden diese zur Verhinderung von elektrischer Aufladung mit dünnen leitenden Schichten von wenigen Nanometern Gold oder Kohlenstoff bedampft. Dagegen können mit einem ESEM (environmental scanning electron microscope, dt. Umwelt-Rasterelektronenmikroskop) nichtleitende Proben ohne vorherige Bedampfungen untersucht werden, da es mit variablen Druckbedingungen schon bei höheren Drücken stabil arbeitet und durch den schlechten Druck Ladung abfließen kann.

#### 3.3.2 Zur Untersuchung genutzte Rasterelektronenmikroskope

In dieser Arbeit wurden Proben an drei verschiedenen Instituten mit einem REM untersucht.

Zum einen wurden Proben am Institut für Transurane des Joint Research Centers der European Commission in Karlsruhe untersucht. Diese Messungen wurden zur Ermittlung der nötigen Probenvorbereitung bei der Suche nach Hot Particles in Umweltproben mit einer TOF-SIMS durchgeführt (s. Abschnitt 5.3). Das für die Untersuchungen verwendete Rasterelektronenmikroskop war ein Philips XL-40 mit den Programmen DISS 5 (Digital Image Scanning System 5) von point electronic GmbH, IDFix von der Firma SAMx, DIPS (Digital Image Processing System) von point electronic GmbH und Microscope Control von Philips Electron Optics B.V..

An der Norwegian University of Life Sciences wurden einige Proben mit Gammaskopie und Autoradiographie untersucht und anschließend an einem ESEM, dem Zeiss Evo 50, gemessen. Verwendet wurde die Software Inca von der Firma Oxford Instruments (vgl. Abschnitt 5.2).

An der Lomonosov Moscow State University wurden die Proben mit einem JEOL JSM-6480LV und der Software Inca von der Firma Oxford Instruments analysiert (s. Abschnitte 9.4 und 10.5).

## 3.4 Mikro-RFA

### 3.4.1 Grundlagen

Wie in [Sch08] beschrieben, kann mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) die elementare Zusammensetzung von Materialien mittels Röntgenfluoreszenz untersucht werden. Dabei werden die Atome in einer Probe durch Strahlung hoher Energie (im Bereich von 0,1 – 100 eV, mit z.B. Ionen-, Röntgen- oder Gammastrahlung) angeregt, wodurch Elektronen aus inneren Schalen eines Atoms herausgeschlagen werden. Die so entstehenden Lücken werden durch Elektronen aus äußeren Schalen aufgefüllt. Dabei tritt eine für das Atom charakteristische Röntgenstrahlung auf, die zur Elementanalyse benutzt wird (vgl. EDX in Abschnitt 3.3.1).

Die Proben müssen für eine Analyse nicht chemisch aufbereitet werden und werden zerstörungsfrei analysiert. Für qualitativ hochwertige Messergebnisse spielt die Probenvorbereitung jedoch eine wichtige Rolle. So ist bei Feststoffen eine geschliffene und polierte Oberfläche von Vorteil und pulverförmige Proben sollten in Tablettenform gepresst oder gegossen werden sowie einen Teilchendurchmesser von weniger als 50 µm besitzen.

Bei einer Mikro-RFA wird der primäre Röntgenstrahl durch spezielle Röntgenoptiken fokussiert, sodass eine Auflösung im Mikrometerbereich erreicht werden kann.

### 3.4.2 Verwendete Mikro-RFA

Im Institut für Anorganische Chemie, Arbeitskreis Analytische Chemie, der Leibniz Universität Hannover wurde die Analysemethode für die Suche nach Hot Particles in Umweltproben getestet (s. Abschnitt 5.4). Dazu wurden SIMS-Proben mittels Mikro-RFA mit einer EAGLE µProbe von EDAX Inc., Röntgenanalytik Messtechnik GmbH, untersucht.

## 3.5 Sekundärionen-Flugzeit-Massenspektrometrie

### 3.5.1 Grundlagen

Die Sekundärionen-Flugzeit-Massenspektrometrie kombiniert die analytische Technik der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) mit einem speziellen Typ von Massenanalysatoren, dem Flugzeit-Massenspektrometer (engl. Time-of-Flight Mass Spectrometer, TOF-MS). Dadurch ist es möglich, Oberflächen mit einer hohen lateralen Auflösung bei einer guten Massenauflösung zu untersuchen. [Gro13]

### 3 Verwendete Analysemethoden

Mit einer statischen SIMS werden feste Oberflächen mit einem fokussierten und gepulsten Primärionenstrahl abgerastert. Durch induzierte Stoßkaskaden werden Elektronen, Photonen, Atome und Moleküle aus Bereichen von fünf bis zehn Nanometern und einer Tiefe von ein bis zwei Monolagen emittiert. Da die Oberfläche nur minimal abgetragen wird, gilt diese Methode als nichtinvasiv.

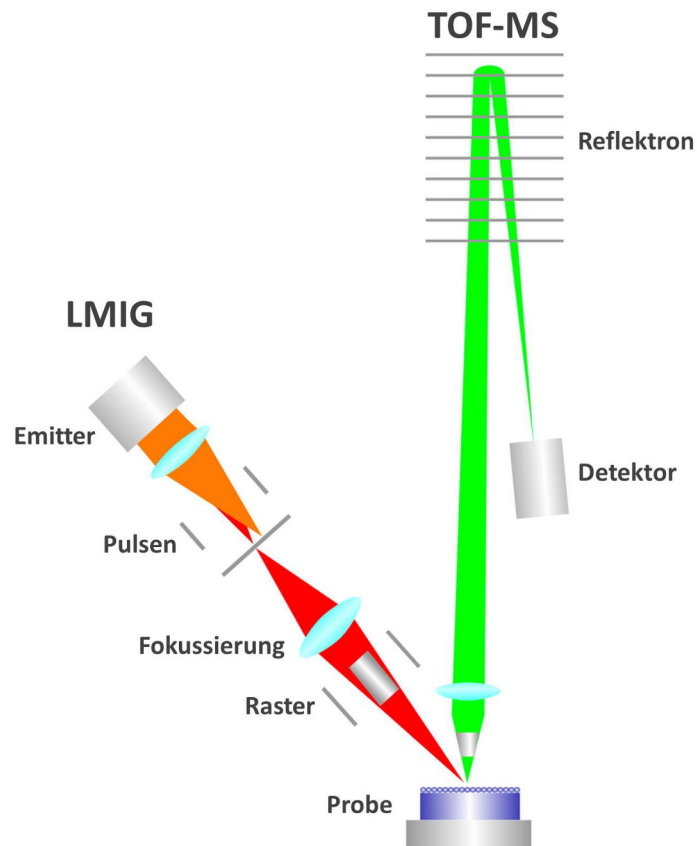
Der größte Teil der emittierten Atome und Moleküle ist neutral, etwa ein Prozent wird jedoch ionisiert [Bec07]. Diese sogenannten Sekundärionen (SI) werden anschließend mit dem Flugzeit-Massenspektrometer analysiert. Dafür werden sie beschleunigt und extrahiert. In einer feldfreien Driftstrecke dispergieren sie nach ihrem unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ). Dadurch kommen leichtere Ionen schneller am Detektor an als schwerere. So werden mit einem Primärionenpuls alle Elemente einer Probe analysiert. Mit einem TOF-MS können somit schneller Analysen über große Massenbereiche durchgeführt werden als mit anderen Methoden, die pro Messung lediglich über einen eng begrenzten Massenbereich scannen, wie die Magnetsektorfeld- oder Quadropol-Massenspektrometer. [Gro13]

#### 3.5.2 Aufbau und Funktionsweise der TOF-SIMS 5

Die Untersuchungen wurden am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz der Leibniz Universität Hannover (IRS) mit einer TOF-SIMS 5 von der Firma ION-TOF durchgeführt. Der Aufbau des Geräts ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt. Die TOF-SIMS besitzt als Primärionenquelle eine LMIG (liquid metal ion gun, dt. Flüssigmetall-Ionenkanone), mit der sowohl  $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Bi}_3^+$ ,  $\text{Bi}_3^{++}$  als auch  $\text{Mn}^+$ -Ionen produziert werden können. Über diverse Optiken wird der Primärionenstrahl auf die Probe fokussiert. Mit der zugehörigen Software (Surface-Lab 6.5) werden über vorkonfigurierte Einstellungen, sogenannte Settings, die Optiken eingestellt und anschließend vom Benutzer feinjustiert.

Bei einer Messung rastert der Primärionenstrahl die Probe pixelweise entweder von oben nach unten ab (für eine optimale Bildqualität) oder nach einem bestimmten Muster, bei dem die Punkte möglichst weit auseinander liegen (bei nicht-leitenden Proben). Je nach angelegter Spannung werden die entstandenen positiven oder negativen Sekundärionen zum Analysator hin beschleunigt. Sie werden nach jedem einzelnen beschossenen Pixel mit dem TOF-MS detektiert. So können zusätzlich zu einem Massenspektrum der gesamten Fläche orts aufgelöste Totalionenbilder sowie Bilder von Ionen einzelner zuvor ausgewählter Massen ausgegeben werden.

Je nach Messvorhaben können unterschiedliche Settings gewählt werden, die sich innerhalb weniger Sekunden von einer Messung zur nächsten ändern lassen. Das Standard-Setting bei der TOF-SIMS 5 ist das Spectrometry-Setting (s. Abbildung 3.5 (a)). Damit können auf Grund von sehr kurzen Primärionenpulsen Spektren mit Massenaufösungen von bis zu  $m/\Delta m = 12000$  aufgenommen werden. Allerdings ist der Fokus dabei etwa  $3\ \mu\text{m}$  groß, sodass die zugehörigen Sekundärionenbilder lediglich einen groben Überblick von der



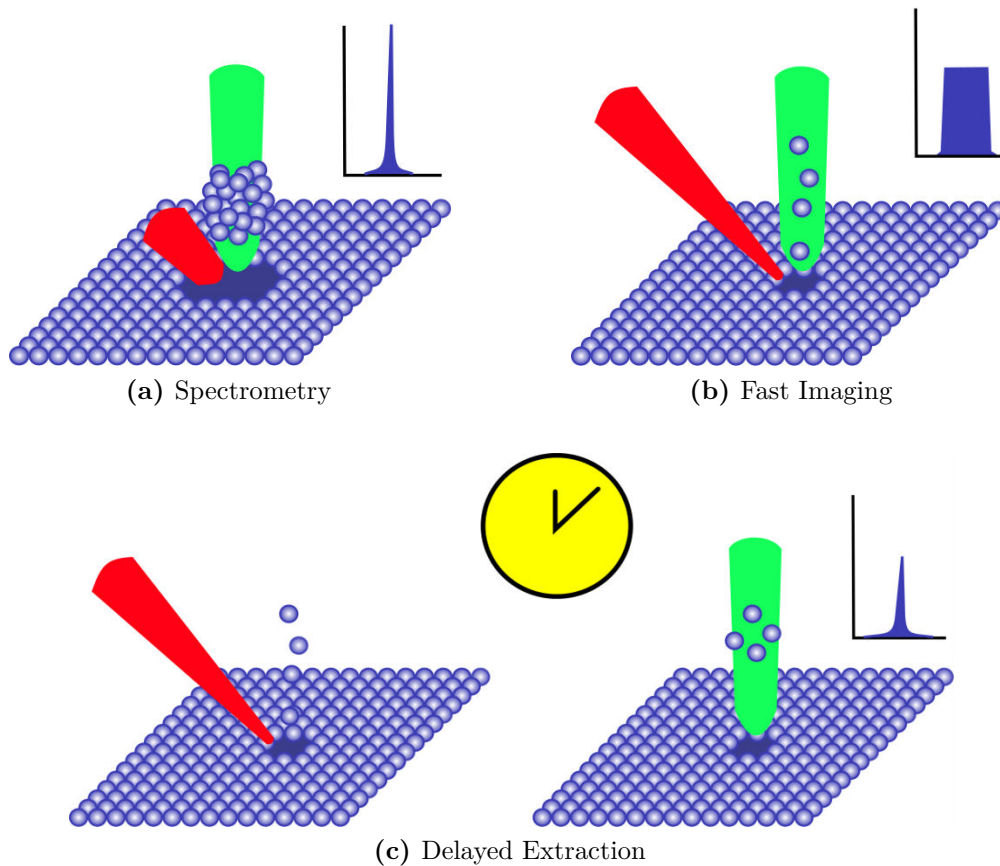
**Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau der TOF-SIMS 5**

Die Primärionen werden über mehrere Optiken in kurzen Pulsen auf eine Probe fokussiert. Dort lösen sie aus der Oberfläche Sekundärionen aus, die mit einem Flugzeitmassenspektrometer analysiert werden.

Probe liefern. Eine bessere laterale Auflösung bis etwa 70 nm ist mit längeren Pulsen und weniger Primärionen mit dem Fast Imaging-Setting möglich (s. Abbildung 3.5 (b)). Aufgrund der längeren Primärionepulse ergeben sich jedoch Spektren mit einer deutlich schlechteren Massenauflösung. Einen Kompromiss zwischen der lateralen Auflösung vom Fast Imaging-Setting und der Massenauflösung vom Spectrometry-Setting bietet das Analysator-Setting „Delayed Extraction“ (s. Abbildung 3.5 (c)). Dabei ist bei dem Beschuss der Probe mit den Primärionen das Extraktionsfeld noch nicht angeschaltet, wie es im Standard-Analysator-Setting der Fall ist, sondern wird erst zugeschaltet, nachdem der Primärionepuls beendet ist. Dadurch hat sich die Sekundärionenwolke bereits etwas im Raum verteilt. So kann bei der Aufnahme mit einem Imaging-Setting die Massenauflösung verbessert werden, die aufgrund der langen Pulse schlechter ist und zusätzlich durch Unterschiede in der Flugzeit bei topographischen Proben entstanden sein könnte.

Neben der Primärionenquelle besitzt die TOF-SIMS zwei zusätzliche Sputterquellen, eine DSC-S (dual-source column, dt. zwei-Quellen Säule) für das Sputtern mit sehr niedriger

### 3 Verwendete Analysemethoden



**Abbildung 3.5: LMIG- und Analyse-Modi bei TOF-SIMS-Messungen**

(a) Mit kurzen Primärionenpulsen (rot) ergeben sich Spektren mit hohen Massenauflösungen. (b) Wird der Fokus verringert, müssen die Pulse verlängert werden, um ausreichend Primärionen für die Analyse (grün) zu liefern. Dadurch verbessert sich der Fokus, aber das Signal wird schwächer und die Massenauflösung schlechter. (c) Durch eine Kombination aus fokussierten Pulsen (rot) und einer verzögerten Analyse (grün) können Aufnahmen mit guter Qualität und Massenauflösung entstehen.

Energie mit Caesium- oder Sauerstoffionen und eine GCIB (gas cluster ion beam, dt. Gas-Cluster-Ionenkanone) für das Sputtern mit Argonclustern. Beim Sputtern rastert ein Ionenstrahl aus den oben genannten Quellen die Probe ab, nachdem der Primärionenstrahl die Probe beschossen und der Analysator die Sekundärionen eingefangen hat. Anschließend werden die vom Sputtern ausgelösten Ionen durch Potentialänderungen von der Probe weggedrückt, bevor der Primärionenstrahl das nächste Mal auf die Probe schießt, sodass sie nicht mit den Sekundärionen zusammen analysiert werden. Durch das Sputtern wird in der Regel mehr Material von der Probenoberfläche abgetragen, als durch den Primärionenstrahl. Dadurch kann eine Probenoberfläche gesäubert werden oder ein wohldefinierter Krater für die Aufnahme von Tiefenprofilen geschossen werden.

Die Messungen finden im Vakuum statt, weswegen die zu untersuchenden Proben vakuumstabil sein müssen. Die TOF-SIMS besitzt eine Floodgun, mit der Elektronen



auf die Probenoberfläche geschossen werden können, um ein Aufladen der Probe zu verhindern. Dadurch ist es möglich, auch nicht-leitende Proben zu messen. Allerdings sollten die Proben nur geringe Topographien aufweisen, da der Abstand zwischen dem gemessenen Punkt auf der Probenoberfläche und der Analysatorspitze lediglich 1,6 mm beträgt. Außerdem sollten sie eine Mindestgröße von etwa 2,5 mm Durchmesser aufweisen, weil am Rand der Probe Potentialunterschiede die Qualität der Messungen verringern.

Die TOF-SIMS besitzt zwei verschiedene Probenhalter. Bei dem sogenannten Backmount-Halter werden kleine, maximal  $1 \times 1,5 \text{ cm}^2$  große Proben von unten in den Halter eingespannt und können bei Messungen automatisiert angefahren werden. Auf den Topmount-Haltern können Proben mit größeren Abmaßen montiert werden, jedoch müssen sie von Hand angefahren und justiert werden. Die Probenhalter können für Messungen in der SIMS in x-, y- und z-Richtung verfahren sowie gedreht und gekippt werden.

## 3.6 Resonante Laser-SNMS

### 3.6.1 Grundlagen

Durch die Kopplung einer TOF-SIMS mit einem optimierten Laser-System kann mittels resonanter Laser-Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (engl. resonant laser secondary neutral mass spectrometry, kurz SNMS) für bestimmte Elemente eine Isobarenunterdrückung erreicht werden.

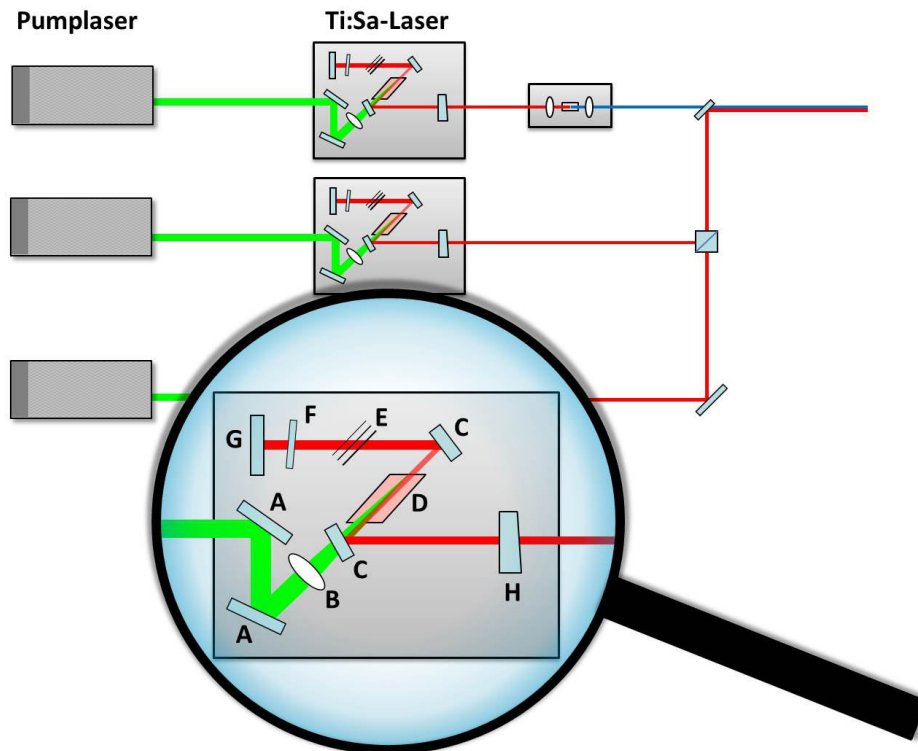
Wie in Abschnitt 3.5.1 erwähnt, werden bei dem Sputterprozess der SIMS neben einem geringen Anteil von Sekundärionen hauptsächlich sekundäre Neutralteilchen (SN) aus der Probe herausgelöst. Bei dem Verfahren der SNMS werden zuerst die Sekundärionen durch ein angelegtes Feld zwischen Probe und Extraktor aus der Extraktionszone entfernt. Anschließend werden die sekundären Neutralteilchen durch räumlich und zeitlich aufeinander abgestimmte Laser elementselektiv resonant nachionisiert. Dazu werden die im Grundzustand befindlichen Atome des zu untersuchenden Elements anhand einer Anregungsleiter resonant angeregt und ionisiert. Da die verwendeten Übergänge aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Energieniveaus in der Atomhülle elementspezifisch sind, kann durch die selektive Ionisation eine Isobarenunterdrückung erreicht werden. [Wen00, Erd03]

Am IRS wurden eine SNMS aufgebaut und erste Messungen an standardisierten Uran-Partikeln sowie an Uran-Partikeln aus Umweltproben durchgeführt [Fra17]. Außerdem wurden Anregungsschemata zum Plutonium- und Strontiumnachweis erarbeitet [Rae12, Bos16].

### 3 Verwendete Analysemethoden

#### 3.6.2 Das Laser-System am IRS

Abbildung 3.6 zeigt das Lasersystem am IRS, das aus einem System von drei Pumplasern und drei Ti:Sa-Lasern besteht, das mit der in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen TOF-SIMS gekoppelt ist. Bei den Pumplasern handelt es sich um drei gepulste, resonatorintern frequenzverdoppelte Nd:YAG-Laser vom Typ DM60-532 der Firma Photonics Industries mit einer Repetitionsrate von 10 kHz. Sie emittieren mit Pulslängen von weniger als 200 ns Licht der Wellenlänge 532 nm. Die Ti:Sa-Laser wurden von der Werkstatt des Instituts für Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz gefertigt, sind durchstimmbare von 690 – 960 nm und bestehen aus z-förmigen Resonatoren mit einem Lyot-Filter und einem Etalon, so dass eine Linienbreite von etwa 5 GHz erreicht wird. Nachdem der erste Ti:Sa-Laser mittels eines Beta-Bariumborat-Kristalls bei Raumtemperatur verdoppelt worden ist, werden alle drei Laserstrahlen über polarisierende und dichroitische Optiken überlagert und über Spiegel in die TOF-SIMS geleitet. [Bos16]

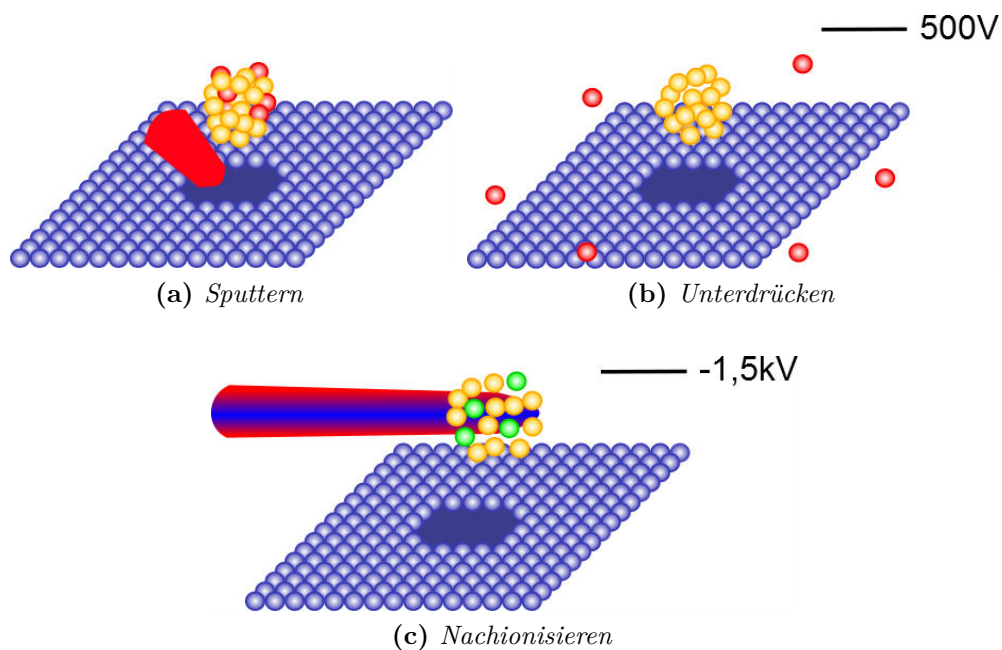


**Abbildung 3.6: Aufbau des Lasersystems am IRS**

Das Lasersystem am IRS besteht aus drei Nd:YAG-Lasern, die jeweils einen Ti:Sa-Laser pumpen. Die Abbildung zeigt den Aufbau der Ti:Sa-Laser, deren Hauptkomponenten eine Reihe von Spiegeln (A), Hohlspiegeln (C), eine Linse (B), ein End- (G) und ein Auskoppelspiegel (H) zur Strahlführung, der Ti:Sa-Kristall (D) sowie ein Lyotfilter (E) und ein Etalon (F) zur Frequenzselektion sind. Mit ihnen wird Laserstrahlung in einem Wellenlängenbereich von 690 - 960 nm erzeugt, die zusätzlich frequenzverdoppelt werden kann. Das so auf das zu analysierende Element eingestellte Licht der drei Laser wird überlagert und über Spiegel in die TOF-SIMS geleitet.

In Abbildung 3.7 wird die schematische Darstellung des Extraktionsvorgangs bei SNMS-Messungen gezeigt. Die Einstellungen an der TOF-SIMS werden an die Analyse von nachionisierten Neutralteilchen angepasst. Dazu wird das Extraktionsdelay wie beim Delayed Extraction-Setting nach hinten verschoben, damit zwischen dem primären Sputterpuls der TOF-SIMS und der Analyse ein zeitlicher Versatz entsteht (s. Abschnitt 3.5.2). Außerdem wird eine Spannung von 500 V zwischen dem Extractor und dem Probenhalter angelegt, die die Primärionen aus der entstandenen Sputterwolke entfernt. Mittels eines Verzögerungsgenerators vom Typ SRS 645 der Firma Stanford Research Systems wird ein Triggersignal der TOF-SIMS ausgelesen und eine Überlagerung der Laserpulse und des Extraktionspulses durch Auslösen der Pumplaser erreicht. So wird gewährleistet, dass die Laser die gesputterte Wolke von Neutralteilchen zum richtigen Zeitpunkt zwischen der Unterdrückung der Primärionen und dem einsetzenden Analysationspuls erreichen.

Da die Teilchenwolke sich bei dem Ionisationsprozess bei der SNMS weiter ausbreitet als bei TOF-SIMS-Analysen, liegt die Massenauflösung lediglich im Bereich von  $m/\Delta m = 100 - 1000$ . Diese ist jedoch ausreichend, da der Ionisationsvorgang elementselektiv verläuft und die resultierende Massenauflösung für die Unterscheidung von Isotopen genügt. Die Auflösung aufgenommener Ionenbilder bleibt gegenüber TOF-SIMS-Messungen unverändert.



**Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Extraktionsvorgangs**

Bei dem primären Sputterprozess mit der LMIG entstehen neben den Neutralteilchen (gelb) einige Primärionen (rot). Diese werden vor dem Ionisationsprozess bei der SNMS durch das Anlegen einer Spannung aus der Teilchenwolke entfernt (d). Anschließend ionisiert die Laserstrahlung elementselektiv Neutralteilchen nach (grün) (c).



## 4 Proben

### 4.1 Standardisierte Uranpartikel

#### 4.1.1 Quantifizierung von TOF-SIMS-Analysen

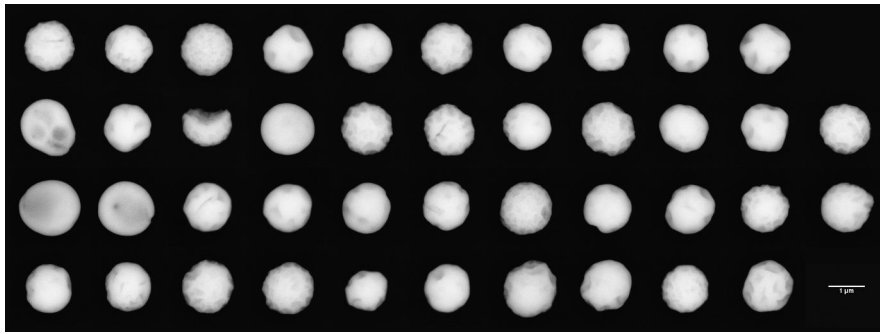
Ein Nachteil bei Analysen mit einer TOF-SIMS ist die schwierige Quantifizierung von Messungen. Das Sputterverhalten der einzelnen Elemente und Moleküle hängt nicht nur von den eingesetzten Primärionen und den Beschleunigungsspannungen ab, sondern auch von der Beschaffenheit der Probe und ist somit schwer vergleichbar [Gro13]. Um trotzdem die Genauigkeit von Analysen an Uranpartikeln sowie die Vergleichbarkeit der einzelnen Ergebnisse miteinander abschätzen zu können, ist es nötig, die Methode mit Hilfe von Präparaten zu kalibrieren, die den zu analysierenden Partikeln so nahe wie möglich kommen. Das ist bei unbekanntem Partikeln, die durch Unfälle freigesetzt wurden und längere Zeit der Witterung ausgesetzt waren, nicht möglich. In den letzten Jahren wurden jedoch Methoden zur Herstellung und Charakterisierung von Standard-Partikeln entwickelt, die zumindest erste Anhaltspunkte liefern können [Ran10, Shi12].

Die in dieser Arbeit verwendeten Uranpartikel wurden wie in [Mid17] beschrieben im Forschungszentrum Jülich hergestellt. In [Kno16] wurde bereits gezeigt, dass bei Effizienz-Messungen mit einer dynamischen SIMS (LG-SIMS von der Firma CAMECA) die über die Messzeit integrierte  $^{238}\text{U}$ -Ionenanzahl pro Partikel im Rahmen ihrer Unsicherheiten konstant ist. Das ist ein Beleg dafür, dass die Uranmenge pro Partikel sehr homogen ist. Die Partikel sind daher zur Verwendung als interner Standard gut geeignet und wurden zum Test der Ermittlung von Isotopenverhältnissen sowie zur Bestimmung der Effizienz bei Messungen von Uran mit der TOF-SIMS verwendet (s. Abschnitt 7).

#### 4.1.2 Herstellung und Charakterisierung

Als Ausgangslösung für die Herstellung der Uran-Partikel wurde die zertifizierte Lösung IRMM-183 vom IRMM (engl. Institute for Reference Materials and Measurements) verwendet [IRM14]. Es handelt sich hierbei um eine Lösung mit abgereichertem Uran mit einem hohen Anteil  $^{236}\text{U}$  (s. Tabelle 7.3). Das Isotopenverhältnis wurde sowohl mittels Messungen mit einem  $\text{UF}_6$ -Gas-Inlet-Massenspektrometer mit einer Elektronen-Stoß-Ionisationsquelle, als auch über Messungen mit TIMS und einer dynamischen SIMS

## 4 Proben



**Abbildung 4.1: REM-Charakterisierung der standardisierten Uranpartikel**

Die Partikel sind ungleichmäßig geformt und enthalten Hohlräume. Dadurch ist eine Bestimmung der Masse über die Größe nicht möglich. [Dür16]

ermittelt. Nach der Partikelherstellung liegt die Variabilität dieses Isotopenverhältnisses im Bereich von etwa 3 % relativer Standardunsicherheit.

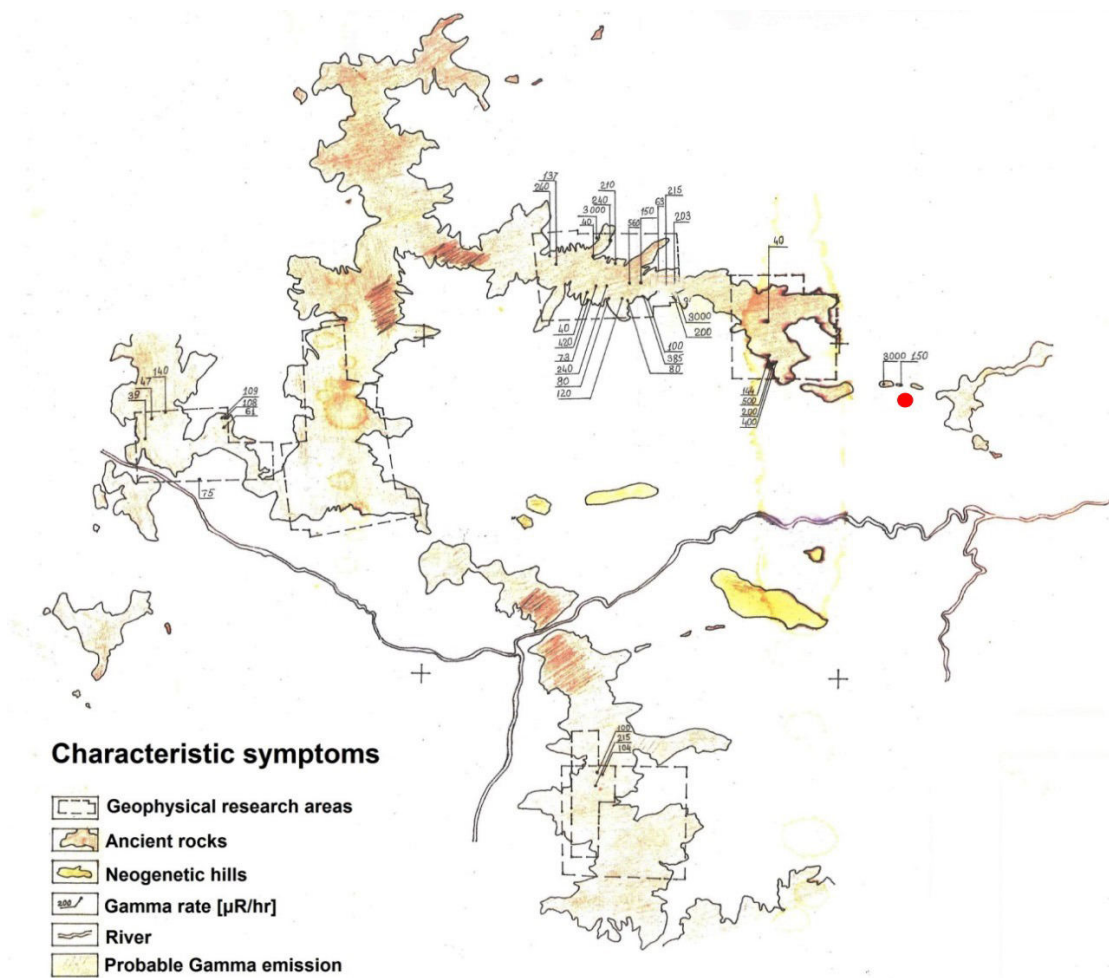
Bei der Produktion werden die Partikel mit einem VOAG (engl. Vibrating orifice aerosol generator, Model 3450 der Firma TSI Inc.) erzeugt, getrocknet und für die Partikelbildung hitzebehandelt [Mid17]. Für die Analysen mit der TOF-SIMS wurden die Partikel auf einen  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  großen Si-Wafer deponiert. Die Charakterisierung mit einem REM ergab, dass sie einen Durchmesser zwischen  $1,3 - 1,4 \mu\text{m}$  (s. Abbildung 4.1) besitzen und der Abstand zwischen den Partikeln im Bereich von  $50 - 100 \mu\text{m}$  liegt. Mittels XRD-Messungen einzelner Partikel am Synchrotron des Paul Scherrer Instituts in Villigen, Schweiz, wurde ermittelt, dass die Partikel überwiegend aus  $\text{U}_3\text{O}_8$  bestehen.

Die Masse des Urans pro Partikel wird nicht über die Größe der Partikel bestimmt, da diese auch Hohlräume enthalten, wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist. Die Ermittlung erfolgt stattdessen über eine Berechnung anhand der Einstellungen an der VOAG [Mid17]. Daraus folgt, dass 90% der Partikel  $5,43(20) \text{ pg}$  Uran pro Partikel enthalten. Allerdings sind 10% der Partikel aus mehr als einem Tropfen entstanden und bestehen aus einem vielfachen der einfachen Uranmasse.

## 4.2 Kabul-Proben

### 4.2.1 Motivation

Von 1981 bis 1985 wurden in Kabul, Afghanistan, und den umliegenden Gebieten komplexe geophysikalische Messungen durchgeführt, die u.a. radiometrische Methoden umfassten. In einigen nördlichen Teilen von Kabul wurden hohe Ortsdosisleistungen aufgrund von Gammastrahlung gefunden (s. Abbildung 4.2) [Moh87]. Einige genommene Proben wurden 1984 in der UdSSR untersucht. Die Untersuchungen ergaben, dass die Proben Thorium und Seltene Erden enthielten.



**Abbildung 4.2: Handgezeichnete radiometrische Karte von Kabul**

Die von der AGS rekonstruierte und übersetzte Karte aus dem Jahr 1987 zeigt radiometrische Charakteristika von Kabul und Umgebung ([Moh87], angepasst). Der Bau von Wohnhäusern sowie der Gesteinsabbau in den radiologisch auffälligen Gebieten birgt ein Gesundheitsrisiko für Bewohner und Anwohner.

Die hier untersuchte Bodenprobe *Kabul* wurde an der rot markierten Stelle genommen (s. Abschnitt 4.2.2). Die dort angegebene Ionendosis entspricht in etwa einer Ortsdosisleistung von  $30 \mu\text{Sv/h}$ .

Zur Zeit stellt der Bau von Wohnhäusern sowie der Gesteinsabbau in den betroffenen Gebieten ein Gesundheitsrisiko für die Bewohner und Arbeiter dar [Afg12]. Daher hat die Afghan Atomic Energy High Commission (kurz AAEHC) in Zusammenarbeit mit dem Afghanistan Geological Survey (kurz AGS) und der Universität Kabul beschlossen, genaue Analysen durchzuführen. Es wurden weitere Proben genommen, die u.a. am IRS untersucht wurden [Tan17].

Bei der Untersuchung von einer der Proben, wurde ein  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Isotopenverhältnis gemessen, das auf abgereichertes Uran (engl. depleted uranium, DU) hindeutete. Dieses

## 4 Proben

Verhältnis sollte mit der TOF-SIMS überprüft werden. Bei den Vorbereitungen für die Messungen stellte sich heraus, dass sich die Probe aufgrund ihrer großen Anzahl an uranhaltigen Partikeln sehr gut als Test- und Kalibrierprobe für Messungen mit Kernspurdetektoren, Mikro-RFA und TOF-SIMS eignete (s. Abschnitte 5.4 und 5.5).

### 4.2.2 Probe und Herkunft

Die in dieser Arbeit untersuchte Probe *Kabul* wurde im Februar 2014 in den Ali Khail Bergen genommen (s. Abbildung 4.3 und 4.2). Es handelte sich dabei um eine Bodenprobe, die verhältnismäßig sandig war und aus großen Steinen bestand, die vor den Messungen zerkleinert und gemahlen werden mussten.



**Abbildung 4.3: Aufnahme von der Probennahme in Kabul 2014**

Das Bild zeigt die Probennahme einer Gesteinsprobe. Die hier analysierte Bodenprobe *Kabul* wurde rechts an der Straße im Hintergrund genommen. [Tan16]

## 4.3 Tschernobyl-Proben

### 4.3.1 Motivation

Am 26.04.1986 führte ein fehlgeschlagenes Experiment zu einem Unfall in der vierten Reaktoreinheit des Kernkraftwerks in Tschernobyl, Ukraine. Während der geplanten Abfahrt der Anlage im Rahmen einer Revision sollte ein Test durchgeführt werden, um bestimmte Sicherheitseigenschaften der Anlage nachzuweisen. Aufgrund der Eigenschaften des graphitmoderierten RBMK-1000-Reaktors und einer Reihe von Bedienungsfehlern kam es während dieses Versuchs erst zu einer Xenon-Vergiftung und später zur thermischen Zerstörung des Reaktorkerns durch eine plötzliche Leistungsexkursion. Diese



führte zu Dampfexplosionen, die den Reaktor und das Reaktorgebäude zerstörten, und der Entzündung des Graphitmoderators. [GRS96, Mic06]

In den folgenden zehn Tagen kam es aufgrund von Explosionen und Feuern zu einer Freisetzung von insgesamt 6000–8000 kg radioaktiven Materials, darunter etwa 3–4 % des Kernbrennstoffs, 3 % des gesamten Plutoniuminventars und etwa 4 % des  $^{89}\text{Sr}$ - und  $^{90}\text{Sr}$ -Inventars [INS86, IAE11]. Die nichtflüchtigen Kernkomponenten wurden dabei in Form von radioaktiven Partikeln in der Größe von wenigen Nanometern bis einigen Millimetern freigesetzt. Die Hauptausbreitung erfolgte dabei in nord-westlicher Richtung. Der Großteil wurde innerhalb eines 20 km-Radius deponiert, etwa ein Drittel des partikulären Materials wurde jedoch deutlich weiter transportiert. 1996 wurde eine Sperrzone, die sogenannte „Exclusion Zone“, von insgesamt 4300 km<sup>2</sup> eingerichtet [Ste14, Ent03, GRS96].

Seit dem Unfall wurden zahlreiche Untersuchungen zur genaueren Charakterisierung dieser radioaktiven Tschernobyl-Partikeln durchgeführt [Ber16]. Sie umfassten Analysen und Berechnungen bezüglich der Größe (z.B. [Aha02]), der Aktivitäten, der elementaren Zusammensetzung (z.B. [Lyu94]), der Isotopenverhältnisse (z.B. [Bou08]), des Reaktor-Abbrands (z.B. [Bon11]), der Morphologie der Partikel (z.B. [Aha02]), des Oxidationsverhaltens (z.B. [Bat15]), der Auflösungsraten und des Migrationsverhaltens in der Umwelt (z.B. [Bul09], [Kas12] und [Bug12]).

Diese Untersuchungen führten zu einer Einteilung der radioaktiven Tschernobyl-Partikel in drei Gruppen. Die erste Gruppe bilden die monoelementaren Partikel, häufig auch Ruthenium-Partikel genannt. Sie enthalten neben Ruthenium oft nicht radioaktive Elemente - hauptsächlich Übergangsmetalle - und Isotope mit geringen Aktivitäten wie  $^{125}\text{Sb}$  und  $^{60}\text{Co}$ , aber kaum bzw. kein Uran. Die nächste Gruppe bilden die kondensierten Partikel, die durch Kondensation von flüchtigen Elementen an Sekundärpartikeln entstanden sind. Die dritte Gruppe wird durch uranoxidhaltige Brennstoffpartikel gebildet, die zusätzlich eine Bandbreite an Spalt- und Aktivierungsprodukten enthalten können. Da auch Partikel aus den ersten beiden Gruppen ihren Ursprung im Brennstoff haben und die Gruppen häufig nicht klar abzugrenzen sind, sind die Übergänge zwischen ihnen fließend. [IAE11]

Die uranhaltigen Brennstoffpartikel lassen sich je nach Eigenschaft und Entstehungsprozess auf unterschiedliche Weise unterteilen. Ein Vergleich der elementaren Zusammensetzung und der Entstehungsprozesse wird in [Lyu94] beschrieben. In [Pia90] werden die Partikel nach ihrem Ursprung unterteilt, in Partikel aus Brennelementen aus der ersten Beladung und aus jüngeren Brennelementen. [Kas12] nimmt eine Unterteilung der Brennstoffpartikel nach ihrem Entstehungsprozess und damit einhergehenden Oxidationszuständen und chemischen Stabilität vor. Demnach sind die oxidierten Brennstoffpartikel in einer  $\text{UO}_{2+x}$ -Matrix chemisch relativ instabil, die nicht-oxidierten Brennstoffpartikel in einer  $\text{UO}_2$ -Matrix recht stabil und die Brennstoffpartikel in einer  $\text{ZrU}_y\text{O}_x$ -Matrix gelten als extra-stabil.

Bisher wurden für die Bestimmung der Isotopenverhältnisse von Uran, Plutonium und Strontium mehrere Partikel benötigt, die vor oder während den Messungen zerstört

## 4 Proben

wurden, sodass sie nicht für weitere Analysen zur Verfügung standen. Das ist besonders in dem Fall der Tschernobyl-Partikel sehr von Nachteil, da es mehrere verschiedene Typen von Partikeln gibt und die Isotopenverhältnisse aufgrund des sehr heterogenen Abbrands von 0 – 27 GWd/tU stark schwanken [Tam00]. Daher werden Analysen der Isotopenverhältnisse benötigt, die sensitiv genug für einzelne Partikel sind, zerstörungsfrei sowie element- und isotopenselektiv arbeiten, um in sich stimmige Aussagen zu einzelnen Partikeln und deren Verhalten in der Umwelt liefern zu können. Deshalb sollte das in dieser Arbeit neu entwickelte Verfahren an Tschernobyl-Partikeln angewendet werden, um den ersten Schritt einer solchen ganzheitlichen Analyse durchzuführen.

### 4.3.2 Proben und Herkunft

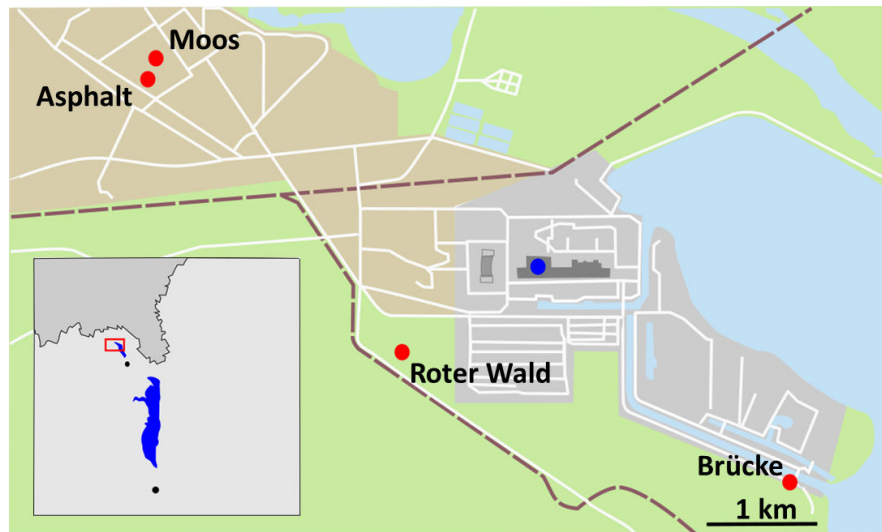
Es wurden Proben untersucht, die auf insgesamt drei verschiedenen Tschernobyl-Exkursionen genommen wurden.

Am 03.10.2007 hat die State University of Agriculture and Ecology (Zhytomyr, Ukraine) mehrere Proben in unterschiedlich stark kontaminierten Gebieten in der Ukraine genommen und für die Analyse am damaligen Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie bereitgestellt, dem heutigen IRS [Bis09]. Von diesen Proben wurde eine Moosprobe untersucht, die auf dem Rathausplatz in Pripjat genommen wurde, einer evakuierten Stadt, die nur wenige Kilometer vom havarierten Reaktor entfernt liegt.

2014 und 2015 fanden zwei Exkursionen des IRS mit Unterstützung der State Ecological Academy of Post-Graduate Education and Management (Kiew, Ukraine) nach Tschernobyl statt. Sie umfassten den Eintritt in die Exclusion Zone sowie in die 10 km Zone um das Kraftwerk. Dabei wurden am 18.09.2014 und am 08.07.2015 verschiedene Proben genommen. Ein Teil der Proben wurde bereits in einer anderen Arbeit untersucht [Bro16]. In dieser Arbeit wurden von den Proben aus 2014 eine Moosprobe, die auf dem Rathausplatz in Pripjat genommen wurde, eine Probe von einer Brücke über den Kühlteich des Kraftwerks und eine Probe aus dem Roten Wald analysiert. Von den Proben aus 2015 wurden zwei Asphalt-Proben untersucht. Tabelle 4.1 zeigt eine Übersicht der Proben, die in dieser Arbeit untersucht wurden, und die Karte in Abbildung 4.4 ihre Herkunftsorte.

**Tabelle 4.1: Liste der Tschernobyl-Proben**

<b>Proben</b>	<b>maximale ODL an der Ober- fläche in <math>\mu\text{Sv/h}</math></b>	<b>Koordinaten des Probennahmeortes</b>	<b>Entfernung zum KKW in km</b>
<i>Moos 2007</i>	13,8		ca. 3,5
<i>Moos 2014</i>	30,7	N51°24'22", E30°3'27"	3,47
<i>Roter Wald 2014</i>	351,2	N51°22'59", E30°4'42"	1,64
<i>Brücke 2014</i>	1,2	N51°22'21", E30°7'54"	2,90
<i>Asphalt 2015</i>	240,1	N51°24'20", E30°3'23"	3,50



**Abbildung 4.4: Karte von den Probennahmeorten in Prypjat und Tschernobyl**

Die Karte zeigt das havarierte Kernkraftwerk (blaue Markierung) sowie die Probennahmeorte der untersuchten Proben aus den Jahren 2014 und 2015 (rot). Der Ausschnitt unten links zeigt den Norden der Ukraine (hellgrau) mit der Grenze zu Weißrussland (dunkelgrau) sowie die markierten Orte Kiew und Tschernobyl (schwarz) als Übersicht.

Das Moos in Pripjat wurde beprobt, da es gegenüber anderen Pflanzen und Oberflächen in seiner Umgebung eine deutlich erhöhte Ortsdosisleistung (ODL) aufwies. Es wurde jeweils ein Stück Moos ausgewählt, von dem eine besonders hohe ODL ausging (s. Abbildung 4.5 (a)).

Die Probe *Roter Wald* wurde auf dem Gebiet eines ehemaligen Nadelwaldes genommen. 1987 wurden dort stark kontaminierte Überreste abgestorbener Bäume und Erde des Waldes sowie einige Gebäudereste in Gräben unter einer 30 – 50 cm dicken Schicht Erde begraben [Kas12]. Das Gebiet befindet sich in geringer Entfernung zum Kraftwerk und zeichnet sich noch heute durch eine besonders hohe ODL aus (s. Abbildung 4.5 (b)).

Bei der Probe *Brücke* wurde am unteren Ende eines Geländers einer Brücke, die über den Kühlteich des Kraftwerks führte, etwas oberflächliche Erde vom Betonuntergrund abgenommen (s. Abbildung 4.5 (c)).

Bei der Exkursion 2014 stellte sich heraus, dass die ODLs auf dem Asphalt vor dem Supermarkt am Rathausplatz in Pripjat sehr heterogen und teilweise stark erhöht waren. Daher wurden bei der Exkursion 2015 an zwei nebeneinander liegenden Stellen Bohrungen im Asphalt vorgenommen (s. Abbildung 4.5 (d)).

## 4 Proben



(a) *Moos*



(b) *Roter Wald*



(c) *Brücke*



(d) *Asphalt*

### Abbildung 4.5: Bilder der Probennahmen in Prypjat und Tschernobyl

Die Aufnahmen zeigen jeweils den Ort der Probennahme sowie das Ergebnis der Messung der Ortsdosisleistung an dem entsprechenden Ort. Dabei zeichneten sich besonders der Rote Wald durch eine insgesamt sehr hohe ODL aus sowie der Asphalt, der diverse Hot Spots von hohen ODLs aufwies.

## 4.4 Fukushima-Proben

### 4.4.1 Motivation

Am 11.03.2011 um 14:46 Uhr Ortszeit ereignete sich ein schweres Erdbeben mit einer Stärke von 9,0 Mw (Momentmagnitudenskala) vor der Ostküste Japans, etwa 130 km östlich von der Stadt Sendai. Das Erdbeben führte zu Zerstörungen am Festland und löste einen Tsunami mit Wellen bis zu 40,5 m Höhe aus, der bereits kurze Zeit später die Küste erreichte. Der Tsunami rollte bis zu 10 km in das Landesinnere hinein und führte zu massiven Zerstörungen entlang der Küstenlinie. Durch das Erdbeben und den Tsunami wurden mehr als 18000 Menschen getötet und über 2600 galten 2013 noch als vermisst. [Ban16]

Das Kernkraftwerk Fukushima Daiichi lag etwa 163 km südwestlich des Epizentrums. Es besaß sechs Siedewasserreaktoren, von denen sich drei zum Zeitpunkt des Erdbebens in Betrieb befanden (Blöcke 1, 2, 3) und drei in Revision (Blöcke 4, 5, 6). Durch das Erdbeben kam es zu Zerstörungen in der Umgebung des Kraftwerks, worauf die externe Stromversorgung des Kraftwerks ausfiel. Daraufhin übernahmen die Notstrom-Dieselmotoren die Stromversorgung und die Blöcke 1 bis 3 wurden schnell-abgeschaltet. Durch den Tsunami wurde kurze Zeit später die Notstromversorgungen des Kraftwerks zerstört. Ohne eine funktionierende Kühlung stieg die Temperatur der Brennelemente an und es kam zu einer teilweisen Kernschmelze. Durch Druckentlastungen und heftige Wasserstoffexplosionen in den Blöcken 1, 2, 3 und 4 kam es in den folgenden Tagen zur Freisetzung von radioaktiven Stoffen in die Umwelt. [Ban16, Ste14]

Bei den freigesetzten Radionukliden handelt es sich primär um die leicht flüchtigen Elemente wie Iod, Caesium oder Edelgase. Es wird geschätzt, dass insgesamt etwa 340 – 800 PBq (ohne Edelgase) an Aktivität freigesetzt wurden. Das sind in etwa 10 – 15 % der bei dem Unfall von Tschernobyl freigesetzten Menge (5300 PBq nach [Uns00]). Über 80 % der freigesetzten Aktivität wurden aufs Meer hinausgetragen und im Pazifischen Ozean deponiert. Die größte Kontamination von Land fand in nordwestlicher Richtung auf einem 40 km langen Gebiet statt. Es wurde eine 600 km<sup>2</sup> große Sperrzone eingerichtet. [Ste14]

Erste Untersuchungen zeigten, dass neben den erwähnten leicht flüchtigen Radionukliden auch geringe Mengen schwer flüchtiger Radionuklide wie Plutonium [Sch13, Zhe12] und Strontium [Pov12] freigesetzt wurden, die jedoch nicht dosisrelevant waren [Mic11]. Da sich Strontium im menschlichen Organismus ähnlich wie Calcium verhält, wurden dennoch genaue Abschätzungen zur freigesetzten Menge sowie Analysen zur Kontamination bestimmter Lebensmittel mit <sup>89</sup>Sr und <sup>90</sup>Sr durchgeführt [Fuj15, Nab15, Kat16]. Weil <sup>89</sup>Sr und <sup>90</sup>Sr schwer zu messen sind, wurde versucht, Korrelationen mit einfacher zu messenden Radionukliden festzustellen, wie z.B. <sup>137</sup>Cs [Ste13, Sak13, Sah16].

Über Analysen von Aerosol-Proben wurde gezeigt, dass Plutonium und Reaktor-Uran durch die Wasserstoffexplosionen in die Atmosphäre gelangt sind und so über 120 km weit transportiert wurden [Shi14]. Auch noch drei Jahre nach dem Unfall wurden Spuren von Fukushima-Plutonium in einer Entfernung von etwa 61 km in nordwestlicher Richtung in der obersten Bodenschicht und in der näheren Umgebung des Kraftwerks im Straßenstaub gefunden [Xu16, Sak14]. Die Ermittlung von Plutonium-Isotopensignaturen verglichen mit denen anderer Elemente war dabei besonders wichtig. Sie konnten nähere Erkenntnisse über den Unfallablauf sowie den tatsächlichen Schaden an den Reaktoren liefern. Aufgrund der hohen Strahlung es nicht möglich, diesen direkt zu bemessen [Zhe12]. Zusätzlich lieferten die Isotopenverhältnisse Informationen über den Abbrand [Kir12]. Einige Untersuchungen legen eine Freisetzung von feinen uran- und plutoniumhaltigen Partikeln nahe [Yam14, Sak14, Sch16]. Bei direkten Analysen von Aerosolen wurden jedoch bisher lediglich Betastrahlung emittierende Partikel gefunden [Zei13]. Es sollte daher in dieser Arbeit überprüft werden, ob doch Hot Particles von dem Unglück gefunden werden können.

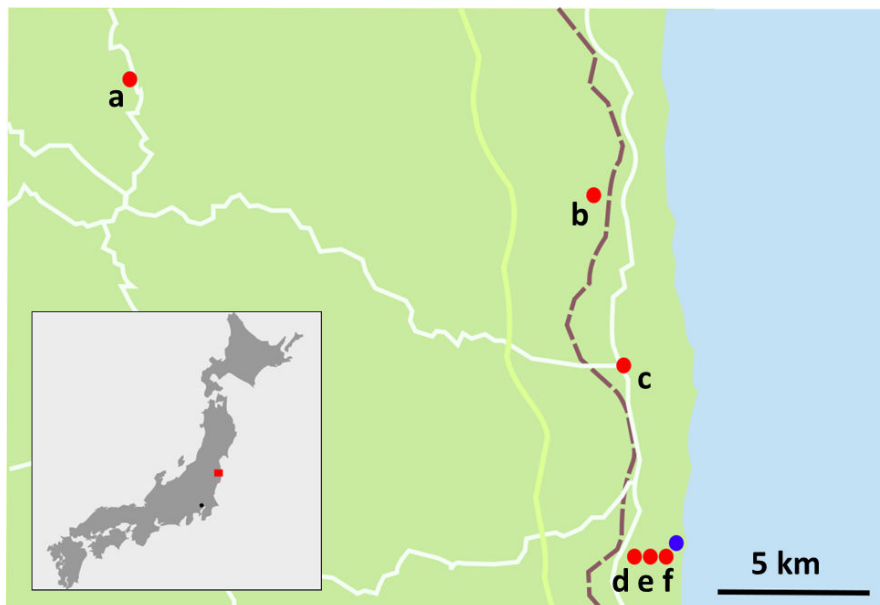
## 4 Proben

### 4.4.2 Proben und Herkunft

Die untersuchten Fukushima-Proben stammen von einer Probennahme, die am 04.06.2013 von Prof. Dr. Georg Steinhauer (IRS) und Dr. Katsumi Shozugawa (Graduate School of Art and Science, Universität Tokio) durchgeführt worden ist. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden an insgesamt acht Stellen im evakuierten Gebiet Proben genommen, die bereits in einer früheren Probennahme 2013 beprobt wurden [Sch13].

**Tabelle 4.2: Liste der Fukushima-Proben**  
Übernommen und angepasst aus [Sch16]

Proben	Probennahmeort	Koordinaten	Entfernung zum KKW in km
<i>lit und veg a2</i>	Iitate Village	N37°36'45", E140°44'56"	32,84
<i>lit b2</i>	Odaka	N37°33'56", E140°59'31"	16,45
<i>lit c2</i>	Chimeiji	N37°29'44", E141°00'05"	8,72
<i>lit und veg d2</i>	Okuma 1	N37°25'02", E141°00'36"	2,06
<i>lit und veg e2</i>	Okuma 2	N37°25'03", E141°00'54"	1,62
<i>lit und veg f2</i>	Haupttor	N37°25'02", E141°01'23"	0,95



**Abbildung 4.6: Karte von den Probennahmeorten in Fukushima**

Die Karte zeigt das havarierte Kernkraftwerk (blaue Markierung) sowie die Probennahmeorte der in dieser Arbeit untersuchten Proben aus den Jahren 2013 (rot). Der Ausschnitt unten links zeigt Japan mit der markierten Hauptstadt Tokio (schwarz) als Übersicht.

An jedem Probenahmeort wurden Bewuchsproben (*veg* für engl. vegetation), Oberflächenproben (*lit* für engl. litter) und Bohrkerne genommen. Die Bewuchsproben bestanden je nach Verfügbarkeit aus Blättern, Gras oder Nadelbaumzweigen und die Oberflächenproben aus Erde und Streu der ersten ca. 2 cm einer  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  großen Fläche. Ein Teil der Proben wurde dem IRS zur Untersuchung der Uran- und Plutonium-Isotopenverhältnisse zur Verfügung gestellt [Sch16]. Für diese Arbeit wurden von ausgewählten Proben kleine Mengen abgenommen und auf Hot Particles untersucht. In Tabelle 4.2 befinden sich die untersuchten Proben mit den jeweiligen Koordinaten und der Entfernung zum Gelände des havarierten Kraftwerks Fukushima Dai-ichi. Abbildung 4.6 zeigt die einzelnen Probenahmeorte.





Teil III

Experimente



## 5 Methodentests

### 5.1 Vergleich der verwendeten Kernspurdetektoren

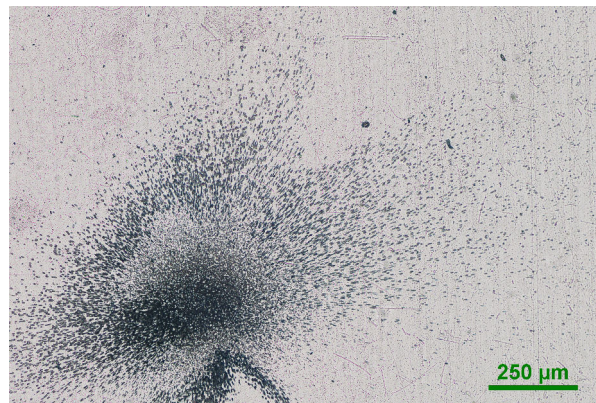
Mit einer TOF-SIMS können nur geringe Probenmengen untersucht werden. Ist die Anzahl der Hot Particles in der Umweltprobe gering, müssen sie daher zuerst in dem Probenmaterial lokalisiert werden, bevor sie mit der TOF-SIMS untersucht werden können. Für diesen Schritt wurde das Verfahren der Alpha-Track-Analyse mit Kernspurdetektoren genutzt.

Dazu wurden drei verschiedene Plastikdetektoren getestet. Für die meisten Untersuchungen wurden Kodak CN-85 Detektoren verwendet, die aus einer 100 µm dicken Schicht Zellulosenitrat bestehen. Des Weiteren wurden zwei Typen der Dosirad LR-115 Detektoren getestet. Sie bestehen aus einer 100 µm dicken Polyesterbasis, die mit einer 12 µm dicken Schicht rotem Zellulosenitrat beschichtet ist. Je nach Typ ließ sich die sensitive rote Schicht nach dem Ätzen abziehen. Außerdem wurden CR-39 Detektoren von TASL getestet. Sie sind 1 mm oder 1,5 mm dick und besteht aus Polyallyldiglycolcarbonat (PADC).

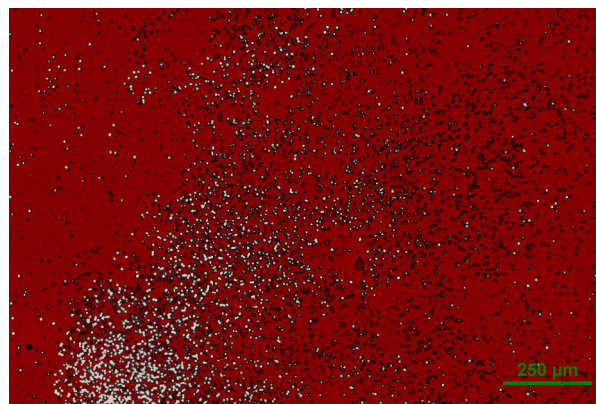
Der Gebrauch der drei Detektortypen unterscheidet sich hauptsächlich in der Ätzweise (s. Tabelle 5.1). Zum Vergleich der Qualität der Ergebnisse zeigen die Abbildungen 5.1 (a)-(c) jeweils einen Spot, aufgenommen mit einem der Detektoren.

In der Handhabung erwies sich der CN-85 gegenüber dem LR-115 und dem CR-39 Detektor aufgrund der deutlich einfacheren Bearbeitung sowie der kurzen Ätz- und Spülzeiten als überlegen. Jedoch werden diese Detektoren nicht mehr vertrieben. Außerdem hatten die hier benutzten Detektoren ihr Haltbarkeitsdatum überschritten, sodass die Detektoren einen hohen Untergrund durch Tracks und Spots aufwiesen, die von der Detektorverpackung stammen mussten.

Das Ätzen der LR-115 Detektoren gestaltete sich schwierig. Auch nach mehreren Versuchen gelang es nicht, ein homogenes Ätzbild zu erhalten. Außerdem war die angegebene Ätzdauer zu lang, sodass die einzelnen Tracks als Punkte ohne erkennbare Orientierung erschienen. Dass sich die sensitive Schicht bei einer Detektorart ablösen ließ, führte zu Rissen und zur teilweisen Zerstörung einiger Detektoren beim Trocknungsprozess nach dem Ätzen. Die rote Färbung der sensitiven Schicht stellte sich bei der Auswertung der Detektoren im Vergleich zu den klaren Detektoren aufgrund des geringeren Kontrastes als unpraktisch heraus.



(a) CN-85



(b) LR-115



(c) CR-39

**Abbildung 5.1: Vergleich unterschiedlicher Detektortypen**

Ein Vergleich der einzelnen Tracks auf den verschiedenen Detektoren zeigt, dass ihre Größen stark variieren und sich Spots damit unterschiedlich deutlich erkennen lassen. Für geringe Aktivitäten sind die CR-39 Detektoren besser geeignet, da sich schon eine geringe Anzahl an Tracks gut erkennen lässt. Für die Bestimmung der Aktivität eines Hot Particles ist der CN-85 Detektor besser geeignet, weil sich die Tracks erst bei hohen Aktivitäten überlagern. (a) CN-85 Detektor, *Roter Wald 1*, 42 Tage bestrahlt, (b) LR-115 Detektor, *Asphalt 1*, 60 Tage bestrahlt (c) CR-39 Detektor, *Asphalt 2*, 4 Tage bestrahlt

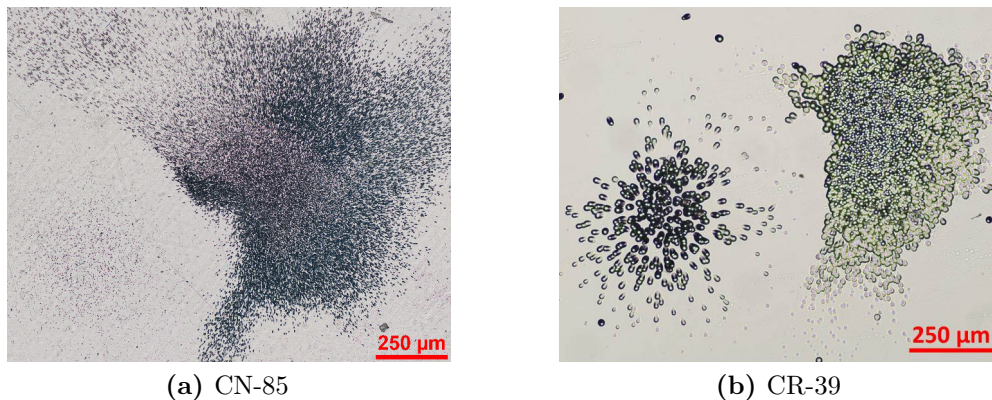
**Tabelle 5.1: Ätzen der Kernspurdetektoren**

Eine Auflistung der verwendeten Chemikalien befindet sich in Tabelle A.1

	<b>CN-85</b>	<b>LR-115</b>	<b>CR-39</b>
Konzentration der NaOH	10 %	10 %	20 %
Temperatur	60 °C	60 °C	75 °C
Dauer Ätzen	20 – 25 min	80 min	330 min
Umgebung	Wasserbad, kein Rühren	Heizplatte, leichtes Rühren	Becherglas im Wärmebad auf Heizplatte, leichtes Rühren
Mehrfachverwendung der NaOH möglich?	ja	nein	ja
Spülen	Milli Q H <sub>2</sub> O	1,15ml 23% HCl auf 920ml Milli Q H <sub>2</sub> O	Milli Q H <sub>2</sub> O und Ethanol
Dauer Spülen	20 – 25 min	70 min	3 – 5 min

Die CR-39 Detektoren sind aufgrund ihrer Dicke komplizierter in der Handhabung als die dünneren CN-85 und LR-115 Detektoren. Der Ätzaufwand ist bei diesen Detektoren am höchsten, jedoch unkomplizierter als bei den LR-115 Detektoren. Sie liefern schon bei geringen Aktivitäten gute Ergebnisse, da die Tracks sehr groß werden und damit deutlich zu erkennen sind. Zusätzlich lässt sich die Ätzdauer und damit die Form der Tracks variieren. Ein eventuell bereits vorhandener Untergrund auf den Detektoren lässt sich vor der eigentlichen Untersuchung durch einen Ätzzvorgang beseitigen.

Beim direkten Vergleich der Ergebnisse der CN-85 und der CR-39 Detektoren war auffällig, dass es zwei Typen von Spots zu geben schien. Bei den CN-85 Detektoren bestand der eine Typ Spot aus deutlich sichtbaren, lang gezogenen Tracks. Bei dem anderen waren die Tracks schwächer zu sehen, klein und punktförmig (s. Abbildung 5.2 (a)). Oft traten innerhalb eines Spots auch Mischungen der unterschiedlichen Tracks auf. Das Gleiche wurde auch bei der Analyse mit CR-39 Detektoren festgestellt (s. Abbildung 5.2 (b)). Hier erschienen die Spots, die bei den CN-85 Detektoren aus intensiven, lang gezogenen Tracks bestanden, als eine große überlappende Abbildung von Tracks. Die beim CN-85 Detektor eher schwachen Spots mit punktförmigen Tracks erschienen bei den CR-39 Detektor als langgezogene Tracks.



**Abbildung 5.2: Lange Bestrahlung zweier unterschiedlicher Detektortypen**

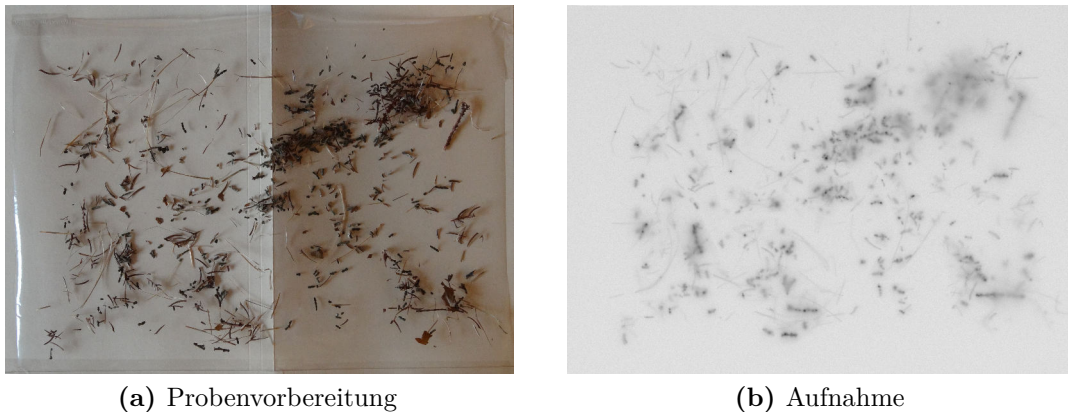
Die Spots von zwei Hot Particles aus dem Roten Wald zeigen das Verhalten der einzelnen Detektoren bei sehr langer Bestrahlungszeit. Die Tracks überlagern sich und damit geht die Information der einzelnen Tracks über Richtung und Größe verloren. Während sich die Spots bei (a) erst gut zu erkennen sind, wenn sie sich stark überschneiden und tief schwarz erscheinen, sind sie bei (b) schon nach wenigen Tracks deutlich zu erkennen.

Gleiche Probe, (a) CN-85 Detektor mit 46 d Bestrahlungszeit, (b) CR-39 Detektor mit 92 h Bestrahlungszeit

Diese Beobachtung lässt sich durch die Aktivität der Hot Particles und die Länge der Ätzzeit erklären. Bei den CR-39 Detektoren werden die entstandenen Tracks deutlich stärker geätzt als bei den CN-85 Detektoren, wodurch die einzelnen Tracks größer dargestellt werden. Dadurch können Spots schon mit einer geringeren Anzahl an Tracks nach einer deutlich kürzeren Bestrahlungszeit identifiziert werden. Bei großen Hot Particles oder Partikeln mit einer sehr hohen spezifischen Alpha-Aktivität kommt es dadurch jedoch schon früher zu einer Überschneidung von einzelnen Tracks und einer Art „Durchbrennen“ des Detektors (s. Abbildungen 5.2 (a) und (b), jeweils der rechte Spot). Dies muss bei der Länge der Bestrahlungszeit berücksichtigt werden, sollte speziell die Ermittlung der Alpha-Aktivität im Vordergrund stehen.

## 5.2 Test der digitalen Autoradiographie im Vergleich zur Alpha-Track-Analyse

Es sollte überprüft werden, ob die digitale Autoradiographie für eine Erst-Untersuchung des Probenmaterials auf Hot Particles Vorteile gegenüber der Methode der Alpha-Track-Analyse mit Kernspurdetektoren besitzt. Deshalb wurden an der Norwegian University of Life Sciences einige Proben aus Fukushima mit Gammaskpektrometrie untersucht und anschließend mit digitaler Autoradiographie analysiert.



**Abbildung 5.3: Digitale Autoradiographie einer Bewuchsprobe aus Fukushima**  
Bei der Probenvorbereitung (a) wird das Probenmaterial großflächig auf einen Haftgrund gestreut. (b) zeigt das Ergebnis der Aufnahme nach einer Nacht Bestrahlungszeit. Die Konturen der Probe lassen sich aufgrund der vergleichsweise hohen Radioaktivität in der Probe deutlich auf dem Bild erkennen.

Dazu wurde für die Untersuchung etwas Probenmaterial auf die klebende Seite einer Buchfolie gestreut (s. Abbildung 5.3 (a)) und mit einer dünnen Folie bedeckt, um zu verhindern, dass der Detektor am Klebeband haften bleibt. Die BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-haltige Fotoplatte (Imaging Plate von Molecular Dynamics) wurde über Nacht auf die Proben gelegt und am nächsten Morgen mit einem Fotoplatten-Scanner (Typhoon 8600 von Molecular Dynamics) mit Laserstrahlung (600 nm) stimuliert und ausgelesen.

Abbildung 5.3 (b) zeigt die erhaltene Autoradiographie, ein Bild der Probe. Aufgrund eines starken Untergrunds durch Betastrahlung, vermutlich hervorgerufen durch den hohen Anteil an Caesium in der Probe, zeichneten sich die Konturen der Proben deutlich in der Autoradiographie ab. Allerdings konnte nicht unterschieden werden, ob sehr dunkle Stellen durch Beta- oder Alphastrahlung hervorgerufen wurden, da weder eine spezielle Bildauswertung mittels Computerprogrammen zur Diskriminierung von Alpha- und Beta-Ereignissen vorgenommen wurde, noch mehrere Platten übereinander gelegt wurden. Eine Diskriminierung wäre jedoch sinnvoll gewesen, da bekannt ist, dass starke Betastrahlung emittierende Partikel nicht automatisch Hot Particles sind [Car03].

Einige dieser sehr dunklen Stellen, von denen unklar war, ob sie überhaupt Alphastrahlung emittierende Partikel enthielten, wurden mit Hilfe von Pinzette und Skalpell ausgeschnitten, mit Klebeband auf einem Probenträger befestigt und mit einem ESEM untersucht. Es wurden jedoch keine Hot Particles gefunden.

Der Vergleich der digitalen Alpha-Autoradiographie mit der Alpha-Track-Analyse mit Kernspurdetektoren hat gezeigt, dass für die gezielte Suche nach Alphastrahlung emittierenden Hot Particles die Alpha-Track-Analyse geeigneter ist, da sie die direkte Diskriminierung zwischen Alpha-, Beta- und Gammastrahlung bietet. Diese Unterscheidung kann



bei der digitalen Autoradiographie durch zusätzlich durchgeführte Analysen oder Auswertungen erreicht werden, jedoch erfordert es einen höheren zeitlichen Aufwand sowie entsprechendes Equipment. Dieses liegt hinsichtlich der Kosten bei der Erstanschaffung der Geräte höher verglichen zu einem Mikroskop für die Alpha-Track-Analyse, das zudem vielfältiger eingesetzt werden kann. Daher wurde sich für die Alpha-Track-Analyse mit Kernspurdetektoren bei den Voruntersuchungen entschieden.

### 5.3 Tests zur Probenvorbereitung mittels REM

Die Anforderung, einzelne Partikel auf ihre Speziation zu untersuchen, stellt ganz unterschiedliche Ansprüche an die Probenvorbereitung. Auf der einen Seite sollte die Probenvorbereitung die Partikel nicht verändern, weder chemisch noch mechanisch, um anschließende Analysen nicht zu verfälschen. Auf der anderen Seite soll das gesamte Analyseverfahren schnell, einfach und für größere Mengen Probenmaterial durchführbar sein.

Mittels Testmessungen am Institut für Transurane des Joint Research Centers der European Commission in Karlsruhe wurden im Vorfeld Untersuchungen mit einem REM an den Moos-Proben aus Tschernobyl von der Probennahme 2007 durchgeführt (s. Abschnitt 4.3). Es sollte gezeigt werden, ob mit einem Minimalaufwand in der Probenpräparation Partikel gefunden werden können.

Dazu wurden die Proben vorab am IRS präpariert. Auf einem Graphitklebeband der Firma Plano (s. Abschnitt 6.5) wurde locker etwas ungetrocknetes Moos aufgebracht, indem es mit den Fingern über dem Klebeband zerkleinert wurde. Das Gewicht des aufgeklebten Mooses wurde bestimmt, bevor es mit einem CN-85 Detektor belegt und in eine Plastikdose gelegt wurde. Zur Positionierung wurden eine Ecke des Kohleklebebands und des Detektors abgeschnitten. Danach wurde die Plastikdose verschlossen und in einem Abzug aufbewahrt, bis der Detektor abgenommen, geätzt und mit einem Mikroskop auf Spots untersucht wurde.

Für die Untersuchung mit dem REM wurde die gesamte Probe in der Plastikdose nach Karlsruhe transportiert. Beim Transport war die Probe ständig kleinen Erschütterungen ausgesetzt, wurde jedoch nicht auf den Kopf gedreht. Beim Öffnen war allerdings zu sehen, dass sich Teile des Probenmaterials elektrostatisch aufgeladen hatten und abgefallen waren.

Lose aufliegendes Moos wurde abgeschüttelt, bevor die Probe so zurecht geschnitten wurde, dass die Bereiche, in denen Spots vermutet wurden, Unterproben mit Größen zwischen  $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$  und  $4 \times 4 \text{ cm}^2$  ergaben. Zur Stabilisierung wurden die größeren Proben auf Alufolie geklebt. Danach wurden sie für mehrere Tage bei  $50^\circ\text{C}$  in einem Trockenschrank getrocknet.



Wegen des hohen Risikos der Aufladung der Proben, wurden sie nicht wie üblich mit einer 5 nm, sondern mit einer 34 – 45 nm dicken Schicht Kohlenstoff bedampft. Es wurde Kohlenstoff gewählt, da Gold bei Aufnahmen mit einem REM im BSE-Modus ähnlich hell erscheint wie Uran und Plutonium.

Die Proben wurden mit einem Philips XL-40 gemessen (Einstellungen s. Tabelle A.4 in Abschnitt A.3). Zuerst wurde ein Übersichtsbild mit einer geringen Vergrößerung (8-fach) im SE-Modus aufgenommen und die Ecken der Proben als Orientierungspunkte vermessen. Anschließend wurden die Proben im BSE-Modus auf Uran- und Plutoniumpartikel untersucht, die im BSE-Modus heller als die Umgebung hätten dargestellt werden müssen.

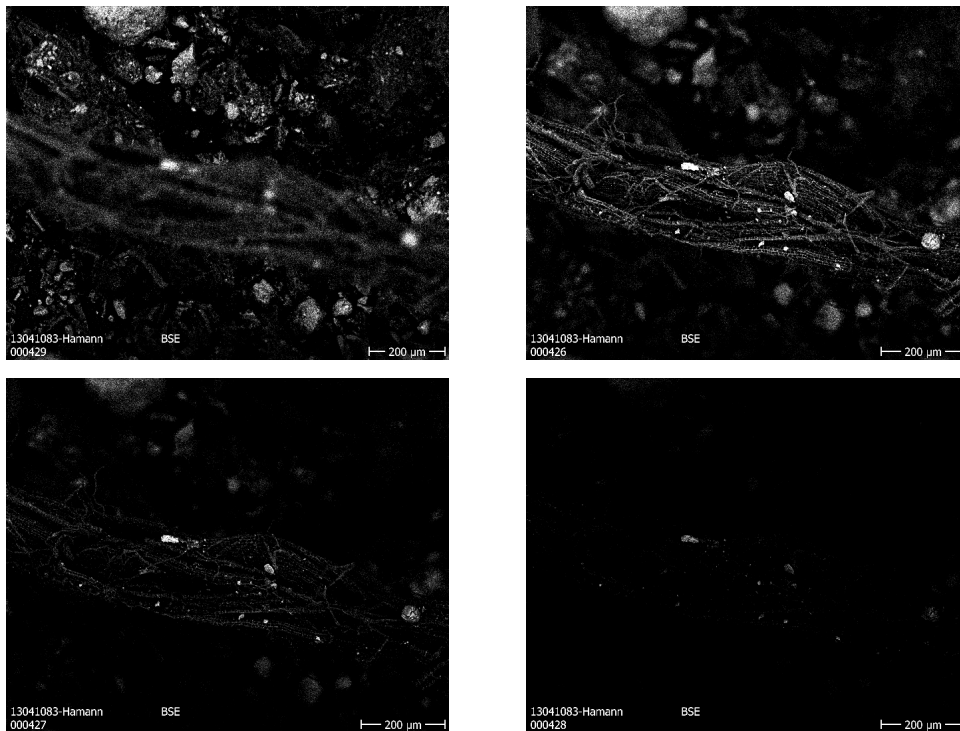
Die trotz der vergleichsweise dicken Kohlenstoffbeschichtung auftretenden Aufladungen und ein schlecht justiertes Filament führten zu schlechten Aufnahmen bei starken Vergrößerungen. Deshalb und wegen der Größe der Proben wurden die Untersuchungen mit einer 100-fachen Vergrößerung durchgeführt. Dadurch war es möglich, Partikel bis zu einer Größe von etwa  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  zu erkennen. Einzelne Stellen wurden mit einer stärkeren Vergrößerung von 200- bis 1000-fach aufgenommen.

Aufgrund der Aufladungen leuchteten die Proben stark bei längeren Messungen auf, wodurch sich einige Partikeln bewegten oder ablösten. Zudem waren die Proben wegen des dünnen und uneben aufgetragenen Graphitklebebands sowie durch ungleichmäßigen Auftrag des Probenmaterials stark topographisch, sodass die Einstellungen pro Stelle mehrmals nachjustiert werden mussten. So wurde die Probe zuerst heller aufgenommen, als es für die Suche nach hell leuchtenden Partikeln optimal gewesen wäre. Sobald der Fokus stimmte, wurde die Helligkeit justiert. Ein automatisches Abrastern der Probe war nicht möglich (s. Abbildung 5.4).

Die Aufladungen sollten durch ein aus 1 mm dicken Messingdrähten bestehendes Gitter, das auf die Probe gelegt wurde, verringert werden. Durch das  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  Raster wurde die Orientierung auf der Probe erleichtert. Jedoch wurden Teile der Probe durch das Gitter verdeckt und die Aufladungen wurden nicht verhindert.

Bei der Suche wurden viele schwere Partikel gefunden, die z.B. Eisen, Gold oder Kupfer enthielten, jedoch keine radioaktiven Partikel. Das kann daran liegen, dass das Moos lediglich locker auf dem Kohleband auflag und teilweise verrutscht ist oder Teile verloren gegangen sind. Zudem könnten sich einzelne Partikel bei der Betrachtung im REM wegen der Aufladung abgelöst haben. Wegen der großen Fläche war die Vergrößerung nicht stark genug, um sehr kleine Partikel zu finden. Bei der Bestrahlung des Detektors wurde dieser nicht fixiert und der Abstand zwischen Detektor und Probenmaterial war groß, sodass die Koordinaten eine große Unsicherheit besaßen. Dieses Ergebnis hatte zur Folge, dass die Probenvorbereitung optimiert und so durchgeführt wurde, wie sie in Abschnitt 6.6 beschrieben ist.

## 5 Methodentests



### Abbildung 5.4: REM-Untersuchungen von topographischen Proben

Die Suche mit einem REM nach Hot Particles in topographischen Proben ist aufgrund der geringen Schärfentiefe umständlich. Es muss zuerst auf die richtige Probenebene fokussiert werden, bevor die Helligkeit herabgesetzt werden kann, um die schwereren Teilchen deutlicher werden zu lassen.

## 5.4 Testmessungen mit der Mikro-RFA

Auch bei guter Probenvorbereitung ist es nicht einfach, die mittels Alpha-Track-Analyse lokalisierten Partikel mit der TOF-SIMS auf der Probe wiederzufinden. Es sollte daher überprüft werden, ob es hilfreich ist, die Probe nach der Probenvorbereitung für die TOF-SIMS zuerst mit einer Mikro-RFA zu untersuchen, um die Partikel genauer eingrenzen zu können. Um dieses Verfahren zu testen, wurden im Arbeitskreis Analytische Chemie zwei TOF-SIMS-Proben mittels Mikro-RFA untersucht.

Es wurde eine TOF-SIMS-Probe aus Kabul untersucht, von der bekannt war, dass sie mehrere Uran-Partikel in geringem Abstand von etwa 200 – 300 µm enthielt (s. Abschnitt 4.2). Außerdem wurde eine SIMS-Probe aus Tschernobyl analysiert, die genau ein Hot Particle enthielt (s. Abschnitte 4.3 und 9.5).

Für die Suche nach den Partikeln wurden Bereiche der Proben von etwa  $3 \times 2 \text{ mm}^2$  bei einem Spotdurchmesser von 50 µm mit einem Messpunktabstand von 42 – 43 µm in x- und y-Richtung analysiert (Einstellungen s. Abschnitt A.4). Pro Messung ließen sich 16 Elemente auswählen, deren Signale als Bilder in sogenannten Elementvertei-

lungskarten dargestellt wurden. Es wurden hierfür Elemente gewählt, die entweder in dem Partikel enthalten waren (Uran) oder in der Probenmatrix (z.B. Si). Neben den Elementverteilungskarten wurde ein Spektrum des gesamten analysierten Bereichs erstellt.

Obwohl sich mehrere Uran-Partikel in der Kabul-Probe befanden, konnten sie nicht mit der Mikro-RFA gefunden werden. Wahrscheinlich waren die vorhandenen Partikel zu klein oder zu gleichmäßig verteilt, sodass ein detektiertes Signal bei dem Messpunktabstand verglichen zur Partikelgröße auf den Bildern als Untergrundrauschen dargestellt wurde.

Bei der Tschernobyl-Probe war die Lage des einen Hot Particles genau bekannt, jedoch gelang es erst nach mehreren Versuchen bei unterschiedlichen Einstellungen das Partikel zu finden. Zielführend war schließlich die Aufnahme eines größeren Bereichs von  $310 \times 230 \mu\text{m}^2$  bei einem Spotdurchmesser von  $50 \mu\text{m}$  und einem Messpunktabstand von  $9 - 10 \mu\text{m}$  mit angelegten Elementverteilungskarten. Durch Beschränkungen der Analysesoftware ließen sich bei den Elementverteilungskarten keine Elemente auswählen, die schwerer waren als Uran. Eine Analyse von Plutonium oder Americium war deshalb nicht möglich.

Die Suche nach Hot Particles wird mit einer Mikro-RFA nicht vereinfacht. Auch hier ist es nötig, die Position der Partikel vor der Messung so genau wie möglich einzugrenzen. Auch wenn die Probenvorbereitung unkompliziert ist, erschweren der große Fokus und der daraus resultierende große Spotabstand die Suche nach Partikeln im Vergleich zur Analyse mit der TOF-SIMS.

Ist die Lage eines Partikels bekannt, sodass es mit der Mikro-RFA wiedergefunden wird, ist eine Analyse des Partikels möglich (s. Abschnitt 9.5.1). Diese kann als vergleichende Messung zu einem Massenspektrum aufschlussreich sein, wenn sich dort Massen aufgrund einer zu geringer Auflösung nicht eindeutig zuordnen lassen, da hier stattdessen die charakteristischen Röntgenlinien der Elemente gemessen werden. In der Qualität der Ergebnisse blieb die Messung mit diesem Gerät wegen der geringen Auflösung für Spektren und der Tatsache, dass keine schwereren Elemente als Uran gemessen werden konnten, hinter denen mit einem REM zurück.

## 5.5 Die Suche nach Partikeln mit der TOF-SIMS

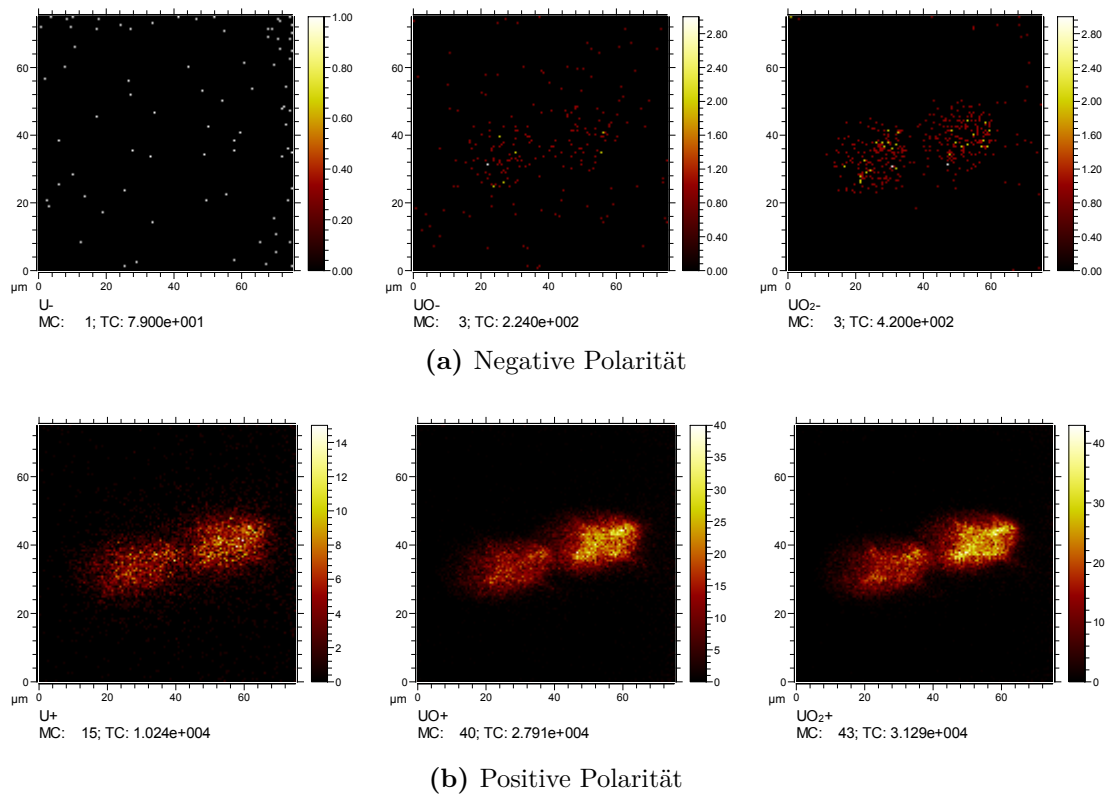
Die Qualität der Analyse mit der TOF-SIMS hängt stark von den eingestellten Parametern ab, wie z.B. der Analysespezies oder der Beschleunigungsspannung. Deshalb können diese nicht so leicht von anderen SIMS-Geräten oder durchgeführten Messungen an anderen Proben übertragen werden. Jedoch gibt es bisher in der Literatur kaum Informationen über Messungen mit einer TOF-SIMS 5 an Uran-Partikeln und deren genauen Einstellungen [Hoc13]. Daher wurden verschiedene Messreihen an den Proben aus Kabul und an den standardisierten Uranpartikeln durchgeführt, um die mittels

## 5 Methodentests

Alpha-Track-Analyse lokalisierten Hot Particles mit der TOF-SIMS wieder zu finden und mit den besten Einstellungen zu analysieren. Diese Tests werden in den nächsten Abschnitten beschrieben. In Tabelle A.6 in Abschnitt A.5 findet sich eine zusammenfassende Auflistung der optimalen Einstellungen.

### 5.5.1 Polarität

Die Actiniden besitzen eine vergleichsweise geringe Ionisationsenergie (z.B.  $E_I(\text{U}) = 6,19 \text{ eV}$  für Uran und  $E_I(\text{Pu}) = 6,06 \text{ eV}$  für Plutonium [Hol95]). Daher wurde vermutet, dass Uran und Uranoxide bei dem primären Sputterprozess bevorzugt positive Ionen bilden und sich somit bei positiver Analysationspolarität effizienter nachweisen lassen.



**Abbildung 5.5: Ein Vergleich der Ausbeuten bei unterschiedlichen Polaritäten**

Bei der Suche nach uranhaltigen Partikeln im negativen Analysemodus (a) lassen sich keine negativen Uran-Sekundärionensignale detektieren. Auch bei den negativen Uranoxid-Ionen ergibt ein Vergleich der TC eine um etwa zwei Größenordnungen geringere Ausbeute an Sekundärionen, als bei der Analyse der positiven Uran- und Uranoxid-Ionen (b). Die Suche und Messung von Uranpartikeln muss daher mit einem positiven Analysemodus durchgeführt werden.

Messparameter bei beiden Messungen: Spectrometry-Modus,  $75 \times 75 \mu\text{m}^2$ ,  $256 \times 256$  Pixel,  $\text{Bi}_3^+$ , 150 Scans, 983 s

Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden Testmessungen an zwei Uran-Partikeln (s. Abschnitt 4.1) mit unterschiedlicher Polarität durchgeführt (s. Abbildung 5.5). Ein Vergleich der Ionenausbeute (Brutto-Counts, in Abbildung 5.5 angegeben unter TC, engl. total counts) zeigt, dass tatsächlich bei negativer Polarität zwei bis drei Größenordnungen weniger  $U^-$ ,  $UO^-$  und  $UO_2^-$ -Ionen detektiert wurden, als bei Messungen mit positiver Polarität  $U^+$ ,  $UO^+$  und  $UO_2^+$ -Ionen. Deshalb wurde entschieden, die Suche nach Uran-Partikeln sowie die anschließenden Messungen an ihnen mit positiver Polarität durchzuführen.

### 5.5.2 Analysespezies

Als Primärionen standen  $Bi^+$ -,  $Bi_3^+$ - und  $Bi_3^{++}$ -Ionen zur Auswahl. Es wurde vermutet, dass die leichteren  $Bi^+$ -Ionen eine bessere Ionisationswirkung bei leichten Elementen haben, die schwereren  $Bi_3^+$ -Ionen dagegen bei schweren Elementen und Molekülen. Diese Vermutung wurde mit Testmessungen an einem Uran-Partikel aus einer Kabul-Probe überprüft (s. Abschnitt 4.2).

Dabei wurde das beste Resultat bei der Messung mit  $Bi_3^+$ -Ionen erzielt (s. Tabellen 5.2). Im Vergleich zu den Messungen mit  $Bi^+$ - und  $Bi_3^{++}$ -Ionen ließ sich die Ionenausbeute bei  $U^+$  und  $UO^+$  in etwa verdoppeln, bei  $UO_2^+$  und  $Bi^+$  sogar mehr als verzehnfachen. Außerdem verbesserte sich die Massenauflösung, z.B. bei  $UO_2^+$  von  $m/\Delta m = 1559$  bei  $Bi^+$  und von  $m/\Delta m = 2018$  bei  $Bi_3^{++}$  auf  $m/\Delta m = 2174$  bei  $Bi_3^+$ . Daher wurde  $Bi_3^+$  als Analysespezies bei der Suche nach Uran-Partikeln sowie bei den anschließenden Messungen an ihnen eingesetzt. Analysen, bei denen eine allgemeine Aussage zur Elementzusammensetzung gefragt war, wurden mit  $Bi^+$  durchgeführt.

**Tabelle 5.2: Der Einfluss unterschiedlicher Analysespezies**

Ein Vergleich der Uran-Ionen-Ausbeute und der Massenauflösung bei unterschiedlichen Analysespezies zeigt, dass für die Analyse von Uranpartikeln  $Bi_3^+$  am geeignetsten ist. Messparameter: Spectrometry-Modus,  $50 \times 50 \mu m^2$ ,  $256 \times 256$  Pixel, 50 Scans, 328 s

	Ionenausbeute in Brutto-Counts			Massenauflösung $m/\Delta m$		
	$U^+$	$UO^+$	$UO_2^+$	$U^+$	$UO^+$	$UO_2^+$
$Bi^+$	70	436	2544	1764	826	1559
$Bi_3^+$	151	839	28324	3170	1900	2174
$Bi_3^{++}$	81	585	12681	1352	993	2018

### 5.5.3 Wahl der LMIG- und Analyser-Settings

Bei der Suche nach Partikeln wird zuerst eine sogenannte „Mass Intervall List“ mit Elementen und Molekülen angelegt, die in dem Partikel und in seiner Umgebung enthalten sind. Dazu wird in einem Spektrum der dazugehörige Massenbereich markiert und anschließend eine neue Messung durchgeführt. Neben dem Spektrum und dem

## 5 Methodentests

Totalionenbild werden Aufnahmen mit Ionen aus den markierten Massenbereichen ausgegeben. Befindet sich ein Partikel mit Analyten von entsprechender Masse in dem aufgenommenen Gebiet, sollte es auf dem Bild sichtbar sein. Damit es jedoch sichtbar wird, ist vorab die Wahl der richtigen Aufnahme-Settings und der Einstellungen wichtig (s. Abschnitt 3.5.2).

Bei Proben bekannter Zusammensetzung wird für die Darstellung von Oberflächen meist wegen der guten lateralen Auflösung ein Setting wie Fast Imaging genutzt. Trotzdem ist es für die Suche nach Partikeln eines bestimmten Elements nicht die beste Wahl. Denn aufgrund des besonders guten Fokus werden deutlich mehr Pixel pro Fläche benötigt, um eine Fläche lückenlos abbilden zu können. Außerdem führt die geringe Anzahl an Primärionen beim Fast Imaging zu weniger Sekundärionensignal. Beides führt zu deutlich längeren Messzeiten. Deshalb werden beim Fast Imaging meist Aufnahmen von Bereichen geringer Größe aufgenommen, etwa  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  mit  $256 \times 256$  Pixel bis etwa  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  mit  $1024 \times 1024$  Pixel. So genau ist das Eingrenzen eines Partikels bei der Suche jedoch nur schwer möglich.

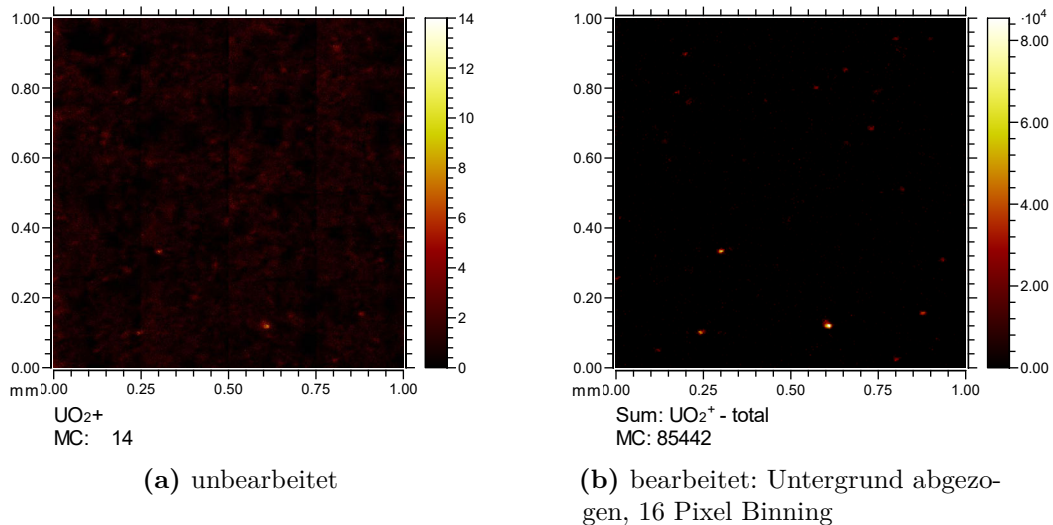
Die Eigenschaften des Spectrometry-Settings sind besser geeignet, um Partikel zu finden. Durch den größeren Fokus von etwa  $3 - 10 \mu\text{m}$  bei gleicher Messzeit wird eine geringere Anzahl an Pixeln pro Fläche benötigt und das Sekundärionensignal ist größer. So kann eine deutlich größere Fläche in geringerer Zeit betrachtet werden. Durch den größeren Fokus wird das Partikel zudem größer dargestellt und fällt in der Abbildung eher auf als beim Fast Imaging. Dieser Effekt kann noch durch das Zusammenführen mehrerer Pixel, das sogenannte Binning, bei der Darstellung des Bildes verstärkt werden (s. Abbildung 5.6). Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass dieser Fokus nicht überschritten wird, da sonst kleinere Partikel nicht mehr auf den Bildern dargestellt werden.

Es wurde zum Suchen auch das Analyser-Setting „Delayed Extraction“ getestet. Doch auch hier ist wegen des geringen Fokus die Messzeit sehr hoch im Vergleich zu Messungen mit dem Spectrometry-Setting und die Partikel erscheinen zu klein.

Mit einem sogenannten Stage Scan, einer Aufnahme, bei der der Probenhalter während der Messung verfahren wird, ist es möglich, eine Messung über einen größeren Bereich als die maximale Analysegröße von  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  durchzuführen. Abbildung 5.6 zeigt eine Aufnahme eines Stage Scans über  $1 \times 1 \text{mm}^2$ . Dabei wird ein vorhandenes Partikel jedoch sehr klein dargestellt, sodass es leicht übersehen werden kann (s. Abbildung 5.6 (a)). Ratsamer ist es, den Bereich vorher gut einzugrenzen.

Bei der Darstellung der Bilder ist es möglich, sich die Intensitäten logarithmiert anzusehen, sodass geringe Intensitäten deutlicher sichtbar sind. Diese Darstellung führt jedoch dazu, dass der Untergrund stärker hervortritt und ist bei der Suche nach Partikeln nicht hilfreich. Dagegen ist die Addition von Sekundärionen-Signalen von unterschiedlichen Massen sehr nützlich, wie z.B. die Addition von dem Element und einigen Oxiden abzüglich eines Untergrunds. Durch ein zusätzliches Zusammenlegen mehrerer Pixel, dem sogenannten Binning, erscheinen die Partikel deutlich sichtbar bei den TOF-SIMS-Aufnahmen (s. Abbildung 5.6).

## 5.6 Die Erzeugung von resonanten Uran-, Plutonium- und Strontiumionen bei der Analyse einer Umweltprobe



**Abbildung 5.6: Spectrometry-Setting zur Suche nach Hot Particles**

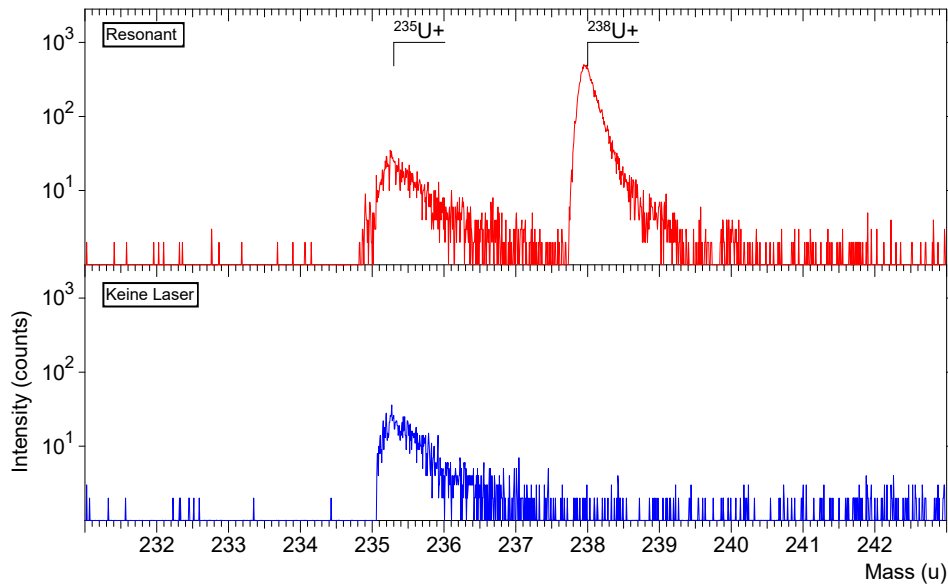
(a) Das Spectrometry-Setting bietet mit einem großen Fokus und kurzen Messzeiten die besten Messeigenschaften zum Finden der Partikel. Abbildung (b) zeigt, dass durch das Abziehen eines Untergrunds und das Binnens von Pixeln die Partikel auf den Bildern stärker hervorgehoben werden können.

Messparameter: Spectrometry-Modus, Stage-Scan von  $4 \times 4$  Einzelbildern und 2 Scans pro Einzelbild, insgesamt  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ ,  $1024 \times 1024$  Pixel, 3146 s, 15 Scans,  $\text{Bi}_3^+$

## 5.6 Die Erzeugung von resonanten Uran-, Plutonium- und Strontiumionen bei der Analyse einer Umweltprobe

Bei Untersuchungen mittels SNMS muss belegt werden, dass es sich bei den detektierten Ionen tatsächlich um resonant erzeugte Ionen des zu analysierenden Elements handelt und nicht um unterdrückte Primärionen. Dieses ist besonders wichtig, wenn in einer Probe das zu analysierende Isotop in Gegenwart anderer Isotope gleicher Masse vorliegt. Das ist bei  $^{238}\text{Pu}$  und  $^{238}\text{U}$ , sowie bei  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$  und  $^{90}\text{Zr}$  der Fall. Daher wurden vor den eigentlichen SNMS-Analysen an einem Tschernobyl-Partikel (s. Abschnitt 9.5.5, 9.5.6 und 9.5.7) eine Reihe von Testmessungen durchgeführt.

Zuerst wurden die Laser auf das Anregungsschema für  $^{238}\text{U}$  (s. Tabelle A.7, Uran) eingestellt, da das der Hauptbestandteil des Partikels ist. So konnte vorab überprüft werden, ob das Partikel mittels SNMS gefunden und gemessen werden kann. Der TOF-SIMS-Probenträger mit dem Partikel wurde zusammen mit einer uranhaltigen Kalibrierprobe auf den Topmount-Halter der TOF-SIMS gebaut. Dort liegen die Proben etwas erhoben und behindern nicht die Führung der Laserstrahlen in der Kammer. Für die Feinjustage der Laser wurden zuerst Messungen an der Kalibrierprobe vorgenommen und anschließend zum Partikel gewechselt.



**Abbildung 5.7: SNMS-Messung von Uran am Tschernobyl-Partikel RW7-1a**

Das  $^{238}\text{U}$ -Signal bei der resonanten Laser-SNMS-Messungen oben im Vergleich zur nicht resonanten Messung unten belegt die laserinduzierte Erzeugung von Uran-Ionensignalen. Das Untergrundsignal auf Masse 235 ist bedingt durch nicht optimal aufeinander abgestimmte Laser- und TOF-SIMS-Einstellungen und verhindert so die Bestimmung eines  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Isotopenverhältnisses mittels SNMS-Messung.

Messparameter bei beiden Messungen: Spectrometry-Modus,  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ ,  $256 \times 256$  Pixel,  $\text{Bi}_1^+$ , 325 Scans, 2130 s

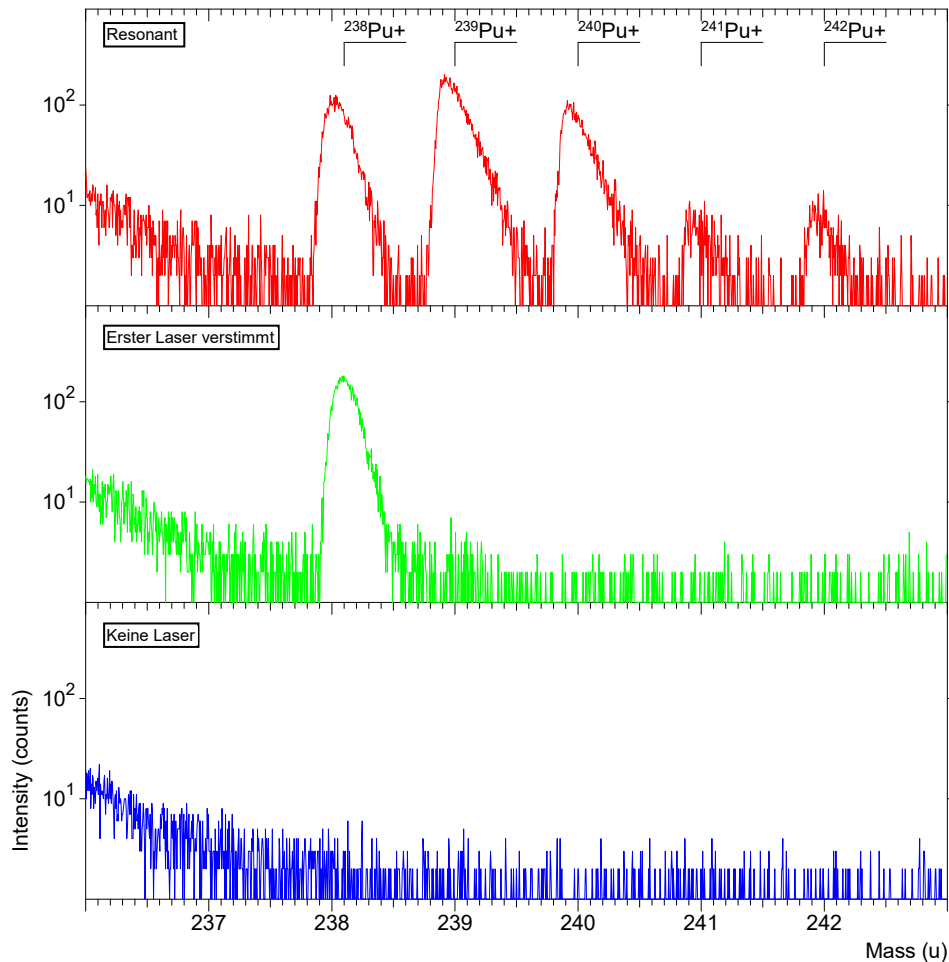
Abbildung 5.7 zeigt das Spektrum resonant erzeugter Uranionen bei einer Messung des Partikels. Es ist zu erkennen, dass sich auf Masse 235 ein starker Untergrund befindet. Es ist bisher nicht bekannt, wodurch er hervorgerufen wird. Deswegen wird auf eine Auswertung der Uranisotopenverhältnisse bei SNMS-Messungen in dieser Arbeit verzichtet.

Im Anschluss daran wurden die Laser auf das Anregungsschema von  $^{240}\text{Pu}$  für die Plutoniummessungen eingestellt (s. Tabelle A.7, Plutonium). Es wurden drei Messungen an dem Partikel durchgeführt, die zusammen belegen, dass das gemessene Sekundärionen-Signal tatsächlich von den Plutonium-Isotopen stammt und nicht mehr von Uran. Dafür wurde eine SNMS-Messung im Spectrometry-Modus durchgeführt, bei der alle drei Laser auf die Anregungswellenlängen von  $^{240}\text{Pu}$  eingestellt waren (s. Abbildung 5.8 oben). Danach wurde eine Messung durchgeführt, bei der der erste Laser um  $10 \text{ cm}^{-1}$  verstimmt wurde (s. Abbildung 5.8 mitte) sowie eine Messung ganz ohne Laser (s. Abbildung 5.8 unten).

Die Abbildungen 5.8 zeigen eindeutig, dass es sich bei den ermittelten Signalen um resonant erzeugte Sekundärionensignale der Plutoniumisotope  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  und  $^{242}\text{Pu}$  handelt. Es ist jedoch auch zu erkennen, dass sich das  $^{238}\text{U}$ -Signal bisher



5.6 Die Erzeugung von resonanten Uran-, Plutonium- und Strontiumionen bei der Analyse einer Umweltprobe

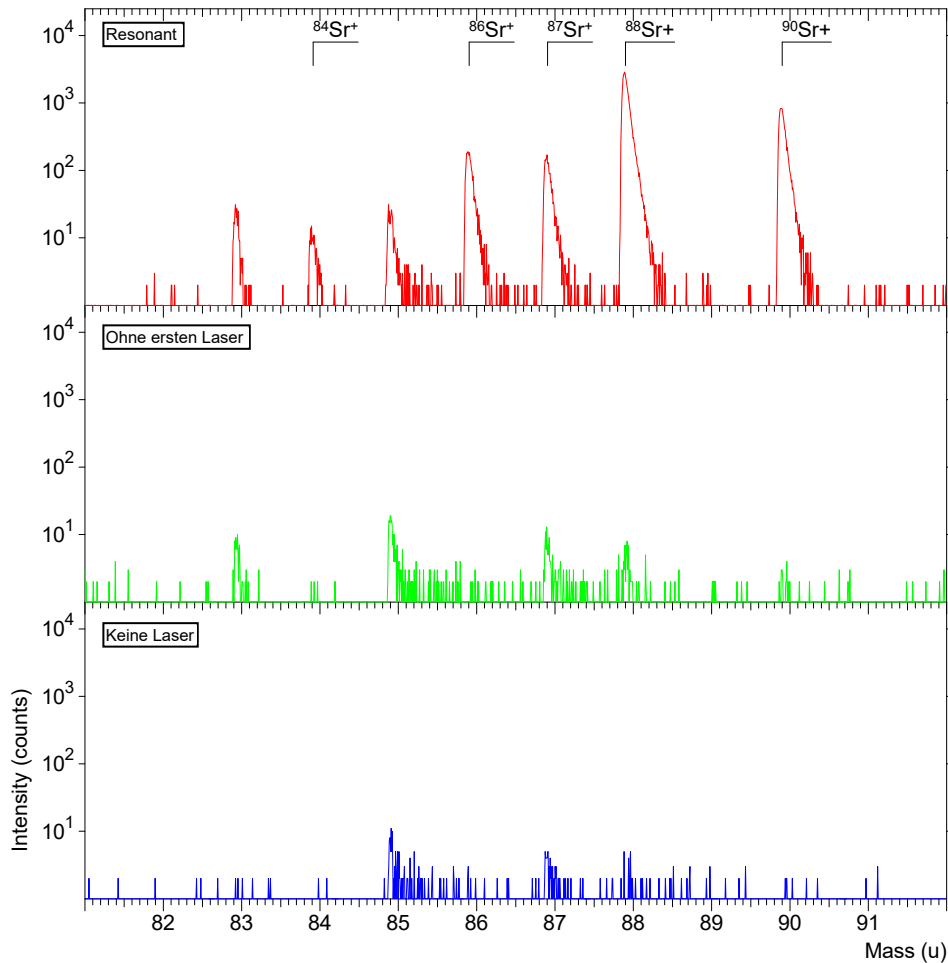


**Abbildung 5.8: SNMS-Messung von Plutonium am Tschernobyl-Partikel**  
 Die resonante (oben), verstimmte (Mitte) und die nicht resonante Laser-SNMS-Messung von Plutonium an dem Tschernobyl-Partikel dienen als Beweis für die resonante Erzeugung von Plutonium-Ionensignalen. Das Untergrundsignal auf Masse 238 entstammt dem nicht resonant angeregten  $^{238}\text{U}$  und ist bedingt durch nicht optimal aufeinander abgestimmte Laser- und TOF-SIMS-Einstellungen. Es verhindert die Bestimmung eines  $^{238}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisses mittels SNMS-Messung.  
 Messparameter bei allen drei Messungen: Spectrometry-Modus,  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ ,  $128 \times 128$  Pixel,  $\text{Bi}_1^+$ , 1200 Scans, 1966 s

nicht völlig unterdrücken lässt. Dafür müsste die Laserleistung im ersten Schritt weiter verringert oder ein anderes Anregungsschema gewählt werden, was bei dem Aufbau zur Zeit der Messungen nicht möglich gewesen ist.

Mit den auf  $^{88}\text{Sr}$  eingestellten Lasern wurden diese für den Nachweis von Strontiummessungen wiederholt (s. Tabelle A.7, Strontium). Abbildung 5.9 zeigt, dass auch bei diesen Messungen Strontium resonant nachgewiesen wurde. Die Peaks, die auf den Massen 83 und 85 bei der resonanten Messung zu sehen sind und sich keinem Strontiumisotop

## 5 Methodentests



**Abbildung 5.9: SNMS-Messung von Strontium am Tschernobyl-Partikel**

Die resonante (oben), verstimte (Mitte) und die nicht resonante Laser-SNMS-Messung von Strontium an dem Tschernobyl-Partikel dienen als Beweis für die resonante Erzeugung von Strontium-Ionensignalen. Die Signale auf den Massen 83 und 85 stammen nicht von Strontium und können vernachlässigt werden. Die Peaks, die bei der Messung ohne den ersten Laser auf den Massen 87 und 88 entstehen, sollten berücksichtigt werden.

Messparameter bei allen drei Messungen: Spectrometry-Modus,  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ ,  $128 \times 128$  Pixel,  $\text{Bi}_1^+$ , 2000 Scans, 3277 s

zuordnen lassen, sind im Gegensatz zu den Peaks auf den Massen 84, 86, 87, 88 und 90 auch bei einer Messung ohne den ersten Laser zu sehen. Sie sind demnach proben- und messbedingt und können bei der Betrachtung des Ergebnisses vernachlässigt werden. Die Peaks, die bei der Messung ohne den ersten Laser auf den Massen 87 und 88 entstehen, sind deutlich kleiner als die Peaks bei der resonanten Messung. Sie werden bei der Betrachtung der Unsicherheiten berücksichtigt.

## 6 Probenvorbereitung

### 6.1 Ziel der Probenvorbereitung

Wie in Abschnitt 5.3 gezeigt wurde, ist es kaum möglich, Partikel in Umweltproben mit einem REM zu finden, wenn im Vorfeld nicht ein Mindestaufwand an Probenvorbereitung betrieben wurde. Es galt daher, eine Probenvorbereitung zu entwickeln, mit der es möglich ist, Partikel ausfindig zu machen, ohne sie chemisch oder mechanisch zu verändern. Im Gegensatz zu bereits verwendeten Methoden, bei denen die Partikel nach der ersten Lokalisierung manipuliert und auf neue Probenträger gesetzt werden müssen [Adm09], sollte sie einfacher und schneller durchzuführen sein.

In diesem Abschnitt werden die unterschiedlichen Probenvorbereitungsschritte im Hinblick auf die später verwendeten Messmethoden erklärt und ihre Vor- und Nachteile beschrieben. Es wurde nicht jeder Schritt bei jeder Probe angewendet. Welche Schritte bei der jeweiligen Probe angewendet wurden, wird in den zugehörigen Abschnitten 8 bis 10 angegeben.

### 6.2 Gammaspektrometrische Vorselektion

$^{241}\text{Pu}$  zerfällt mit einer Halbwertszeit von 14,4 Jahren über einen Beta-Minus-Zerfall zum  $^{241}\text{Am}$ . Mit einer Halbwertszeit von 432,6 Jahren zerfällt dieses über einen Alpha-Zerfall zum  $^{237}\text{Np}$ . Dabei wird ein charakteristisches Gammaquant von 59,54 keV mit einer Emissionswahrscheinlichkeit  $p_\gamma = 35,92\%$  emittiert [NL17]. Diese Energie kann gammaspektrometrisch detektiert werden und somit Hinweise auf das Vorhandensein von Plutonium liefern (weiterführende Literatur zur Gammaspektrometrie s. z.B. [Kno00]).

Ist bei einer größeren Menge Probenmaterial nicht sicher, ob sich in der Probe plutoniumhaltige Partikel befinden, kann die Probe vor Beginn der eigentlichen Untersuchungen gammaspektrometrisch auf  $^{241}\text{Am}$  untersucht werden. Dazu kann die Probe entweder nach einer Messung durchmischt und wiederholt gemessen werden oder aufgeteilt und die Unterproben einzeln nacheinander gemessen werden. Liefert eine Teilprobe ein deutlich stärkeres  $^{241}\text{Am}$ -Signal als andere Proben, deutet das auf das Vorhandensein eines Hot Particles hin [Bun01, Ent03]. Jedoch ist eine genaue Lokalisierung eines Plutoniumpartikels mit dieser Methode nicht möglich.



**Abbildung 6.1: Probenaufteilung für die Gammaskpektrometrie-Messungen**

Besteht bei einer Probe der Verdacht, dass sie Plutonium enthält, kann sie gammaskpektrometrisch auf  $^{241}\text{Am}$  untersucht werden. Dazu werden die Proben entweder durchmischt und wiederholt gemessen oder wie hier in einzelne Unterproben aufgeteilt und nacheinander gemessen. Liefert bei einem Vergleich der Ergebnisse eine Messung ein deutlich erhöhtes  $^{241}\text{Am}$ -Signal, ist das ein Hinweis auf das Vorhandensein von Plutonium.

In dieser Arbeit wurden einige Proben, von denen eine größere Menge Material vorlag, vor Arbeitsbeginn aufgeteilt und gammaskpektrometrisch auf  $^{241}\text{Am}$  untersucht. Die Aufteilung der Proben konnte aufgrund der Probenbeschaffenheiten nicht grammgenau erfolgen. Es entstanden Proben mit unterschiedlichen Massen und nicht kalibrierbaren Geometrien (s. Abbildung 6.1). Diese Aufteilung genügte jedoch für eine Abschätzung, ob eine Unterprobe deutlich mehr  $^{241}\text{Am}$  enthielt als andere.

Am IRS wurden einige Proben aus Tschernobyl mit einem HP-Germanium Halbleiter-Detektor (Canberra, Modell CR2818, koaxial) untersucht. Zwar konnte ein  $^{241}\text{Am}$ -Signal detektiert werden, es war jedoch auch nach erneuter Unterteilung nicht möglich, ein deutlich erhöhtes Signal in einer Teilprobe zu finden. Das lag vermutlich daran, dass alle Proben viele kleine Partikel enthielten, die relativ homogen auf die Unterproben verteilt waren (s. Abschnitt 9).

Einige Fukushima-Proben wurden am IRS mit dem HP-Germanium Halbleiter-Detektor und an der Norwegian University of Life Sciences mit einem Low Energy Germanium Detektor (Canberra) gemessen. Wegen eines starken Untergrunds, der durch den großen Anteil  $^{134}\text{Cs}$  und  $^{137}\text{Cs}$  in der Probe hervorgerufen wurde, konnte kein  $^{241}\text{Am}$ -Signal detektiert werden (s. Abschnitt 10).

Dieses Verfahren ist nicht sehr aufwendig und kann innerhalb kurzer Zeit über das Vorhandensein von plutoniumhaltigen Hot Particles Aufschluss geben. Sind die Partikel jedoch recht zahlreich und klein oder weist die Probe weitere Radionuklide auf, die einen starken Untergrund erzeugen, führen die Messungen nicht zu sehr aussagekräftigen

Ergebnissen [Bun01]. Außerdem kann dieses Verfahren lediglich Auskunft über das Vorhandensein von Partikeln liefern, eine genaue Lokalisierung muss trotzdem noch erfolgen. Es sollte daher probenabhängig entschieden werden, ob dieser Schritt bei der Suche nach Hot Particles sinnvoll erscheint.

## 6.3 Trocknung

Es gibt verschiedene Pro- und Contra-Punkte, die für das Trocknen des Probenmaterials sprechen. Gegen das Trocknen spricht, dass das Trocknen der Probe zu chemischen Veränderungen an der Oberflächenstruktur führen kann [IAE11]. Außerdem dauert der Vorgang des Trocknens je nach Probenmenge bis zur Massenkonstanz mehrere Tage. Dennoch ist erst nach einer Trocknung die Angabe von Probenmengen mit dem Trockengewicht einheitlich möglich.

Bei feuchten Umweltproben besteht die Gefahr, dass die Proben anfangen zu modern. Soll die Probe gemahlen werden, ist es erforderlich, sie vorher zu trocknen, damit ein homogenes und trockenes Pulver entsteht (s. Abschnitt 6.4).

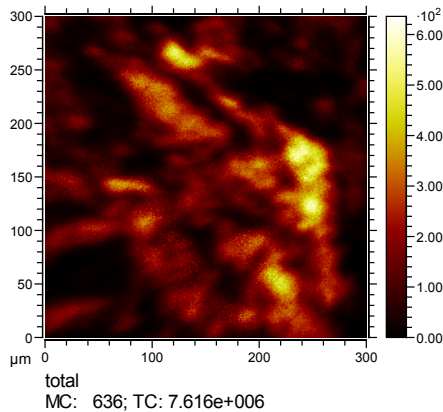
Für Messungen im Vakuum werden getrocknete Proben benötigt, da Proben, die Feuchtigkeit enthalten, im Vakuum ausgasen. Dadurch erhöht sich der Druck in der Vakuumkammer und die Qualität der Messung wird verschlechtert, sofern sie überhaupt möglich ist. Eventuell kann eine feuchte Probe auch zerstört und der Innenraum der Messkammer kontaminiert werden.

Bei den ersten Versuchen (s. Abschnitt 5.3) wurden die Proben nicht getrocknet. Da sie jedoch für die SIMS-Analysen in eine Vakuumkammer eingeschleust werden, wurden sie bei späteren Versuchen im Vorfeld bei 105 °C getrocknet [Bou00, Ent03]. Bei den jüngsten Probenvorbereitungen wurde zu einer langsameren Trocknung bei 40 – 50 °C übergegangen, um potentielle chemische Veränderungen zu vermeiden [IAE11]. Sofern die Zeit es zulässt, ist dies die beste Vorgehensweise. Verascht wurden die Proben nie, aufgrund der potentiellen Änderungen der Speziation.

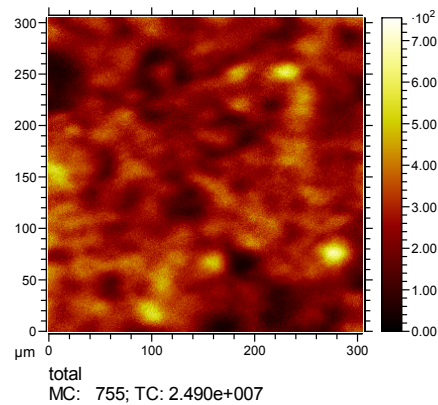
## 6.4 Mahlen

Das Mahlen einer Probe ist bei vielen Messverfahren ein üblicher Vorbereitungsschritt. Denn die Suche nach Partikeln mit REM, Mikro-RFA, TOF-SIMS oder SNMS kann dadurch vereinfacht werden, dass die Matrix um das Partikel kleiner wird und das Partikel durch seine Umgebung weniger verdeckt oder abgeschattet wird. Nicht zerkleinerte Proben weisen Topographien im Millimeterbereich auf, bei denen die genannten Messverfahren nicht mehr eingesetzt werden können (s. Abschnitt 5.3).

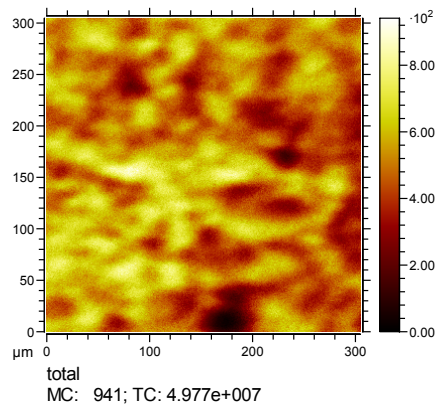
## 6 Probenvorbereitung



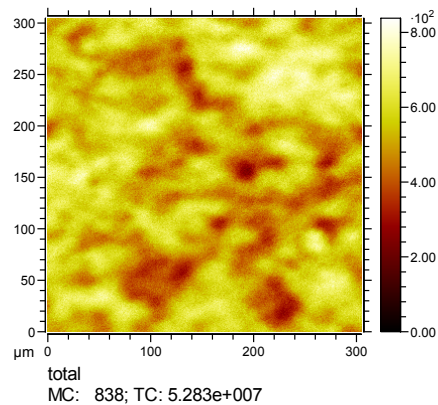
(a) *Moos*, ungemahlen



(b) *Moos*, 1min gemahlen bei 20Hz mit einer großen Kugel



(c) *Moos*, 3min gemahlen bei 20Hz mit einer großen Kugel



(d) *Moos*, 6min gemahlen bei 20Hz mit einer großen Kugel

### Abbildung 6.2: Die Auswirkung der Mahlgrade auf TOF-SIMS-Analysen

Um zu testen, ob das Mahlen einer Probe zu besseren Ergebnissen bei Messungen mit der TOF-SIMS führt, wurde eine Testreihe an den *Moos-Proben* von 2014 aus Tschernobyl durchgeführt. Die Proben wurden mit dem Mikroskop und der SIMS analysiert. Die Abbildungen zeigen Totalionenbilder auf denen zu erkennen ist, dass die Verteilung der Sekundärionenintensität gleichmäßiger und Schatten kleiner und seltener werden, je feiner die Probe gemahlen wurde.

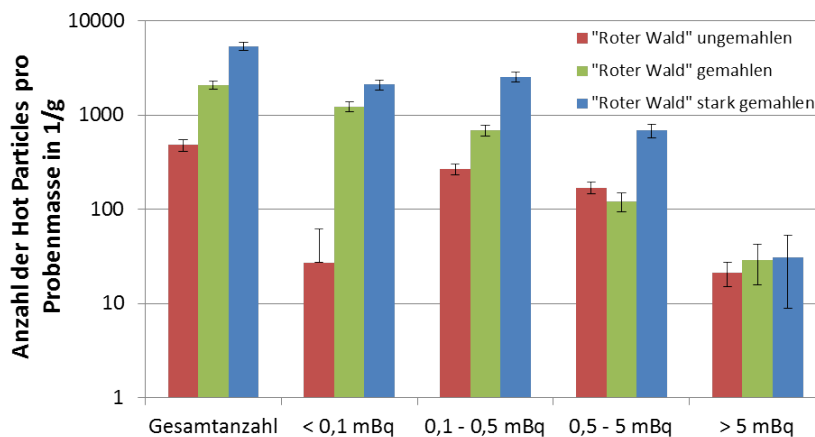
Messparameter: Spectrometry-Modus,  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ ,  $\text{Bi}_1^+$ , 20 Scans, (a)  $256 \times 256$  Pixel, 131 s, (b)  $312 \times 312$  Pixel, 224 s, (c) und (d)  $312 \times 312$  Pixel, 195 s

Bei Untersuchungen mit einer TOF-SIMS gilt eine Probe als topographisch, sobald die Oberfläche Höhenunterschiede von mehr als etwa  $20 \mu\text{m}$  besitzt. Werden die Höhenunterschiede bei einer Probe zu groß, entstehen durch die unterschiedliche Flugzeit der Ionen Doppelpeaks im Spektrum. Wird die Topographie einer Probe zu stark, werden bei einer Messung die Primär- oder Sekundärionen durch höhere Unebenheiten geblockt

und es treten Schatten auf, sodass es schwierig wird, dort Partikel zu sehen (s. Abbildung 6.2 (a)). Manchmal kann es gelingen, durch Rotation des Probenhalters die ein- und ausfallenden Ionen im Vergleich zur Abschattung zu ändern.

Wird eine Probe gemahlen, verkleinern sich ihre Bestandteile und die Topographie kann so verringert werden. Zu Testzwecken wurden *Moos-Proben* von 2014 aus Tschernobyl mit einer Kugelmühle MM 400 von der Firma Retsch gemahlen. Dabei wurden die Proben erst mit einer großen Kugel gemahlen, bis sich Korngrößen von 50 – 100  $\mu\text{m}$  ergaben. Anschließend wurden sie mit 80 kleinen Kugeln unterschiedlich lange gemahlen, sodass etwa eine maximale Korngröße von 50  $\mu\text{m}$  vorlag. Die so unterschiedlich stark gemahlenen Proben wurden auf Klebeband aufgebracht, unter dem Mikroskop betrachtet und mit der TOF-SIMS gemessen (s. Abbildung 6.2 (b)-(d)). Je feiner die Probe gemahlen ist, desto gleichmäßiger ist die Verteilung der Sekundärionenintensität auf dem Totalionenbild und Schatten werden kleiner und seltener.

Andererseits werden durch das Mahlen neben den Bestandteilen der Matrix der Probe auch die gesuchten Partikel zerkleinert. Das erschwert zum einen die Suche nach dem Partikel, zum anderen beeinflusst es die Aussagekraft der späteren Messungen über die ursprüngliche Größe und Anzahl der Partikel (s. Abbildung 6.3). Außerdem wird die Befestigung auf dem Haftgrund schwieriger (s. Abschnitt 6.5) und es wird weniger Material auf den Probenträger aufgebracht. Damit sinkt die Wahrscheinlichkeit, ein großes Partikel zu finden.



**Abbildung 6.3: Einfluss des Mahlens auf die Anzahl und Größe der Partikel**

Bei Analysen von Kernspurdetektoren werden Spots mit einer unterschiedlichen Anzahl an Tracks detektiert, da sich die Hot Particles in ihrer Größe und spezifischen Alpha-Aktivität unterscheiden. Bei einem Vergleich von Kernspurdetektor-Aufnahmen von ungemahlenen und gemahlenen Proben ist deutlich zu erkennen, dass durch das Mahlen die Anzahl an Hot Particles in einer Probe zwar insgesamt zunimmt, allerdings der Anteil an Partikeln mit geringerer Alpha-Aktivität deutlich zunimmt, was in diesem Fall auf eine Verkleinerung der Partikel zurückzuführen ist.

Das Zerkrümeln der Proben mit den Fingern beim Aufbringen auf den Probenträger, hat sich als guter Kompromiss herausgestellt und erzielte die besten Ergebnisse. Aufgrund der aussageschwächeren Ergebnisse nach dem Mahlen der Proben, der aufwendigeren Probenvorbereitung sowie der erhöhten Kontaminationsgefahr, empfiehlt es sich, die Proben möglichst nicht zu mahlen. Sollte eine Probe dennoch gemahlen werden, ist eine längere Mahldauer mit hoher Frequenz und nur einer Kugel zu empfehlen, da der Aufwand bei der anschließenden Reinigung und Dekontamination einer Kugel im Vergleich zu 80 kleinen Kugeln deutlich geringer ist.

### 6.5 Wahl eines Haftgrunds

Da bei den Messungen mit Kernspurdetektoren einzelne Partikel lokalisiert werden, die später mit REM, TOF-SIMS und SNMS wiedergefunden werden sollen, muss das Probenmaterial fixiert werden, damit es nicht zwischen den Messungen verrutscht oder abgelöst wird. Das Probenmaterial sollte dünn und gleichmäßig aufgetragen werden können, damit Topografien vermindert werden. Jedoch sollte sich ein gefundenes Partikel gezielt für weitere Messungen entnehmen lassen können. Ein leitendes Material ist von Vorteil, da dadurch Aufladungen verhindert werden können.

Als Haftgrund wurden deshalb leitende und nicht-leitende doppelseitige Klebebänder [Bet99, Man92], Klebstoffe sowie 0,1 mm dicke Indiumfolie [Tam00] getestet (s. Tabelle 6.1). Dabei wurde die Handhabung bei der Probenvorbereitung, der Preis sowie die Eigenschaften bei einer anschließenden Messung mit der TOF-SIMS berücksichtigt.

Bei der Probenpräparation bestachen die Klebebänder durch ihre Einfachheit, da sich das Probenmaterial leicht und in großer Menge befestigen ließ. Zudem waren sie sehr kostengünstig. Klebestift, Vakuumpfett und Sprühkleber hatten den großen Nachteil, dass sie sich nicht gleichmäßig ohne Topographie auftragen ließen. Beim vergleichsweise teuren Indium stellte sich die Probenvorbereitung als schwierig heraus. Ungemahlene Probenmaterial ließ sich nur schwer und in geringen Mengen in das Material pressen. Das gemahlene Probenmaterial ließ sich nicht dünn auftragen und blieb kaum am Indium hängen (s. Abschnitt 6.6).

Für Untersuchungen mit REM und SIMS wird die Probe häufig in Resin (Harz, z.B. Spurr, s. [Jil08]) eingegossen und anschließend geschnitten und poliert. Das Schneiden und Polieren von radioaktivem Probenmaterial war aufgrund der Gefahr einer Kontamination keine Option. Da das Eingießen in Resin wegen seiner chemischen Eigenschaften einen erhöhten sicherheitstechnischen Aufwand mit sich bringt und es unklar war, wie Partikel nach der Lokalisierung und den ersten Messungen mit TOF-SIMS und SNMS aus der Probe entnommen werden können, wurde in dieser Arbeit auf die Verarbeitung von Resin verzichtet. Jedoch wurden am IRS Messungen an in Resin eingebetteten Partikeln auf einem Indium-Untergrund von der Universität Manchester mit der TOF-SIMS durchgeführt.



Tabelle 6.1: Untersuchte Haftgründe

Bezeichnung	Name	Firma	Material
Graphit- klebeband	G3939D	Plano	Doppelseitig klebende, leitfähige Kohlebögen, $50 \times 120 \text{ mm}^2$
Doppelseitiges Klebeband	9088	3M	Modifiziertes Acrylat auf PET
Indium Folie	In-410	Haines & Maassen	Indium 99,99 %, $0,1 \times 100 \times 100 \text{ mm}^3$
Hoch-Vakuum Fett	M Grease	Apiezon	CAS No. 8009-03-8 (Petrolatum, Vaseline)
Sprühkleber	Sprühkleber	Würth	Naphtha (Erdöl) mit Wasserstoff behandelt
Klebestift	Easy Stick eco	Tesa	Klebstoff auf wässriger Basis, bestehend aus polymeren Harzen und Natriumstearat
Resin	Spurr Low Viscosity Embedding Kit	Sigma- Aldrich	D.E.R. 736, Dimethylaminoethanol, Nonenylbernsteinsäureanhydrid, Vinylcyclohexandiepoxyd

Auch das Verhalten im Vakuum und der zu erwartende Untergrund der anderen unterschiedlichen Haftgründe wurden im Vorfeld durch Blindmessungen mit der TOF-SIMS untersucht (s. Abbildung B.1). Aufgrund des enthaltenen Silikonöls haben das doppelseitige Klebeband und das Graphitklebeband den stärksten Untergrund im Bereich von  $10^4$  counts. Der Untergrund vom Klebestift und Vakuumfett ist etwa ein bis zwei Größenordnung niedriger ( $10^2$  counts bis  $10^3$  counts). Jedoch wurden diese Messungen mit einer anderen Analysespezies,  $\text{Bi}^+$  statt  $\text{Bi}_3^+$ , gemessen. Deshalb ist er wahrscheinlich etwas zu niedrig dargestellt. Das Indium hat im Vergleich zu den Klebebändern einen um eine Größenordnung geringeren Untergrund bei  $10^3$  counts. Jedoch weist es im Massenbereich der Actiniden Peaks hoher Intensität ( $10^7$  counts) vom  $\text{In}_2$  und den Indiumdioxiden auf. Am geringsten ist der Untergrund bei einer Probenpräparation von Indium mit Resin ( $10^1$  counts bis  $10^2$  counts). Aber auch diese Probe weist stärkere Indiumpeaks auf (bis zu  $10^4$  counts). Auch sie wurde mit  $\text{Bi}^+$  statt mit  $\text{Bi}_3^+$  gemessen, sodass der dargestellte Untergrund leicht größer ausfallen müsste. Jedoch ist er auch damit im Vergleich zu den anderen Untergründen am geringsten. Der Sprühkleber warf bei Eintritt ins Vakuum starke Blasen. Deshalb war er für diese Verwendung ungeeignet und wurde nicht mit der TOF-SIMS analysiert.

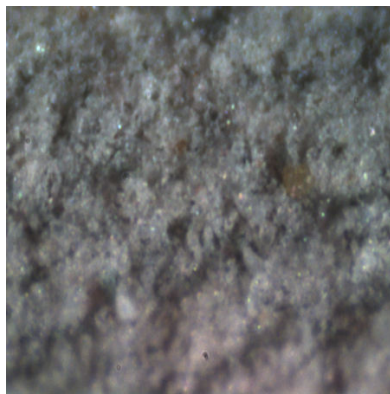
Da das in den Klebebändern enthaltene Silikonöl nicht nur den Untergrund bei Messungen erhöht, sondern sich mit der Zeit auf die Probe legt, kann es das Detektieren der Partikel bei Messungen mit TOF-SIMS und SNMS verhindern. Deshalb wurde überprüft, ob

## 6 Probenvorbereitung

das Silikonöl durch eine Messung mit zugeschalteter Sputtergun entfernt und somit sein Signal verringert werden kann, bevor die eigentliche Messung durchgeführt wird. Außerdem wurde getestet, ob auch bei Indium eine vorherige Messung mit Einsatz einer Sputterquelle sinnvoll wäre. Dazu wurden mehrere Messungen mit unterschiedlichen Sputterquellen und verschiedenen Sputterstärken durchgeführt, um den Einfluss des Sputterns auf die Probe sowie den Untergrund zu untersuchen.

Im Gegensatz zum  $O_2^+$  und  $Cs^+$  aus der DSC-S-Sputterquelle werden die schweren Argoncluster aus der GCIB-Sputterquelle bevorzugt zum Sputtern von organischen Materialien verwendet. Tatsächlich ließ sich der Untergrund, der von dem Klebeband hervorgerufen wurde, mit den Argonclustern besser als mit  $O_2^+$  verringern, in etwa um eine Größenordnung. Die Cs-Quelle der DSC-S wird meist für Messungen im negativen Ionen-Modus verwendet und lieferte bei den Messungen im positiven Modus das schlechteste Ergebnis. Auch das Untergrundsignal von Indium konnte durch das Sputtern mit Argonclustern fast vollständig beseitigt werden.

Der Einsatz von Sputterquellen hat jedoch einen Nachteil. Abbildung 6.4 zeigt im Vergleich die Oberfläche einer gemahlene Probe vor und nach dem Sputtern mit 10 keV Argonclustern. Es ist zu erkennen, dass es an einigen Stellen zu flächigen Ablösungen von Probenmaterial gekommen ist. Auch bei Messungen mit anderen Sputterquellen oder geringeren Sputter-Energien wurde Material abgelöst. Die Ablösung von Material ist eine große Gefahr bei der Suche nach Partikeln, da bei einer Ablösung auch das gesuchte Partikel von der Probe entfernt werden und es so zu einer Kontamination der Messkammer kommen könnte.



(a) Vor dem Sputtern



(b) Nach dem Sputtern

### Abbildung 6.4: Vergleich einer Probe vor und nach dem Sputtern

Bei dem Sputtern einer Probe kann es geschehen, dass Probenmaterial abgelöst wird. Das kann zum Verlust des Hot Particles und zur Kontamination der Messkammer führen.

Messparameter:  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$  Bildgröße, 10 keV-Argoncluster (GCIB),  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  gesputterte Fläche (rot markiert), 20 Scans, nach jedem Scan 7 s Sputtern

Somit ist bei den Untergrund-Blindmessungen mit der TOF-SIMS neben dem Resin, bei dem die Einsatzmöglichkeit unklar war, kein Material besonders hervorgetreten. Auch durch die Tests zur Beseitigung des Untergrunds mittels Sputtern ergab sich aufgrund der Gefahr der Materialablösung kein eindeutiger „Testsieger“. Daher wurden die Proben sowohl auf den Klebebändern als auch auf dem Indium vorbereitet. Vor den Messungen erfolgten nur bei Proben auf Klebebändern Sputtern-Messungen mit Argonclustern von geringern Energie, da hier das Probenmaterial gut auf dem Haftgrund befestigt war, im Gegensatz zu Proben, die auf Indium aufgebracht worden sind. Die besten Ergebnisse wurden letztlich auf dem Indium erzielt. Für zukünftige Arbeiten ist ein Test der Probenvorbereitung mit Resin angedacht.

### 6.6 Die Probenvorbereitung mit Kernspurdetektoren für TOF-SIMS- und SNMS-Analysen

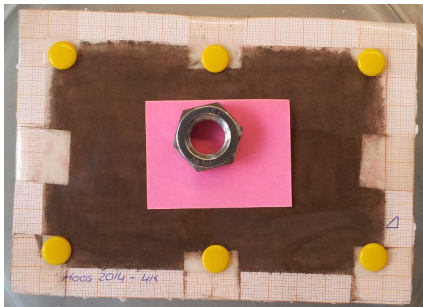
Die Haftgründe wurden auf die maximale Detektorgröße von  $8 \times 12 \text{ cm}^2$  oder kleiner zugeschnitten und mit Tesafilm auf einem mit Millimeterpapier beklebten Styroporklotz befestigt. Anschließend wurde alles zusammen gewogen.

Um Kreuzkontaminationen zu vermeiden, wurde das Probenmaterial in einer Flowbox auf die Klebebänder gestreut. Ungemahlene Proben wurden mit den Fingern zerkleinert. Danach wurde das Material mit einem Spatel gleichmäßig verstrichen und sorgfältig angedrückt. Überschüssiges Material, das nicht kleben blieb, wurde abgeklopft, um zu verhindern, dass es später aufgrund von Elektrostatik am Detektor hängen bleibt. Diese Prozedur wurde mehrmals wiederholt, bis keine klebenden Stellen ohne Probenmaterial mehr vorhanden waren. Anschließend wurden Haftgrund und Probenmaterial gewogen, um die Masse der Probe zu bestimmen.

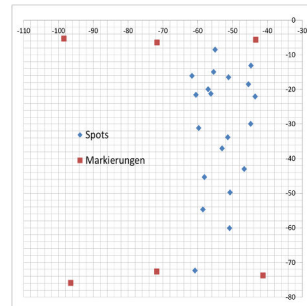
In das Indium musste das Probenmaterial eingepresst werden, da es nicht von selbst haften blieb. Dieser Vorgang funktionierte nicht besonders gut, weil sehr fein gemahlene Proben nicht dünn aufgetragen werden konnten, da es immer wieder zur Zusammenballung des Materials kam. Deshalb wurde es nur vorsichtig angedrückt und nicht abgeklopft. Beim Andrücken ungemahlener Proben fiel ein Großteil des Materials wieder ab. Kleinere Steinchen durchdrangen die Indiumfolie und blieben im dahinterliegenden Papier stecken. So konnte das Papier nicht mehr abgezogen werden und eine Bestimmung der aufgetragenen Masse war nicht fehlerfrei möglich.

Die belegten Haftgründe wurden mit einem Kernspurdetektor belegt. Nach genauer Positionierung wurde der Detektor mit Reißzwecken fixiert und so gleichzeitig markiert. Zur Orientierung wurde zudem eine der vier Ecken von Detektor und Haftgrund abgeschnitten. Die Detektoren wurden beschwert, um einen evtl. noch vorhandenen Abstand zwischen Probe und Detektor zu minimieren (s. Abb. 6.5 (a)).

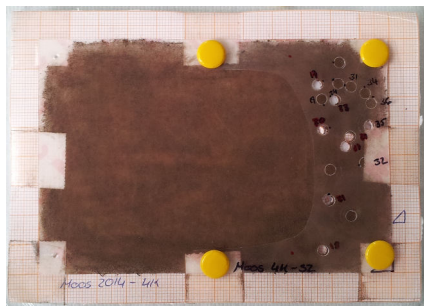
## 6 Probenvorbereitung



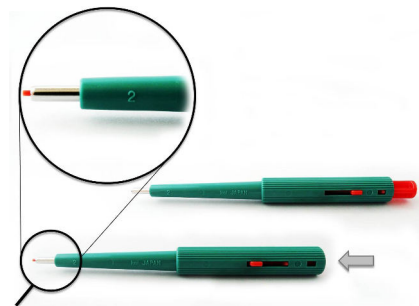
(a) Die Probe wird auf einen Haftgrund aufgebracht, mit einem Kernspurdetektor belegt, fixiert und beschwert.



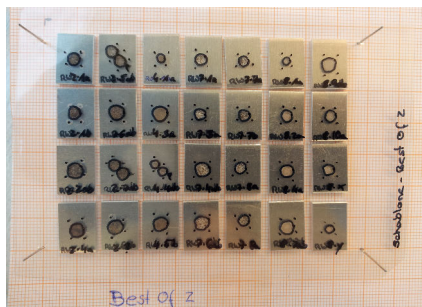
(b) Aus den mit dem Mikroskop ermittelten Koordinaten wird eine Schablone mit Excel erstellt.



(c) Die Probe wird mit der Schablone belegt.



(d) Mit einer Biopsiestanze werden die Gebiete ausgestochen, die Hot Particles enthalten.



(e) Ausgestochene Proben werden auf Probenträger aufgebracht, markiert und mit einem Kernspurdetektor und einer Schablone belegt.



(f) Das Übereinanderlegen von Proben- und Detektoraufnahme zeigt die Position des Hot Particles an.

### Abbildung 6.5: Die Probenvorbereitung für TOF-SIMS- und SNMS-Analysen

Bei der Probenvorbereitung werden die Hot Particles mittels Alpha-Track-Analyse in der Probe lokalisiert und samt Probenmatrix und Untergrund auf einen TOF-SIMS-Probenhalter aufgebracht, um mittels TOF-SIMS und SNMS untersucht werden zu können.

Die Proben wurden mit den Detektoren während ihrer Bestrahlungszeit in großen Petrischalen mit Deckeln in der Flow-Box gelagert. Die Auflagezeit variierte je nach Probe und Detektor zwischen einigen Minuten (zur Aktivitätsbestimmung) und mehreren Monaten (Proben mit unbekannter Anzahl und Größe der Partikel sowie bei Detektoren mit starkem Untergrund).

Nach der Bestrahlungszeit wurden die Detektoren von der Probe entfernt, mit Milli Q H<sub>2</sub>O oder NaOH gespült, um anhaftendes Probenmaterial zu entfernen, und je nach Herstellerangaben geätzt (s. Ätzbedingungen in Tabelle 5.1, verwendete Chemikalien s. Tabelle A.1). Anschließend wurden sie mit dem Mikroskop analysiert (s. Abschnitt 3.1.2 und Tabelle A.3 in Abschnitt A.2).

Der Hintergrund der stark verkratzten Oberfläche der CN-85 Detektoren erlaubte keine automatisierte Auswertung der Detektoren, sodass die aufgenommenen Bilder einzeln betrachtet und nach Spots abgesucht werden mussten. Wurde ein Spot auf einem Bild gefunden, konnten die Koordinaten erfasst werden. Zog sich ein Spot über mehrere Bilder, so wurden diese zu einem großen Bild zusammengesetzt, damit die Bestimmung des Zentrums des Spots möglich war. Außerdem wurden die Koordinaten der Markierungen als Referenzpunkte ermittelt.

Aus den erfassten Koordinaten wurden mit Hilfe von Excel und Powerpoint maßstabsgetreue Schablonen erstellt (s. Abb. 6.5 (b)), die auf durchsichtige Folien übertragen wurden. Aus diesen Folien wurden an den markierten Stellen, an denen sich die Hot Particles befinden sollten, kleine Kreise mit einem Locheisen herausgestanzt. Anschließend wurden die Schablonen auf der Probe mithilfe der Einstichstellen der Reißzwecken positioniert (s. Abb. 6.5 (c)).

Die Stellen der Probe, die zu den detektierten Spots auf den Detektoren gehörten, sollten möglichst unverändert und samt Haftgrund herausgetrennt werden. Dabei sollte das herausgetrennte Stück weder zu groß noch zu klein sein, um eine anschließende Messung mit der TOF-SIMS optimal durchführen zu können. Deshalb wurden Probenstücke von 2,5 – 4 mm Durchmesser mit einer Biopsiestanze der Firma Kai Medical herausgetrennt (s. Abb. 6.5 (d)) und auf TOF-SIMS-Probenträger aus Aluminium aufgebracht.

Ein Vergleich der Anzahl der Spots vor und nach dem Ausstanzen mit der Biopsiestanze gibt Auskunft über die Genauigkeit der Methode und den zu erwartenden Verlust von Partikeln durch das Ausstanzen (s. Tabelle 6.2). Bei den ungemahlten Proben ist kein Verlust von Partikeln zu erwarten. Bei den gemahlten Proben kann es zu einem geringen Verlust von 10 – 20 % kommen. Somit ist diese Vorgehensweise gut geeignet für die Vorbereitung der Probenträger für die TOF-SIMS.

Für eine genauere Lokalisierung erfolgte eine erneute Analyse mit einem Kernspurdetektor. Dazu wurden auf den  $1 \times 1,4 \text{ cm}^2$  kleinen SIMS-Probenträgern neben der Probe mit einem wasserfesten Stift Markierungen angebracht. Anschließend wurden die Probenträger auf einem mit Millimeterpapier beklebten Styroporklotz befestigt. Darauf wurde ein frischer Detektor und eine durchsichtige Folie gelegt, die beide mit Nadeln im Styropor befestigt

Tabelle 6.2: Verlust von Partikeln beim Ausstanzen

Haftgrund	Mahlen	Anzahl der Spots vor dem Ausstanzen	Anzahl der Spots nach dem Ausstanzen	Anteil der erhalten gebliebenen Partikel
Klebeband	ungemahlen	25	25	1,0
Klebeband	gemahlen	32	28	0,9
Indium	ungemahlen	14	14	1,0
Indium	gemahlen	11	9	0,8

wurden. Auf die Folie wurden die Markierungen übertragen, sodass eine weitere Schablone entstand (s. Abb. 6.5 (e)). Es wurden auch die Markierung der Probe mit Tropfen einer  $^{243}\text{Am}$ -Lösung getestet. Jedoch waren die aufgebrachten Tropfen größer und damit ungenauer als die Markierungen mit dem Stift. Deshalb wurde auf den zusätzlichen Einsatz von offener Radioaktivität verzichtet.

Nach wenigen Tagen wurde der Detektor abgenommen, geätzt und mit dem Mikroskop untersucht. Dabei wurden die Markierungen auf der Schablone zusammen mit den Spots aufgenommen, sodass die Koordinaten von Spot und Markierung bekannt waren.

Um die Stelle der Partikel auf der Probe besser eingrenzen zu können, wurde zusätzlich eine Mikroskopaufnahme mit dem EDF-Modul der gesamten Probe samt der Markierungen erstellt. Die aufgenommenen Bilder von Probe und Spot konnten anschließend anhand der Markierungen und der Form der Spots übereinandergelegt werden, um einen weiteren Anhaltspunkt auf die Lage des Partikels zu erhalten (s. Abb. 6.5 (f)).

Teil IV  
Ergebnisse





# 7 Standardisierte Uranpartikel

## 7.1 Effizienzmessungen

Wie in [Sha16] beschrieben, ist die Effizienz bei SIMS-Messungen von vielen Parametern abhängig, z.B. von der Sputterspezies bei der Analyse, dem Analyten oder seinem Untergrund. Sie kann demnach nicht direkt auf Messungen von anderen Proben übertragen werden. Jedoch soll sie zur Abschätzung der Leistungsfähigkeit des Systems ermittelt werden. Daher wurde zur Ermittlung der Effizienz  $\varepsilon$  der TOF-SIMS bei Messungen von Uran ein  $\text{U}_3\text{O}_8$ -Partikel (vgl. Abschnitt 4.1) mit bekannter Masse  $m_{\text{U}}$  vollständig gemessen, bis annähernd kein Uran-Signal mehr von der SIMS erfasst werden konnte (s. Abbildung 7.1).

Die hier verwendete SIMS besitzt im Gegensatz zu den in [Sha16] und [Ran09] beschriebenen Geräten ein TOF-Massenspektrometer. Deshalb können bei einer Messung gleichzeitig unterschiedliche Uran-Moleküle betrachtet werden. Wie in Abbildung 7.1 zu erkennen ist, werden neben  $\text{U}^+$ -Ionen viele  $\text{UO}^+$ - und  $\text{UO}_2^+$ -Ionen detektiert. Daher wird neben der Effizienz  $\varepsilon_{\text{U}^{238}}$  für  $^{238}\text{U}$ -Sekundärionen eine Effizienz  $\varepsilon$  für alle Uran-Sekundärionen-Signale bestimmt.

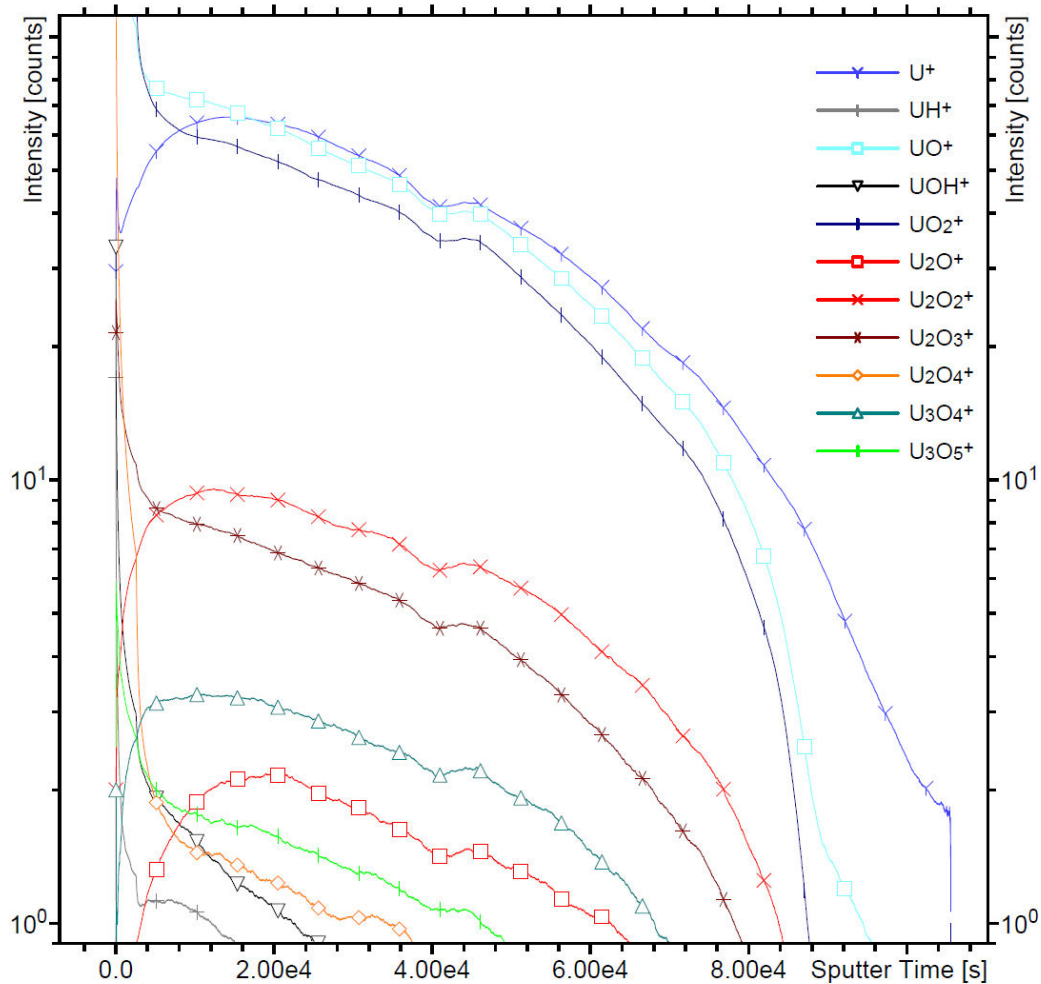
Es sind

$M_{\text{m}}$	Molare Masse des Urans in der Probe nach [IRM14] in g/mol,
$N_{\text{A}}$	Avogadro-Konstante in $\text{mol}^{-1}$ nach [Hol95],
$m_{\text{U}}$	Uranmasse pro Partikel in g,
$n_{\text{b},j,i}$	Bruttopeak-Fläche einer Masse $m_i/z$ ,
$n_{0,j,i}$	Untergrund-Fläche einer Masse $m_i/z$ ,
$n_{\text{n},j,i} = n_{\text{b},j,i} - n_{0,j,i}$	Nettopeak-Fläche einer Masse $m_i/z$ ,
$n_{\text{U}1} = \sum(n_{\text{n},1,i})$	Summe aller gemessenen Signale von Uranmonomeren, $j = 1$ ,
$n_{\text{U}2} = \sum(n_{\text{n},2,i})$	Summe aller gemessenen Signale von Urandimeren, $j = 2$ , und
$n_{\text{U}3} = \sum(n_{\text{n},3,i})$	Summe aller gemessenen Signale von Urantrimeren, $j = 3$ .

Die Gesamt-Effizienz unter Berücksichtigung aller gemessenen Uran-Signale ergibt sich über

$$\varepsilon = \frac{n_{\text{U}} \cdot M_{\text{m}}}{N_{\text{A}} \cdot m_{\text{U}}} \quad (7.1)$$

## 7 Standardisierte Uranpartikel



**Abbildung 7.1: TOF-SIMS-Messung zur Ermittlung der Effizienz**

Für die Ermittlung der Effizienz bei Messungen von Uran-Partikeln mit der TOF-SIMS wird ein standardisiertes U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Partikel solange gemessen, bis es aufgebraucht ist und keine weiteren Sekundärionensignale von dem Partikel ausgehen. Zur besseren Übersicht wurden nur einige der zur Effizienzbestimmung berücksichtigten Uran-Moleküle dargestellt, eine vollständige Auflistung findet sich in Tabelle B.1.

Messparameter: Spectrometry-Modus, 50 × 25 μm<sup>2</sup>, 64 × 32 Pixel, 10 Schuss/Pixel, 51540 Scans, 105555 s, Bi<sub>3</sub><sup>+</sup>. Der für die Berechnung der Effizienz gewählte Ausschnitt ist etwa 22,7 × 37,5 μm<sup>2</sup> und 48 × 29 Pixel groß.

Die Effizienz bei ausschließlicher Berücksichtigung von  $^{238}\text{U}$ -Sekundärionen ergibt sich über

$$\varepsilon_{\text{U}238} = \frac{n_{\text{n},1,\text{U}238} \cdot M_{\text{m}}}{N_{\text{A}} \cdot m_{\text{U}}} \quad (7.2)$$

Dabei ist die Anzahl der Uran-Teilchen pro Probe

$$\frac{N_{\text{A}}}{M_{\text{m}}} \cdot m_{\text{U}} \quad (7.3)$$

und die Anzahl der gemessenen Uran-Teilchen mit der TOF-SIMS

$$n_{\text{U}} = n_{\text{U}1} + 2n_{\text{U}2} + 3n_{\text{U}3} \quad (7.4)$$

Für die Standardunsicherheit gilt nach [JCG08]

$$u^2(y) = \sum \left( \frac{\partial G}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) \quad (7.5)$$

und für die relative Standardunsicherheit

$$u_{\text{rel}}^2(x_i) = \frac{u^2(x_i)}{x_i^2} \quad (7.6)$$

Damit ergeben sich die Standardunsicherheiten über

$$u^2(n_{\text{n},j,i}) = u^2(n_{\text{b},j,i}) + u^2(n_{\text{b},j,i}) \quad (7.7)$$

und

$$u^2(n_{\text{U}}) = u^2(n_{\text{U}1}) + 2u^2(n_{\text{U}2}) + 3u^2(n_{\text{U}3}) \quad (7.8)$$

zu

$$u(\varepsilon) = \varepsilon \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(n_{\text{U}}) + u_{\text{rel}}^2(m_{\text{U}})} \quad (7.9)$$

beziehungsweise zu

$$u(\varepsilon_{\text{U}238}) = \varepsilon_{\text{U}238} \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(n_{\text{n},1,\text{U}238}) + u_{\text{rel}}^2(m_{\text{U}})} \quad (7.10)$$

Die Eingangsgrößen befinden sich in Tabelle 7.1. Vor der Messung wurde nicht geprüft, ob es sich bei dem gemessenen Partikel um ein Partikel handelt, das aus einem, zwei oder drei Tropfen entstanden ist (s. Abschnitt 4.1). Deshalb wird die relative Unsicherheit der Masse des Urans nach unten mit  $u_{\text{rel}}^-(m_{\text{U}}) = 0,0361$  angegeben wie ermittelt, und nach oben konservativ mit  $u_{\text{rel}}^+(m_{\text{U}}) = 2$  abgeschätzt, um die Wahrscheinlichkeit für die dreifache Masse zu berücksichtigen. Da die relativen Unsicherheiten von  $M_{\text{m}}$  und  $N_{\text{A}}$  im Bereich von  $10^{-8}$  liegen, werden sie vernachlässigt.

**Tabelle 7.1: Übersicht der Eingabegrößen und Messdaten für die Berechnung der Effizienz bei TOF-SIMS-Messungen von Uran-Partikeln**

Größe	$x_i$	$u(x_i)$	$u_{\text{rel}}(x_i)$
$M_m$	238,041 g/mol		
$N_A$	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$		
$m_U$	$5,432 \cdot 10^{-12} \text{ g}$	$-0,196 \cdot 10^{-12} \text{ g}$ $+ 10,864 \cdot 10^{-12} \text{ g}$	$-0,0361$ $+ 2,0000$
$n_U$	8542198	2669,5	0,0003
$n_{n,1,U238}$	1734294	1322,8	0,0008

Mit den gegebenen Daten aus Tabelle 7.1 und den gemessenen Werten aus Tabelle B.1 ergibt sich eine Gesamt-Effizienz von

$$\varepsilon = 0,0622 \% \quad (7.11)$$

mit einer Standardunsicherheit von

$$u^+(\varepsilon) = 0,0022 \% \quad \text{bzw.} \quad u^-(\varepsilon) = 0,1243 \% \quad (7.12)$$

Die Effizienz bei der Betrachtung von  $^{238}\text{U}$ -Sekundärionen beträgt

$$\varepsilon_{U238} = 0,0126 \% \quad (7.13)$$

mit einer Standardunsicherheit von

$$u^+(\varepsilon_{U238}) = 0,0005 \% \quad \text{bzw.} \quad u^-(\varepsilon_{U238}) = 0,0252 \% \quad (7.14)$$

Bei der Betrachtung der Unsicherheiten der Effizienzen fällt auf, dass es lediglich möglich ist, eine Art obere Grenze der Effizienzen anzugeben, da im Vorfeld keine Überprüfung der Größe des Partikels und somit der enthaltenen Menge Uran stattgefunden hat. Um eine Aussage über die Mindest-Effizienz treffen zu können, sollte die Messung wiederholt und vorher eine Überprüfung der Größe des Partikels vorgenommen werden.

In [Ran09] wird die Effizienz für unterschiedliche dynamische SIMS mit doppelt fokussierenden Magnetsektorfeld-Massenspektrometern an Uranoxid-Partikeln ermittelt. Für die unterschiedlichen Geräte sowie die verschiedenen Sputterspezies  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  und  $\text{Ar}^+$  ergeben sich für  $^{238}\text{U}$  Effizienzen im Bereich von 0,67 % bis 1,18 %. Für zwei ähnliche Geräte wird in [Sha16] die Effizienz für  $^{238}\text{U}$  an Uranoxid-Partikeln auf einem Graphit- und einem Silizium-Untergrund mit den Sputterspezies  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2^-$  und  $\text{O}^-$  untersucht.

Dabei ergeben sich Effizienzen zwischen 0,99 % bis 1,68 % für den Graphit- und 1,21 % bis 1,56 % für den Silizium-Untergrund. Unter der Annahme, dass es sich bei dem hier gemessenen Partikel um ein Partikel mit der einfachen Uran-Masse handelt, zeigt sich, dass die ermittelte Effizienz für  $^{238}\text{U}$  von 0,0126 % etwa zwei Größenordnungen unter den Effizienzen für dynamische SIMS-Geräte liegt. Dieser deutliche Unterschied ist auf das gepulste Nachweisverfahren zurückzuführen. Bei der dynamischen SIMS werden die Sekundärionen im Dauerstrich, also kontinuierlich, auf die Probe geschossen und analysiert. Dadurch gehen weniger Sekundärionen verloren.

Bei der Suche nach Partikeln kann es hilfreich sein, die Sekundärionen-Signale von Uran und einigen Uranoxiden zu addieren, um kleine Partikel, von denen wenig Signal ausgeht, leichter zu finden (s. Abschnitt 5.5.3). Daher wurde die Gesamt-Effizienz ermittelt. Es zeigt sich, dass durch eine geeignete Kombination von Sekundärionen-Signalen verschiedener Massen, die Effizienz knapp verfünffacht und das Auffinden von Partikeln damit deutlich vereinfacht werden kann.

## 7.2 Isotopenverhältnis

Anhand einer Messung der zertifizierten Isotopenverhältnisse des  $\text{U}_3\text{O}_8$ -Partikels soll überprüft werden, wie genau die Ermittlung von Isotopenverhältnissen bei Messungen von Uranpartikeln mit der TOF-SIMS ist. Des Weiteren soll der Einfluss der Hydrid-Bildung bei der Messung von Isotopenverhältnissen anhand der Ermittlung der  $^{238}\text{UH}$ -Moleküle überprüft werden.

Dazu werden die Isotopenverhältnisse  $p_i$  der Uranisotope  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  des  $\text{U}_3\text{O}_8$ -Partikels mit der TOF-SIMS mittels einer Spectrometry-Messung ermittelt. Im Spektrum wurden die Peakflächen  $n_{b,i}$  der Uran-Isotope  $i$  sowie ein entsprechender Untergrund  $n_{0,i}$  ermittelt, woraus sich die Nettopeakflächen über  $n_{n,i} = n_{b,i} - n_{0,i}$  ergeben. Die Standardunsicherheiten ergeben sich nach [JCG08] über  $u(n_{b,i}) = \sqrt{n_{b,i}}$  und  $u(n_{0,i}) = \sqrt{n_{0,i}}$  sowie  $u(n_{n,i}) = \sqrt{n_{b,i} + n_{0,i}}$ .

Über die Summe der Nettopeakflächen  $\sum_{j=1}^3 n_{n,j}$  werden die Anteile der einzelnen Uranisotope ermittelt zu

$$p_i = \frac{n_{n,i}}{\sum_{j=1}^3 n_{n,j}} \quad (7.15)$$

## 7 Standardisierte Uranpartikel

Ihre Unsicherheiten ergeben sich nach [JCG08] über

$$u^2(p_i) = \sum_{k=1}^3 \left( \frac{\partial}{\partial x_k} p_i \right)^2 u^2(x_k) \quad (7.16)$$

$$= \frac{\left( \sum_{j=1}^3 (n_{n,j}) - n_{n,i} \right)^2}{\left( \sum_{j=1}^3 n_{n,j} \right)^4} \cdot u^2(n_{n,i}) + \frac{(-n_{n,i})^2}{\left( \sum_{j=1}^3 n_{n,j} \right)^4} \cdot \left( -u^2(n_{n,i}) + \sum_{j=1}^3 u^2(n_{n,j}) \right) \quad (7.17)$$

Der Einfluss der UH-Moleküle wird über das Verhältnis

$$\frac{n_{b,238UH}}{n_{b,238U}} \quad (7.18)$$

ermittelt. Die Unsicherheit beträgt

$$u \left( \frac{n_{b,238UH}}{n_{b,238U}} \right) = \frac{n_{b,238UH}}{n_{b,238U}} \cdot \sqrt{\frac{u^2(n_{b,238UH})}{n_{b,238UH}^2} + \frac{u^2(n_{b,238U})}{n_{b,238U}^2}} \quad (7.19)$$

Diese Eingangsdaten finden sich in Tabelle 7.2.

Die Ergebnisse in Tabelle 7.3 belegen eine insgesamt gute Übereinstimmung von den gemessenen mit den zertifizierten Werten. Sogar das stark angereicherte  $^{236}\text{U}$  kann im Rahmen der Unsicherheiten im richtigen Verhältnis nachgewiesen werden.

**Tabelle 7.2: Eingangsdaten zur Ermittlung der Uran-Isotopenverhältnisse**

Messparameter: Spectrometry-Modus,  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ,  $32 \times 32$  Pixel,  $\text{Bi}_3^+$ , 9000 Scans, 922 s

$i$	$n_{b,i}$	$u(n_{b,i})$	$n_{0,i}$	$u(n_{0,i})$	$n_{n,i}$	$u(n_{n,i})$	$u_{\text{rel}}(n_{n,i})$
$^{235}\text{U}^+$	347	18,6	39	6,2	308	19,6	0,064
$^{236}\text{U}^+$	71	8,4	46	6,8	25	10,8	0,433
$^{238}\text{U}^+$	96323	310,4	150	12,2	96173	310,6	0,003

**Tabelle 7.3: Die Uran-Isotopenverhältnisse des Uran-Partikel-Standards**

Ergebnisse der TOF-SIMS-Messung mit den zertifizierten Angaben [IRM14]. Die relativen Unsicherheiten der zertifizierten Angaben liegen im Bereich von 3%.

$i$	TOF-SIMS-Messung			Zertifikat
	$p_i$	$u(p_i)$	$u_{\text{rel}}(p_i)$	$p_i$
$^{235}\text{U}^+$	0,00319	0,00020	0,0637	0,00316
$^{236}\text{U}^+$	0,00026	0,00011	0,4326	0,00015
$^{238}\text{U}^+$	0,99655	0,00023	0,0002	0,99667

**Tabelle 7.4: Das Verhältnis der Sekundärionensignale von UH-Molekülen verglichen zu den Uran-Sekundärionensignalen**

Messparameter: Spectrometry-Modus,  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ,  $32 \times 32$  Pixel,  $\text{Bi}_3^+$ , 9000 Scans, 922 s

$i$	$n_{b,i}$	$u(n_{b,i})$	$u_{\text{rel}}(n_{b,i})$
$^{238}\text{U}^+$	96323	310	0,0032
$^{238}\text{UH}^+$	1515	39	0,0257
$^{238}\text{UH}^+ / ^{238}\text{U}^+$	0,01573	0,00041	0,0259

Bei der Betrachtung des Einflusses der Hydrid-Bildung zeigt sich, dass die  $^{238}\text{UH}$ -Sekundärionen etwa 1,6 % der  $^{238}\text{U}$ -Sekundärionen ausmachen (s. Tabelle 7.4). Ihr Einfluss kann bei der Betrachtung der Uran-Isotopenverhältnisse vernachlässigt werden, da die Differenzen zwischen einem und dem nächst schwereren Uranisotop größer als 1,6 % sind.

Aufgrund dieser Untersuchung wird die Ermittlung der Uran-Isotopenverhältnisse mittels TOF-SIMS im Rahmen ihrer Unsicherheiten als geeignetes Verfahren für die in dieser Arbeit folgenden Analysen angenommen.





## 8 Kabul-Proben

### 8.1 Untersuchte Proben

Da die Kabul-Probe aus größeren Steinen und Sand bestand, wurde sie vor der gamma-spektrometrischen Untersuchung gemahlen. Anschließend wurde sie bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Etwas von dem getrockneten Probenmaterial wurde auf doppelseitiges Klebeband bzw. Indium aufgebracht und mit CN-85 Detektoren analysiert, bevor es mit der TOF-SIMS untersucht wurde. Die Ergebnisse werden in den nächsten Abschnitten dargestellt. Eine detaillierte Interpretation der Ergebnisse im Zusammenhang mit weiteren durchgeführten Analysen findet sich in [Tan17].

Eine Übersicht der Proben ist in Tabelle 8.1 dargestellt. Da bei den Untersuchungen nicht die genaue Alpha-Aktivität ermittelt werden sollte, wird die Bestrahlungszeit auf ganze Tage gerundet angegeben.

**Tabelle 8.1: Übersicht der mit CN-85 Detektoren präparierten Kabul-Proben**

Probenname	Untergrund	Bestrahlungszeit in d
<i>Kabul 1</i>	Doppelseitiges Klebeband	46
<i>Kabul 2</i>	Doppelseitiges Klebeband	47
<i>Kabul 4</i>	Indium	34

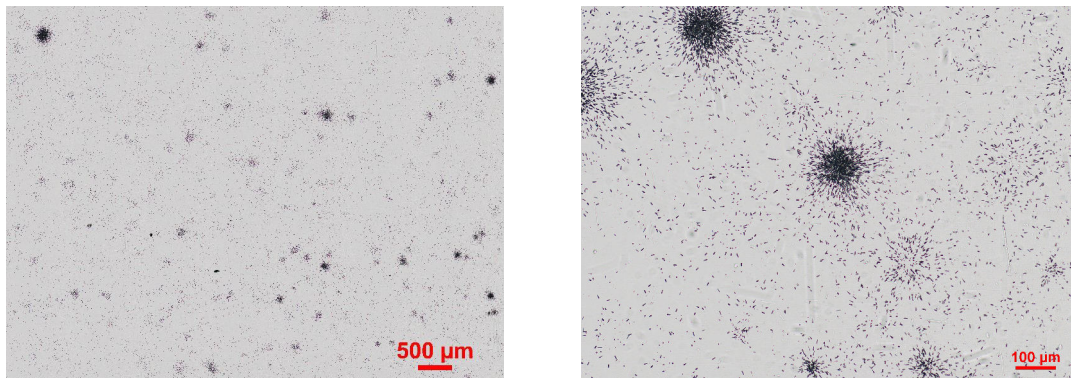
### 8.2 Berechnung der Anzahl der Partikel pro Probenmasse

Die Aufnahmen der Detektoren zeigte eine sehr große Anzahl an einzelnen Spots, was auf eine hohe Anzahl an Hot Particles hindeutet (s. Abbildung 8.1).

Bei einer anschließenden Untersuchung des Detektors von *Kabul 2* wurde die Dichte der Spots auf der Probenoberfläche

$$r = \left( \frac{s_b}{a_s} - \frac{s_0}{a_0} \right) \quad (8.1)$$

## 8 Kabul-Proben



**Abbildung 8.1: Aufnahme eines Kernspurdetektors nach der Bestrahlung mit einer Kabul-Probe**

Die Aufnahme zeigt, dass die Quelle der Alpha-Aktivität nicht homogen über die Probe verteilt ist sondern von einer Vielzahl einzelner Hot Particles ausgeht.

Probe: *Kabul 2*, Bestrahlungszeit: 47 d

sowie die Partikelkonzentration

$$c_m = r \cdot w = \left( \frac{s_b}{a_s} - \frac{s_0}{a_0} \right) \cdot \frac{a}{m} \quad (8.2)$$

ermittelt. Dabei sind

- $c_m$  Partikelkonzentration in 1/g,
- $s_b$  Anzahl der Spots,
- $s_0$  Untergrundspots,
- $m$  Masse der Probe in g,
- $a$  Größe der Probe in  $\text{cm}^2$ ,
- $a_s$  Größe der untersuchten Fläche in  $\text{cm}^2$ ,
- $a_0$  Größe des untersuchten Untergrunds in  $\text{cm}^2$ ,
- $r$  gefundene Spots pro untersuchter Fläche in  $1/\text{cm}^2$ ,
- $w$  Kalibrierfaktor,
- $u(x_i)$  zugehörige Standardunsicherheiten zum Wert  $x_i$  und

Die Unsicherheiten ergeben sich nach [JCG08] zu

$$u(r) = \sqrt{\frac{s_b}{a_s^2} + \frac{s_0}{a_0^2}} \quad (8.3)$$

und

$$u(c_m) = \sqrt{r^2 \cdot u^2(w) + u^2(r) \cdot w^2} \quad (8.4)$$

$$= \sqrt{c_m^2 \cdot \left( \frac{u^2(a)}{a^2} + \frac{u^2(m)}{m^2} \right) + w^2 \cdot \left( \frac{s_b}{a_s^2} + \frac{s_0}{a_0^2} \right)} \quad (8.5)$$

Mit den ermittelten Daten aus Tabelle 8.2 ergibt sich die Anzahl der Spots pro Probenoberfläche zu

$$r = 862,2 \text{ cm}^{-1} \quad \text{mit} \quad u(r) = 20,8 \text{ cm}^{-1} \quad (8.6)$$

sowie die Partikelkonzentration in der Probe.

$$c_m = 459861,3 \text{ g}^{-1} \quad \text{mit} \quad u(c_m) = 39898,1 \text{ g}^{-1} \quad (8.7)$$

Aufgrund dieser hohen Zahl an Partikeln in der Probe eignete sie sich ausgezeichnet zum Testen des Verfahrens (s. Abschnitte 5.4 und 5.5).

**Tabelle 8.2: Eingangsdaten für die Berechnung der Anzahl der Kabul-Partikel pro Probenmasse**

Die Unsicherheiten der untersuchten Flächen werden aufgrund der vergleichsweise hohen Genauigkeit des Mikroskops vernachlässigt.

Größe	$x_i$	$u(x_i)$	Einheit
$s_b$	1726	42	1
$s_0$	19	4	1
$m$	0,18	0,01	g
$a$	96	8	cm <sup>2</sup>
$a_s$	2		cm <sup>2</sup>
$a_0$	25		cm <sup>2</sup>

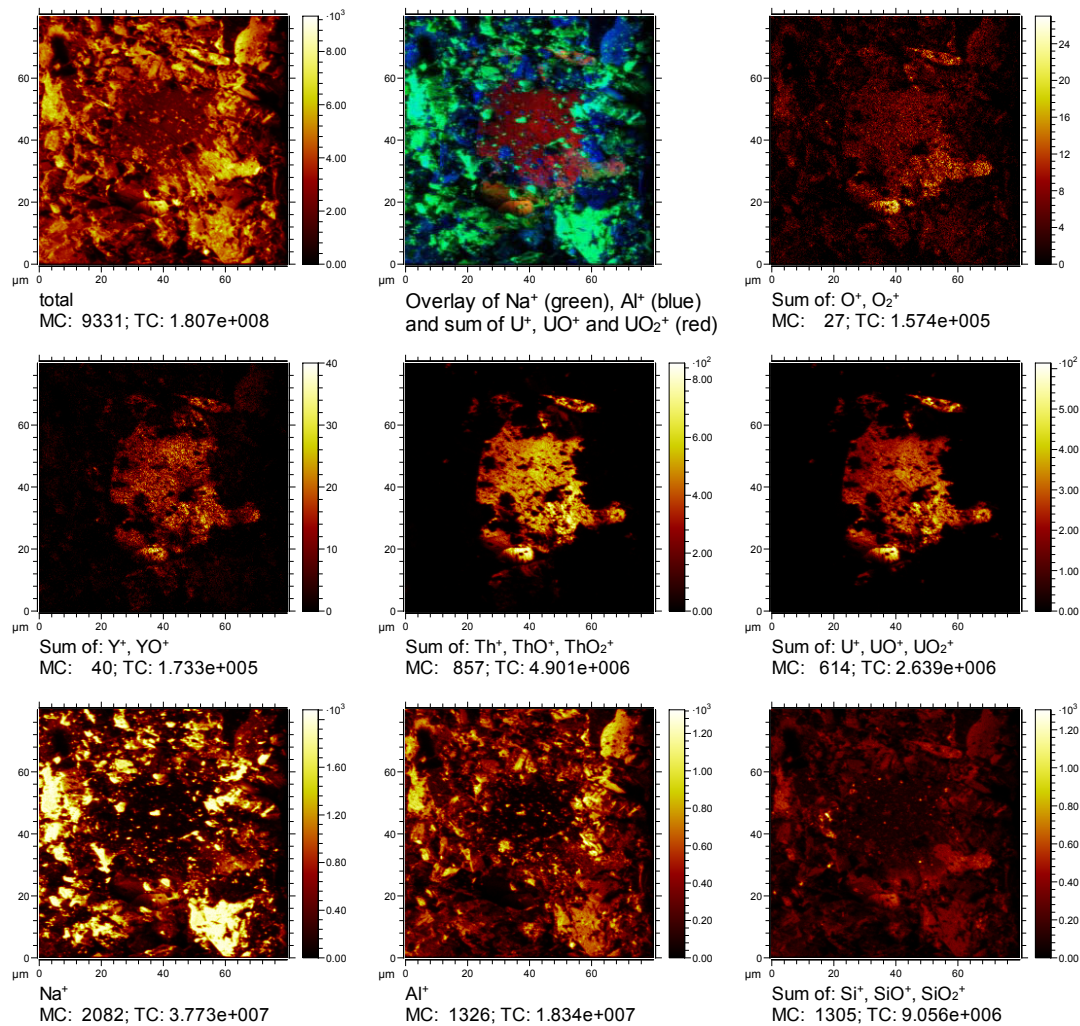
### 8.3 Elementare Zusammensetzung

Mithilfe der Analysen der Kernspurdetektoren wurden Schablonen angefertigt, die Stellen mit besonders vielen und großen Spots markierten. Diese Stellen wurden ausgeschnitten und auf SIMS-Probenräger aufgebracht (s. Abschnitt 6.6). Anschließend wurden die Proben mit der TOF-SIMS analysiert.

Erste TOF-SIMS-Analysen an der Probe *Kabul 4* zeigten, dass sich auf den Proben verteilt viele einzelne thorium- und uranoxidhaltige Partikel befanden (s. Abbildung B.2). Es wurden einzelne Hot Particles im Fast Imaging-Modus aufgenommen. Da mittlerweile angenommen wurde, dass es sich bei den Partikeln um Bruchstücke von Mineralien handelt, wurden in dem Spektrum Massen von Ionen markiert, die häufig in diesen Mineralien vertreten sind. Abbildung 8.2 zeigt eine Auswahl mehrerer Sekundärionenbilder eines repräsentativen Partikels und seiner Umgebung.

Die Fast Imaging-Aufnahmen belegen eindeutig, dass das Hot Particle Uran, Thorium und Yttrium sowie Sauerstoff enthält. Die Matrix um das Partikel herum enthält diverse für Böden typische Elemente wie Si, Na, Ca, K und O, Al und Fe. Es wurde vermutet, dass die Probe Lanthanide sowie P und Ag enthalte. Die Analysen deuten auf ein

## 8 Kabul-Proben



**Abbildung 8.2: Fast Imaging-Aufnahme eines Kabul-Partikels**

Nach den Aufnahmen im Spectrometry-Modus (Abbildung B.2) wurde ein einzelnes thorium- und uranhaltiges Partikel der Probe *Kabul 4* samt Umgebung im Fast Imaging-Modus untersucht. Es lässt sich erkennen, dass die Sekundärionensignale von Yttrium, Thorium und Uran alle von dem selben Partikel stammen und sich vom Hintergrund stark unterscheiden.

Messparameter:  $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ ,  $512 \times 512$  Pixel, 275 Scans, 6994 s,  $\text{Bi}_3^+$

Vorhandensein dieser Elemente in der Umgebung des Partikels hin, auf dem analysierten Partikel können sie nicht nachgewiesen werden. Ein genauer Beleg ist aufgrund der für diesen Zweck zu geringen Massenauflösung der TOF-SIMS nicht möglich.

## 8.4 Das Isotopenverhältnis von Uran

Das Isotopenverhältnis von  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  des in Abbildung 8.2 gezeigten Partikels wurde mit einer Spectrometry-Messung bestimmt. Dazu wurden die Peakflächen  $n_b$  der  $^{235}\text{U}^+$ - und  $^{238}\text{U}^+$ -Sekundärionensignale sowie ein entsprechender Untergrund  $n_0$  ermittelt, woraus sich die Nettopeakflächen über  $n_n = n_b - n_0$  ergeben. Die Standardunsicherheiten ergeben sich über  $u(n_b) = \sqrt{n_b}$  und  $u(n_0) = \sqrt{n_0}$  sowie  $u(n_n) = \sqrt{n_b + n_0}$ . Die Daten finden sich in Tabelle 8.3.

**Tabelle 8.3: Eingangsdaten zur Ermittlung des Isotopenverhältnisses von  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  bei einem Partikel aus einer Kabulprobe**

Messparameter:  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ,  $32 \times 32$  Pixel,  $\text{Bi}_3^+$ , 2547 Scans, 300 s

	$n_b$	$u(n_b)$	$n_0$	$u(n_0)$	$n_n$	$u(n_n)$
$^{235}\text{U}$	2817	53	16	4	2801	53
$^{238}\text{U}$	371011	609	178	13	370833	609

Daraus ergibt sich das Verhältnis von  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  zu

$$\frac{n_{n,235}}{n_{n,238}} = 0,00755 \quad (8.8)$$

mit einer Standardunsicherheit von

$$u\left(\frac{n_{n,235}}{n_{n,238}}\right) = \frac{n_{n,235}}{n_{n,238}} \sqrt{\frac{u^2(n_{n,235})}{n_{n,235}^2} + \frac{u^2(n_{n,238})}{n_{n,238}^2}} = 0,00014 \quad (8.9)$$

Die ursprüngliche Vermutung, dass es sich um abgereichertes Uran handeln könnte, wurde mit dieser Messung eindeutig widerlegt, da hier  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse im Bereich von etwa 0,002 zu erwarten gewesen wären [Dan03]. Das natürliche Isotopenverhältnis von  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  wird mit 0,0072041 angegeben mit einer geringen Unsicherheit von 0,0000036 [Mei16]. Der hier ermittelte Wert liegt auch unter Berücksichtigung seiner Unsicherheiten oberhalb dieses Wertes. Da jedoch die Elementuntersuchungen keine Anhaltspunkte auf eine antropogene Herkunft der Partikel geben, bleibt die Vermutung bestehen, dass es sich bei den gefundenen Partikeln um natürliche Uran-Mineralien handelt.



## 9 Tschernobyl-Proben

### 9.1 Übersicht der untersuchten Proben

Eine Übersicht aller präparierten und mit Kernspurdetektoren untersuchten Proben aus Tschernobyl findet sich in Tabelle 9.1. Da bei den Untersuchungen nicht die genaue Aktivität der Partikel bestimmt werden sollte, wird die Bestrahlungszeit auf ganze Tage gerundet angegeben.

Die Probe *Moos 2007 1* wurde wie in Abschnitt 5.3 beschrieben vorbereitet und untersucht. Weitere Untersuchungen an dieser Probe erfolgten nicht.

Die Proben *Moos 1, 2, 4* und *6*, *Roter Wald 1, 2, 4, 6, 7* und *8* sowie *Brücke 1* und *2* von der Probennahme 2014 wurden wie in Abschnitt 6 beschrieben vorbereitet. Sie wurden zuerst gammaspektrometrisch untersucht, jedoch wurde keine herausstechende Unterprobe gefunden. Anschließend wurden sie bei 105 °C getrocknet, bis eine Massenkonzanz eingetreten ist. Einige Proben wurden mit einer Kugelmühle leicht (1 min bei 20 Hz und einer großen Kugel) oder stärker (5 min bei 20 Hz mit einer großen Kugel, weitere 2 min bei 20 Hz mit 80 kleinen Kugeln und nochmal 5 min bei 30 Hz mit 80 kleinen Kugeln) gemahlen. Dann wurden alle Proben auf einen Untergrund aufgebracht, gewogen und für eine bestimmte Zeit mit einem CN-85 Detektor belegt. Im Anschluss daran erfolgten Alpha-Track-Analysen sowie Untersuchungen mit Mikro-RFA, REM, TOF-SIMS und SNMS. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den nächsten Abschnitten dargestellt. Die *Moos*-, *Roter Wald*- und *Brücke*-Proben von 2014, die mit LR-115 Detektoren belegt worden sind, werden hier nicht aufgeführt. Sie dienten zum Test dieser Detektoren und wurden nicht weiter untersucht (s. Abschnitt 5.1).

Die *Asphalt-Proben 1* und *2* von der Probennahme 2015 wurden in eine Styroporhalterung gesetzt, um sie aufrecht zu halten. Sie wurden mit einem LR-115 Detektor belegt, der anschließend analysiert wurde. Die Ergebnisse finden sich in den nächsten Abschnitten.

Einige ausgestochene und auf TOF-SIMS-Probenhalter aufgebraute Proben wurden mit Markierungen für einen zweiten Durchlauf mit Kernspurdetektoren präpariert. Diese *Best Of-Proben* setzen sich aus gemahlene und ungemahlene *Moos*- und *Roter Wald*-Proben zusammen.

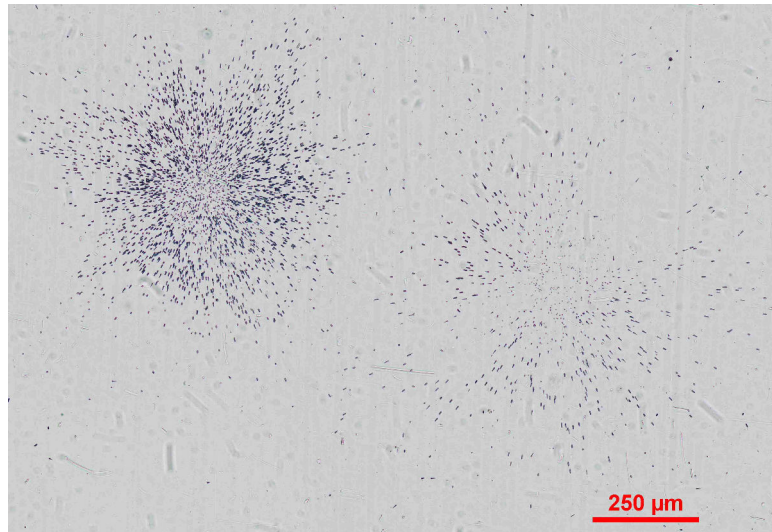
**Tabelle 9.1: Übersicht der untersuchten Tschernobyl-Proben**

Zur Herkunft der Proben s. Abbildung 4.4 und Tabelle 4.1

Probenname	Gemahlen	Untergrund	Bestrahlungszeit in Tagen
<i>Moos 2007 1</i>	nein	Graphitklebeband	42
<i>Moos 1</i>	nein	Doppelseitiges Klebeband	60
<i>Moos 2</i>	nein	Doppelseitiges Klebeband	60
<i>Moos 4</i>	leicht	Doppelseitiges Klebeband	47
<i>Moos 6</i>	stark	Doppelseitiges und Graphitklebeband	60
<i>Roter Wald 1</i>	nein	Doppelseitiges Klebeband	42
<i>Roter Wald 2</i>	nein	Doppelseitiges Klebeband	43
<i>Roter Wald 4</i>	leicht	Doppelseitiges Klebeband	47
<i>Roter Wald 6</i>	stark	Doppelseitiges und Graphitklebeband	34
<i>Roter Wald 7</i>	nein	Indium	33
<i>Roter Wald 8</i>	stark	Indium	33
<i>Brücke 1</i>	nein	Doppelseitiges Klebeband	39
<i>Brücke 2</i>	nein	Doppelseitiges Klebeband	101
<i>Asphalt 1</i>	nein	-	60
<i>Asphalt 2</i>	nein	-	61
<i>Best Of 1</i>	gemischt	Doppelseitiges und Graphitklebeband	46
<i>Best Of 2</i>	gemischt	Indium, Doppelseitiges und Graphitklebeband	33
<i>Best Of 3</i>	gemischt	Indium, Doppelseitiges und Graphitklebeband	32



## 9.2 Einteilung der Spots in Aktivitätskategorien



**Abbildung 9.1: Zwei Spots von Partikeln mit unterschiedlichen Aktivitäten**  
 Bei gleicher Bestrahlungszeit ergeben sich Spots mit einer unterschiedlichen Anzahl an Tracks. Die zugrundeliegenden Hot Particles sind demnach unterschiedlich groß oder besitzen verschiedene spezifische Aktivitäten.  
 Probe: *Roter Wald 8*, Bestrahlungszeit: 33 d, CN-85 Detektor

Die Analyse der Kernspurdetektoren zeigte, dass sich die auftretenden Spots stark in ihrer Intensität unterscheiden (s. Abbildung 9.1). Bei der Zählung der Spots wurden diese daher in Aktivitätskategorien eingeteilt. Die Auswertung musste aufgrund der schlechten Detektorqualität von Hand durchgeführt werden. Deshalb wurde auf die Zählung der einzelnen Tracks jedes Spots verzichtet. Es erfolgte lediglich eine visuelle Einschätzung der Anzahl der Tracks, die sich grob in Aktivitätsbereiche übersetzen lassen über die Formeln

$$n = \frac{n_T}{\varepsilon_d \cdot \varepsilon_g} \quad (9.1)$$

und

$$a = \frac{n}{t} \quad (9.2)$$

Dabei sind

- $n$  Anzahl der Alpha-Zerfälle,
- $n_T$  Anzahl der Tracks auf dem Detektor,
- $\varepsilon_d$  Effizienz des Detektors,
- $\varepsilon_g$  Geometrische Effizienz,
- $a$  Alpha-Aktivität in Bq,
- $t$  Bestrahlungszeit des Detektors in s.

**Tabelle 9.2: Alpha-Aktivität der Partikel in den Tschernobyl-Proben**

Die Einteilung erfolgte über die Auszählung einiger weniger Spots und dient daher nur als grobe Abschätzung.

Kategorie	Aktivität
1	$< 0,1$ mBq
2	$0,1 - 0,5$ mBq
3	$0,5 - 5$ mBq
4	$> 5$ mBq

Mit  $\varepsilon_d = 1$  und  $\varepsilon_g = 0,4$  [Car03] ergeben sich daraus vier Kategorien, die in Tabelle 9.2 dargestellt werden.

In [Car03] und [Bou08] wurde ebenfalls die Alpha-Aktivität an der Oberfläche von Tschernobyl-Partikeln mittels Kernspurdetektoren ermittelt. Bei [Car03] handelt es sich um Proben aus einem Bodenprofil aus Novo Bobovicky in Russland, etwa 140 km nordöstlich vom havarierten Kraftwerk entfernt, und bei [Bou08] um Bodenproben aus Weißrussland, die 1992 etwa 8 km entfernt vom havarierten Kernkraftwerk genommen wurden. Bei den Proben aus Russland wurde eine Einteilung der Partikel in der kleinsten Kategorie von  $0,006$  mBq bis  $> 0,3$  mBq für die größte Kategorie vorgenommen. Die Partikel von der näher gelegenen Stelle in Weißrussland liegen dagegen in einem Bereich von  $< 0,1 - 38$  mBq. Somit entspricht die hier vorgenommene Einteilung den Ergebnissen aus [Bou08], was sich mit der größeren Nähe der Probennahmeorte zum havarierten Kernkraftwerk erklären lässt.

Eine Auswertung der Anzahl der Spots der unterschiedlichen Kategorien folgt im nächsten Abschnitt.

### 9.3 Berechnung der Anzahl der Partikel pro Probenmasse

Es sollte untersucht werden, wie sich Anzahl und Aktivität der Alphastrahlung emittierenden Partikel an den verschiedenen Probennahmeorten unterscheiden. Dazu wurden die Spots auf dem Detektor gezählt und in Aktivitätskategorien unterteilt (vgl. Abschnitt 9.2). Über die Fläche des untersuchten Detektors und die Masse der untersuchten Probe wurde die Partikelkonzentration pro Probenmasse  $c_m$  ermittelt. Sie ergibt sich über die einzelnen Partikelkonzentrationen der Partikel der Aktivitätskategorie 1

$$c_{m,1} = r_1 \cdot w = \left( \frac{s_1}{a_s} - \frac{s_0}{a_0} \right) \cdot \frac{a}{m} \quad (9.3)$$

und der Aktivitätskategorien  $i = 2,3,4$

$$c_{m,i} = r_i \cdot w = \frac{s_i}{a_s} \cdot \frac{a}{m} \quad (9.4)$$

### 9.3 Berechnung der Anzahl der Partikel pro Probenmasse

zu

$$c_m = r \cdot w = \left( \frac{s_1}{a_s} + \frac{s_2}{a_s} + \frac{s_3}{a_s} + \frac{s_4}{a_s} - \frac{s_0}{a_0} \right) \cdot \frac{a}{m} \quad (9.5)$$

Dabei sind

$c_m$	Partikelkonzentration in 1/g,
$c_{m,i}$	Partikelkonzentration der Partikel der Kategorie $i = 1,2,3,4$ in 1/g,
$s_i$	Anzahl der Spots der Aktivitätskategorie $i = 1,2,3,4$ ,
$s_0$	Untergrundspots,
$m$	Masse der Probe in g,
$a$	Größe der Probe in $\text{cm}^2$ ,
$a_s$	Größe der untersuchten Fläche in $\text{cm}^2$ ,
$a_0$	Größe des untersuchten Untergrunds in $\text{cm}^2$ ,
$r_i$	Spots der Aktivitätskategorie $i$ pro untersuchter Fläche in $1/\text{cm}^2$ ,
$r_0$	Spots auf der Untergrundfläche in $1/\text{cm}^2$ ,
$r$	gefundene Spots pro untersuchter Fläche in $1/\text{cm}^2$ ,
$p_i$	Anteil der Spots der Kategorie $i$ unter den gesamten Spots in der Probe,
$w$	Kalibrierfaktor,
$u(x_i)$	zugehörige Standardunsicherheiten zum Wert $x_i$ und
$u_{\text{rel}}(x_i)$	relative Standardunsicherheit zum Wert $x_i$ .

Die Spots pro Fläche ergeben sich zu

$$r_1 = \frac{s_1}{a_s} - \frac{s_0}{a_0} \quad (9.6)$$

sowie für  $i = 2,3,4$  zu

$$r_i = \frac{s_i}{a_s} \quad (9.7)$$

und daher zu

$$r = \frac{s_1}{a_s} - \frac{s_0}{a_0} + \frac{s_2}{a_s} + \frac{s_3}{a_s} + \frac{s_4}{a_s} \quad (9.8)$$

Daraus lässt sich der relative Anteil der Partikel pro Kategorie  $i$  berechnen zu

$$p_i = \frac{r_i}{r} \quad (9.9)$$

Die Unsicherheiten für die Spots pro Fläche ergeben sich nach [JCG08] zu

$$u(r_1) = \sqrt{\frac{u^2(s_1)}{a_s^2} + \frac{s_0}{a_0^2}} \quad (9.10)$$

## 9 Tschernobyl-Proben

sowie für  $i = 2,3,4$  zu

$$u(r_i) = \sqrt{\frac{s_i}{a_s^2}} \quad (9.11)$$

und zu

$$u(r) = \sqrt{\frac{u^2(s_1)}{a_s^2} + \frac{s_0}{a_0^2} + \frac{s_2}{a_s^2} + \frac{s_3}{a_s^2} + \frac{s_4}{a_s^2}} \quad (9.12)$$

Für den Kalibrierfaktor

$$w = \frac{a}{m} \quad (9.13)$$

ergibt sich die Unsicherheit über

$$u_{\text{rel}}^2(w) = \frac{u^2(a)}{a^2} + \frac{u^2(m)}{m^2} = \frac{u^2(w)}{w^2} \quad (9.14)$$

Die zugehörigen Unsicherheiten für die Partikelkonzentrationen  $c_{m,i}$  ergeben sich über (9.10) bis (9.12) und (9.14) zu

$$u(c_{m,i}) = \sqrt{r_i^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(r_i)} = \sqrt{c_{m,i}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \cdot \frac{s_i}{a_s^2}} \quad (9.15)$$

Die Unsicherheiten für den relative Anteil der Partikel pro Aktivitätskategorie  $i$ ,  $p_i$ , ergeben sich zu

$$u(p_i) = p_i \sqrt{\frac{u^2(r_i)}{r_i} + \frac{u^2(r)}{r}} \quad (9.16)$$

In Tabelle 9.3 finden sich die Eingangsdaten zur Berechnung der Anzahl der Partikel pro Probenmasse sowie ihre Unsicherheiten.

Die Anzahl der gefundenen Spots pro untersuchter Probe wird in Tabelle 9.4 dargestellt. Bei der Auswertung der Rückseite der CN-85 Detektoren als Blindproben wurde festgestellt, dass sich bereits eine geringe Anzahl von Spots vor Beginn der Untersuchungen auf den Detektoren befand. Diese Untergrundspots  $s_0$  gehören alle zur Aktivitätskategorie 1 und werden bei den Berechnungen dieser Kategorie als Untergrund abgezogen. Ein Untergrund, der durch natürliche thorium- und uranhaltige Mineralien im Boden entstehen kann, wurde vernachlässigt [Car03].

Die Unsicherheiten  $u(s_i)$  ergeben sich mit  $i = 0,2,3,4$  zu

$$u(s_i) = \sqrt{s_i} \quad (9.17)$$

und werden der Übersichtlichkeit halber in Tabelle 9.4 nicht angegeben. Die Unsicherheiten von  $s_1$  ergeben sich durch die Anzahl von Spots, die entweder durch einen schlechten Untergrund undeutlich sind oder vergleichsweise wenig Tracks enthalten, sodass nicht

**Tabelle 9.3: Eingangsdaten zur Berechnung der Anzahl der Partikel pro Probenmasse**

Die untersuchte Fläche  $a_s$  sowie die Fläche des untersuchten Untergrunds  $a_0$  lassen sich im Vergleich zu anderen Größen hinreichend genau den Ausgaben des Mikroskops entnehmen, sodass auf eine Angabe ihrer Unsicherheiten verzichtet wird. Bei dem Bohrkern *Asphalt 1* wurde die Oberfläche untersucht, die Angabe der Masse entfällt. Die Oberfläche war sehr genau zu ermitteln, daher wird diese Unsicherheit vernachlässigt. Die Blindmessung entfällt aufgrund des verwendeten Detektortyps.

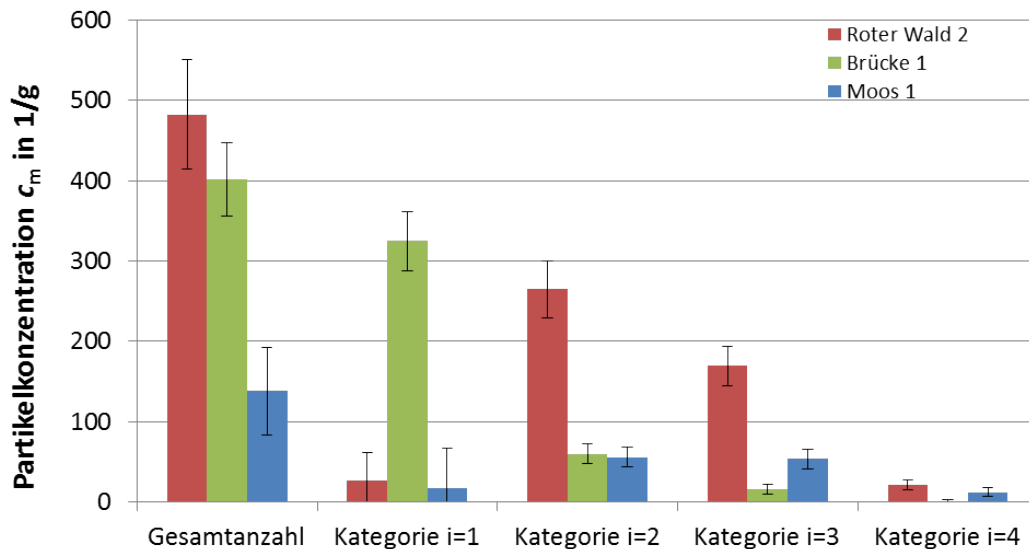
Probenname	$m$ in g	$u(m)$ in g	$a$ in cm <sup>2</sup>	$u(a)$ in cm <sup>2</sup>	$a_s$ in cm <sup>2</sup>	$a_0$ in cm <sup>2</sup>
<i>Moos 1</i>	0,84	0,04	96	6	48	48
<i>Moos 4</i>	0,20	0,01	96	6	53,34	25
<i>Roter Wald 2</i>	1,18	0,06	96	6	53,92	25
<i>Roter Wald 4</i>	0,31	0,02	96	6	53,34	25
<i>Roter Wald 6</i>	0,12	0,01	96	6	51,52	36,33
<i>Roter Wald 7</i>	0,15	0,07	12	2	11,07	36,33
<i>Roter Wald 8</i>	0,08	0,01	12	2	9,07	36,33
<i>Brücke 1</i>	1,09	0,06	96	6	43,35	48
<i>Asphalt 1</i>			4,91			

**Tabelle 9.4: Anzahl der gefundenen Spots pro Probe**

Probenname	$s_1$	$s_2$	$s_3$	$s_4$	$s_0$	$u(s_1)$
<i>Moos 1</i>	16	23,5	22,5	5	9	21
<i>Moos 4</i>	371	38,5	6	0,5	19	1
<i>Roter Wald 2</i>	59	175,5	112,5	14	19	21
<i>Roter Wald 4</i>	253	118	21	5	19	15
<i>Roter Wald 6</i>	154	164	44	2	13	11
<i>Roter Wald 7</i>	21,5	24	19	2,5	13	7
<i>Roter Wald 8</i>	47,5	80	24,5	4	13	9
<i>Brücke 1</i>	168	29,5	8	0,5	9	7
<i>Asphalt 1</i>	0	0	3	5	0	0

eindeutig ist, ob sie als Spot zu zählen sind. Die Unsicherheiten bei der Einteilung der Partikel in die Kategorien nach Augenmaß wird vernachlässigt.

Einige ausgewählte Ergebnisse finden sich in den Abbildungen 9.2 und 9.3, weitere Ergebnisse finden sich im Anhang in den Tabellen B.4 und B.2. Auf den Abbildungen ist zu erkennen, dass sich die einzelnen Proben stark voneinander unterscheiden. Die Probe *Roter Wald 2* enthält insgesamt die meisten Partikel pro untersuchter Menge Probenmaterial, gefolgt von der Probe *Brücke 1*. *Moos 1* enthält die wenigsten Partikel. Die Anzahl der in *Moos 1* gefundenen Partikel entspricht damit den Ergebnissen der Untersuchung von [Car03]. Erstaunlich ist, dass es sich dort um eine Probe aus einem Gebiet in Russland handelt, das etwa 140 km vom havarierten Kraftwerk und diesem



**Abbildung 9.2: Die Partikelkonzentration in Tschernobyl-Proben**

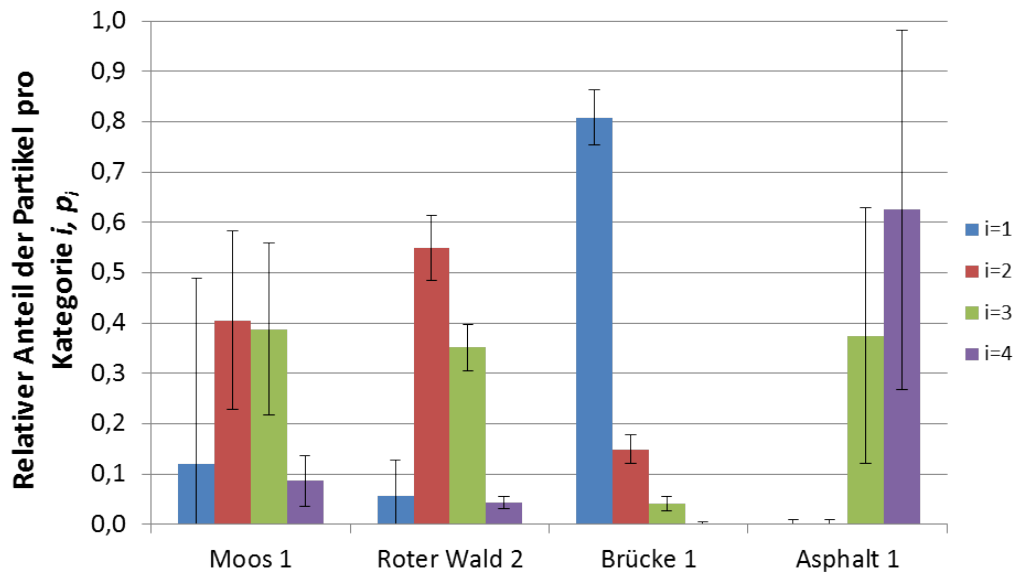
Eine statistische Auswertung der Alpha-Track-Analysen von den Tschernobyl-Proben von 2014 zeigt deutliche Unterschiede bei der Gesamtkonzentration der Hot Particles sowie bei der Anzahl der Hot Particles in den unterschiedlichen Aktivitätskategorien. Eine Darstellung von *Asphalt 1* entfällt aufgrund der nicht vergleichbaren Masse.

Die zugehörigen Daten befinden sich in Tabelle B.4. Kategorie 1:  $< 0,1$  mBq, Kategorie 2:  $0,1 - 0,5$  mBq, Kategorie 3:  $0,5 - 5$  mBq, Kategorie 4:  $> 5$  mBq, s. Abschnitt 9.2.

Probenahmeort entfernt liegt. Das spricht für die starke Kontamination der dortigen Probenahmestelle.

Die Probe *Roter Wald 2* enthält verhältnismäßig wenig kleine Partikel, sondern am meisten Partikel im Bereich von  $0,1 - 5$  mBq und absolut gesehen am meisten große Partikel  $> 5$  mBq. Die *Moos-Probe* enthält insgesamt weniger Partikel, ähnelt bei der Aktivitätsverteilung der *Roten Wald-Probe*. Bei der Probe *Brücke 1* finden sich dagegen am meisten Partikel im Bereich von  $< 0,1$  mBq mit abnehmender Tendenz in den höheren Kategorien. Im Gegensatz dazu finden sich bei *Asphalt 1* am ehesten Partikel  $> 5$  mBq und danach  $0,5 - 5$  mBq. Kleinere Partikel kamen in der Probe nicht vor.

Die Aktivitätsverteilung bei den Partikeln in der Probe *Brücke 1* mit größtenteils schwach aktiven Partikeln, weniger werdenden aktiveren Partikeln und nur einem kleinen Anteil an Partikeln der höheren Aktivitätsgruppe entspricht der Verteilung in [Car03]. Dass sich in einer Probe mehr Partikel von höherer Aktivität finden, als von niedriger, wie bei den Proben *Roten Wald 2* oder *Moos 1*, ist eher untypisch. Hier liegt anscheinend der Unterschied zu dem obigen Vergleich mit den Proben aus Russland. Wurden dort zwar in etwa gleich viele Hot Particles gefunden, sind die hier gefundenen Partikel eher von höherer Aktivität. Das lässt sich dadurch erklären, dass bei dem partikulären Austrag die kleineren Partikel weiter verteilt wurden als die großen. Daher sind heute noch in der Nähe des havarierten Kraftwerks größere Partikel zu finden.



**Abbildung 9.3: Anteil der Tschernobyl-Partikel pro Aktivitätskategorie**

Die statistische Auswertung der relativen Anteile der gefundenen Tschernobyl-Partikel pro Aktivitätskategorie und pro Probe zeigt, dass sich in den Proben *Moos 1* und *Roter Wald 2* hauptsächlich Hot Particles von mittlerer Aktivität befinden, in *Brücke 1* dagegen vermehrt schwach aktive Partikel und in *Asphalt 1* dagegen ausschließlich Partikel von sehr hoher Alpha-Aktivität.

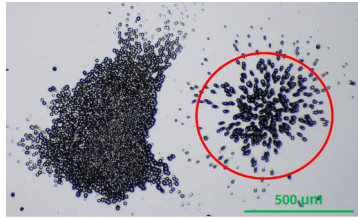
Die zugehörigen Daten befinden sich in Tabelle B.2. Kategorie 1:  $< 0,1$  mBq, Kategorie 2:  $0,1 - 0,5$  mBq, Kategorie 3:  $0,5 - 5$  mBq, Kategorie 4:  $> 5$  mBq, s. Abschnitt 9.2.

Speziell *Asphalt 1* fällt wegen des Vorhandenseins besonders großer Hot Particles auf. Bereits in [Man92] wurde von Untersuchungen besonders aktiver Partikel auf Asphaltproben aus Bulgarien von  $50 - 100$  Bq Gesamtaktivität direkt nach dem Unfall berichtet. Eine nähere Untersuchung dieser Partikel wäre interessant, um zu klären, warum die Partikel auf dem Asphalt unter Umständen besser erhalten bleiben, als andere Partikel. Aufgrund der speziellen Geometrie der Asphaltoberfläche war in dieser Arbeit eine nähere Untersuchung nicht möglich.

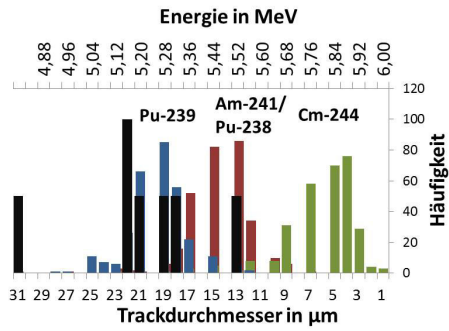
## 9.4 Die Bestimmung von Isotopen mittels Alpha-Track-Analyse und REM

Einige bereits für SIMS-Untersuchungen präparierte Tschernobyl-Proben wurden zur Lomonosov Moscow State University geschickt. Dort wurden sie mittels Alpha-Track-Analyse mit CR-39 Kernspurdetektoren untersucht und mit einem REM analysiert.

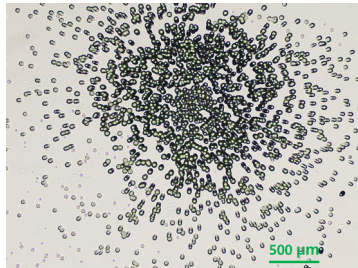
Es wurden zwei Proben aus dem Roten Wald (*Roter Wald 1* und *Roter Wald 4*, kurz *RW1* und *RW4*) und zwei Proben Moosproben (*Moos 2* und *Moos 4*) untersucht. Bei allen



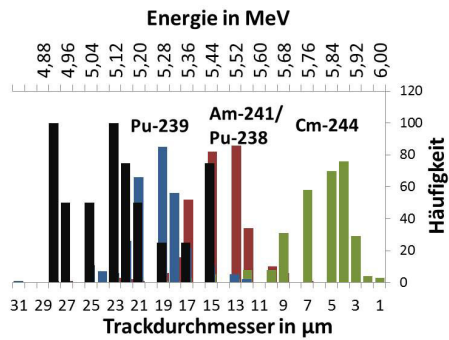
(a) *RW1-2*, Detektoraufnahme



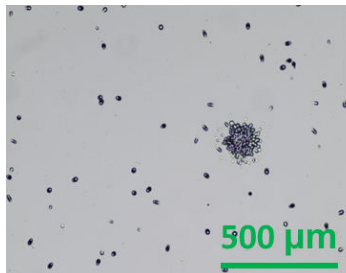
(b) *RW1-2*, Alpha-Track-Analyse



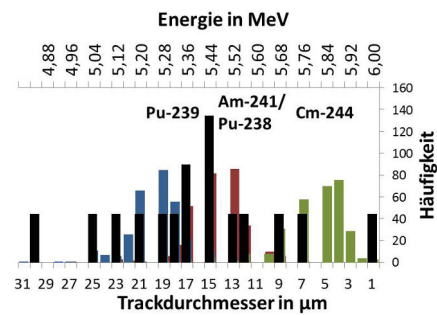
(c) *RW4-93-2*, Detektoraufnahme



(d) *RW4-93-2*, Alpha-Track-Analyse



(e) *Moos 4-17*, Detektoraufnahme



(f) *Moos 4-17*, Alpha-Track-Analyse

**Abbildung 9.4: Alpha-Track-Analysen an Spots von Tschernobyl-Partikeln**

Die Durchmesser der Tracks der einzelnen Spots wurden analysiert (in den Diagrammen schwarz dargestellt) und mit Tracks von Kalibrierproben (blau, rot und grün) verglichen. Es zeigt sich, dass die Tracks Energien aufweisen, die sich am ehesten Plutonium- und Americium-Isotopen zuordnen lassen.

CR-39 Detektoren, je 92 h Bestrahlungszeit, zusätzliche Analyse von Kalibrierproben



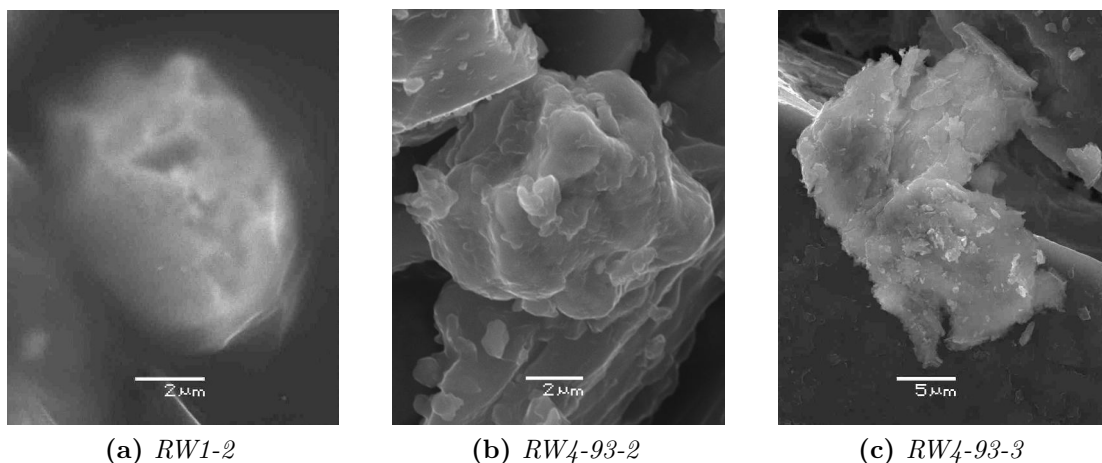
#### 9.4 Die Bestimmung von Isotopen mittels Alpha-Track-Analyse und REM

Proben wurden Spots auf den Detektoren gefunden. Bei den meisten dieser Spots waren die Tracks aufgrund einer sehr hohen Alpha-Aktivität bereits nach 92 h Bestrahlungszeit so stark überlagert, dass keine Auswertung vorgenommen werden konnte. Drei Spots konnten jedoch ausgewertet werden (s. Abbildung 9.4).

In [Bon96] wurde mittels Alpha-Track-Analysen gezeigt, dass Tschernobyl-Partikel aus der Ukraine im Gegensatz zu natürlichen uran- und thoriumhaltigen Partikeln aus Bristol antropogene Radionuklide wie Actinide enthalten. Auch die hier vorgenommenen Alpha-Track-Analysen zeigen, dass die Partikel aus dem *Roten Wald* Tracks aufweisen, deren Form sich am ehesten den Emissionsenergien von  $^{239}\text{Pu}$  zuordnen lassen, wobei es auch Tendenzen zu  $^{235}\text{U}$  und  $^{238}\text{Pu}$  bzw.  $^{241}\text{Am}$  gibt. Das Partikel aus der *Moos-Probe* weist Tracks mit höheren Energien im Bereich von  $^{238}\text{Pu}$  bzw.  $^{241}\text{Am}$  mit Tendenzen zu  $^{239}\text{Pu}$  auf.

Um diese Analysen zu bestätigen, sollten REM-Untersuchungen durchgeführt werden. Es wurden drei Uran-Partikel in Proben aus dem *Roten Wald* gefunden und analysiert: ein Partikel aus der mittels Alpha-Track-Analysen untersuchten Probe *RW1-2*, das analysierte Partikel *RW4-93-2*, sowie ein weiteres Partikel in der gleichen Probe, Partikel *RW4-93-3*. Die Ergebnisse sind in Abbildungen 9.5 sowie in den Tabellen 9.5 und 9.6 dargestellt.

Das Partikel *RW4-93-2* ist etwa  $6 \times 10 \mu\text{m}^2$  groß (s. Abbildung 9.5 (b)). Es enthält neben Uran unter anderem das Spaltprodukt Zirkonium, das außerdem als Brennstabummantelung genutzt wurde. Das zweite Partikel aus dieser Probe, *RW4-93-3* (s. Abbildung



**Abbildung 9.5: REM-Aufnahmen im SE-Modus von Tschernobyl-Partikeln**

Abbildung (a) zeigt ein Uranpartikel, das von der umgebenden Matrix abgeschattet wird. Die Abbildungen (b) und (c) zeigen zwei Partikel, die sich in ihrer Struktur deutlich von einander unterscheiden. Zusammen mit den Elementanalysen (s. Tabellen 9.5 und 9.6) deutet die Struktur auf ihre Herkunft hin.

Messparameter: Working Distance 9 mm, Spannung 15 kV

**Tabelle 9.5: REM-EDX-Analysen an drei Tschernobyl-Partikeln**  
Angabe in Atomprozent

Partikel	Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Cu	Zr	Mo	U	O
<i>RW1-2</i>	0,23	1,7	11,63			0,79				19,61	66,04
<i>RW4-93-2</i>		1,32	8,65	0,27	0,19	1,6		12,85		9,33	65,79
<i>RW4-93-3</i>		0,6	10,5				0,27		11,94	6,23	70,46

**Tabelle 9.6: REM-EDX-Analysen an drei Tschernobyl-Partikeln**  
Angabe in Massenprozent der Oxide

Partikel	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CuO	ZrO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub>
<i>RW1-2</i>	0,1	0,95	7,68			0,63				58,20
<i>RW4-93-2</i>		1,37	10,64	0,31	0,3	2,35		32,38		51,53
<i>RW4-93-3</i>		0,59	12,07				0,41		32,86	32,18

9.5 (c)), ist mit etwa  $10 \times 25 \mu\text{m}^2$  etwas größer und enthält neben Uran das Spaltprodukt Molybdän, das allerdings auch in vielen natürlichen Uranmineralien vorkommt. Dieses Partikel wurde im Vorfeld mit den CR-39 Detektoren bei den Alpha-Track-Analysen nicht gefunden, obwohl es größer als die anderen beiden Partikel ist. Das bedeutet, dass die Partikel, die bereits nach 92 h Bestrahlungszeit bei der Alpha-Track-Analyse gefunden werden konnten, eine vergleichsweise hohe Alpha-Aktivität aufweisen. Das deutet entweder auf ein großes Hot Particle oder ein Partikel mit Radionukliden mit einer hohen spezifischen Alpha-Aktivität - wie Plutonium - hin. Ein sehr kleines Uran-Partikel kann dadurch bei einer kurzen Bestrahlungszeit übersehen werden.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 9.5 (b) und (c) zeigen die Struktur der Partikel *RW4-93-2* und *RW4-93-3*. Verglichen mit REM-Aufnahmen von Tschernobyl-Partikeln in [Aha02] und [Kas12] ähnelt das zirkoniumhaltige Partikel *RW4-93-2* aufgrund seiner nicht porös wirkenden Oberfläche (wie bei reinen  $\text{UO}_{2+x}$ -Partikeln) den dort dargestellten  $\text{ZrU}_y\text{O}_z$ -Partikeln. Das Partikel *RW4-93-3* ähnelt keinem der in den Quellen dargestellten Partikeln. Da es neben Uran eine größere Menge Molybdän enthält und es vermutlich aufgrund einer niedrigeren Alpha-Aktivität nicht auf dem Alpha-Track-Detektor gesehen wurde, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hier um ein uran- und molybdänhaltiges Mineral handelt. Eine Untersuchung der Uranisotopenverhältnisse wäre hier von Vorteil gewesen, um z.B. bei Partikel *RW4-93-3* die Vermutung zu bestätigen, dass es sich hier um ein Uran-Mineral handelt.

Das in der Probe *RW1-2* gefundene Hot Particle ist ebenfalls etwa  $6 \times 10 \mu\text{m}^2$  groß (s. Abbildung 9.5 (a)). Bei diesem Partikel ist unklar, ob es sich um das bei der Alpha-Track-Analyse untersuchte Hot Particle handelt oder um das Partikel, das zu dem Spots rechts neben dem markierten Spot in Abbildung 9.4 (a) gehört, da keine genauen Koordinaten erfasst wurden. Das mit REM-Analysen untersuchte Partikel enthält weder Zirkon noch Molybdän. Auch hier kann vermutet werden, dass es aufgrund seiner geringen Größe

aber vergleichsweise hohen Alpha-Aktivität Plutonium enthalten könnte. Das Partikel war bei den REM-Messungen stark von der umgebenen Matrix abgeschattet, sodass die Aufnahme von schlechter Qualität ist und sich die Morphologie nicht erkennen lässt (Abbildung 9.5 (a)).

In den *Moos-Proben* konnte bei den Untersuchungen mit dem REM kein Hot Particle gefunden werden. Wahrscheinlich waren die Partikel zu klein, da auch ihre Spots im Vergleich zu den Spots von den Proben aus dem *Roten Wald* eher klein sind.

Bei den EDX-Analysen konnte kein Plutonium nachgewiesen werden, wahrscheinlich aufgrund der verhältnismäßig kleinen Mengen an Plutonium im Vergleich zum Uran. Eine Bestimmung der Isotopenverhältnisse des Urans fand im Anschluss nicht statt. Diese ist mittels REM-Analysen nicht möglich, wäre aber zur Bestätigung der Vermutungen nötig gewesen, es handle sich bei Partikel *RW4-93-2* um ein  $ZrU_yO_z$ -Partikeln aus dem Reaktor und bei *RW4-93-3* um ein uran- und molybdänhaltiges Mineral. Außerdem konnte keine Ermittlung der Alpha-Aktivitäten zum Vergleich der Partikelgrößen wie in Abschnitt 9.5.3 und 9.5.4 durchgeführt werden, da sich die einzelnen Tracks auf den Detektoraufnahmen stark überlappen. Somit liefern die Ergebnisse der Alpha-Track-Analyse in Kombination mit den REM-Untersuchungen lediglich Hinweise auf das Vorhandensein von plutoniumhaltigen Brennstoffpartikeln in den Proben aus Tschernobyl, jedoch keine eindeutigen Beweise.

## 9.5 Untersuchung eines Tschernobyl-Partikels

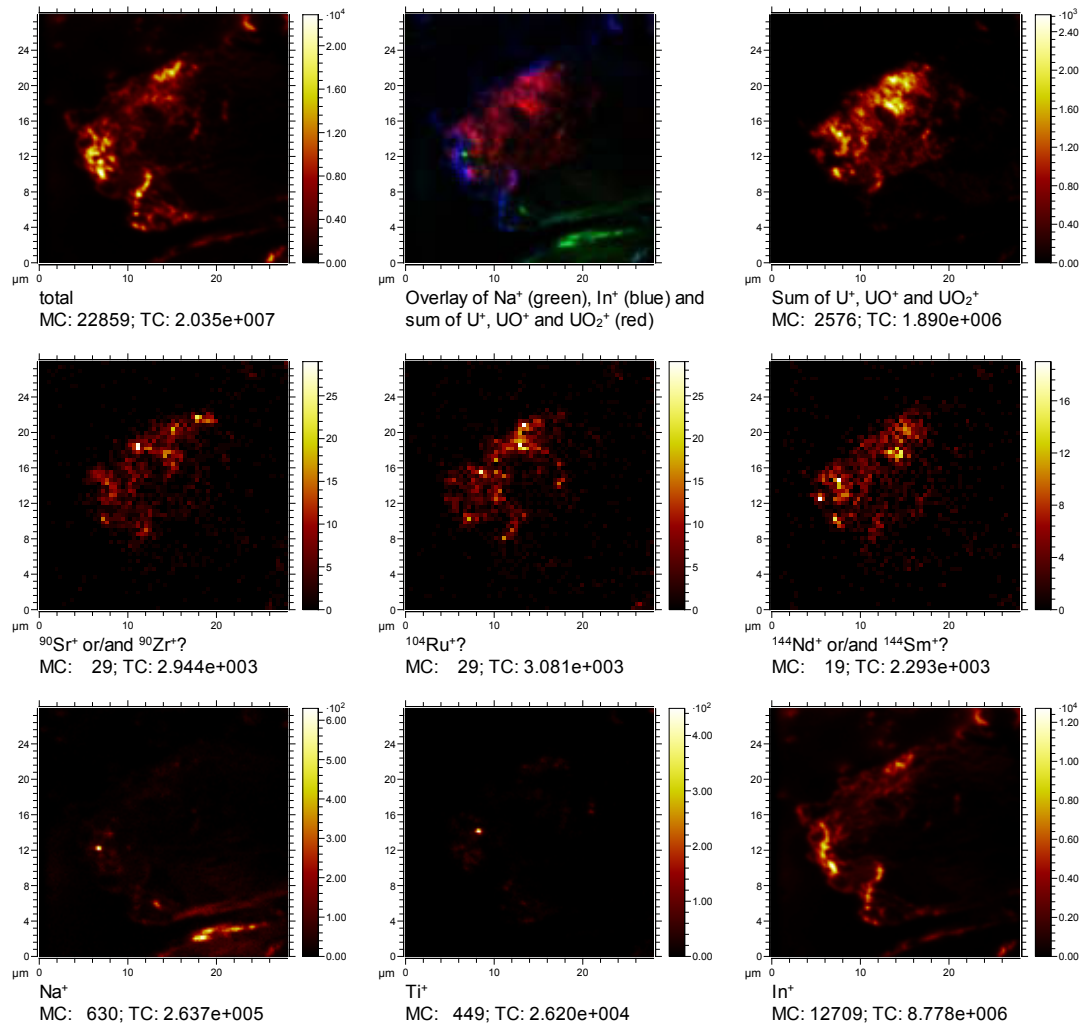
Die Suche nach Partikeln mit der TOF-SIMS auf einer Probe mit geringer Partikelkonzentration stellte sich anfangs als kompliziert heraus. Durch die Probenvorbereitung aus Abschnitt 6 mit einer genauen Eingrenzung und einem zweiten Durchlauf mit Markierungen und genauen Aufnahmen der Probe gelang es jedoch, das uranhaltige Hot Particle *RW7-1a* zu finden und zu untersuchen.

Die Probe *Roter Wald 7* wurde nach dem Trocknen in Indium gepresst und mit Kernspurdetektoren untersucht. Stellen auf der Probe, an denen auf den Detektoren große Spots zu sehen waren, wurden ausgestochen, auf einen SIMS-Proben-träger aufgebracht und erneut mit einem Kernspurdetektor untersucht. Außerdem wurde mit dem Mikroskop ein Bild von der Probe samt Markierungen aufgenommen und mit der Detektoraufnahme verglichen. Daraufhin konnte mit der TOF-SIMS das Hot Particle an der richtigen Stelle gesucht und gefunden werden.

Es folgten mehrere Analysen mit der TOF-SIMS und der Mikro-RFA zur Ermittlung der Bestandteile des Partikels, seiner Größe und der Uran-Isotopenverhältnisse. Es wurden weitere Alpha-Track-Analysen zur Ermittlung der Alpha-Aktivität durchgeführt. Außerdem wurde das Hot Particle mittels SNMS zur Bestimmung der Plutonium- und Strontium-Isotopenverhältnisse untersucht. Die Ergebnisse werden in diesem Abschnitt dargestellt.

## 9.5.1 Elementare Zusammensetzung

Im Vergleich zur Elementanalyse bei den Kabul-Partikeln (s. Abschnitt 8.3) gestaltete sich die Analyse mit der TOF-SIMS bei diesem Hot Particle schwierig. Die Probe ist uneben, sodass kein homogenes Sekundärionensignal erhalten wird. Der Bereich um das Partikel herum bleibt dadurch auf den Bildern schwarz und es lässt sich keine eindeutige Aussage über die Elemente in der Umgebung des Partikels treffen.



**Abbildung 9.6: TOF-SIMS-Messung an einem Tschernobyl-Partikel**

Die Sekundärionenaufnahme der Uran- und Uranoxiden definiert die Größe und Form des Partikels. Es können weitere Massenbereiche identifiziert werden, von denen Sekundärionensignale im Bereich des Partikels ausgehen. Jedoch lassen sich diese nicht eindeutig Elementen zuordnen aufgrund der zu geringen Massenaufösung im Fast Imaging-Modus.

Messparameter: Fast Imaging-Modus, 28 × 28 μm<sup>2</sup>, 512 × 512 Pixel, Bi<sub>1</sub><sup>+</sup>, 1000 Scans, 25190 s

An dem Hot Particle selbst wurden sowohl Messungen mit dem Spectrometry-Setting als auch mit dem Fast Imaging-Setting durchgeführt. Im Spectrometry-Modus wurde das Hauptaugenmerk auf Isotope gelegt, wie sie z.B. in [Lyu94] in Tschernobyl-Partikel gefunden wurden. Die geringe Massenauflösung beim Fast Imaging-Modus erlaubt eine Betrachtung aller Massen bis 300 u/z. Doch im Gegensatz zu dem Kabul-Partikel lassen sich neben dem hauptsächlich vorhandenen Uran keine weiteren eindeutigen Schlüsse über seine Zusammensetzung ziehen. Es gibt jedoch zahlreiche Hinweise darauf, dass es eine Reihe von Isotopen enthalten könnte, die typisch für Tschernobyl-Partikel sind, wie  $^{90}\text{Zr}$  oder  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Ru}$  bis  $^{102}\text{Ru}$ ,  $^{103}\text{Rh}$  und  $^{104}\text{Ru}$ ,  $^{133}\text{Cs}$  sowie  $^{134}\text{Ba}$  bis  $^{138}\text{Ba}$ , einige Lanthanoide sowie Isotope von Samarium oder Neodym. Die Massen dieser Isotope werden bei Messungen häufig an der Stelle des Partikels detektiert, aber nie so intensiv, dass sich die Präsenz dieser Isotope eindeutig bestätigen ließe (s. Abbildung 9.6).

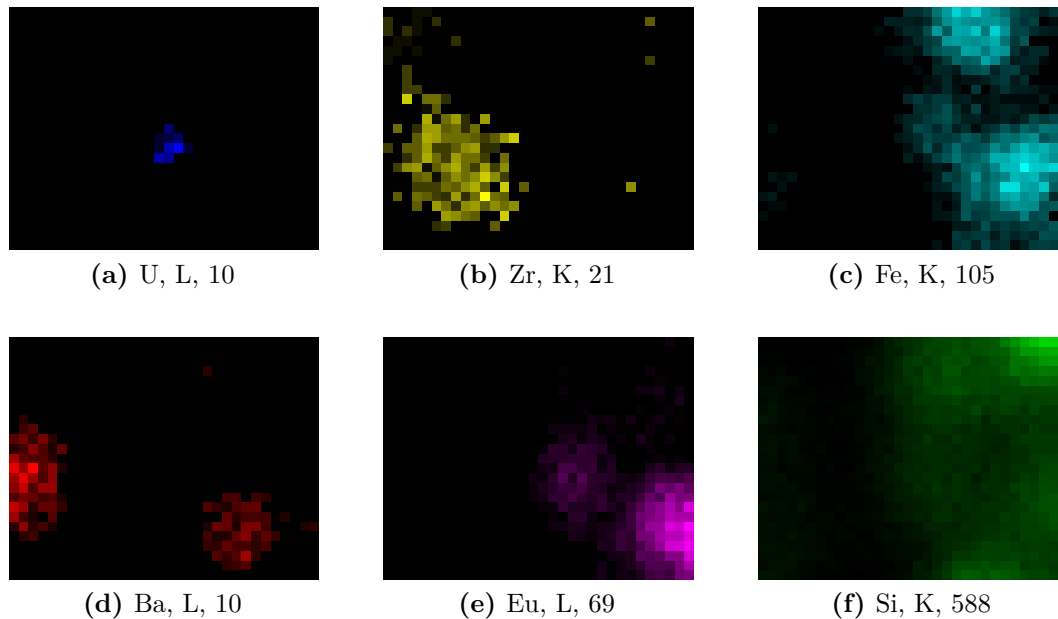
Außerdem ist in Abbildung 9.6 zu erkennen, dass die Oberfläche des Hot Particles nicht porös sondern geschlossen erscheint und keine starke Zersetzung aufweist. Das kann darauf hinweisen, dass es sich bei dem Partikel *RW7-1a*, sollte es sich um ein Brennstoffpartikel handeln, um ein stabiles  $\text{ZrU}_y\text{O}_z$ -Partikel handeln könnte (s. Abschnitt 9.4, [Aha02, Kas12]).

Um zusätzliche Informationen über die in dem Partikel enthaltenen Elemente zu erhalten, wurde die auf dem TOF-SIMS-Probenträger aufgebrachte Probe *RW7-1a* im Arbeitskreis Analytische Chemie der Leibniz Universität Hannover mit einer Mikro-RFA untersucht (s. Abschnitte 3.4.2 und 5.4). Die Lage des Partikels auf der Probe war durch die Alpha-Track-Analyse und die TOF-SIMS-Messungen hinreichend genau bekannt, sodass das Partikel durch Aufnahme eines größeren Bereichs von  $310 \times 230 \mu\text{m}^2$  mit angelegten Elementverteilungskarten gefunden wurde.

Für die Elementverteilungskarten wurden neben Uran Elemente ausgewählt, die in der Literatur häufig in Partikeln aus Tschernobyl nachgewiesen werden konnten und bei ersten Messungen mit der TOF-SIMS auffällig waren: Cs, Ba, La, Cr, Sm, Eu, Hf, Ga, Br, Zr, Ce, Nd, Fe, Mo, Ru [Lyu94, Tch94, Kri91]. Zudem wurden einige Elemente gewählt, die in der Probenmatrix vorhanden sein mussten: Al, Si, In, K. Außerdem wurde Rh als Referenzelement ausgewählt, da es als Kathodenmaterial bei jeder Messung gemessen wird. Softwarebedingt konnten keine schwereren Elemente als Uran ausgewählt werden, sodass eine Suche nach Plutonium oder Americium nicht möglich war.

Aufnahmen von Bildern der ausgewählten Elemente sowie eines Spektrums des Partikels mit seiner Umgebung war möglich. Abbildung 9.7 zeigt, dass sich in der Umgebung um das Hot Particle eine Reihe von Elementen wie Zr, Fe, Ba, Eu, Si, Ti und Al befinden. Die Aufnahme eines Punktspektrums des Partikels war aufgrund der geringen Größe des Partikels verglichen zum Fokus nicht möglich. Deshalb konnten keine genaueren Aussagen über das Vorhandensein bestimmter Elemente im Partikel getroffen werden.

Das Vorhandensein von Uran konnte zweifelsfrei bei den Untersuchungen mit TOF-SIMS und Mikro-RFA nachgewiesen werden. Zudem deuten eine Reihe von Anhaltspunkten auf das Vorhandensein von typischen Spaltprodukten hin, die teilweise sehr charakteristisch



**Abbildung 9.7: Mikro-RFA-Aufnahmen des Tschernobyl-Partikels**

Abbildung (a) zeigt das Uranpartikel, Abbildungen (b) bis (f) zeigen die Verteilung bestimmter Elemente in seiner Umgebung. Angegeben ist das jeweilige Element, die Röntgenlinie sowie die maximalen Counts.

Messparameter:  $310 \times 230 \mu\text{m}^2$ , Spotsize  $50 \mu\text{m}$ , Messpunktstand  $9 - 10 \mu\text{m}$ , Dauer der Messung: 966 s

für Tschernobyl-Partikel z.B. im Vergleich zu Fallout-Partikeln sind, wie das  $^{144}\text{Nd}$ , das bei dem Zerfall von  $^{144}\text{Ce}$  gebildet wird [Zhe01]. Das und die Tatsache, dass sich diese Elemente in der gesamten Vielfalt sowie in der geringen Menge in dem Partikel zu befinden scheinen, deutet darauf hin, dass es sich bei dem gefundenen Partikel um ein Brennstoffpartikel aus dem havarierten Reaktor handeln könnte.

Ließe sich diese Vermutung bestätigen, wäre das zudem eine Erklärung, warum die Messungen mit der TOF-SIMS keine eindeutigen Ergebnisse bezüglich der elementaren Zusammensetzung liefern. Ein Brennstoffpartikel aus einem Reaktor ist einem Neutronenfluss ausgesetzt gewesen, der aufgrund der unbekannt Stelle und des unbekannt Zeitraums nicht näher bekannt ist. Dadurch ist eine Reihe von möglichen Spaltprodukten entstanden. Es kann nicht, wie z.B. bei einem Mineral, ein Element ausgeschlossen werden, weil es in der Regel nicht vorkommt. Aufgrund der großen Bandbreite an möglichen Elementen, bedingt durch die Spaltausbeuten, können hier viele unterschiedliche und selten natürlich vorkommende Isotope enthalten sein. Auch entsprechen die hier auftretenden Isotopenverhältnisse nicht zwingend den natürlichen Verhältnissen, sodass sie nicht für die Zuordnung bei der Analyse des Spektrums herangezogen werden können. Die lange Zeit, in der das Brennstoffpartikel im Freien lag und unbekannt Witterungsprozessen unterlag, führt dazu, dass es keine Vergleichsproben für die TOF-SIMS-Analyse gibt, sodass bei der Bestimmung von vorhandenen Elementen eine Abschätzung von Matrix-Effekten nicht möglich ist.

Um die Vermutung zu erhärten, dass es sich bei dem gefundenen Hot Particle *RW7-1a* um ein Brennstoffpartikel handeln könnte, wird im nächsten Abschnitt das Isotopenverhältnis von Uran näher untersucht.

### 9.5.2 Das Isotopenverhältnis von Uran

Die Isotopenverhältnisse  $p_i$  der Uranisotope  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  des Partikels wurden mit der TOF-SIMS mittels einer Spectrometry-Messung ermittelt. Dazu wurden im Spektrum die Peakflächen  $n_{b,i}$  der Uran-Isotope  $i$  sowie ein entsprechender Untergrund  $n_{0,i}$  ermittelt, woraus sich die Nettopeakflächen über  $n_{n,i} = n_{b,i} - n_{0,i}$  ergeben. Die Standardunsicherheiten ergeben sich über  $u(n_{b,i}) = \sqrt{n_{b,i}}$  und  $u(n_{0,i}) = \sqrt{n_{0,i}}$  sowie  $u(n_{n,i}) = \sqrt{n_{b,i} + n_{0,i}}$ . Diese Eingangsdaten finden sich in Tabelle 9.7.

**Tabelle 9.7: Eingangsdaten zur Ermittlung der Uran-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl-Partikels**

Messparameter: Spectrometry-Modus,  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ ,  $128 \times 128$  Pixel,  $\text{Bi}_3^+$ , 6500 Scans, 12247 s

$i$	$n_{b,i}$	$u(n_{b,i})$	$n_{0,i}$	$u(n_{0,i})$	$n_{n,i}$	$u(n_{n,i})$	$u_{\text{rel}}(n_{n,i})$
$^{234}\text{U}^+$	76	8,7	33	5,7	43	10,4	0,243
$^{235}\text{U}^+$	2615	51,1	47	6,9	2568	51,6	0,020
$^{236}\text{U}^+$	821	28,7	47	6,9	774	29,5	0,038
$^{238}\text{U}^+$	310693	557,4	274	16,6	310419	557,6	0,002

Über die Summe der Nettopeakflächen  $\sum_{j=1}^4 n_{n,j}$  werden die Anteile der einzelnen Uranisotope ermittelt zu

$$p_i = \frac{n_{n,i}}{\sum_{j=1}^4 n_{n,j}} \quad (9.18)$$

Ihre Unsicherheiten ergeben sich nach [JCG08] über

$$u^2(p_i) = \sum_{k=1}^4 \left( \frac{\partial}{\partial x_k} p_i \right)^2 u^2(x_k) \quad (9.19)$$

$$= \frac{\left( \sum_{j=1}^4 (n_{n,j}) - n_{n,i} \right)^2}{\left( \sum_{j=1}^4 n_{n,j} \right)^4} \cdot u^2(n_{n,i}) + \frac{(-n_{n,i})^2}{\left( \sum_{j=1}^4 n_{n,j} \right)^4} \cdot \left( -u^2(n_{n,i}) + \sum_{j=1}^4 u^2(n_{n,j}) \right) \quad (9.20)$$

Tabelle 9.8: Die Uran-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl-Partikels

$i$	$p_i$	$u(p_i)$	$u_{\text{rel}}(p_i)$
$^{234}\text{U}^+$	0,00014	0,00003	0,243
$^{235}\text{U}^+$	0,00818	0,00016	0,020
$^{236}\text{U}^+$	0,00247	0,00009	0,038
$^{238}\text{U}^+$	0,98921	0,00019	0,0002

Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 9.8. Wie in Abschnitt 7.2 beschrieben, werden beim Sputterprozess neben den  $\text{U}^+$ -Ionen auch etwa 1,5%  $\text{UH}^+$ -Ionen gebildet. In diesem Fall betrifft das lediglich die  $n_{\text{n},^{236}\text{U}}$ , die zusätzlich einen geringen Anteil an Counts von  $^{235}\text{UH}^+$ -Ionen enthalten. Die dadurch hervorgerufene Verfälschung des Isotopenverhältnisses bleibt jedoch im Bereich der Unsicherheiten und wird daher nicht näher beachtet.

Aufgrund seiner besonderen Bedeutung wird das Verhältnis von  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  zusätzlich angegeben. Es ergibt sich zu

$$\frac{n_{\text{n},^{235}\text{U}}}{n_{\text{n},^{238}\text{U}}} = 0,0083 \quad (9.21)$$

mit einer Standardunsicherheit von

$$u\left(\frac{n_{\text{n},^{235}\text{U}}}{n_{\text{n},^{238}\text{U}}}\right) = \sqrt{\left(\frac{n_{\text{n},^{235}\text{U}}}{n_{\text{n},^{238}\text{U}}}\right)^2 \cdot \left(\frac{u^2(n_{\text{n},^{235}\text{U}})}{n_{\text{n},^{235}\text{U}}^2} + \frac{u^2(n_{\text{n},^{238}\text{U}})}{n_{\text{n},^{238}\text{U}}^2}\right)} = 0,0002 \quad (9.22)$$

und einer relativen Unsicherheit von

$$u_{\text{rel}}\left(\frac{n_{\text{n},^{235}\text{U}}}{n_{\text{n},^{238}\text{U}}}\right) = u\left(\frac{n_{\text{n},^{235}\text{U}}}{n_{\text{n},^{238}\text{U}}}\right) \cdot \frac{n_{\text{n},^{238}\text{U}}}{n_{\text{n},^{235}\text{U}}} = 0,02 \quad (9.23)$$

Dieses Isotopenverhältnis ist größer als das natürliche Isotopenverhältnis von  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mit etwa 0,0072. Im Vergleich zum ursprünglichen Anreicherungsgrad von 2% [Bis09] sieht es allerdings sehr niedrig aus. Jedoch wurden bei anderen Untersuchungen schon  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Isotopenverhältnisse gefunden, die bis hinab zu 0,0067 reichten [Mir02].

Ein genauerer Vergleich mit Literaturwerten ist nur eingeschränkt möglich, da bisher keine Werte von allen Uranisotopen vorliegen, die an einzelnen Partikeln gemessen wurden. Vergleiche mit Messungen unterschiedlicher Proben aus Tschernobyl und anderen Vergleichsproben zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit den hier dargestellten Ergebnissen. In [Bou00] stimmen bei einer von fünf analysierten Bodenproben die Isotopenverhältnissen mit 0,000090(2) bei  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  und 0,00832(5) bei  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  gut mit den hier ermittelten Werten überein. Nur weicht das ermittelte  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Isotopenverhältnis mit 0,000325(9) deutlich von den hier ermittelten Werten ab. Da es



sich bei den dort untersuchten Proben um Bodenproben handelt, ist schwer abzuschätzen, worauf diese Abweichung eines einzelnen Verhältnisses speziell zurückzuführen ist. Bei [Kri91] wurden eine Reihe von Partikeln nach optischen Kriterien sortiert und zusammen kategorieweise analysiert. Die Verhältnisse von  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mit 0,000162 bis 0,000182 sowie von  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mit 0,0091 und 0,0119 liegen etwas oberhalb der hier analysierten Verhältnisse, das von  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  mit 0,001622 und 0,001921 etwas niedriger. In [Mak08] wurden 41 unterschiedliche Segmente von Brennstäben eines RBMK-1000-Reaktors mit unterschiedlichen Methoden untersucht. Zwei dieser Segmente weisen im Vergleich zu dieser Analyse sehr ähnliche Uran-Isotopenverhältnisse auf (s. Abschnitt 9.5.6).

Zusammen mit den Elementanalysen bestätigen die gemessenen Uran-Isotopenverhältnisse den Verdacht, dass es sich bei diesem Hot Particle um ein Brennstoffpartikel aus dem Reaktor handelt, das bei dem Unfall freigesetzt wurde. In diesem Falle ist es wahrscheinlich, dass es neben den Uranisotopen  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  weitere Alphastrahlung emittierende Elemente wie Plutonium und Americium enthält. Aufgrund der höheren Aktivität von Plutonium im Vergleich zu Uran kann die Alpha-Aktivität und die daraus resultierende Größe des Partikels einen Hinweis auf das Vorhandensein von Plutonium liefern.

### 9.5.3 Alpha-Aktivität

Die ersten zwei Untersuchungen mit Kernspurdetektoren dienten zur Auffindung des Partikels. Daher lagen die Detektoren sehr lange auf der Probe, damit möglichst zu allen in der Probe existierenden Hot Particles große, leicht auffindbare Spots entstehen konnten. Dadurch sind die Spots von Partikel *RW7-1a* so groß geworden, dass sich einzelne Tracks überlagerten und eine Aussage über die Aktivität nicht mehr möglich war. Deshalb wurde das Partikel erneut mit einem Kernspurdetektor untersucht, um die Aktivität des Partikels zu bestimmen (s. Abbildung 9.8). Diese ergibt sich mit den Formeln 9.1 und 9.2. Die Standardunsicherheit der Aktivität  $u(a)$  ergibt sich mit

$$u_{\text{rel}}(n) = \frac{1}{n} \sqrt{\frac{n_{\text{T}}}{\varepsilon_{\text{d}} \cdot \varepsilon_{\text{g}}}} \quad (9.24)$$

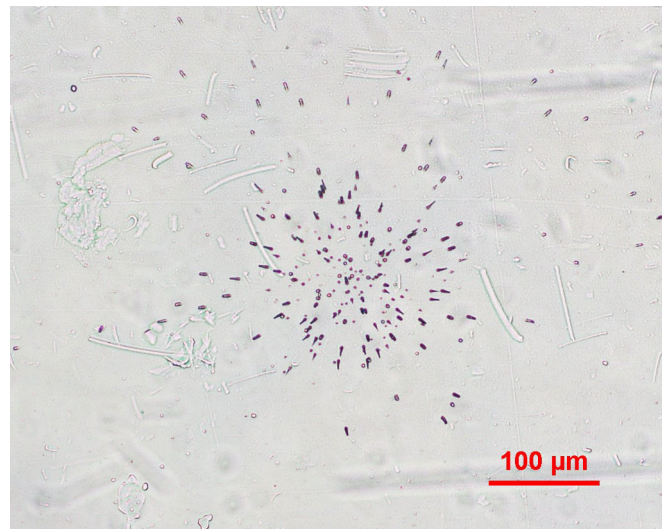
wobei die Unsicherheiten von  $\varepsilon_{\text{d}}$  und  $\varepsilon_{\text{g}}$  vernachlässigt werden, über die relative Standardunsicherheit

$$u_{\text{rel}}(a) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(n) + u_{\text{rel}}^2(t)} \quad (9.25)$$

zu

$$u(a) = u_{\text{rel}}(a) \cdot a \quad (9.26)$$

Mit  $n_{\text{T}} = 168$ ,  $\varepsilon_{\text{d}} = 1$  und  $\varepsilon_{\text{g}} = 0,4$  [Car03] ergibt sich  $n = 420$  mit  $u(n) = 32,4$ . Zusammen mit  $t = 900\text{s}$  und der Unsicherheit  $u(t) = 60\text{s}$ , die durch Auflegen und Entfernen der Detektoren entsteht, ergibt sich daraus eine Alpha-Aktivität des Partikels



**Abbildung 9.8: Ermittlung der Alpha-Aktivität des Tschernobyl-Partikels**

Die Aufnahme dieses CN-85 Kernspurdetektors entstand bereits nach 15 minütiger Bestrahlung durch das Hot Particle *RW7-1a* und diente zur Ermittlung der Alpha-Aktivität. Es handelt sich um ein Partikel der Kategorie 4 (s. Abschnitt 9.5.3)

an der Oberfläche von

$$a = n/t = 0,467 \text{ Bq} \quad (9.27)$$

mit einer relativen Standardunsicherheit von  $u_{\text{rel}}(a) = 0,102$  und einer Standardunsicherheit von  $u(a) = 0,048 \text{ Bq}$ .

Damit handelt es sich, verglichen mit der Aktivitätseinteilung in Abschnitt 9.5.3, um ein sehr aktives Hot Particle der Kategorie 4. Ein allgemeiner Vergleich mit Werten aus der Literatur ist an dieser Stelle schwierig, da in der Literatur häufig nur nuklidbezogene Aktivitäten oder Gesamt-Aktivitäten und keine reinen Alpha-Aktivitäten angegeben werden [IAE11]. Eine genauere Interpretation findet daher erst im nächsten Abschnitt statt.

#### 9.5.4 Größe des Partikels

Um die Vermutung aus Abschnitt 9.5.1 und 9.5.2 zu überprüfen, dass es sich bei dem gefundenen Hot Particle um ein Brennstoffpartikel handeln könnte, das neben Uran auch Plutonium und Americium enthält, soll die Größe des Partikels aus der ermittelten Alpha-Aktivität des Partikels (s. Abschnitt 9.5.3) und dem bei TOF-SIMS-Messungen ermittelten Uran-Isotopenverhältnis (s. Abschnitt 9.5.2) abgeschätzt und mit der aus den TOF-SIMS- und Mikroskop-Aufnahmen ermittelten Größe verglichen werden. Dabei wird die Größe sowohl für die Annahme abgeschätzt, dass das Partikel Uran, Plutonium und Americium enthält, als auch für die Annahme, dass es nur aus Uran besteht.

Es sind

$a$	Alpha-Aktivität des Partikels in Bq, s. Abschnitt 9.5.3,
$p_i$ mit $\sum p_i = 1$	prozentualer Anteil des Elements $i$ im Partikel,
$a_{s,i} = \ln(2)/T_{1/2,i} \cdot N_A/m_i$	spezifische Aktivität des Elements $i$ in Bq/g,
$a_s = \sum a_{s,i} \cdot p_i$	spezifische Aktivität des Partikels in Bq/g,
$t_{1/2,i}$	Halbwertszeit des Elements $i$ in s nach [IAE17],
$N_A$	Avogadro-Konstante nach [Hol95],
$m_i$	Molare Masse des Isotops $i$ in g/mol nach [IAE17],
$m_\alpha$	Masse der Elemente des Partikels, die für die Ermittlung der Alpha-Aktivität berücksichtigt wurden in g,
$m_{O_2}$	Korrektur der geschätzten Masse $m_\alpha$ ,
$m = m_\alpha \cdot m_{O_2}$	Masse des Partikels in g,
$\rho_{UO_2}$	Dichte von $UO_2$ in $g/cm^3$ nach [Kat08],
$v$	Volumen des Partikels in $cm^3$ ,
$l$	Kantenlänge eines Würfels in $\mu m$ ,
$l_\alpha$	Eindringtiefe von Alphateilchen in $UO_2$ in $\mu m^2$ ,
$f$	Oberfläche des Partikels in $\mu m^2$ .

Mit der Masse der Elemente des Partikels, die für die Ermittlung der Alpha-Aktivität berücksichtigt wurden,

$$m_\alpha = \frac{a \cdot 1 \text{ g}}{a_s} = \frac{a \cdot 1 \text{ g}}{\sum a_{s,i} \cdot p_i} \quad (9.28)$$

und den spezifischen Aktivitäten  $a_{s,i}$

$$a_{s,i} = \frac{\ln(2)}{t_{1/2,i}} \cdot \frac{N_A}{m_i} \quad (9.29)$$

ergibt sich das Volumen des Partikels  $v$  zu

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{m_\alpha \cdot m_{O_2}}{\rho} \quad (9.30)$$

Unter der Annahme, das Partikel sei quaderförmig und unter Berücksichtigung der Eindringtiefe  $l_\alpha$  von Alphateilchen in  $UO_2$ , ergibt sich eine Oberfläche des Partikels von

$$f = l^2 \quad (9.31)$$

mit einer Kantenlänge von

$$l = \sqrt{\frac{v}{l_\alpha}} \quad (9.32)$$

Die Unsicherheiten werden nach [JCG08] ermittelt. Es gilt

$$u(x) = x \cdot u_{\text{rel}}(x) \quad (9.33)$$

Es ergeben sich die relativen Unsicherheiten der Massen  $u_{\text{rel}}(m_\alpha)$  und  $u_{\text{rel}}(m)$  zu

$$u_{\text{rel}}(m_\alpha) = u_{\text{rel}}(a) \quad (9.34)$$

und

$$u_{\text{rel}}(m) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m_\alpha) + u_{\text{rel}}^2(m_{\text{O}_2})} \quad (9.35)$$

Die relative Unsicherheit des Volumens  $v$  ergibt sich damit zu

$$u_{\text{rel}}(v) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m_\alpha) + u_{\text{rel}}^2(m_{\text{O}_2}) + u_{\text{rel}}^2(\rho)} \quad (9.36)$$

Für die Kantenlänge  $l$  ergibt sich eine relative Unsicherheit von

$$u_{\text{rel}}(l) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(v) + u_{\text{rel}}^2(l_\alpha)} \quad (9.37)$$

und es gilt für die relative Unsicherheit der Oberfläche  $f$

$$u_{\text{rel}}(f) = u_{\text{rel}}(l) \quad (9.38)$$

Wenn das Partikel *RW7-1a* neben Uran auch die Alphastrahler Plutonium und Americium enthielte, würde ein wesentlicher Anteil der ermittelten Alpha-Aktivität auf die hohen spezifischen Aktivitäten von  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{240}\text{Pu}$  zurückzuführen sein. Deshalb muss zuerst der mögliche Anteil der Isotope  $^{234}\text{U}$  bis  $^{238}\text{U}$ ,  $^{238}\text{Pu}$  bis  $^{242}\text{Pu}$  sowie  $^{241}\text{Am}$  und  $^{242}\text{Am}$  möglichst realistisch abgeschätzt werden. Weil die Angabe dieser Anteile nicht direkt möglich ist, da das Verhältnis von zu vielen unterschiedlichen Faktoren abhängt (wie die Dauer der Benutzung des Brennelements oder die genaue Position im Reaktor und der davon abhängende integrale Neutronenfluss), wird in der Literatur nach Vergleichswerten gesucht. Dabei wird nach Uran-Isotopenverhältnissen gesucht, die dem des gefundenen Hot Particles so nahe wie möglich kommen.

In [Mak08] werden 41 Segmente aus verschiedenen Brennstäben nach der Verwendung in einem RBMK-1000-Reaktor mit unterschiedlichen Methoden u.a. auf ihre Uran- und Plutonium-Verhältnisse hin analysiert. Dabei weisen die zwei Proben Nr. 9 und Nr. 40 ähnliche Uran-Isotopenverhältnisse auf, wie sie bei dem Partikel *RW7-1a* gefunden wurden (s. Tabelle 9.8). Aus den dort angegebenen Massenanteilen werden zwei mögliche Isotopenverteilungen aller Uran-, Plutonium- und Americium-Anteile angegeben (s. Tabelle 9.9 A und B). Zum Vergleich wird die Annahme überprüft, dass das gefundene Partikel nur aus Uran besteht (s. Tabelle 9.9 C). Die aus diesen drei Annahmen  $j = A, B, C$  folgenden prozentualen Anteile  $p_{i,j}$  der Isotope  $i$  sind in Tabelle 9.9 aufgelistet. Die Unsicherheiten der Isotopenverhältnisse werden nicht berücksichtigt, da sie, im Vergleich zu anderen bei dieser Abschätzung getroffenen Annahmen, vernachlässigbar sind.

Es wird angenommen, dass das Partikel größtenteils aus  $\text{UO}_2$  besteht. Aufgrund dieser Annahme wird die Dichte von  $\text{UO}_2$  mit einer relativen Unsicherheit von  $u(\rho_{\text{UO}_2}) = 0,1$  abgeschätzt. Um die Masse des Partikels  $m$  über die Masse  $m_\alpha$  der Elemente des Partikels, die für die Ermittlung der Alpha-Aktivität berücksichtigt wurden, zu erhalten, wird der Korrekturfaktor  $m_{\text{O}_2}$  mit einer relativen Unsicherheit von  $u(m_{\text{O}_2}) = 0,01$  abgeschätzt.

**Tabelle 9.9: Anteile der Isotope  $i$  zur Berechnung der Größe des Partikels**

A und B wurden aus den Massenanteilen der Proben Nr. 9 und Nr. 40 aus [Mak08] ermittelt, C enthält die über TOF-SIMS-Messungen ermittelten Daten aus 9.5.2. Da es sich bei  $^{241}\text{Pu}$  um einen Beta-Strahler handelt, wird er für die Berechnungen nicht berücksichtigt.

Isotop $i$	$p_{i,A}$	$p_{i,B}$	$p_{i,C}$
$^{234}\text{U}$	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$
$^{235}\text{U}$	$7,37 \cdot 10^{-3}$	$9,53 \cdot 10^{-3}$	$8,18 \cdot 10^{-3}$
$^{236}\text{U}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$4,96 \cdot 10^{-3}$	$2,47 \cdot 10^{-3}$
$^{238}\text{U}$	$9,87 \cdot 10^{-1}$	$9,81 \cdot 10^{-1}$	$9,89 \cdot 10^{-1}$
$^{238}\text{Pu}$	$1,30 \cdot 10^{-5}$	$3,95 \cdot 10^{-5}$	
$^{239}\text{Pu}$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	
$^{240}\text{Pu}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	
$^{242}\text{Pu}$	$8,72 \cdot 10^{-5}$	$7,81 \cdot 10^{-5}$	
$^{241}\text{Am}$	$1,01 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-5}$	
$^{243}\text{Am}$	$4,76 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$	

Für die Eindringtiefe von Alphateilchen in  $\text{UO}_2$  muss die Energie der Alphateilchen betrachtet werden. Sie beträgt bei  $^{238}\text{U}$  etwa 4,27 MeV, bei  $^{238}\text{Pu}$  5,59 MeV und bei  $^{239}\text{Pu}$  etwa 5,24 MeV [IAE17]. Mit dem Programm SRIM-2008.04 werden die Eindringtiefen in  $\text{UO}_2$  für Alphateilchen ermittelt [Zie08]. Diese betragen bei 4,25 MeV-Alphateilchen etwa 9,11  $\mu\text{m}$  und bei 5,50 MeV-Alphateilchen etwa 13,03  $\mu\text{m}$ . Daher wird für die Betrachtung unter den Annahmen A und B, das Partikel enthalte Plutonium, eine Eindringtiefe von  $l_{\alpha,\text{Pu}} = 13,03 \mu\text{m}$  gewählt und für die Betrachtung unter der Annahme C, das Partikel enthalte lediglich Uran, eine Eindringtiefe von  $l_{\alpha,\text{U}} = 9,11 \mu\text{m}$ . Die relativen Unsicherheiten werden dabei mit  $u_{\text{rel}}(l_{\alpha}) = 0,1$  abgeschätzt. Diese Eingangsgrößen sowie ihre Standardunsicherheiten finden sich in Tabelle 9.10.

In Tabelle 9.11 befinden sich die Werte für die Massen  $m_i$  und die Halbwertszeiten  $T_{1/2,i}$  [IAE17] sowie die spezifischen Aktivitäten  $a_{s,i}$ . Die Unsicherheiten der  $m_i$ ,  $T_{1/2,i}$  und  $a_{s,i}$  werden vernachlässigt.

**Tabelle 9.10: Eingangsgrößen und Messdaten**

Die Unsicherheit der Avogadro-Konstante  $N_A$  wird vernachlässigt.

Größe	Symbol	$x_i$	$u(x_i)$	Einheit	$u_{\text{rel}}(x_i)$
Alpha-Aktivität des Partikels	$a$	0,467	0,048	Bq	0,102
Avogadro-Konstante	$N_A$	$6,022 \cdot 10^{23}$		$\text{mol}^{-1}$	
Korrekturfaktor	$m_{\text{O}_2}$	1,1184	0,01184	1	0,01
Dichte von $\text{UO}_2$	$\rho_{\text{UO}_2}$	10,95	1,095	$\text{g}/\text{cm}^3$	0,1
Eindringtiefe, A und B	$l_{\alpha,\text{Pu}}$	13,03	1,30	$\mu\text{m}$	0,1
Eindringtiefe, C	$l_{\alpha,\text{U}}$	9,11	0,91	$\mu\text{m}$	0,1

Tabelle 9.11: Massen und spezifische Aktivitäten

Isotop	$m_i$	$T_{1/2,i}$	$a_{s,i}$
$^{234}\text{U}$	234,041 g/mol	$7,75 \cdot 10^{12}$ s	$2,30 \cdot 10^8$ Bq/g
$^{235}\text{U}$	235,044 g/mol	$2,22 \cdot 10^{16}$ s	$8,00 \cdot 10^4$ Bq/g
$^{236}\text{U}$	236,046 g/mol	$7,39 \cdot 10^{14}$ s	$2,39 \cdot 10^6$ Bq/g
$^{238}\text{U}$	238,051 g/mol	$1,41 \cdot 10^{17}$ s	$1,24 \cdot 10^4$ Bq/g
$^{238}\text{Pu}$	238,050 g/mol	$2,77 \cdot 10^9$ s	$6,33 \cdot 10^{11}$ Bq/g
$^{239}\text{Pu}$	239,052 g/mol	$7,61 \cdot 10^{11}$ s	$2,29 \cdot 10^9$ Bq/g
$^{240}\text{Pu}$	240,054 g/mol	$2,07 \cdot 10^{11}$ s	$8,40 \cdot 10^9$ Bq/g
$^{242}\text{Pu}$	242,059 g/mol	$1,18 \cdot 10^{13}$ s	$1,46 \cdot 10^8$ Bq/g
$^{241}\text{Am}$	241,057 g/mol	$4,45 \cdot 10^9$ s	$3,89 \cdot 10^{11}$ Bq/g
$^{243}\text{Am}$	243,061 g/mol	$2,33 \cdot 10^{11}$ s	$7,38 \cdot 10^9$ Bq/g

Tabelle 9.12: Ergebnisse der Größenberechnung

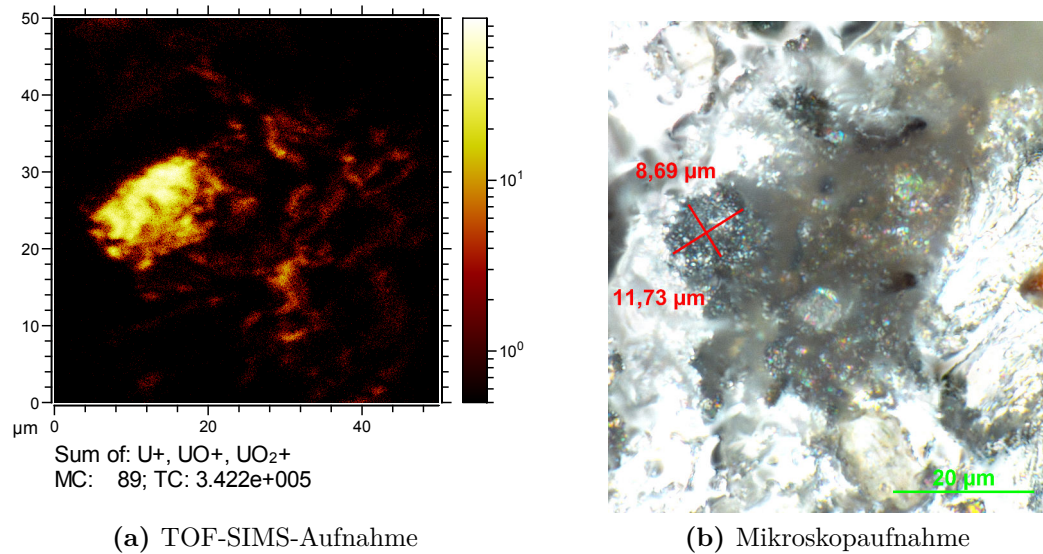
A und B beziehen sich auf die Proben Nr. 9 und Nr. 40 aus [Mak08], C enthält die über TOF-SIMS-Messungen ermittelten Daten aus 9.5.2.

Größe	Einheit	A		B		C	
		$x_i$	$u(x_i)$	$x_i$	$u(x_i)$	$x_i$	$u(x_i)$
$m$	ng	19,0	1,9	11,7	1,2	10355,8	1061,0
$v$	$\mu\text{m}^3$	1735,3	248,4	1171,9	153,5	945736,7	135398,4
$l$	$\mu\text{m}$	11,5	2,0	9,1	1,6	322,2	56,3
$f$	$\mu\text{m}^2$	133,2	23,3	82,3	14,4	103813,0	18129,2

Die Ergebnisse der Berechnungen finden sich in Tabelle 9.12. Werden die Eindringtiefen  $l_\alpha$  als Höhe des Partikels angenommen, ergeben sich quadratische Oberflächen der Größe  $f_A = 133,2 \mu\text{m}^2$ ,  $f_B = 82,3 \mu\text{m}^2$  und  $f_C = 103813,0 \mu\text{m}^2$  mit Kantenlängen von jeweils  $l_A = 11,5 \mu\text{m}$ ,  $l_B = 9,1 \mu\text{m}$  und  $l_C = 322,2 \mu\text{m}$ .

Abbildung 9.9 (a) zeigt eine Fast Imaging-Aufnahme des Partikels *RW7-1a*. Es lässt sich erkennen, dass die Fläche, von der das meiste Sekundärionensignal kommt, in etwa  $10 \times 17 \mu\text{m}^2$  groß ist. Darüber hinaus scheint das Hot Particle insgesamt etwas größer zu sein, jedoch ist die Oberfläche eventuell tieferliegend oder von etwas anderem überdeckt, sodass dort deutlich weniger Sekundärionensignal gemessen wird.

Ein Vergleich mit einer Mikroskopaufnahme des Hot Particles bestätigt diese Größe (s. Abbildung 9.9 (b)). Dort findet sich ein etwa  $32,80 \times 33,12 \mu\text{m}^2 = 1086,37 \mu\text{m}^2$  großes Partikel mit einer deutlich erhobenen Fläche von etwa  $8,69 \times 11,73 \mu\text{m}^2 = 101,93 \mu\text{m}^2$ .



**Abbildung 9.9: Abbildung des Tschernobyl-Partikels *RW7-1a***

Abbildung (a) zeigt eine TOF-SIMS-Aufnahme in logarithmischer Darstellung, Abbildung (b) eine Mikroskopaufnahme. Die hellgelbe Stelle in (a) entspricht dem markierten Bereich des Partikels in (b). Das gesamte Partikel scheint etwas größer zu sein, als die Markierung, jedoch ist der Rest entweder bedeckt oder tieferliegend, sodass weniger Sekundärionensignal und vermutlich auch keine Alphastrahlung von ihm ausgehen.

(a) Fast Imaging-Modus,  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ,  $1024 \times 1024$  Pixel, 150 Scans, 11648 s, Bi<sub>3</sub><sup>+</sup>

(b) 100 x,  $2560 \times 1920$  Pixel, 10 ms, Analog Gain: 1,00

Ein Vergleich mit den Aufnahmen zeigt, dass die errechneten Daten unter den Annahmen A und B, das Partikel enthalte neben Uran auch Plutonium und Americium, sehr gut mit der tatsächlichen Größe des Hot Particles übereinstimmen. Dagegen wäre ein reines Uranpartikel bei der gegebenen Aktivität mehrere Größenordnungen größer als das hier gefundene Partikel. Somit muss es sich bei dem gefundenen Partikel tatsächlich um ein Brennstoffpartikel handeln, das sowohl Uran als auch einen Teil Plutonium sowie wahrscheinlich einige Spaltprodukte enthält.

Mit einer Größe von etwa  $8,69 \times 11,73 \mu\text{m}^2$  fügt sich das gefundene Partikel *RW7-1a* gut in die bekannten Literaturwerte ein. Wurden gleich nach dem Unfall noch Partikel von etwa  $0,5 - 1 \text{ mm}$  im Durchmesser gefunden [Kri91, Pia90], zeigten spätere Untersuchungen, dass die tendenziell großen UO<sub>2</sub>-Partikel stark verwittern. Es wurde sogar vermutet, dass diese Brennstoffpartikel bereits nach 15 – 20 Jahren fast vollständig aufgelöst sein würden [Bul09]. Später wurden tatsächlich verstärkt die kleineren ZrU<sub>y</sub>O<sub>x</sub>-Partikel gefunden, die chemisch stabiler sind [Kas12]. So berichten [IAE11] und [Man92] von vielen Partikelfunden der gleichen Größe.

Bei einem Vergleich der Aktivität des gefundenen Hot Particles mit den Aktivitätskategorien in Abschnitt 9.2 fällt auf, dass es sich bei dem Partikel um eines aus der höchsten Aktivitätskategorie handelt. Verglichen mit der Einteilung der gefundenen Hot

Particles in diese Kategorien in Abschnitt 9.3, weisen die meisten Partikel geringere Aktivitäten auf und sind damit tendenziell eher kleiner. Diese Beobachtung passt zu der Größenverteilung aus [Aha02], bei der genau wie in [Tam00] eher noch kleinere Partikel in der Größe von 1 – 10  $\mu\text{m}$  gefunden worden sind.

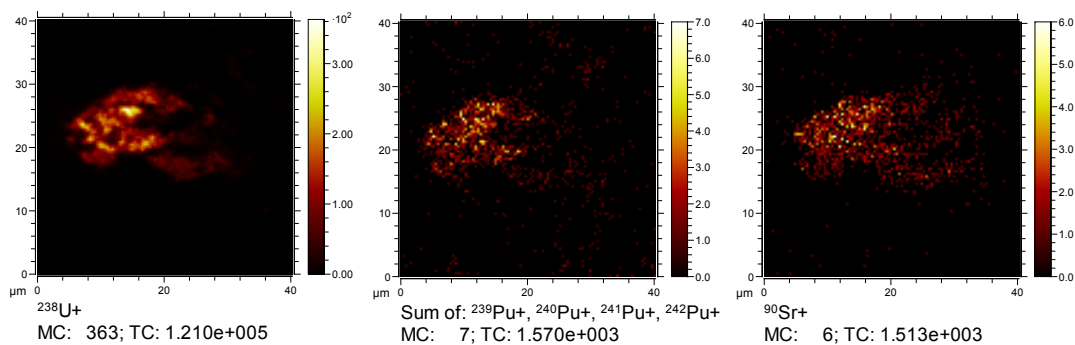
### 9.5.5 Der Nachweis von Plutonium und Strontium

Die vorherigen Abschnitte belegen, dass es sich bei dem gefundenen Partikel *RW7-1a* um ein Brennstoffpartikel handelt, das Plutonium sowie einige Spaltprodukte enthalten muss. Um diese direkt nachweisen zu können, wurden SNMS-Messungen vorgenommen. Nach einer Reihe von Testmessungen (s. Abschnitt 5.6) folgten SNMS-Messungen im Fast Imaging-Modus, um zu sehen, wo sich Plutonium und Strontium in dem Hot Particle im Vergleich zum Uran befinden.

Dazu wurden die Laser zuerst auf das Anregungsschema für  $^{238}\text{U}$  eingestellt (s. Tabelle A.7, Uran). Im Anschluss daran wurden die Laser auf das Anregungsschema von  $^{240}\text{Pu}$  für die Plutoniummessungen eingestellt (s. Tabelle A.7, Plutonium). Für den Nachweis des Spaltprodukts  $^{90}\text{Sr}$  in dem Partikel wurden die Laser auf das Anregungsschema von  $^{88}\text{Sr}$  eingestellt (s. Tabelle A.7, Strontium).

Bei einem Vergleich der Aufnahmen in Abbildung 9.10 ist zu erkennen, dass sich Plutonium und  $^{90}\text{Sr}$  über das ganze Uranpartikel verteilt befinden, auch wenn die Plutonium- und  $^{90}\text{Sr}$ -Sekundärionen-Ausbeuten trotz langer Messzeiten vergleichsweise geringen sind.

In Abbildung 9.11 ist zu sehen, dass die Sekundärionensignale der Strontiumisotope  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  und  $^{88}\text{Sr}$  aus allen Probenbereichen stammen. Dagegen befindet sich das

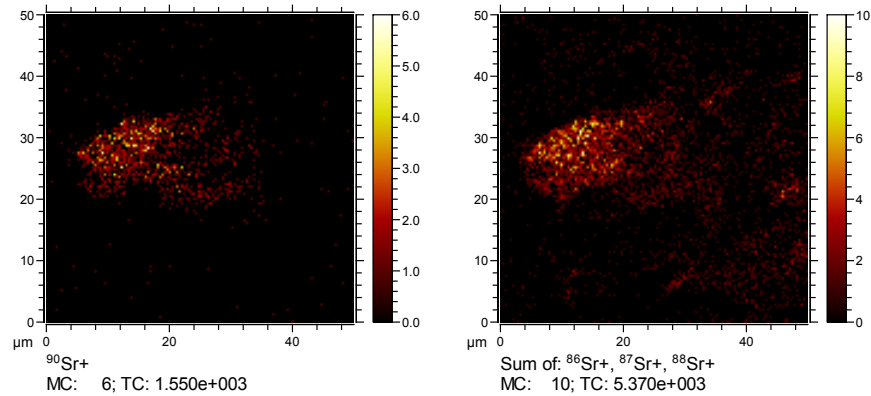


**Abbildung 9.10: SNMS-Aufnahmen von Uran, Plutonium und Strontium**

Die SNMS-Aufnahmen im Fast Imaging-Modus zeigen, dass die  $^{238}\text{U}$ -, Plutonium- und  $^{90}\text{Sr}$ -Ionensignale alle von dem Partikel *RM7-1a* stammen.

Messparameter bei allen Aufnahmen: Fast-Imaging-Modus,  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ,  $1024 \times 1024$  Pixel,  $\text{Bi}_1^+$ . Uran: 25 Scans, 2397 s, Plutonium: 100 Scans, 9241 s, Strontium: 100 Scans, 10212 s. Darstellung:  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ , 64 Pixel Binning





**Abbildung 9.11: SNMS-Aufnahmen von verschiedenen Strontiumisotopen**

Ein Vergleich der resonant erzeugten  $^{90}\text{Sr}$ -Ionensignale mit  $^{86}\text{Sr}$ -,  $^{87}\text{Sr}$ - und  $^{88}\text{Sr}$ -Ionensignalen zeigt, dass das  $^{90}\text{Sr}$ -Signal nur von dem Tschernobyl-Partikel ausgeht, das der anderen Strontiumisotope auch aus der Umgebung des Partikels.

Messparameter: Fast-Imaging-Modus,  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ,  $1024 \times 1024$  Pixel,  $\text{Bi}_1^+$ , 100 Scans, 10212 s. Darstellung: 64 Pixel Binning

radioaktive  $^{90}\text{Sr}$  nur dort, wo auch die Uran- und Plutonium-Sekundärionensignale ihren Ursprung haben.

Im Anschluss an die Fast Imaging-Aufnahmen wurden Spectrometry-Messungen zur Ermittlung der Isotopenverhältnisse von Plutonium (s. Abschnitt 9.5.6) und Strontium (s. Abschnitt 9.5.7) aufgenommen.

### 9.5.6 Das Isotopenverhältnis von Plutonium

Die Isotopenverhältnisse  $p_i$  der Plutoniumisotope  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  und  $^{242}\text{Pu}$  wurden mit SNMS-Messung im Spectrometry-Modus ermittelt. Da die genaue Messung von  $^{238}\text{Pu}$  aufgrund des starken Untergrunds von  $^{238}\text{U}$  nicht möglich ist (s. Abschnitt 5.6), werden die Daten angegeben, aber in der folgenden Interpretation nicht berücksichtigt.

Es wurden jeweils die Peakflächen  $n_{b,i}$  der Isotope  $i$  sowie ein entsprechender Untergrund  $n_{0,i}$  ermittelt, woraus sich die Nettopeakflächen über  $n_{n,i} = n_{b,i} - n_{0,i}$  ergeben. Die Standardunsicherheiten ergeben sich zu  $u(n_{b,i}) = \sqrt{n_{b,i}}$  und  $u(n_{0,i}) = \sqrt{n_{0,i}}$  sowie  $u(n_{n,i}) = \sqrt{n_{b,i} + n_{0,i}}$ . Alle Eingangsdaten der Plutoniummessung finden sich in Tabelle 9.13.

Für die Ermittlung der Isotopenverhältnisse wird eine Zerfallskorrektur an der Nettopeakfläche von  $^{241}\text{Pu}$  vorgenommen. Dazu wird die gemessene Nettopeakfläche mit dem Faktor  $k_{\text{Pu}241} = 4,425$  multipliziert. Die zugehörige Unsicherheit wird über  $u(n_{n,\text{Pu}241}) = k_{\text{Pu}241} \sqrt{n_{b,\text{Pu}241} + n_{0,\text{Pu}241}}$  berechnet, wobei die Unsicherheit des Korrekturfaktors vernachlässigt wird.

**Tabelle 9.13: Eingangsdaten zur Ermittlung der Plutonium-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl-Partikels**

\*Die Eingangsdaten von  $^{241}\text{Pu}$  wurden zerfallskorrigiert vom Tag der Messung auf den 26.04.1986.

Messparameter: SNMS, Spectrometry-Modus,  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ ,  $128 \times 128$  Pixel,  $\text{Bi}_1^+$ , 1600 Scans, 2621 s

$i$	$n_{b,i}$	$u(n_{b,i})$	$n_{0,i}$	$u(n_{0,i})$	$n_{n,i}$	$u(n_{n,i})$	$u_{\text{rel}}(n_{n,i})$
$^{238}\text{Pu}^+$	7391	86,0	496	22,3	6895	88,8	0,013
$^{239}\text{Pu}^+$	12416	111,4	488	22,1	11928	113,6	0,010
$^{240}\text{Pu}^+$	6536	80,8	533	23,1	6003	84,1	0,014
$^{241}\text{Pu}^+$	537	23,2	134	11,6	1783*	114,6*	0,064
$^{242}\text{Pu}^+$	622	24,9	133	11,5	489	27,5	0,056

Über die Summe der Nettopeakflächen  $\sum_{j=1}^5 n_{n,j}$  werden die Anteile der einzelnen Plutoniumisotope ermittelt zu

$$p_i = \frac{n_{n,i}}{\sum_{j=1}^5 n_{n,j}} \quad (9.39)$$

Ihre Unsicherheiten ergeben sich nach [JCG08] über

$$\begin{aligned} u^2(p_i) &= \sum_{k=1}^5 \left( \frac{\partial}{\partial x_k} p_i \right)^2 u^2(x_k) \quad (9.40) \\ &= \frac{\left( \sum_{j=1}^5 (n_{n,j}) - n_{n,i} \right)^2}{\left( \sum_{j=1}^5 n_{n,j} \right)^4} \cdot u^2(n_{n,i}) + \frac{(-n_{n,i})^2}{\left( \sum_{j=1}^5 n_{n,j} \right)^4} \cdot \left( -u^2(n_{n,i}) + \sum_{j=1}^5 u^2(n_{n,j}) \right) \end{aligned} \quad (9.41)$$

Zur besseren Vergleichbarkeit werden die Verhältnisse von  $^j\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  zusätzlich angegeben. Sie ergeben sich zu

$$\frac{n_{n,j\text{Pu}}}{n_{n,239\text{Pu}}} \quad (9.42)$$

mit einer Standardunsicherheit von

$$u \left( \frac{n_{n,j\text{Pu}}}{n_{n,239\text{Pu}}} \right) = \left( \frac{n_{n,j\text{Pu}}}{n_{n,239\text{Pu}}} \right) \cdot \sqrt{\left( \frac{u^2(n_{n,j\text{Pu}})}{n_{n,j\text{Pu}}^2} + \frac{u^2(n_{n,239\text{Pu}})}{n_{n,239\text{Pu}}^2} \right)} \quad (9.43)$$

**Tabelle 9.14: Die Plutonium-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl-Partikels**  
Angaben mit und ohne Berücksichtigung von  $^{238}\text{Pu}$

$i$	mit $^{238}\text{Pu}$			ohne $^{238}\text{Pu}$		
	$p_i$	$u(p_i)$	$u_{\text{rel}}(p_i)$	$p_i$	$u(p_i)$	$u_{\text{rel}}(p_i)$
$^{238}\text{Pu}^+$	0,2544	0,0030	0,012			
$^{239}\text{Pu}^+$	0,4402	0,0035	0,008	0,5904	0,0046	0,008
$^{240}\text{Pu}^+$	0,2215	0,0027	0,012	0,2971	0,0036	0,012
$^{241}\text{Pu}^+$	0,0658	0,0043	0,066	0,0883	0,0059	0,067
$^{242}\text{Pu}^+$	0,0180	0,0026	0,144	0,0242	0,0041	0,169

**Tabelle 9.15: Die Plutonium-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl-Partikels bezogen auf  $^{239}\text{Pu}$**

Angaben ohne Berücksichtigung von  $^{238}\text{Pu}$

	$j\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$u(j\text{Pu}/^{239}\text{Pu})$	$u_{\text{rel}}(j\text{Pu}/^{239}\text{Pu})$
$^{240}\text{Pu}^+ / ^{239}\text{Pu}^+$	0,5033	0,0085	0,017
$^{241}\text{Pu}^+ / ^{239}\text{Pu}^+$	0,1495	0,0098	0,066
$^{242}\text{Pu}^+ / ^{239}\text{Pu}^+$	0,0410	0,0024	0,058

und einer relativen Unsicherheit von

$$u_{\text{rel}}\left(\frac{n_{\text{n},j\text{Pu}}}{n_{\text{n},^{239}\text{Pu}}}\right) = u\left(\frac{n_{\text{n},j\text{Pu}}}{n_{\text{n},^{239}\text{Pu}}}\right) \cdot \frac{n_{\text{n},^{239}\text{Pu}}}{n_{\text{n},j\text{Pu}}} \quad (9.44)$$

Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 9.14 und Tabelle 9.15.

Verglichen mit den Uranisotopenverhältnissen (s. Abschnitt 9.5.2) und den bereits in Abschnitt 9.5.4 betrachteten Plutonium-Isotopenverhältnissen aus [Mak08] liefern die hier gemessenen Isotopenverhältnisse von  $^{239}\text{Pu}$  bis  $^{242}\text{Pu}$  ein sehr stimmiges Bild. Wie in Abschnitt 9.5.2 diskutiert, sind die Uranisotopenverhältnisse mit einem  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis von 0,0083 relativ gering. Das deutet darauf hin, dass dieses Partikel aus einem Brennelement stammt, das sich lange im Reaktor befunden hat und hohen Neutronenflüssen ausgesetzt war. Deshalb konnte sich relativ viel  $^{239}\text{Pu}$  bilden und daraus die schwereren Plutoniumisotope. Auch gilt mit einem  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnis von 0,5033(85) als bestätigt, dass es sich bei dem Partikel um ein Partikel aus dem havarierten Tschernobyl-Reaktor handelt (übliche  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse liegen zwischen etwa 0,33 – 0,56) und nicht um ein Fallout-Partikel ( $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnis zwischen 0,18 – 0,19) oder um waffenfähiges Material ( $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnis bei 0,036 – 0,062) [Bis09].

Ein Vergleich mit den bereits aus Abschnitt 9.5.4 bekannten Daten aus [Mak08] von einem RBMK-1000-Reaktor zeigt, dass die hier ermittelten Werte sehr gut zu der dort analysierten Probe Nr. 9 passen, sofern der hier ermittelte Wert für  $^{238}\text{Pu}$  außer Acht

gelassen wird. Dort ergibt sich für  $^{239}\text{Pu}$  ein Wert von 59,2(11), für  $^{240}\text{Pu}$  30,12(6), für  $^{241}\text{Pu}$  8,13(16) und für  $^{242}\text{Pu}$  ein Wert von 2,23(5). Für  $^{238}\text{Pu}$  wurde dort ein Wert von 0,288(6) ermittelt. Damit ist belegt, dass der hier ermittelte Wert für die Nettocounts von  $^{238}\text{Pu}$ ,  $n_{n,\text{Pu}238}$ , in etwa um einen Faktor 100 zu hoch liegt. Für zukünftige Messungen muss daher weiter an der Unterdrückung der  $^{238}\text{U}$ -Ionen gearbeitet werden.

Ein Literaturvergleich mit an einzelnen Tschernobyl-Partikeln ermittelten Isotopenverhältnissen von  $^{239}\text{Pu}$  bis  $^{242}\text{Pu}$  ist auch hier nicht möglich, da solche Untersuchungen bisher nicht durchgeführt worden sind. Es wurden jedoch in einigen Boden- und Moosproben Isotopenverhältnisse von  $^{239}\text{Pu}$  bis  $^{242}\text{Pu}$  untersucht. Bereits in Abschnitt 9.5.2 wurden die in [Kri91] ermittelten Werte mit den Uran-Isotopenverhältnissen verglichen. Dort lagen die Isotopenverhältnisse von  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  mit 0,0091 bis 0,0119 etwas höher als die für dieses Partikel gemessenen Werte. Die ermittelten Verhältnisse für Plutonium liegen zwischen 0,6774 und 0,7180 für  $^{239}\text{Pu}$ , 0,2198 und 0,2402 für  $^{240}\text{Pu}$ , 0,0480 für  $^{241}\text{Pu}$  und 0,0120 und 0,0173 für  $^{242}\text{Pu}$ . Damit ist der für dieses Partikel ermittelte Wert für  $^{239}\text{Pu}$  etwas niedriger und die anderen etwas höher und mit den vorher beobachteten Uran-Isotopenverhältnissen konsistent. Denn die niedrigeren  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ - und die höheren  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnisse sprechen dafür, dass das hier gefundene Partikel *RW7-1a* länger im Reaktor oder stärkeren Neutronenflüssen ausgesetzt war und dadurch stärker abgebrannt ist, als die dort untersuchten Proben.

Ein ähnliches Ergebnis liefern die Untersuchungen mittels RIMS aus [Erd97], bei denen die Plutonium-Isotopenverhältnisse (jedoch keine Uranisotopenverhältnisse) einer aufbereiteten Bodenprobe gemessen wurden. Mit Verhältnissen von 0,669(4) für  $^{239}\text{Pu}$ , 0,253(2) für  $^{240}\text{Pu}$ , 0,059(1) für  $^{241}\text{Pu}$  und 0,016(1) für  $^{242}\text{Pu}$  ähneln die Ergebnisse den hier vorgenommenen Untersuchungen stark, wobei wieder der Wert für  $^{239}\text{Pu}$  etwas höher liegt und die anderen etwas niedriger.

Auch bei den Boden- und Moosproben, die in [Jak10] chemisch aufbereitet und mittels TIMS untersucht wurden, scheint es sich um Plutonium zu handeln, das schwächeren Neutronenflüssen ausgesetzt war, als das hier untersuchte Partikel. Die dort gemessenen Verhältnisse von  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  mit 0,355 bis 0,419,  $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  mit 0,027 bis 0,041 und  $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  mit 0,023 bis 0,037 sind alle etwas niedriger als die hier ermittelten Werte.

Wie in [Plu05] beschrieben, ist das Verhältnis zwischen dem  $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ - und dem  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis bei RBMK-1000-Reaktoren unabhängig von der Position im Reaktor und dem sich dadurch ergebenden Neutronenfluss. Aufgetragen ergibt sich für das Verhältnis dieser zwei Isotopenverhältnisse eine Kurve, die in Abbildung 10 in [Plu05] dargestellt ist. Das hier ermittelte Verhältnis dieser Isotopenverhältnisse liegt genau auf der dort gezeigten Kurve und dient damit als weiterer Konsistenzbeweis für die hier ermittelten Plutonium-Isotopenverhältnisse. Die ermittelten Werte passen zu einem RBMK-1000-Reaktor und sind in sich stimmig.

## 9.5.7 Das Isotopenverhältnis von Strontium

Die Isotopenverhältnisse  $p_i$  der Strontiumisotope  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  und  $^{88}\text{Sr}$  und  $^{90}\text{Sr}$  wurden mit SNMS-Messung im Spectrometry-Modus ermittelt. Es wurden jeweils die Peakflächen  $n_{b,i}$  der Isotope  $i$  sowie ein entsprechender Untergrund  $n_{0,i}$  ermittelt, woraus sich die Nettopeakflächen über  $n_{n,i} = n_{b,i} - n_{0,i}$  ergeben. Die Standardunsicherheiten ergeben sich zu  $u(n_{b,i}) = \sqrt{n_{b,i}}$  und  $u(n_{0,i}) = \sqrt{n_{0,i}}$  sowie  $u(n_{n,i}) = \sqrt{n_{b,i} + n_{0,i}}$ .

Da auf Masse 87 ein Untergrundsignal bei der Messung ohne den ersten Laser detektiert wird (s. Abschnitt 5.6), wird die Unsicherheit von  $^{87}\text{Sr}$  dementsprechend angepasst. Außerdem wird für die Ermittlung der Isotopenverhältnisse eine Zerfallskorrektur an der Nettopeakfläche von  $^{90}\text{Sr}$  vorgenommen. Dazu wird die gemessenen Nettopeakfläche mit dem Faktor  $k_{\text{Sr}90} = 2,093$  multipliziert. Die zugehörige Unsicherheit wird über  $u(n_{n,\text{Sr}90}) = k_{\text{Sr}90} \sqrt{n_{b,\text{Sr}90} + n_{0,\text{Sr}90}}$  berechnet, wobei die Unsicherheit des Korrekturfaktors vernachlässigt wird.

Die Eingangsdaten der Strontiummessung finden sich in Tabelle 9.16. Aufgrund der kurzen Halbwertszeit von  $^{89}\text{Sr}$  konnte es bei der Messung nicht nachgewiesen werden und somit ist ein Vergleich mit Literaturwerten von  $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ -Verhältnissen, wie sie in [Muc02] oder [Man92] aufgeführt sind, nicht möglich.

Über die Summe der Nettopeakflächen  $\sum_{j=1}^5 n_{n,j}$  werden die Anteile der einzelnen Strontiumisotope ermittelt zu

$$p_i = \frac{n_{n,i}}{\sum_{j=1}^5 n_{n,j}} \quad (9.45)$$

**Tabelle 9.16: Eingangsdaten zur Ermittlung der Strontium-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl-Partikels**

°Die Unsicherheit wurde angepasst aufgrund des Peaks auf der Masse bei der Messung ohne den ersten Laser. \*Die Eingangsdaten von  $^{90}\text{Sr}$  wurden zerfallskorrigiert vom Tag der Messung auf den 26.04.1986.

Messparameter: Laser-SNMS, Spectrometry-Modus,  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ ,  $128 \times 128$  Pixel,  $\text{Bi}_1^+$ , 1600 Scans, 2621 s

$i$	$n_{b,i}$	$u(n_{b,i})$	$n_{0,i}$	$u(n_{0,i})$	$n_{n,i}$	$u(n_{n,i})$	$u_{\text{rel}}(n_{n,i})$
$^{84}\text{Sr}^+$	259	16,1	9	3,0	250	16,4	0,065
$^{86}\text{Sr}^+$	4586	67,7	48	6,9	4538	68,1	0,015
$^{87}\text{Sr}^+$	3754	131°	40	6,3	3714	131,2	0,035
$^{88}\text{Sr}^+$	61125	247,2	44	6,6	61081	247,3	0,004
$^{90}\text{Sr}^+$	17782	133,3	13	3,6	37303*	280,0*	0,008

Ihre Unsicherheiten ergeben sich nach [JCG08] über

$$u^2(p_i) = \sum_{k=1}^5 \left( \frac{\partial}{\partial x_k} p_i \right)^2 u^2(x_k) \tag{9.46}$$

$$= \frac{\left( \sum_{j=1}^5 (n_{n,j}) - n_{n,i} \right)^2}{\left( \sum_{j=1}^5 n_{n,j} \right)^4} \cdot u^2(n_{n,i}) + \frac{(-n_{n,i})^2}{\left( \sum_{j=1}^5 n_{n,j} \right)^4} \cdot \left( -u^2(n_{n,i}) + \sum_{j=1}^5 u^2(n_{n,j}) \right) \tag{9.47}$$

Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 9.17. Bei den Strontium-Isotopenverhältnissen fällt auf, dass sie gegenüber den natürlichen Isotopenverhältnissen leicht verschoben sind. Diese Beobachtung ist konsistent zu dem Ergebnis, dass es sich bei diesem Hot Particle um ein Brennstoffpartikel aus dem Reaktor handelt. Bei der Spaltung des Kernbrennstoffes entstehen diverse Spaltprodukte unterschiedlicher Protonenzahl mit Neutronenüberschuss. Über Beta-Zerfälle zerfallen diese radioaktiven Nuklide. Die Spaltausbeute gibt wieder, wie häufig es bei einer Spaltung zu der Bildung eines bestimmten Nuklids kommt. Über die Betrachtung dieser Spaltausbeuten sollen die Anteil der einzelnen Strontiumisotope, die über die Spaltung erzeugt wurden, abgeschätzt und die Anteile der in dem Partikel natürlich vorliegenden Strontiumisotope ermittelt werden.

**Tabelle 9.17: Die Strontium-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl-Partikels**  
Angaben mit und ohne Berücksichtigung von Sr-90 sowie ein Literaturwert zu dem natürlichen Strontium-Isotopenverhältnis [Mag12]

<i>i</i>	mit <sup>90</sup> Sr			ohne <sup>90</sup> Sr			Literaturwert
	<i>p<sub>i</sub></i>	<i>u(p<sub>i</sub>)</i>	<i>u<sub>rel</sub>(p<sub>i</sub>)</i>	<i>p<sub>i</sub></i>	<i>u(p<sub>i</sub>)</i>	<i>u<sub>rel</sub>(p<sub>i</sub>)</i>	<i>p<sub>i</sub></i>
<sup>84</sup> Sr <sup>+</sup>	0,0023	0,0001	0,053	0,0036	0,0002	0,065	0,0056
<sup>86</sup> Sr <sup>+</sup>	0,0425	0,0005	0,012	0,0652	0,0018	0,027	0,0986
<sup>87</sup> Sr <sup>+</sup>	0,0347	0,0010	0,028	0,0534	0,0009	0,016	0,0700
<sup>88</sup> Sr <sup>+</sup>	0,5715	0,0008	0,001	0,8778	0,0019	0,002	0,8258
<sup>90</sup> Sr <sup>+</sup>	0,3490	0,0019	0,006				

**Tabelle 9.18: Spaltausbeuten für Strontium**  
Aus U-235, für thermische Neutronen [IAE17]

Isotop <i>i</i>	<i>y<sub>i</sub></i>	<i>u(y<sub>i</sub>)</i>	<i>u<sub>rel</sub>(y<sub>i</sub>)</i>
<sup>84</sup> Sr <sup>+</sup>	1,426 · 10 <sup>-11</sup>	0,392 · 10 <sup>-11</sup>	0,274
<sup>86</sup> Sr <sup>+</sup>	1,142 · 10 <sup>-6</sup>	0,306 · 10 <sup>-6</sup>	0,268
<sup>87</sup> Sr <sup>+</sup>	1,794 · 10 <sup>-8</sup>	0,534 · 10 <sup>-8</sup>	0,298
<sup>88</sup> Sr <sup>+</sup>	0,0357	0,0006	0,018
<sup>90</sup> Sr <sup>+</sup>	0,0573	0,0013	0,023

Dazu werden die Spaltausbeuten für thermische Neutronen  $y_i$  bei der Spaltung von  $^{235}\text{U}$  betrachtet (s. Tabelle 9.18, [IAE17]). Die Spaltung aus  $^{239}\text{Pu}$  wird vernachlässigt, da der Anteil schwer abzuschätzen ist und die Verhältnisse annähernd identisch sind. Eine Spaltung mit schnellen Neutronen wird genauso vernachlässigt wie die Aktivierung von bereits gebildetem Strontium, da diese Einflüsse als eher gering angenommen werden. Auch das Vorhandensein von Strontium aus dem globalen Fallout wird vernachlässigt.

Die Nettozählraten  $n_{n,i}$  ergeben sich aus den Zählraten des natürlich vorliegenden Strontiums,  $n_{\text{nat},i}$ , und des durch die Spaltung erzeugten Strontiums,  $n_{\text{art},i}$ , zu

$$n_{n,i} = n_{\text{nat},i} + n_{\text{art},i} \quad (9.48)$$

Dabei ergibt sich  $n_{\text{art},i}$  über das Verhältnis

$$\frac{n_{n,\text{Sr90}}}{y_{\text{Sr90}}} = \frac{n_{\text{art},i}}{y_i} \quad (9.49)$$

$$\Leftrightarrow n_{\text{art},i} = \frac{n_{n,\text{Sr90}}}{y_{\text{Sr90}}} \cdot y_i \quad (9.50)$$

Damit lassen sich die Anteile  $p_{\text{nat},i}$  ermitteln zu

$$p_{\text{nat},i} = \frac{n_{\text{nat},i}}{\sum_{j=1}^4 n_{\text{nat},j}} \quad (9.51)$$

Die Unsicherheiten ergeben sich über

$$u(n_{\text{art},i}) = n_{\text{art},i} \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(n_{n,\text{Sr90}}) + u_{\text{rel}}^2(y_{\text{Sr90}}) + u_{\text{rel}}^2(y_i)} \quad (9.52)$$

und

$$u(n_{\text{nat},i}) = \sqrt{u^2(n_{n,i}) + u^2(n_{\text{art},i})} \quad (9.53)$$

Die Unsicherheiten  $u(p_{\text{nat},i})$  für den Anteil  $p_{\text{nat},i}$  ergeben sich analog zu Gleichung 9.46.

Die so korrigierten Nettozählraten  $n_{n,i}$  finden sich in Tabelle 9.19 und die Anteile  $p_{\text{nat},i}$  finden sich in Tabelle 9.20.

**Tabelle 9.19: Korrigierte Nettozählraten für die Berechnung des Strontiumisotopenverhältnisses**

Isotop $i$	$n_{\text{art},i}$	$u(n_{\text{art},i})$	$u_{\text{rel}}(n_{\text{art},i})$	$n_{\text{nat},i}$	$u(n_{\text{nat},i})$	$u_{\text{rel}}(n_{\text{nat},i})$
$^{84}\text{Sr}^+$	$9,289 \cdot 10^{-6}$	$2,559 \cdot 10^{-6}$	0,276	250	16,4	0,065
$^{86}\text{Sr}^+$	0,743	0,200	0,269	4537	68,1	0,015
$^{87}\text{Sr}^+$	0,012	0,004	0,299	3714	131,2	0,035
$^{88}\text{Sr}^+$	23238	696	0,030	37843	738,9	0,020
$^{90}\text{Sr}^+$	37303	1247	0,033			

**Tabelle 9.20: Korrigierte Strontium-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl-Partikels**

Angaben mit und ohne Berücksichtigung von  $^{90}\text{Sr}$  sowie ein Literaturwert zu dem natürlichen Strontium-Isotopenverhältnis [Mag12]

Isotop $i$	$p_{\text{nat},i}$	$u(p_{\text{nat},i})$	$u_{\text{rel}}(p_{\text{nat},i})$	Literatur
$^{84}\text{Sr}^+$	0,0054	0,0004	0,067	0,0056
$^{86}\text{Sr}^+$	0,0979	0,0021	0,021	0,0986
$^{87}\text{Sr}^+$	0,0801	0,0029	0,036	0,0700
$^{88}\text{Sr}^+$	0,8166	0,0039	0,005	0,8258

Die Isotopenverhältnisse der natürlich vorkommenden Strontiumisotope stimmen nach der Korrektur gut mit den Literaturwerten überein. Lediglich der Wert für  $^{87}\text{Sr}$  weicht nach oben ab. Dieses kann eventuell an dem vorhandenen Untergrundpeak bei der Messung liegen, der durch die Anhebung der Unsicherheit nicht ausreichend berücksichtigt worden ist. Unter Umständen kann es auch an einem der anderen Faktoren liegen, die bei dieser Abschätzung nicht berücksichtigt worden sind, wie z.B. an der Aktivierung des bereits gebildeten Strontiums.

Wie die Spaltausbeuten in Tabelle 9.18 vermuten lassen, zeigt sich bei den korrigierten Nettozählraten  $n_{n,i}$  in Tabelle 9.19, dass neben  $^{90}\text{Sr}$  auch ein großer Teil  $^{88}\text{Sr}$  durch den Kernspaltungsprozess entstanden ist. Dagegen ist der Anteil der durch Spaltung entstandenen  $^{87}\text{Sr}$ -,  $^{86}\text{Sr}$ - und  $^{84}\text{Sr}$ -Isotope sehr gering. Im Vergleich zu dem radioaktiven und ausschließlich antropogenen  $^{90}\text{Sr}$ , enthält das Partikel *RW7-1a* etwa genauso viel  $^{88}\text{Sr}$  natürlicher Herkunft. Das ist relativ erstaunlich, da es sich bei  $^{90}\text{Sr}$  um ein Isotop mit einer hohen Spaltausbeute handelt und somit im Reaktor häufig entsteht. Woher das natürliche Strontium dagegen stammt ist unklar. Da das Partikel zum Zeitpunkt der SNMS-Messungen schon mehrmals gemessen worden war, dürften oberflächliche Verschmutzungen kaum noch vorhanden gewesen sein. Die Annahme, dass es sich bei dem gemessenen Strontium ausschließlich um Anhaftungen durch den Witterungsprozess in der Umwelt handelt, ist daher unwahrscheinlich. Eventuell handelt es sich bei dem natürlichen Strontium um Verunreinigungen, die bereits bei der Produktion des Brennstoffes entstanden sind. Dagegen spricht jedoch, dass das natürliche Strontium auch an Stellen der Probe gefunden wurde, von denen keine Uran- und Plutoniumsignale ausgingen (s. Abschnitt 9.5.5). Hier wären Messungen an weiteren Proben sowie an Standards wichtig, um diese Fragestellung genauer beantworten zu können.



# 10 Fukushima-Proben

## 10.1 Übersicht der untersuchten Proben

Eine Übersicht aller präparierten und mit Kernspurdetektoren untersuchten Proben aus Fukushima findet sich in Tabelle 10.1. Da bei den Untersuchungen nicht die genaue Aktivität der Partikel bestimmt werden sollte, wird die Bestrahlungszeit auf ganze Tage gerundet angegeben.

**Tabelle 10.1: Übersicht der untersuchten Fukushima-Proben**  
Zur Herkunft der Proben s. Abbildung 4.6 und Tabelle 4.2

Probenname	Untergrund	Bestrahlungszeit in Tagen
<i>lit a2 - 1</i>	Graphitklebeband	95
<i>lit a2 - 2</i>	Doppelseitiges Klebeband	99
<i>lit b2</i>	Doppelseitiges Klebeband	97
<i>lit c2</i>	Doppelseitiges Klebeband	97
<i>lit d2</i>	Graphitklebeband	90
<i>lit e2</i>	Graphitklebeband	59
<i>lit f2</i>	Doppelseitiges Klebeband	59
<i>veg a2</i>	Graphitklebeband	63
<i>veg d2</i>	Graphitklebeband	99
<i>veg e2</i>	Graphitklebeband	66
<i>veg f2</i>	Graphitklebeband	66

Für die Untersuchungen wurde von den zur Aufbewahrung eingefrorenen Proben jeweils eine kleine Menge von wenigen Gramm abgenommen. Diese Unterproben wurden bei 105 °C aufgetaut und bis zur Massenkonstanz getrocknet. Anschließend wurden die ungemahlene Proben wie im Abschnitt 6 beschrieben vorbereitet. Einige Proben wurden zuerst gammaspektrometrisch untersucht, jedoch konnte aufgrund des hohen Caesium-Gehalts kein <sup>241</sup>Am-Signal gefunden werden. Danach wurden sie auf einen Untergrund aufgebracht, gewogen und für eine bestimmte Zeit mit einem CN-85 Detektor belegt. Im Anschluss daran erfolgten Alpha-Track-Analysen sowie Untersuchungen mit REM und TOF-SIMS. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den nächsten Abschnitten dargestellt. Viele Ergebnisse können nicht mit Literaturangaben verglichen werden, da

vergleichbare Untersuchungen entweder nicht stattgefunden haben oder keine positiven Resultate erzielt worden sind. Es findet daher hauptsächlich ein Vergleich mit den Ergebnissen der Tschernobyl-Analysen aus Abschnitt 9 statt.

## 10.2 Einteilung der Spots in Aktivitätskategorien

Bei der Analyse der Detektoren zeigte sich bei den Fukushima-Proben wie zuvor bei den Tschernobyl-Proben in Abschnitt 9.2, dass sich die auftretenden Spots in ihrer Intensität unterscheiden. Bei der Zählung der Spots wurden diese daher auch in Aktivitätskategorien eingeteilt. Da die Auswertung aufgrund der schlechten Detektorqualität von Hand durchgeführt werden musste, wurde auf die Zählung der einzelnen Tracks pro Spots verzichtet. Es erfolgte lediglich eine visuelle Einschätzung der Anzahl der Tracks, die sich grob in Aktivitätsbereiche übersetzen lassen über die Formeln

$$n = \frac{n_T}{\varepsilon_d \cdot \varepsilon_g} \quad (10.1)$$

und

$$a = \frac{n}{t} \quad (10.2)$$

Dabei sind

- $n$  Anzahl der Alpha-Zerfälle,
- $n_T$  Anzahl der Tracks auf dem Detektor,
- $\varepsilon_d$  Effizienz des Detektors,
- $\varepsilon_g$  Geometrische Effizienz,
- $a$  Alpha-Aktivität in Bq,
- $t$  Bestrahlungszeit des Detektors in s.

Mit  $\varepsilon_d = 1$  und  $\varepsilon_g = 0,4$  [Car03] ergeben sich daraus drei Kategorien, die in Tabelle 10.2 dargestellt werden.

Bei einem Vergleich dieser Einteilung mit der Einteilung in Abschnitt 9.2 fällt auf, dass die Aktivität der Partikel hier in jeder Kategorie in etwa um eine Größenordnung kleiner ist. So würde hier ein Partikel mit z.B. 0,2 mBq in die größte Aktivitätskategorie, Kategorie 3, einsortiert werden. Bei den Tschernobyl-Proben würde es sich lediglich um ein Partikel der Aktivitätskategorie 2 handeln. Damit entspricht die Einteilung hier nicht der in dem Abschnitt vorgenommenen Einteilung aus [Bou08], sondern eher der aus [Car03]. Dort wurden Alphastrahlung emittierende Partikel untersucht, die bei dem Unfall in Tschernobyl freigesetzt worden sind und die in etwa 140 km Entfernung vom havarierten Reaktor in Russland gefunden wurden. Dieses muss bei der Interpretation des nächsten Abschnittes berücksichtigt werden.

**Tabelle 10.2: Alpha-Aktivität der Partikel in den Fukushima-Proben**

Die Einteilung erfolgte über die Auszählung einiger weniger Spots und dient daher nur als grobe Abschätzung.

Kategorie	Aktivität
1	< 0,01 mBq
2	0,01 – 0,1 mBq
3	> 0,1 mBq

Eine Auswertung der Anzahl der Spots der unterschiedlichen Kategorien folgt im nächsten Abschnitt.

### 10.3 Berechnung der Anzahl der Partikel pro Probenmasse

Es sollte untersucht werden, wie sich die Anzahl und Aktivität der Hot Particles an den verschiedenen Probennahmeorten unterscheidet. Dazu wurden die Spots auf dem Detektor gezählt und in Aktivitätskategorien unterteilt (vgl. Abschnitt 9.2). Über die Fläche des untersuchten Detektors und der Masse der untersuchten Probe wird eine Partikelkonzentration pro Probenmasse  $c_m$  ermittelt.

Es sind

$c_m$	Partikelkonzentration in 1/g,
$c_{m,i}$	Partikelkonzentration der Partikel der Kategorie $i = 1,2,3$ in 1/g,
$s_i$	Anzahl der Spots der Aktivitätskategorie $i = 1,2,3$ ,
$s_0$	Untergrundspots,
$m$	Masse der Probe in g,
$a$	Größe der Probe in $\text{cm}^2$ ,
$a_s$	Größe der untersuchten Fläche in $\text{cm}^2$ ,
$a_0$	Größe des untersuchten Untergrunds in $\text{cm}^2$ ,
$r_i$	Spots der Aktivitätskategorie $i$ pro untersuchter Fläche in $1/\text{cm}^2$ ,
$r_0$	Spots auf der Untergrundfläche in $1/\text{cm}^2$ ,
$r$	gefundene Spots pro untersuchter Fläche in $1/\text{cm}^2$ ,
$p_i$	Anteil der Spots der Kategorie $i$ unter den gesamten Spots in der Probe,
$w$	Kalibrierfaktor,
$u(x_i)$	zugehörige Standardunsicherheiten zum Wert $x_i$ und
$u_{\text{rel}}(x_i)$	relative Standardunsicherheit zum Wert $x_i$ .

Die Partikelkonzentration pro Probenmasse  $c_m$  ergibt sich über die einzelnen Partikelkonzentrationen der Partikel der Aktivitätskategorie 1

$$c_{m,1} = r_1 \cdot w = \left( \frac{s_1}{a_s} - \frac{s_0}{a_0} \right) \cdot \frac{a}{m} \quad (10.3)$$

und der Aktivitätskategorien  $i = 2,3$

$$c_{m,i} = r_i \cdot w = \frac{s_i}{a_s} \cdot \frac{a}{m} \quad (10.4)$$

zu

$$c_m = r \cdot w = \left( \frac{s_1}{a_s} + \frac{s_2}{a_s} + \frac{s_3}{a_s} - \frac{s_0}{a_0} \right) \cdot \frac{a}{m} \quad (10.5)$$

Die Spots pro Fläche ergeben sich zu

$$r_1 = \frac{s_1}{a_s} - \frac{s_0}{a_0} \quad (10.6)$$

sowie für  $i = 2,3$  zu

$$r_i = \frac{s_i}{a_s} \quad (10.7)$$

und daher zu

$$r = \frac{s_1}{a_s} - \frac{s_0}{a_0} + \frac{s_2}{a_s} + \frac{s_3}{a_s} + \frac{s_4}{a_s} \quad (10.8)$$

Die Unsicherheiten ergeben sich nach [JCG08] zu

$$u(r_1) = \sqrt{\frac{u^2(s_1)}{a_s^2} + \frac{s_0}{a_0^2}} \quad (10.9)$$

sowie für  $i = 2,3,4$  zu

$$u(r_i) = \sqrt{\frac{s_i}{a_s^2}} \quad (10.10)$$

und zu

$$u(r) = \sqrt{\frac{u^2(s_1)}{a_s^2} + \frac{s_0}{a_0^2} + \frac{s_2}{a_s^2} + \frac{s_3}{a_s^2} + \frac{s_4}{a_s^2}} \quad (10.11)$$

Für den Kalibrierfaktor

$$w = \frac{a}{m} \quad (10.12)$$

ergibt sich die Unsicherheit über

$$u_{\text{rel}}^2(w) = \frac{u^2(a)}{a^2} + \frac{u^2(m)}{m^2} = u^2(w)/w^2 \quad (10.13)$$

Die zugehörigen Unsicherheiten für die Partikelkonzentrationen  $c_{m,i}$  ergeben sich über (10.9) bis (10.11) und (10.13) zu

$$u(c_{m,i}) = \sqrt{r_i^2 \cdot u^2(w) + w^2 \cdot u^2(r_i)} = \sqrt{c_{m,i}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w) + w^2 \cdot \frac{s_i}{a_s^2}} \quad (10.14)$$

### 10.3 Berechnung der Anzahl der Partikel pro Probenmasse

Die Größe der Proben beträgt jeweils  $a = 96 \text{ cm}^2$  mit der Unsicherheit  $u(a) = 6 \text{ cm}^2$ . Die Größe des untersuchten Untergrunds beträgt  $a_0 = 45 \text{ cm}^2$ . Die untersuchte Fläche  $a_s$  sowie die Fläche des untersuchten Untergrunds  $a_0$  lassen sich im Vergleich zu anderen Größen hinreichend genau den Ausgaben des Mikroskops entnehmen, sodass auf eine Angabe ihrer Unsicherheiten verzichtet wird. Weitere Eingangsdaten zur Berechnung der Anzahl der Partikel pro Probenmasse sowie ihre Unsicherheiten finden sich in Tabelle 10.3.

Die Anzahl der gefundenen Spots pro untersuchter Probe wird in Tabelle 10.4 dargestellt. Bei der Auswertung der Rückseiten der CN-85 Detektoren als Blindproben wurde festgestellt, dass sich bereits eine geringe Anzahl an Spots vor Beginn der Untersuchungen auf den Detektoren befand. Diese Untergrundspots  $s_0$  gehören alle zur Aktivitätskategorie 1 und werden bei späteren Berechnungen dieser Kategorie als Untergrund abgezogen.

**Tabelle 10.3: Eingangsdaten zur Berechnung der Anzahl der Hot Particles pro Probenmasse**

Die Unsicherheit der Fläche  $a_s$  wird vernachlässigt.

Probenname	$m$ in g	$u(m)$ in g	$a_s$ in $\text{cm}^2$
<i>lit a 1</i>	0,30	0,015	45
<i>lit a 2</i>	0,38	0,019	40,89
<i>lit b</i>	0,61	0,031	52,16
<i>lit c</i>	2,49	0,125	47,18
<i>lit d</i>	0,31	0,015	45
<i>lit e</i>	0,70	0,035	45
<i>lit f</i>	4,11	0,206	56,28
<i>veg a</i>	0,24	0,012	45
<i>veg d</i>	1,42	0,071	45
<i>veg e</i>	0,35	0,017	45
<i>veg f</i>	0,65	0,032	45

**Tabelle 10.4: Anzahl der gefundenen Spots pro Probe**

Probenname	$s_1$	$s_2$	$s_3$	$s_0$	$u(s_1)$
<i>lit a 1</i>	29	10,5	2,5	16	4
<i>lit a 2</i>	109	22	4	16	28
<i>lit b</i>	83,5	10,5	2	16	27
<i>lit c</i>	22,5	2,5	0	16	19
<i>lit d</i>	19	6	2	16	17
<i>lit e</i>	10	3	1	16	12
<i>lit f</i>	20,5	7,5	0	16	36
<i>veg a</i>	8	1	0	16	16
<i>veg d</i>	21	1	0	16	12
<i>veg e</i>	13,5	0,5	0	16	4
<i>veg f</i>	19,5	4,5	0	16	8

Die Unsicherheiten  $u(s_i)$  ergeben sich mit  $i = 0, 2, 3$  zu

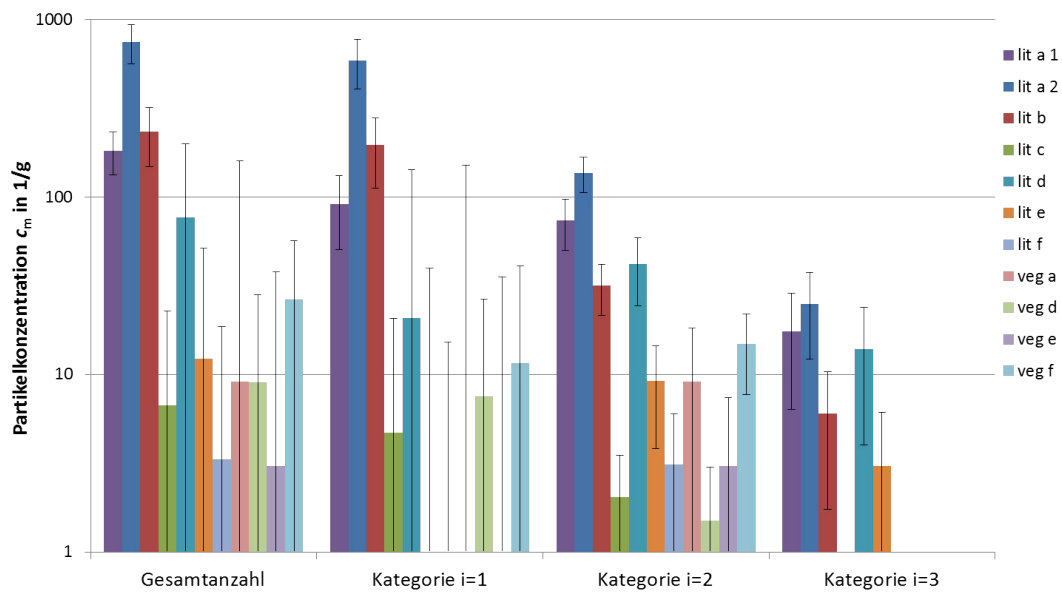
$$u(s_i) = \sqrt{s_i} \quad (10.15)$$

und werden der Übersichtlichkeit halber in der Tabelle nicht mit angegeben. An den Stellen, an den die Anzahl der Spots  $s_i = 0$  beträgt, wird die Unsicherheit  $u(s_i) = 1$  gesetzt. Auf eine Erhöhung aller  $s_i$  um 1 wird aufgrund der allgemein sehr kleinen Ereigniszahlen verzichtet.

Die Unsicherheiten von  $s_1$  ergeben sich durch die Anzahl von fragwürdigen Spots, die bei der Untersuchung aufgefallen sind. Bei diesen Spots, die entweder durch einen schlechten Untergrund undeutlich sind oder vergleichsweise wenig Tracks enthalten, ist nicht eindeutig, ob sie als Spot zu zählen sind, oder nicht.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden in Abbildung 10.1 dargestellt. Es zeigt sich, dass an einigen Stellen sehr viel mehr Hot Particles gefunden wurden als an anderen Stellen. Die Oberflächenproben von den Probenahmestellen  $a$  und  $b$  im Norden und Nordwesten des havarierten Kernkraftwerks (s. Abbildung 4.6) enthalten mit über 100 Partikeln pro Gramm Probenmasse die meisten Hot Particles. Sie sind damit von der Menge der Partikel mit den Proben aus Tschernobyl vergleichbar (Abschnitt 9.3). Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Aktivitäten der hier gefundenen Spots deutlich geringer sind und sich in diesem Punkt von den Tschernobyl-Partikeln unterscheiden. So finden sich hier auch bei den Proben *lit a* und *lit b* nur zwischen 6,0(4,3) Partikel/g und 24,8(12,6) Partikel/g mit Aktivitäten  $> 0,1$  mBq.

Bei allen anderen Proben sind die Unsicherheiten zum einen aufgrund der geringen Anzahl an Spots, zum anderen aufgrund der großen Zahl an fragwürdigen Spots sowie Hintergrund-Spots sehr hoch, sodass gesicherte Aussagen kaum möglich sind. Jedoch scheint es den Trend zu geben, dass eher kleine Partikel vorhanden sind und die Zahl der Partikel mit der Aktivität abnimmt. Außerdem scheint es, dass die Litterproben mehr Partikel enthalten, als die Vegetationsproben, bis auf zwei Ausnahmen. Die Bewuchsprobe *veg f*, die direkt am Haupttor des Kernkraftwerksgelände genommen wurde, enthält im Vergleich zu anderen Bewuchsproben und sogar einigen Oberflächenproben mit 26,3(30,4) Partikel/g verhältnismäßig viele Partikel pro Probenmasse. Die gleiche Probe wurde bereits in [Sch16] mittels AMS auf das Isotopenverhältnis von  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  untersucht. Dabei wurde ein Isotopenverhältnis gefunden, das deutlich auf eine Kontamination durch Reaktorplutonium hinweist. Dahingegen wurde auch in der Probe *lit c* ein erhöhtes  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis gefunden. Diese Probe bildet die zweite Ausnahme, da sie für eine Oberflächenprobe eine sehr geringe Anzahl von Hot Particles aufweist, die sogar unter der einiger Vegetationsproben liegt.



**Abbildung 10.1: Die Partikelkonzentration in Fukushima-Proben**

Eine statistische Auswertung der Alpha-Track-Analysen der Fukushima-Proben zeigt deutliche Unterschiede bei der Gesamtkonzentration der Hot Particles. Jedoch ist aufgrund der großen Unsicherheiten bei vielen Proben keine gesicherte Aussage möglich.

Die zugehörigen Daten befinden sich in Tabelle B.3. Kategorie 1:  $< 0,01$  mBq, Kategorie 2:  $0,01 - 0,1$  mBq, Kategorie 3:  $> 0,1$  mBq, s. Abschnitt 10.2.

## 10.4 Analysen mit der SIMS

Da die Untersuchungen ergaben, dass die Proben tatsächlich Hot Particles enthielten, sollten als nächstes einzelne Partikel gefunden und näher analysiert werden. Dazu wurden Untersuchungen mit der TOF-SIMS durchgeführt.

Nach der Untersuchung mit Kernspurdetektoren wurden die Proben wie in Abschnitt 6.6 beschrieben für die Untersuchung mit der TOF-SIMS vorbereitet und analysiert. Jedoch wurde bei keiner Probe ein Hot Particle gefunden. Das kann einerseits daran liegen, dass die Probenvorbereitung nicht optimal war. Z.B. hätte sich mit einer weiteren Untersuchung mit Kernspurdetektoren der Suchbereich genauer definieren lassen oder ein anderer Haftgrund hätte den Untergrund bei den Messungen verringern können.

Andererseits ist auch möglich, dass es sich bei den Hot Particles nicht um Uran-, sondern z.B. Thorium-Partikel handelt und bei den Analysen nicht nach Thorium gesucht wurde.

Es ist wahrscheinlich, dass die Partikel sehr viel kleiner waren, als die Partikel aus Tschernobyl. So wäre ein großes Fukushima-Partikel mit einer Aktivität von  $0,2$  mBq nach den Berechnungen und vergleichbaren Annahmen aus Abschnitt 9.5.4 etwa  $0,9 \times 0,9 \mu\text{m}^2$

groß, wenn es Uran, Plutonium und Americium enthielte<sup>1</sup>, und etwa  $9 \times 9 \mu\text{m}^2$ , falls es nur natürliches Uran enthielte<sup>2</sup>. Damit wären die Fukushima-Partikel deutlich kleiner als die Tschernobyl-Partikel und somit schwieriger zu detektieren.

## 10.5 Die Bestimmung von Isotopen mittels Alpha-Track-Analyse und REM

Um die Hot Particles, die bei den Untersuchungen der Kernspurdetektoren gefunden wurden, zu identifizieren, wurden einige bereits für Messungen mit der TOF-SIMS präparierte Fukushima-Proben zur Lomonosov Moscow State University geschickt. Aufgrund ihrer vergleichsweise großen Zahl an Alphastrahlung emittierenden Partikeln, wurden dafür zwei Bewuchsproben der Probennahmeorte *a* und *b* ausgewählt. In Moskau wurden sie mittels Alpha-Track-Analyse mit CR-39 Kernspurdetektoren untersucht und anschließend mit einem REM analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10.2, Abbildung 10.3 und in Tabelle 10.5 dargestellt.

Die Alpha-Track-Analysen ergaben, dass es sich bei den untersuchten Tracks von Probe *lit a - 26* und *lit b - 11* um Tracks mit Energien von Isotope der natürlichen Uran-Reihe handeln könnte. Lediglich bei den Tracks von Probe *lit a - 39* kamen höhere Energien vor, die auf künstliche Partikel hindeuten. Jedoch waren bei allen drei Untersuchungen die Zahl der Tracks ausgesprochen gering, sodass die Aussagen mit hohen Unsicherheiten verbunden sind.

Bei den anschließenden Untersuchungen mit einem REM wurden in Probe *lit a - 26* zwei thoriumhaltige und in Probe *lit a - 39* zwei uranhaltige Hot Particles gefunden (s. Abbildung 10.3). Bei allen gefundenen Partikeln ist unklar, ob sie zu den Spots auf den Detektoren gehören, da keine Koordinaten ermittelt wurden. Ein direkter Vergleich der Größen und Aktivitäten kann daher nicht erfolgen. Aus der REM-Aufnahme lassen

**Tabelle 10.5: REM-Analysen an vier Fukushima-Partikeln**

Angabe in Atomprozent

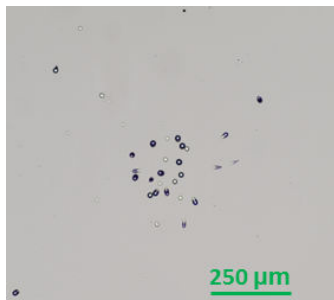
Partikel	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe	La	Th	U	O
<i>lit a - 26-1</i>		0,77	7,09	6,43	4,65	0,45	2,42	3,82		0,03		65,53
<i>lit a - 26-3</i>		0,78	7,81	8,26	1,89	0,49	1,23	1,70		1,39		75,50
<i>lit a - 39-2</i>	0,75		3,04	4,32	13,47	0,36	2,62	0,45	8,71		0,91	65,38
<i>lit a - 39-3</i>	0,37	0,67	7,85	11,15	6,22	0,47	1,94	1,41	5,72		0,52	63,69

1 Berechnungen inkl. Unsicherheiten analog zu Annahme A, Abschnitt 9.5.4, bei Vernachlässigung der Eindringtiefe

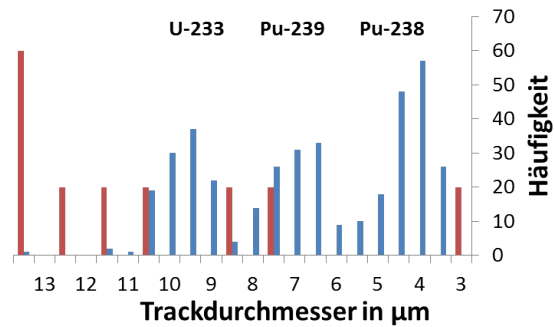
2 Berechnungen inkl. Unsicherheiten analog zu Abschnitt 9.5.4, unter der Annahme eines natürlichen Isotopenverhältnisses von Uran nach [Mei16]



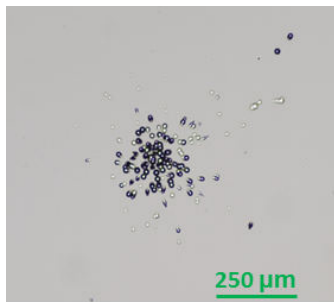
## 10.5 Die Bestimmung von Isotopen mittels Alpha-Track-Analyse und REM



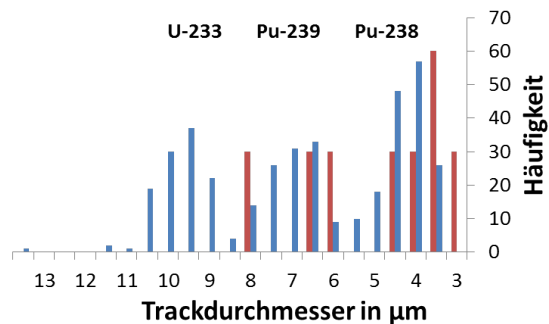
(a) *lit a - 26*, Detektor-aufnahme



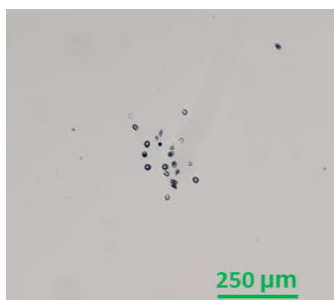
(b) *lit a - 26*, Alpha-Track-Analyse



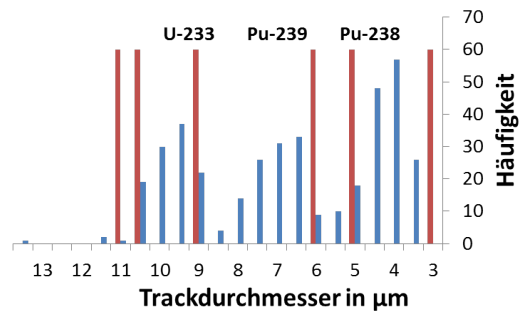
(c) *lit a - 39*, Detektor-aufnahme



(d) *lit a - 39*, Alpha-Track-Analyse



(e) *lit b - 11*, Detektor-aufnahme

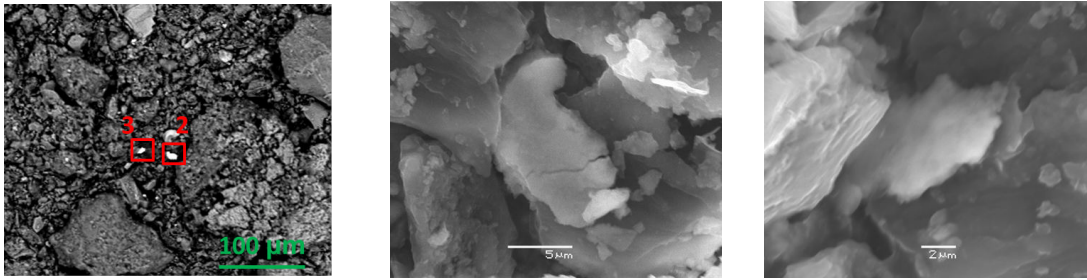


(f) *lit b - 11*, Alpha-Track-Analyse

### Abbildung 10.2: Alpha-Track-Analysen an Spots von Fukushima-Partikeln

Die Durchmesser der Tracks der einzelnen Spots wurden analysiert (in den Diagrammen rot dargestellt) und mit Tracks von Kalibrierproben (blau) verglichen. Es zeigt sich, dass die Tracks der Spots in (a) und (e) Energien aufweisen, bei denen es sich um Energien von Isotopen der natürlichen Uran-Reihe handeln könnte. Bei (c) kommen höhere Energien vor, die auf künstliche Partikel hindeuten.

CR-39 Detektoren, je 14 d Bestrahlungszeit, zusätzliche Analyse von Kalibrierproben



(a) *lit a-39*, Übersicht, BSE-Modus

(b) *lit a-39-2*, SE-Modus

(c) *lit a-39-3*, SE-Modus

**Abbildung 10.3: REM-Aufnahmen von zwei Fukushima-Partikeln**

Die Abbildungen im BSE- und SE-Modus zeigen zwei uranhaltige Fukushima-Partikel in der Probe *lit a - 39*, die nahe beieinander liegen und sich von der Struktur ähneln.

Messparameter: Working Distance 9 mm, Spannung 15 kV

sich jedoch die Größen der Partikel erkennen. Das Partikel *lit a 39 - 2* ist in etwa  $5 \times 10 \mu\text{m}^2$  groß. Analog zu den Berechnungen aus Abschnitt 9.5.4 ergibt sich für ein reines Uran-Partikel eine Aktivität von  $0,6 \text{ mBq}^1$  und für ein Partikel, das Uran, Plutonium und Americium enthält, eine Aktivität von  $14 \text{ mBq}^2$ . Verglichen mit der langen Bestrahlungszeit von 14 Tagen sowie den Ergebnissen aus Abschnitt 10.2, scheint es eher wahrscheinlich, dass es sich um ein reines Uran-Partikel handelt.

Wie in Tabelle 10.5 zu sehen ist, ist auffällig, dass die Uranpartikel gleichzeitig einen geringen Anteil an Lanthan enthalten. Das könnte darauf hinweisen, dass es sich um ein lanthanhaltiges Uran-Mineral handelt.

Damit legen die REM-Ergebnisse zusammen mit den Betrachtungen der Alpha-Aktivitäten nahe, dass zumindest einige der gefundenen Spots auf thorium- und uranhaltige Mineralien zurückzuführen sein könnten (s. Abschnitt 8). Ein Brennstoffpartikel aus dem havarierten Kernkraftwerk Fukushima Daiichi konnte bei den Untersuchungen dagegen nicht nachgewiesen werden.

1 Berechnungen inkl. Unsicherheiten analog zu Abschnitt 9.5.4, unter der Annahme eines natürlichen Isotopenverhältnisses von Uran nach [Mei16], bei Vernachlässigung der Eindringtiefe

2 Berechnungen inkl. Unsicherheiten analog zu Annahme A, Abschnitt 9.5.4

## Teil V

# Zusammenfassung und Ausblick



## 11 Zusammenfassung

Bei vielen Fragen des Strahlenschutzes spielt die Betrachtung von radioaktiven Partikeln in der Umwelt eine wichtige Rolle. Deshalb wurde in dieser Arbeit ein neuartiges Verfahren entwickelt, einzelne Hot Particles in Umweltproben zu lokalisieren und zerstörungsfrei element- und isotopenspezifisch zu untersuchen. Dafür wurden mehrere Analysemethoden an Kalibrierproben getestet und verglichen. Schließlich wurde ein Prozess entwickelt, bei dem mittels Alpha-Track-Analyse die Alphastrahlung emittierenden Partikel in einer Umweltprobe lokalisiert und mittels TOF-SIMS und SNMS massenselektiv bei gleichzeitiger Isobarenunterdrückung untersucht werden können.

Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens wurden anfangs TOF-SIMS-Messungen an standardisierten Uranpartikeln durchgeführt (s. Abschnitt 7). Dabei wurde die Effizienz bei der vollständigen Messung eines  $U_3O_8$ -Partikels bestimmt. Es hat sich ergeben, dass die Effizienz der TOF-SIMS bei  $^{238}U$  um etwa 2 Größenordnungen geringer ist, als bei anderen SIMS-Geräten. Dagegen besitzt die TOF-SIMS den Vorteil des TOF-Massenspektrometers, der eine Effizienz-Steigerung durch Addition mehrerer Spezies erlaubt und so die Suche nach Partikeln vereinfacht. Des Weiteren wurde die Genauigkeit der Analyse an dem zertifizierten Uran-Isotopenverhältnis der standardisierten Uranpartikel überprüft. Im Rahmen der Unsicherheiten konnte dabei sogar das nur in geringen Mengen vorhandene  $^{236}U$  im richtigen Verhältnis nachgewiesen werden. Der Einfluss der Hydrid-Bildung beim Sputterprozess wurde ermittelt. Dabei hat sich herausgestellt, dass er bei der Ermittlung von Uran-Isotopenverhältnissen vernachlässigt werden kann.

Als erste Umweltprobe wurde eine gemahlene Bodenprobe aus Kabul untersucht (s. Abschnitt 8). Mit Hilfe der Alpha-Track-Analyse wurde gezeigt, dass sie einen hohen Anteil an kleinen Hot Particles enthält. Mittels TOF-SIMS-Analysen wurde belegt, dass diese Partikel Uran, Thorium sowie Yttrium enthalten. Zusammen mit dem ermittelten  $^{235}U/^{238}U$ -Verhältnis deutet das darauf hin, dass es sich hier um natürliche Uranminerale handelt.

Im Anschluss daran wurden mehrere unterschiedliche Umweltproben untersucht, die in wenigen Kilometern Entfernung zum havarierten Tschernobyl-Reaktor genommen worden waren (s. Abschnitt 9). Die mittels Alpha-Track-Analysen gefundenen Hot Particles wurden in Aktivitätskategorien einteilt. Die daraus resultierende Statistik zur Anzahl und Aktivität der Partikel zeigt verglichen zu den Literaturwerten, dass es noch immer Gebiete in der Sperrzone von Tschernobyl gibt, deren Bodenoberflächen mit einer hohen Anzahl an unterschiedlich aktiven Hot Particles kontaminiert sind. REM- und Alpha-

Track-Analysen zeigen, dass es sich bei den gefundenen uran- und transuranhaltigen Brennstoffpartikeln wahrscheinlich um die chemisch stabileren  $ZrU_yO_x$ -Partikel handelt. Die zerstörungsfreien Untersuchungen eines einzelnen Hot Particles mit der TOF-SIMS ergab einen ersten Hinweis auf die elementare Zusammensetzung des Brennstoffpartikels, seiner Struktur und Größe, die über Mikroskopaufnahmen und Aktivitätsberechnungen bestätigt wurde. Anschließend wurden erstmals an dem selben Tschernobyl-Partikel sowohl die Isotopenverhältnisse der Uranisotope  $^{234}U$ ,  $^{235}U$ ,  $^{236}U$  und  $^{238}U$  sowie von den Plutonium- und Strontiumisotopen  $^{239}Pu$ ,  $^{240}Pu$ ,  $^{241}Pu$ ,  $^{242}Pu$ ,  $^{84}Sr$ ,  $^{86}Sr$ ,  $^{87}Sr$ ,  $^{88}Sr$  und  $^{90}Sr$  ermittelt. Bei dieser Ermittlung mittels TOF-SIMS und SNMS ergab sich, dass es sich um ein Brennstoffpartikel handelt, das sich lange im Reaktor befunden haben muss, da es ein vergleichsweise niedriges  $^{235}U/^{238}U$ -Verhältnis und dementsprechende Plutonium- und Strontium-Isotopenverhältnisse besitzt. Da es sich bei den verwendeten Analysemethoden um zerstörungsfreie Verfahren handelt, ist das Partikel noch intakt, sodass weitere Messungen an ihm vorgenommen werden können.

Abschließend wurden Proben aus der Umgebung des havarierten Reaktors in Fukushima Dai-ichi auf Hot Particles untersucht, die bei dem Unfall freigesetzt worden sind (s. Abschnitt 10). Es wurden dazu mehrere Bewuchs- und Oberflächenproben mittels Alpha-Track-Analyse untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass einige Proben im Vergleich zu den Proben aus Tschernobyl eine vergleichbare Anzahl an Hot Particles aufweisen, die jedoch von deutlich geringerer Aktivität sind. Alpha-Track- und REM-Analysen haben ergeben, dass es sich bei vielen der gefundenen Partikeln höchstwahrscheinlich um natürliche Mineralien handelt. Auch bei anschließenden TOF-SIMS-Analysen wurden keine Brennstoffpartikel aus den havarierten Reaktoren gefunden.

Mit den durchgeführten Analysen wurde nicht nur gezeigt, dass das neue Verfahren einsatzbereit ist. Es wurden Untersuchungen an einem einzigen Tschernobyl-Partikel vorgenommen, die bislang noch nie in dieser Art durchgeführt worden sind. So konnten bisher einmalige Ergebnisse erzielt werden. Da die Analysemethoden zerstörungsfrei arbeiten, besteht die Möglichkeit, weitere Untersuchungen durchzuführen, um noch mehr Informationen von einem einzelnen Partikel zu erhalten.

## 12 Ausblick

Damit das Verfahren in Zukunft als schnelles und einfaches Routineverfahren genutzt werden kann, sollten drei Punkte optimiert werden. Bei der Probenpräparation sollte das Sieben der Probe in Betracht gezogen werden. Dadurch werden die Proben in mehrere Unterproben unterteilt. Mittels einfacher Messungen mit einem Kontaminationsmonitor lässt sich eventuell eine Unterprobe herausfinden, die den Großteil der Hot Particles enthält. Befinden sich die Partikel in einer der feineren Unterproben, verringert sich automatisch die störende Topographie bei Messungen mit TOF-SIMS und SNMS. Des Weiteren sollte bei der Alpha-Track-Analyse von den CN-85 standardmäßig auf die CR-39 Detektoren umgestellt werden. Mit ihnen sind Partikel mit geringeren Aktivitäten klar zu erkennen, sodass das Verfahren mit kürzeren Bestrahlungszeiten auskommt. Außerdem ermöglichen sie eine isotopenselektive Alpha-Track-Analyse. Zusätzlich sollten weitere Untersuchungen bezüglich des Haftgrundes stattfinden. Es sollte dabei gewährleistet sein, dass das Probenmaterial gut fixiert und der Untergrund bei die Messungen mit TOF-SIMS und SNMS so gering wie möglich ist.

Das Verfahren bietet an einigen Stellen die Möglichkeit, mit verhältnismäßig geringem Aufwand die Bandbreite an Aussagemöglichkeiten extrem zu steigern. So können bei der Durchführung von isotopenselektiven Alpha-Track-Analysen erste Hinweise auf das Vorhandensein bestimmter Radionuklide erhalten werden (s. Abschnitte 9.4 und 10.5). Eine Betrachtung des Vorkommens bestimmter Uranoxide bei Messungen mit der TOF-SIMS kann unter Umständen erste Hinweise auf die vorliegende Uranoxid-Spezies im Partikel liefern [Hoc13]. Außerdem liefert das Verfahren eine gute Möglichkeit zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses von  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ , das als schwierig zu messen gilt, aber eine Kontamination durch Uran bestätigen kann [Bou01, Sch16]. Zuletzt sollten die Einstellungen bei den SNMS-Messungen von Plutonium optimiert oder andere Plutonium-Anregungsschemata getestet werden, um auch  $^{238}\text{Pu}$  genau nachweisen zu können. Es sollten zusätzliche Anregungsschemata getestet werden, damit Partikel auf weitere Elemente isoto- und elementselektiv mittels SNMS-Messungen untersucht werden können.

Im Anschluss an die hier vorgenommenen zerstörungsfreien Analysen einzelner Partikel können weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Hierzu bieten sich zerstörungsfreie Analysen mit einem REM an. Diese können die Ergebnisse der TOF-SIMS-Messungen bezüglich der elementaren Zusammensetzung einzelner Hot Particle bestätigen und bessere Abbildungen der Oberflächenstruktur der Partikel liefern. Außerdem sollten röntgenabsorptionsspektroskopische Methoden eingesetzt werden, um die Speziation der Hot Particles zu untersuchen [Lin07, IAE11].





Teil VI  
Verzeichnisse



## Literaturverzeichnis

- [Adm09] ADMON, U.: *Single Particles handling and analyses*, NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, Springer Science and Business Media B.V., Netherlands (2009)
- [Afg12] AFGHANISTAN GEOLOGICAL SURVEY, AFGHAN ATOMIC ENERGY HIGH COMMISSION: Radiometric studies and illegal housing in Kabul and suburbs, Internal report, Afghanistan (2010-2012)
- [Aha02] AHAMDACH, N.: The Chernobyl pilot site project: Isolation and microscopic characterisation of fuel particles. *Radioprotection* (2002), Bd. 37(C1): S. C1–1055–C1–1060
- [Ame88] AMEMIYA, Y. und MIYAHARA, J.: Imaging plate illuminates many fields. *Nature* (1988), Bd. 336(6194): S. 89–90
- [Ban16] BAND, S.; BORGHOFF, S.; BUETTNER, U.; EBERHARD, H.; KAULARD, J.; KILIAN-HUELSMEYER, Y.; MAQUA, M.; MILDENBERGER, O.; SCHIMPFKE, T.; SONNENKALB, M.; STAHL, T.; WEISS, S. und WETZEL, N.: Fukushima Daiichi - 11. März 2011 - Unfallfolgen, Radiologische Folgen, Techn. Ber., GRS, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (2016)
- [Bat15] BATUK, O. N.; CONRADSON, S. D.; ALEKSANDROVA, O. N.; BOUKHALFA, H.; BURAKOV, B. E.; CLARK, D. L.; CZERWINSKI, K. R.; FELMY, A. R.; LEZAMA-PACHECO, J. S.; KALMYKOV, S. N.; MOORE, D. A.; MYASOEDOV, B. F.; REED, D. T.; REILLY, D. D.; ROBACK, R. C.; VLASOVA, I. E.; WEBB, S. M. und WILKERSON, M. P.: Multiscale Speciation of U and Pu at Chernobyl, Hanford, Los Alamos, McGuire AFB, Mayak, and Rocky Flats. *Environmental Science and Technology* (2015), Bd. 49(11): S. 6474–6484
- [Bec07] BECKER, J. S.: *Inorganic Mass Spectrometry - Principles and Applications*, John Wiley and Sons Ltd., England, 1 Aufl. (2007)
- [Ber87] BERGBAU- UND INDUSTRIEMUSEUM OSTBAYERN: Hot particles from the Chernobyl fallout, H. von Philipsborn und F. Steinhäusler (Herausgeber) *5th Radiometric Seminar Theuern*, Bd. 16, Weiden, Deutschland (1987)

## Literaturverzeichnis

- [Ber16] BERESFORD, N. A.; FESENKO, S.; KONOPLEV, A.; SMITH, J. T.; SKUTERUD, L. und VOIGT, G.: Thirty years after the Chernobyl accident - 30 key papers published in the Journal of Environmental Radioactivity. *Journal of Environmental Radioactivity* (2016), Bd. 157: S. 38–40
- [Bet99] BETTI, M.; TAMBORINI, G. und KOCH, L.: Use of secondary ion mass spectrometry in nuclear forensic analysis for the characterization of plutonium and highly enriched uranium particles. *Analytical Chemistry* (1999), Bd. 71(14): S. 2616–2622
- [Bis09] BISINGER, T.: *Bestimmung von Plutonium-Isotopen in der Umwelt mittels Alphaspektrometrie und AMS*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Deutschland (2009)
- [Bon96] BONDARENKO, O. A.; SALMON, P. L.; HENSHAW, D. L.; FEWS, A. P. und ROSS, A. N.: Alpha-particle spectroscopy with TASTRAK (CR-39 type) plastic, and its application to the measurement of hot particles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* (1996), Bd. 369(2-3): S. 582–587
- [Bon11] BONDARKOV, M. D.; ZHELTONOZHSKY, V. A.; ZHELTONOZHSKAYA, M. V.; KULICH, N. V.; MAKSIMENKO, A. M.; FARFÁN, E. B.; JANNIK, G. T. und MARRA, J. C.: Assessment of the radionuclide composition of hot particles sampled in the Chernobyl nuclear power plant fourth reactor unit. *Health Physics* (2011), Bd. 101(4): S. 368–374
- [Bos16] BOSCO, H.: *Erarbeitung eines Anregungsschemas zum Strontiumnachweis mittels resonanter Laser-SNMS*, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Deutschland (2016)
- [Bou00] BOULYGA, S. F.; BECKER, J. S.; MATUSEVITCH, J. L. und DIETZE, H. J.: Isotope ratio measurements of spent reactor uranium in environmental samples by using inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* (2000), Bd. 203(1-3): S. 143–154
- [Bou01] BOULYGA, S. F. und BECKER, J. S.: Determination of uranium isotopic composition and U-236 content of soil samples and hot particles using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* (2001), Bd. 370(5): S. 612–617
- [Bou02] BOULYGA, S. F. und BECKER, J. S.: Isotopic analysis of uranium and plutonium using ICP-MS and estimation of burn-up of spent uranium in contaminated environmental samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2002), Bd. 17(9): S. 1143–1147

- [Bou08] BOULYGA, S. F. und PROHASKA, T.: Determining the isotopic compositions of uranium and fission products in radioactive environmental microsamples using laser ablation ICP-MS with multiple ion counters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2008), Bd. 390(2): S. 531–539
- [Bro16] BROZYNSKI, P.: *Migration von Radionukliden in Bodenproben aus der nördlichen Ukraine*, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Deutschland (2016)
- [Bug12] BUGAI, D.; SKALSKYY, A.; DZHEPO, S.; KUBKO, Yu; KASHPAROV, V.; VAN MEIR, N.; STAMMOSE, D.; SIMONUCCI, C. und MARTIN-GARIN, A.: Radionuclide migration at experimental polygon at Red Forest waste site in Chernobyl zone. Part 2: Hydrogeological characterization and groundwater transport modeling. *Applied Geochemistry* (2012), Bd. 27(7): S. 1359–1374
- [Bul09] BULGAKOV, A.; KONOPLEV, A.; SMITH, J.; LAPTEV, G. und VOITSEKHOVICH, O.: Fuel particles in the Chernobyl cooling pond: current state and prediction for remediation options. *Journal of Environmental Radioactivity* (2009), Bd. 100(4): S. 329–332
- [Bun01] BUNZL, K. und TSCHIERSCHE, J.: Detection of radioactive hot particles in environmental samples using a Marinelli-beaker measuring geometry. *Radiochimica Acta* (2001), Bd. 89(9): S. 599–604
- [Car03] CARBOL, P.; SOLATIE, D.; ERDMANN, N.; NYLEN, T. und BETTI, M.: Deposition and distribution of Chernobyl fallout fission products and actinides in a Russian soil profile. *Journal of Environmental Radioactivity* (2003), Bd. 68(1): S. 27–46
- [Dan03] DANESI, P. R.; MARKOWICZ, A.; CHINEA-CANO, E.; BURKART, W.; SALBU, B.; DONOHUE, D.; RUEDENAUER, F.; HEDBERG, M.; VOGT, S.; ZAHRADNIK, P. und CIURAPINSKI, A.: Depleted uranium particles in selected Kosovo samples. *Journal of Environmental Radioactivity* (2003), Bd. 64(2-3): S. 143–154
- [Dür16] DÜRR, M.: REM-Aufnahme der Uran-Partikel für Hannover, Private Kommunikation 24.03.2016, Forschungszentrum Jülich, Deutschland (2016)
- [Ent03] ENTWISTLE, J. A.; FLOWERS, A. G.; NAGELDINGER, G. und GREENWOOD, J. C.: Identification and characterization of radioactive 'hot' particles in Chernobyl fallout-contaminated soils: the application of two novel approaches. *Mineralogical Magazine* (2003), Bd. 67(2): S. 183–204
- [Erd97] ERDMANN, N.; HERRMANN, G.; HUBER, G.; KOHLER, S.; KRATZ, J. V.; MANSEL, A.; NUNNEMANN, M.; PASSLER, G.; TRAUTMANN, N.; TURCHIN, A. und WALDEK, A.: Resonance ionization mass spectroscopy for trace determination of plutonium in environmental samples. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* (1997), Bd. 359(4-5): S. 378–381

## Literaturverzeichnis

- [Erd03] ERDMANN, N.; BETTI, M.; KOLLMER, F.; BENNINGHOVEN, A.; GRUNING, C.; PHILIPSEN, V.; LIEVENS, P.; SILVERANS, R. E. und VANDEWEERT, E.: Resonance and nonresonant laser ionization of sputtered uranium atoms from thin films and single microparticles: evaluation of a combined system for particle trace analysis. *Anal Chem* (2003), Bd. 75(13): S. 3175–81
- [Erd09] ERDMANN, N.; KRATZ, J. V.; TRAUTMANN, N. und PASSLER, G.: Resonance ionization mass spectrometry of ion beam sputtered neutrals for element- and isotope-selective analysis of plutonium in micro-particles. *Anal Bioanal Chem* (2009), Bd. 395(6): S. 1911–8
- [Fle75] FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B. und WALKER, R. M.: *Nuclear tracks in solids - Principles and applications*, University of California Press, USA (1975)
- [Fra17] FRANZMANN, M.: *A New Tool for Ultra-Trace Analysis of Radionuclides - Setup, Optimization and Characterization of the Resonant Laser-SNMS System for IRS Hannover*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Deutschland, geplante Abgabe (2017)
- [FS08] FS, FACHVERBAND FÜR STRAHLENSCHUTZ E.V.: Moderne Routine- und Schnellmethoden zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 bei der Umweltüberwachung, Techn. Ber. 978-3-8249-1119-6, TÜV Media GmbH (2008)
- [Fuj15] FUJIMOTO, K.; MIKI, S.; KAERIYAMA, H.; SHIGENOBU, Y.; TAKAGI, K.; AMBE, D.; ONO, T.; WATANABE, T.; MORINAGA, K.; NAKATA, K. und MORITA, T.: Use of Otolith for Detecting Strontium-90 in Fish from the Harbor of Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant. *Environmental Science and Technology* (2015), Bd. 49(12): S. 7294–7301
- [Gro13] GROSS, J. H.: *Massenspektrometrie - Ein Lehrbuch*, Springer Spektrum, Heidelberg, 1. deutsche Aufl. (2013)
- [GRS96] GRS, GESELLSCHAFT FÜR ANLAGEN-UND REAKTORSICHERHEIT (GRS) MBH: Tschernobyl - Zehn Jahre danach - Der Unfall und die Sicherheit von RBMK-Anlagen, Techn. Ber., Deutschland (1996)
- [Hoc13] HOCKING, H. E.; BURGGRAF, L. W.; DUAN, X. F. F.; GARDELLA, J. A.; YATZOR, B. P. und SCHULER, W. A.: Composition of uranium oxide particles related to TOF-SIMS ion distributions. *Surface and Interface Analysis* (2013), Bd. 45(1): S. 545–548
- [Hol95] HOLLEMANN, A. F. und WIBERG, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter and Co., Berlin, Deutschland, 34 Aufl. (1995)

- [Hot00] HOTCHKIS, M.; FINK, D.; TUNIZ, C. und VOGT, S.: Accelerator mass spectrometry analyses of environmental radionuclides: sensitivity, precision and standardisation. *Applied Radiation and Isotopes* (2000), Bd. 53(1-2): S. 31–37
- [IAE11] IAEA, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY: Radioactive Particles in the Environment: Sources, Particle Characterization and Analytical Techniques, Techn. Ber., Wien, Österreich (2011)
- [IAE17] IAEA, NUCLEAR DATA SECTION: Live Chart of Nuclides - nuclear structure and decay data (2017), URL <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>
- [INS86] INSAG, INTERNATIONAL NUCLEAR SAFETY ADVISORY GROUP: *Summary Report on the Post-accident Review Meeting on the Chernobyl Accident*, Wien, Österreich (1986)
- [IRM14] IRMM, INSTITUTE FOR REFERENCE MATERIALS AND MEASUREMENTS: Certificate isotopic reference material IRMM-183 (2014), URL [https://irmm.jrc.ec.europa.eu/reference\\_materials\\_catalogue/catalogue/IRMM\\_certificates\\_and\\_reports/irmm-183\\_cert.pdf](https://irmm.jrc.ec.europa.eu/reference_materials_catalogue/catalogue/IRMM_certificates_and_reports/irmm-183_cert.pdf), abgerufen am 14.07.2014
- [Jak10] JAKOPIC, R.; RICHTER, S.; KUHN, H. und AREGBE, Y.: Determination of  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  and  $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotope ratios in environmental reference materials and samples from Chernobyl by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) and filament carburization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2010), Bd. 25(6): S. 815–821
- [JCG08] JCGM, JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY: Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement, *BIPM*, Frankreich (2008)
- [Jil08] JILBERT, T.; DE LANGE, G. und REICHART, G. J.: Fluid displacive resin embedding of laminated sediments: preserving trace metals for high-resolution paleoclimate investigations. *Limnology and Oceanography-Methods* (2008), Bd. 6: S. 16–22
- [Kas12] KASHPAROV, V.; YOSCHENKO, V.; LEVCHUK, S.; BUGAI, D.; VAN MEIR, N.; SIMONUCCI, C. und MARTIN-GARIN, A.: Radionuclide migration in the experimental polygon of the Red Forest waste site in the Chernobyl zone - Part 1: Characterization of the waste trench, fuel particle transformation processes in soils, biogenic fluxes and effects on biota. *Applied Geochemistry* (2012), Bd. 27(7): S. 1348–1358

- [Kat08] KATZ, J. J. und SEABORG, G. T.: *The chemistry of the actinide and transactinide elements*, Bd. Volume 1, Springer, Dordrecht, Niederlande, 3. Aufl. (2008)
- [Kat16] KATO, M.; OKADA, Y.; HIRAI, S.; MINAI, Y.; SAITO, S. und SHIBUKAWA, M.: Comparative analysis of distributions of radioactive cesium and potassium and stable cesium, potassium, and strontium in brown rice grains contaminated with radioactive materials released by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2016), Bd. 310(1): S. 247–252
- [Kir12] KIRCHNER, G.; BOSSEW, P. und DE CORT, M.: Radioactivity from Fukushima Dai-ichi in air over Europe; part 2: what can it tell us about the accident? *Journal of Environmental Radioactivity* (2012), Bd. 114: S. 35–40
- [KK16] KONEGGER-KAPPEL, S. und PROHASKA, T.: Spatially resolved analysis of plutonium isotopic signatures in environmental particle samples by laser ablation-MC-ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2016), Bd. 408(2): S. 431–440
- [Kno00] KNOLL, G. F.: *Radiation Detection and Measurement*, John Wiley and Sons, Inc., United States of America, 3. Aufl. (2000)
- [Kno16] KNOTT, A.: *Production and Characterization of Monodisperse Uranium Particles for Nuclear Safeguards Applications*, Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energie- und Klimaforschung, Nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit (IEK-6), Deutschland (2016)
- [Kri91] KRIVOKHATSKY, A. S.; DUBASOV, Y. V.; SMIRNOVA, E. A.; SKOVORODKIN, N. V.; SAVONENKOV, V. G.; ALEXANDROV, B. M. und LEBEDEV, E. L.: Actinides in the near release from the Chernobyl NPP accident. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles* (1991), Bd. 147(1): S. 141–151
- [Lin07] LIND, O. C.; SALBU, B.; JANSSENS, K.; PROOST, K.; GARCIA-LEON, M. und GARCIA-TENORIO, R.: Characterization of U/Pu particles originating from the nuclear weapon accidents at Palomares, Spain, 1966 and Thule, Greenland, 1968. *Science of the Total Environment* (2007), Bd. 376(1-3): S. 294–305
- [Luk15] LUKSIENE, B.; PUZAS, A.; REMEIKIS, V.; DRUTEIKIENE, R.; GUDELIS, A.; GVOZDAITE, R.; BUIVYDAS, S.; DAVIDONIS, R. und KANDROTAS, G.: Spatial patterns and ratios of Cs-137, Sr-90, and Pu isotopes in the top layer of undisturbed meadow soils as indicators for contamination origin. *Environmental Monitoring and Assessment* (2015), Bd. 187(5)



- [Lyu94] LYUL, A. Y. und KOLESOV, G. M.: Elemental composition and uranium isotope ratios in hot particles from the chernobyl accident. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles* (1994), Bd. 181(1): S. 25–32
- [Mag12] MAGILL, J.; PFENNIG, G.; DREHER, R. und SÓTI, Z.: Karlsruher Nuklidkarte, *Nucleonica GmbH*, Deutschland, 8. Aufl. (2012)
- [Mak08] MAKAROVA, T. P.; BIBICHEV, B. A. und DOMKIN, V. D.: Destructive analysis of the nuclide composition of spent fuel of WWER-440, WWER-1000, and RBMK-1000 reactors. *Radiochemistry* (2008), Bd. 50(4): S. 414–426
- [Man92] MANDJOUKOV, I. G.; BURIN, K.; MANDJOUKOVA, B.; VAPIREV, E. I. und TSACHEVA, T.: Spectrometry and visualization of standard hot particles from the Chernobyl accident. *Radiation Protection Dosimetry* (1992), Bd. 40(4): S. 235–244
- [Mei16] MEIJA, Juris.; COPLEN TYLER, B.; BERGLUND, M.; BRAND WILLI, A.; DE BIÈVRE, P.; GRÖNING, M.; HOLDEN NORMAN, E.; IRRGEHER, J.; LOSS ROBERT, D.; WALCZYK, T. und PROHASKA, T.: Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report), Techn. Ber. 00334545 (2016)
- [Mes04] MESCHEDÉ, D.: *Gerthsen Physik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Deutschland, 22. Aufl. (2004)
- [Mic06] MICHEL, R.: 20 Jahre nach Tschernobyl. *Nachrichten aus der Chemie* (2006), Bd. 54: S. 7
- [Mic11] MICHEL, R.: Fukushima: eine vorläufige Bilanz im Juli 2011, Techn. Ber., Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Leibniz Universität Hannover (2011)
- [Mid17] MIDDENDORP, R.; DURR, M.; KNOTT, A.; POINTURIER, F.; SANCHEZ, D. F.; SAMSON, V. und GROLIMUND, D.: Characterization of the Aerosol-Based Synthesis of Uranium Particles as a Potential Reference Material for Microanalytical Methods. *Analytical Chemistry* (2017), Bd. 89(8): S. 4721–4728
- [Mir02] MIRONOV, V. P.; MATUSEVICH, J. L.; KUDRJASHOV, V. P.; BOULYGA, S. F. und BECKER, J. S.: Determination of irradiated reactor uranium in soil samples in Belarus using U-236 as irradiated uranium tracer. *Journal of Environmental Monitoring* (2002), Bd. 4(6): S. 997–1002
- [Moh87] MOHMAND, ET AL.: Reports on geophysical studies of Kabul suburbs, Internal report, Afghanistan Geological Survey (1987)

## Literaturverzeichnis

- [Muc02] MUCK, K.; PROHL, G.; LIKHTAREV, I.; KOVGAN, L.; MECKBACH, R. und GOLIKOV, V.: A consistent radionuclide vector after the Chernobyl accident. *Health Physics* (2002), Bd. 82(2): S. 141–156
- [Nab15] NABESHI, H.; TSUTSUMI, T.; UEKUSA, Y.; HACHISUKA, A.; MATSUDA, R. und TESHIMA, R.: Surveillance of Strontium-90 in Foods after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident. *Food Hygiene and Safety Science* (2015), Bd. 56(4): S. 133–143
- [NL17] NUCLÉIDE-LARA, LIBRARY FOR GAMMA AND ALPHA EMISSIONS: Am-241 and Pu-241 - Emissions and decay scheme (2017), URL <http://www.nucleide.org/Laraweb/>
- [Pia90] PIASECKI, E.; JARACZ, P. und MIROWSKI, S.: Analysis of gamma-radioactivity of hot particles released after the Chernobyl accident - I. Calculations of fission-products in hot particles (a detective approach). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles* (1990), Bd. 141(2): S. 221–242
- [Plu05] PLUKIENE, R.; PLUKIS, A.; REMEIKIS, V. und RIDIKAS, D.: MCNP and ORIGEN codes validation by calculating RBMK spent nuclear fuel isotopic composition. *Lithuanian Journal of Physics* (2005)
- [Pov12] POVINEC, P. P.; HIROSE, K. und AOYAMA, M.: Radiostrontium in the Western North Pacific: Characteristics, Behavior, and the Fukushima Impact. *Environmental Science and Technology* (2012), Bd. 46(18): S. 10356–10363
- [Rae12] RAEDER, S.; HAKIMI, A.; STOBENER, N.; TRAUTMANN, N. und WENDT, K.: Detection of plutonium isotopes at lowest quantities using in-source resonance ionization mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem* (2012), Bd. 404(8): S. 2163–72
- [Ran09] RANEBO, Y.; HEDBERG, P. M. L.; WHITEHOUSE, M. J.; INGENERI, K. und LITTMANN, S.: Improved isotopic SIMS measurements of uranium particles for nuclear safeguard purposes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2009), Bd. 24(3): S. 277–287
- [Ran10] RANEBO, Y.; NIAGOLOVA, N.; ERDMANN, N.; ERIKSSON, M.; TAMBORINI, G. und BETTI, M.: Production and Characterization of Monodisperse Plutonium, Uranium, and Mixed Uranium-Plutonium Particles for Nuclear Safeguard Applications. *Analytical Chemistry* (2010), Bd. 82(10): S. 4055–4062
- [Sah02] SAHOO, S. K.; YONEHARA, H.; KUROTAKI, K.; FUJIMOTO, K. und NAKAMURA, Y.: Precise determination of U-235/U-238 isotope ratio in soil samples by using thermal ionisation mass spectrometry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2002), Bd. 252(2): S. 241–245

- [Sah16] SAHOO, S. K.; KAVASI, N.; SORIMACHI, A.; ARAE, H.; TOKONAMI, S.; MIETELSKI, J. W.; LOKAS, E. und YOSHIDA, S.: Strontium-90 activity concentration in soil samples from the exclusion zone of the Fukushima daiichi nuclear power plant. *Scientific Reports* (2016), Bd. 6
- [Sak13] SAKAMA, M.; NAGANO, Y.; SAZE, T.; HIGAKI, S.; KITADE, T.; IZAWA, N.; SHIKINO, O. und NAKAYAMA, S.: Application of ICP-DRC-MS to screening test of strontium and plutonium in environmental samples at Fukushima. *Applied Radiation and Isotopes* (2013), Bd. 81: S. 201–207
- [Sak14] SAKAGUCHI, A.; STEIER, P.; TAKAHASHI, Y. und YAMAMOTO, M.: Isotopic Compositions of U-236 and Pu Isotopes in "Black Substances" Collected from Roadsides in Fukushima Prefecture: Fallout from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident. *Environmental Science and Technology* (2014), Bd. 48(7): S. 3691–3697
- [Sat15] SATOU, Y.; SUEKI, K.; SASA, K.; MATSUNAKA, T.; TAKAHASHI, T.; SHIBAYAMA, N.; IZUMI, D.; KINOSHITA, N. und MATSUZAKI, H.: Technological developments for strontium-90 determination using AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* (2015), Bd. 361: S. 233–236
- [Sch08] SCHWEDT, G.: *Röntgenfluoreszenzanalyse*, Kap. 6.4, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co., Weinheim, 2. Aufl. (2008)
- [Sch13] SCHNEIDER, S.; WALTHER, C.; BISTER, S.; SCHAUER, V.; CHRISTL, M.; SYNAL, H.-A.; SHOZUGAWA, K. und STEINHAUSER, G.: Plutonium release from Fukushima Daiichi fosters the need for more detailed investigations. *Scientific Reports* (2013), Bd. 3: S. 2988
- [Sch16] SCHNEIDER, S.: *Untersuchung von Umweltproben aus Fukushima in Bezug auf Plutonium und Uran mittels AMS*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Deutschland (2016)
- [Sha16] SHARP, N.; FASSETT, J. D. und SIMONS, D. S.: Uranium ion yields from monodisperse uranium oxide particles. *Journal of Vacuum Science and Technology B* (2016), Bd. 34(3)
- [Shi12] SHINONAGA, T.; DONOHUE, D.; AIGNER, H.; BUERGER, S.; KLOSE, D.; KARKELA, T.; ZILLIACUS, R.; AUVINEN, A.; MARIE, O. und POINTURIER, F.: Production and Characterization of Plutonium Dioxide Particles as a Quality Control Material for Safeguards Purposes. *Analytical Chemistry* (2012), Bd. 84(6): S. 2638–2646
- [Shi14] SHINONAGA, T.; STEIER, P.; LAGOS, M. und OHKURA, T.: Airborne Plutonium and Non-Natural Uranium from the Fukushima DNPP Found at 120 km

## Literaturverzeichnis

- Distance a Few Days after Reactor Hydrogen Explosions. *Environmental Science and Technology* (2014), Bd. 48(7): S. 3808–3814
- [Sim13] SIMAKIN, I. S.; VLASOVA, I. E. und KALMYKOV, S. N.: Digital image analysis of the etched alpha-tracks in CR-39. *Radiation Measurements* (2013), Bd. 50: S. 212–217
- [Ste13] STEINHAUSER, G.; SCHAUER, V. und SHOZUGAWA, K.: Concentration of Strontium-90 at Selected Hot Spots in Japan. *PLOS ONE* (2013), Bd. 8(3): S. e57760
- [Ste14] STEINHAUSER, G.; BRANDL, A. und JOHNSON, T. E.: Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts (vol 470, pg 800, 2014). *Science of the Total Environment* (2014), Bd. 487: S. 575–575
- [Tak85] TAKAHASHI, K.; MIYAHARA, J. und SHIBAHARA, Y.: Photostimulated luminescence (PSL) and color-centers in BaFCl-Eu-2+, BaFBr-Eu-2+, BaFI-Eu-2+ phosphors. *Journal of the Electrochemical Society* (1985), Bd. 132(6): S. 1492–1494
- [Tam00] TAMBORINI, G. und BETTI, M.: Characterisation of radioactive particles by SIMS. *Mikrochimica Acta* (2000), Bd. 132(2-4): S. 411–417
- [Tan16] TANHA, M.: Kabul - Probennahmestelle, Private Kommunikation 13.12.2016, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Hannover, Deutschland (2016)
- [Tan17] TANHA, M.: *Qualitative Analysis of Environmental Samples from Kabul*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Deutschland, geplante Abgabe (2017)
- [Tch94] TCHERKEZIAN, V.; SHKINEV, V.; KHITROV, L. und KOLESOV, G.: Experimental approach to Chernobyl hot particles. *Journal of Environmental Radioactivity* (1994), Bd. 22(2): S. 127–139
- [Tra04] TRAUTMANN, N.; PASSLER, G. und WENDT, K. D. A.: Ultratrace analysis and isotope ratio measurements of long-lived radioisotopes by resonance ionization mass spectrometry (RIMS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2004), Bd. 378(2): S. 348–355
- [Uns00] UNSCEAR, UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION: Unscear Report 2000 - Volume II - Annex J - Exposures and effects of the Chernobyl accident, Techn. Ber. (2000)

- [Vla16] VLASOVA, I. E.: Vergleich von Alpha-Tracks auf einem CR-39 Kernspurdetektor, Private Kommunikation 19.02.2016, Lomonosov Moscow State University, Russland (2016)
- [Vog11] VOGT, H.-G.; SCHULTZ, H. und VAHLBRUCH, J.-W.: *Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes*, Bd. 6, Hanser, München ; Wien (2011)
- [Wal13] WALTHER, C. und DENECKE, M. A.: Actinide Colloids and Particles of Environmental Concern. *Chemical Reviews* (2013), Bd. 113(2): S. 995–1015
- [Wen00] WENDT, K.; TRAUTMANN, N. und BUSHAW, B. A.: Resonant laser ionization mass spectrometry: An alternative to AMS? *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms* (2000), Bd. 172: S. 162–169
- [Wet00] WETZIG, K.: *Rasterelektronenmikroskopie*, Bd. 21, Kap. 2.2, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Dresden (2000), S. 51
- [Xu16] XU, C.; ZHANG, S.; SUGIYAMA, Y.; OHTE, N.; HO, Y. F.; FUJITAKE, N.; KAPLAN, D. I.; YEAGER, C. M.; SCHWEHR, K. und SANTSCI, P. H.: Role of natural organic matter on iodine and (PU)-P-239,240 distribution and mobility in environmental samples from the northwestern Fukushima Prefecture, Japan. *Journal of Environmental Radioactivity* (2016), Bd. 153: S. 156–166
- [Yam14] YAMAMOTO, M.; SAKAGUCHI, A.; OCHIAI, S.; TAKADA, T.; HAMATAKA, K.; MURAKAMI, T. und NAGAO, S.: Isotopic Pu, Am and Cm signatures in environmental samples contaminated by the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Journal of Environmental Radioactivity* (2014), Bd. 132: S. 31–46
- [Zei98] ZEISSLER, C. J.; WIGHT, S. A. und LINDSTROM, R. M.: Detection and characterization of radioactive particles. *Applied Radiation and Isotopes* (1998), Bd. 49(9-11): S. 1091–1097
- [Zei01] ZEISSLER, C. J.; LINDSTROM, R. M. und MCKINLEY, J. P.: Radioactive particle analysis by digital autoradiography. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2001), Bd. 248(2): S. 407–412
- [Zei10] ZEISSLER, C. J. und LINDSTROM, A. P.: Spectral measurements of imaging plate backgrounds, alpha-particles and beta-particles. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* (2010), Bd. 624(1): S. 92–100
- [Zei13] ZEISSLER, C. J.; FORSLEY, L. P. G.; LINDSTROM, R. M.; NEWSOME, S.; KIRK, A. und MOSIER-BOSS, P. A.: Radio-microanalytical particle measurements method and application to Fukushima aerosols collected in Japan. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2013), Bd. 296(2): S. 1079–1084

## Literaturverzeichnis

- [Zhe01] ZHELTONOZHISKY, V.; MUCK, K. und BONDARKOV, M.: Classification of hot particles from the Chernobyl accident and nuclear weapons detonations by non-destructive methods. *Journal of Environmental Radioactivity* (2001), Bd. 57(2): S. 151–166
- [Zhe12] ZHENG, J.; TAGAMI, K.; WATANABE, Y.; UCHIDA, S.; AONO, T.; ISHII, N.; YOSHIDA, S.; KUBOTA, Y.; FUMA, S. und IHARA, S.: Isotopic evidence of plutonium release into the environment from the Fukushima DNPP accident. *Scientific Reports* (2012), Bd. 2
- [Zie08] ZIEGLER, J. F.: SRIM-2008.04 (2008), URL <http://www.srim.org/SRIM/SRIMLEGL.htm>

# Abbildungsverzeichnis

3.1	Vergleich von Tracks entstanden durch Alphateilchen unterschiedlicher Isotope . . . . .	14
3.2	Ein Spot auf einem Kernspurdetektor . . . . .	15
3.3	REM-Aufnahme einer Trainingsprobe . . . . .	17
3.4	Schematischer Aufbau der TOF-SIMS 5 . . . . .	21
3.5	Unterschiedliche LMIG- und Analyse-Modi bei TOF-SIMS-Messungen .	22
3.6	Aufbau des Laser-Systems am IRS . . . . .	24
3.7	Schematische Darstellung des Extraktionsvorgangs . . . . .	25
4.1	REM-Charakterisierung der standardisierten Uranpartikel . . . . .	28
4.2	Handgezeichnete radiometrische Karte von Kabul . . . . .	29
4.3	Aufnahme von der Probennahme in Kabul 2014 . . . . .	30
4.4	Karte von den Probennahmeorten in Prypjat und Tschernobyl . . . . .	33
4.5	Bilder der Probennahme in Prypjat und Tschernobyl . . . . .	34
4.6	Karte von den Probennahmeorten in Fukushima . . . . .	36
5.1	Vergleich unterschiedlicher Detektortypen . . . . .	42
5.2	Lange Bestrahlung zweier unterschiedlicher Detektortypen . . . . .	44
5.3	Digitale Autoradiographie einer Bewuchsprobe aus Fukushima . . . . .	45
5.4	REM-Untersuchungen von topographischen Proben . . . . .	48
5.5	Ein Vergleich der Ausbeuten bei unterschiedlichen Polaritäten . . . . .	50
5.6	Spectrometry-Setting zur Suche nach Hot Particles . . . . .	53
5.7	SNMS-Messung von Uran an dem Tschernobyl-Partikel . . . . .	54
5.8	SNMS-Messung von Plutonium an dem Tschernobyl-Partikel . . . . .	55
5.9	SNMS-Messung von Strontium an dem Tschernobyl-Partikel . . . . .	56
6.1	Probenaufteilung für die Gammaspektrometrie-Messungen . . . . .	58
6.2	Die Auswirkung der Mahlgrade auf TOF-SIMS-Analysen . . . . .	60
6.3	Einfluss des Mahlens auf die Anzahl und Größe der Partikel . . . . .	61
6.4	Vergleich einer Probe vor und nach dem Sputtern . . . . .	64
6.5	Die Probenvorbereitung für TOF-SIMS- und SNMS-Analysen . . . . .	66
7.1	TOF-SIMS-Messung zur Ermittlung der Effizienz . . . . .	72
8.1	Alpha-Track-Analyse an einer Kabul-Probe . . . . .	80
8.2	Fast Imaging-Aufnahme eines Kabul-Partikles . . . . .	82
9.1	Zwei Spots von Partikeln mit unterschiedlichen Aktivitäten . . . . .	87
9.2	Die Partikelkonzentration in Tschernobyl-Proben . . . . .	92

## Abbildungsverzeichnis

9.3	Anteil der gefundenen Tschernobyl-Partikel pro Aktivitätskategorie . . .	93
9.4	Alpha-Track-Analysen an Spots von Tschernobyl-Partikeln . . . . .	94
9.5	REM-Aufnahmen im SE-Modus von Tschernobyl-Partikeln . . . . .	95
9.6	TOF-SIMS-Messung an einem Tschernobyl-Partikel . . . . .	98
9.7	Mikro-RFA-Aufnahmen des Tschernobyl-Partikels . . . . .	100
9.8	Ermittlung der Alpha-Aktivität des Tschernobyl-Partikels . . . . .	104
9.9	Fast Imaging- und Mikroskopabbildung des Tschernobyl-Partikels . . . .	109
9.10	SNMS-Aufnahmen von U, Pu und Sr im Tschernobyl-Partikel . . . . .	110
9.11	SNMS-Aufnahmen von verschiedenen Strontiumisotopen . . . . .	111
10.1	Die Partikelkonzentration in Fukushima-Proben . . . . .	125
10.2	Alpha-Track-Analysen an Spots von Fukushima-Partikeln . . . . .	127
10.3	REM-Analysen bei Fukushima-Partikeln . . . . .	128
B.1	Vergleich des Untergrunds bei TOF-SIMS-Messungen von unterschiedli- chen Haftgründen . . . . .	159
B.2	Erste TOF-SIMS-Aufnahme von der Probe <i>Kabul 4</i> . . . . .	161



# Tabellenverzeichnis

4.1	Liste der Tschernobyl-Proben . . . . .	32
4.2	Liste der Fukushima-Proben . . . . .	36
5.1	Ätzen der Kernspurdetektoren . . . . .	43
5.2	Der Einfluss unterschiedlicher Analysespezies . . . . .	51
6.1	Untersuchte Haftgründe . . . . .	63
6.2	Verlust von Partikeln beim Ausstechen . . . . .	68
7.1	Ermittlung der TOF-SIMS-Effizienz - Eingabegrößen und Messdaten . .	74
7.2	Eingangsdaten zur Ermittlung der Uran-Isotopenverhältnisse des Uran- Partikel-Standards . . . . .	76
7.3	Uran-Isotopenverhältnisse des Uran-Partikel-Standards . . . . .	76
7.4	Verhältnis der Sekundärionensignale von UH-Molekülen verglichen zu den Uran-Sekundärionensignalen . . . . .	77
8.1	Übersicht der mit CN-85 Detektoren präparierten Kabul-Proben . . . . .	79
8.2	Berechnung der Anzahl der Kabul-Partikel pro Probenmasse - Eingangsdaten	81
8.3	Isotopenverhältnis von Uran bei einem Kabul-Partikel - Eingangsdaten .	83
9.1	Übersicht der untersuchten Tschernobyl-Proben . . . . .	86
9.2	Alpha-Aktivität der Partikel in den Tschernobyl-Proben . . . . .	88
9.3	Eingangsdaten zur Berechnung der Anzahl der Partikel pro Probenmasse	91
9.4	Anzahl der gefundenen Spots pro Probe . . . . .	91
9.5	REM-EDX-Analysen an drei Tschernobyl-Partikeln . . . . .	96
9.6	REM-EDX-Analysen an drei Tschernobyl-Partikeln (Oxide) . . . . .	96
9.7	Eingangsdaten zur Ermittlung der Uran-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl- Partikels . . . . .	101
9.8	Die Uran-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl-Partikels . . . . .	102
9.9	Anteile der Isotope $i$ zur Berechnung der Größe des Partikels . . . . .	107
9.10	Eingangsgrößen und Messdaten zur Berechnung der Partikelgröße . . . .	107
9.11	Massen und spezifische Aktivitäten zur Berechnung der Größe des Tschernobyl- Partikels . . . . .	108
9.12	Ergebnisse der Größenberechnung . . . . .	108
9.13	Eingangsdaten zur Ermittlung der Plutonium-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl-Partikels . . . . .	112
9.14	Die Plutonium-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl-Partikels . . . . .	113

## Tabellenverzeichnis

9.15	Die Plutonium-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl-Partikels bezogen auf Pu-239 . . . . .	113
9.16	Eingangsdaten zur Ermittlung der Strontium-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl-Partikels . . . . .	115
9.17	Die Strontium-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl-Partikels . . . . .	116
9.18	Spaltausbeuten aus U-235 für thermische Neutronen . . . . .	116
9.19	Korrigierte Nettozählraten für die Berechnung des Strontiumisotopenverhältnisses . . . . .	117
9.20	Korrigierte Strontium-Isotopenverhältnisse des Tschernobyl-Partikels . .	118
10.1	Übersicht der untersuchten Fukushima-Proben . . . . .	119
10.2	Alpha-Aktivität der Hot Particles in den Fukushima-Proben . . . . .	121
10.3	Eingangsdaten zur Berechnung der Anzahl der Hot Particles pro Probenmasse . . . . .	123
10.4	Anzahl der gefundenen Spots pro Probe . . . . .	123
10.5	REM-Analysen an vier Fukushima-Partikeln . . . . .	126
A.1	Verwendete Chemikalien . . . . .	155
A.2	Equipment des Mikroskops Eclipse LV-DAF von der Firma Nikon . . . .	155
A.3	Mikroskop-Einstellungen für die automatisierte Aufnahme der CN-85 Detektoren . . . . .	156
A.4	REM-Einstellungen bei den Untersuchungen am Institut für Transurane	156
A.5	Verwendete Parameter für die Erstellung von Elementverteilungskarten mit Mikro-RFA . . . . .	157
A.6	TOF-SIMS-Einstellungen . . . . .	157
A.7	Einstellungen bei für die SNMS-Messungen . . . . .	158
B.1	TOF-SIMS-Messdaten für die Berechnung der Effizienz bei SIMS-Messungen eines Uran-Partikels . . . . .	160
B.2	Die Anteile der Tschernobyl-Partikel in den einzelnen Aktivitätskategorien	162
B.3	Die Partikelkonzentration pro Fukushima-Probe in 1/g . . . . .	162
B.4	Die Partikelkonzentration pro Tschernobyl-Probe in 1/g . . . . .	163

Teil VII  
Anhang



# A Verwendete Materialien, Geräte und Einstellungen

## A.1 Chemikalien

Tabelle A.1: Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Anbieter	Reinheit
Milli Q H <sub>2</sub> O	Merck	18,2 MΩ/cm <sup>2</sup>
HCl, 37%	EMSURE	analysenrein
NaOH, 10%	Bernd Kraft	analysenrein
NaOH-Pellets, Lösung von 6,25 mol/L in Milli Q H <sub>2</sub> O	Merck	analysenrein

## A.2 Mikroskop

Tabelle A.2: Equipment des Mikroskops Eclipse LV-DAF von Nikon

Ausstattung	Beschreibung
LV	Grundgestell mit motorisiertem Z-Hub und dem LV-ECON E-Controller für extern kontrollierbare Objektfokussierung
Märzhäuser Tango	Computersteuerbarer motorisierter Tisch
LV-DAF	Dynamischer Autofokus für automatisierte Aufnahmen von großen Flächen
DS-Fi2	Hochauflösende Farbkamera DS-Fi2 mit 5 Megapixel interline CCD (2560 × 1920 effektiven Pixeln) und 12-bit Farbtiefe
NIS-Elements AR-DUO	Nikon-Bildaufnahme- und -bearbeitungs-Software mit einem Zusatzmodul für den Tisch
EDF-Modul	Extended Depth of Focus, die Funktion wählt fokussierte Teile einzelner Bilder eines z-Stapels aus und setzt sie zu einem komplett fokussiertem Bild zusammen
Beleuchtung	Epi- und diaskopische Halogenbeleuchtung für Hell- und Dunkelfeld-Aufnahmen, Fluoreszenz (Intensilight) und Filter

## A Verwendete Materialien, Geräte und Einstellungen

**Tabelle A.3: Mikroskop-Einstellungen für die automatisierte Aufnahme der CN-85 Detektoren**

<b>Parameter</b>	<b>Einstellungen</b>
Mikroskop	
Objektiv	10 x
Aufflicht	1 V
Durchlicht	4,5 V
Apertur Stop	2 mm
Kamera	
Belichtungszeit	300 ms
Analog Gain	1 x
Bildqualität	2560 × 1920 Pixel
Aufnahme	
Overlap	20 %

## A.3 REM

**Tabelle A.4: REM-Einstellungen bei den Untersuchungen am Institut für Transurane**

<b>Parameter</b>	<b>Einstellungen</b>
Spannung	20 kV
Arbeitsabstand	10 mm
Spotsize	3 – 5 x
Vergrößerung	Probenabhängig
Scangeschwindigkeit	Probenabhängig

## A.4 Mikro-RFA

Tabelle A.5: Verwendete Parameter für die Erstellung von Elementverteilungskarten mit Mikro-RFA

Parameter	Verwendete Einstellungen
Röhrenstrom	230 mA
Röhrenspannung	40 kV
Spotgröße	50 $\mu\text{m}$
Amplitudenzeit	10 $\mu\text{s}$
Matrix	Probenabhängig, $32 \times 25$ Pixel bis $128 \times 100$ Pixel
Messzeit pro Messpunkt	Probenabhängig, 700 ms bis 5000 ms
Atmosphäre	Vakuum

## A.5 TOF-SIMS

Tabelle A.6: TOF-SIMS-Einstellungen

Optionen	Einstellungen
Allgemein	
Polarität	positiv
Analysespezies	$\text{Bi}_3^+$
Analysator-Setting	Standard
Vorheriges Sputtern	nur bei Klebebandproben
Sputterquelle	GCIB, 2,5 keV
LMIG-Setting: Spectrometry	
Strom	> 30 nA
Laterale Auflösung	etwa 3 – 10 $\mu\text{m}$
Massenauflösung	bis zu 12000
Anzahl der Pixel	etwa 1 Pixel : 1 $\mu\text{m}$
LMIG-Setting: Fast Imaging	
Strom	> 0,4 nA
Laterale Auflösung	bis zu 70 $\mu\text{m}$
Massenauflösung	etwa 300
Anzahl der Pixel	etwa 25 Pixel : 1 $\mu\text{m}$

## A.6 SNMS

**Tabelle A.7: Einstellungen bei für die SNMS-Messungen in den Abschnitten 5.6 sowie 9.5.5 bis 9.5.7**

Parameter	<sup>238</sup> U	<sup>240</sup> Plutonium	<sup>88</sup> Strontium
<b>Analysator</b>			
Extraktionsdelay	1330 ns	1440 ns	1330 ns
Extraktionsspannung	-1450 V	-1450 V	-1450 V
Linsenpotential	-4620 V	-4620 V	-4620 V
Beschleunigungsspannung	-3000 V	-3000 V	-3000 V
VDP	-400 V	-400 V	-400 V
Reflektron	300 V	300 V	300 V
Bias	-500 V	-500 V	500 V
<b>Laser</b>			
Leistung Ti:Sa1	0,5 W	0,02 W	1,66 W
Leistung Ti:Sa2	2,5 W	1,35 W	0,70 W
Leistung Ti:Sa3	2,4 W	1,86 W	-
Wellenzahl Ti:Sa1	24066,67 cm <sup>-1</sup>	23766,56 cm <sup>-1</sup>	10849,24 cm <sup>-1</sup>
Wellenzahl Ti:Sa2	13029,13 cm <sup>-1</sup>	11802,63 cm <sup>-1</sup>	13029,01 cm <sup>-1</sup>
Wellenzahl Ti:Sa3	13346,85 cm <sup>-1</sup>	13329,13 cm <sup>-1</sup>	-
Wellenlänge Ti:Sa 1	415,51 nm	420,76 nm	921,72 nm
Wellenlänge Ti:Sa 2	767,75 nm	847,26 nm	767,52 nm
Wellenlänge Ti:Sa 3	749,24 nm	750,24 nm	-





## B.2 Standardisierte Uranpartikel

Tabelle B.1: TOF-SIMS-Messdaten für die Berechnung der Effizienz bei TOF-SIMS-Messungen eines standardisierten Uranpartikels

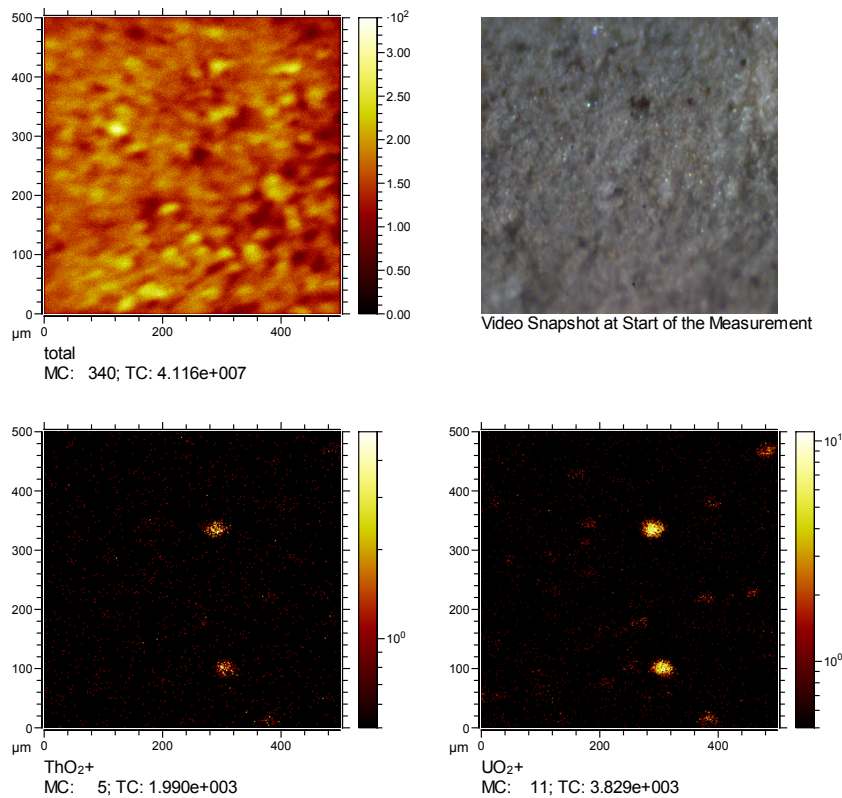
Ion $i$	$n_{b,j,i}$	$u(n_{b,j,i})$	$n_{0,j,i}$	$u(n_{0,j,i})$	$n_{n,j,i}$	$u(n_{n,j,i})$
$^{235}\text{U}^+$	9523	97,59	4110	64,11	5413	116,76
$\text{U}^+$	1742006	1319,85	7712	87,82	1734294	1322,77
$\text{UH}^+$	25252	158,91	5118	71,54	20134	174,27
$^{235}\text{UO}^+$	14229	119,29	7363	85,81	6866	146,94
$\text{UO}^+$	1811550	1345,94	10916	104,48	1800634	1349,99
$\text{UOH}^+$	37176	192,81	4986	70,61	32190	205,33
$^{235}\text{UO}_2^+$	17759	133,26	4114	64,14	13645	147,90
$\text{UO}_2^+$	1636973	1279,44	6841	82,71	1630132	1282,11
$\text{UO}_2\text{H}^+$	19064	138,07	5410	73,55	13654	156,44
$\text{U}_2^+$	6605	81,27	1339	36,59	5266	89,13
$\text{U}_2\text{O}^+$	57577	239,95	2401	49,00	55176	244,90
$\text{U}_2\text{OH}^+$	1763	41,99	1001	31,64	762	52,57
$\text{U}_2\text{O}_2^+$	252259	502,25	3377	58,11	248882	505,60
$\text{U}_2\text{O}_2\text{H}^+$	1957	44,24	955	30,90	1002	53,96
$^{235}\text{U}_2\text{O}_3^+$	1391	37,30	983	31,35	408	48,72
$\text{U}_2\text{O}_3^+$	202582	450,09	2876	53,63	199706	453,27
$\text{U}_2\text{O}_3\text{H}^+$	896	29,93	599	24,47	297	38,67
$^{235}\text{U}_2\text{O}_4^+$	2021	44,96	742	27,24	1279	52,56
$\text{U}_2\text{O}_4^+$	48127	219,38	1838	42,87	46289	223,53
$\text{U}_2\text{O}_4\text{H}^+$	618	24,86	473	21,75	145	33,03
$\text{U}_2\text{O}_5^+$	842	29,02	495	22,25	347	36,57
$\text{U}_2\text{O}_6^+$	2544	50,44	843	29,03	1701	58,20
$\text{U}_2\text{O}_6\text{H}^+$	517	22,74	330	18,17	187	29,10
$\text{U}_3^+$	371	19,26	312	17,66	59	26,13
$\text{U}_3\text{O}^+$	545	23,35	469	21,66	76	31,84
$\text{U}_3\text{O}_2^+$	3131	55,96	723	26,89	2408	62,08
$\text{U}_3\text{O}_3^+$	24246	155,71	904	30,07	23342	158,59
$\text{U}_3\text{O}_4^+$	86825	294,66	1528	39,09	85297	297,24
$\text{U}_3\text{O}_5^+$	45670	213,71	1302	36,08	44368	216,73

Fortsetzung auf der nächsten Seite

**Tabelle B.1: TOF-SIMS-Messdaten für die Berechnung der Effizienz bei TOF-SIMS-Messungen eines standardisierten Uranpartikels - Fortsetzung**

Ion $i$	$n_{b,j,i}$	$u(n_{b,j,i})$	$n_{0,j,i}$	$u(n_{0,j,i})$	$n_{n,j,i}$	$u(n_{n,j,i})$
$\text{U}_3\text{O}_6^+$	13953	118,12	905	30,08	13048	121,89
$\text{U}_3\text{O}_7^+$	4430	66,56	534	23,11	3896	70,46
$\text{U}_3\text{O}_8^+$	629	25,08	271	16,46	358	30,00

### B.3 Kabul-Proben



**Abbildung B.2: Erste TOF-SIMS-Aufnahme von der Probe *Kabul 4***

Wenige Scans genügen, um bei der Probe *Kabul 4* mehrere thorium- und uranhaltigen Partikeln zu finden. Ein einzelnes Partikel wurde im Anschluss an diese Messung genauer untersucht (s. Abbildung 8.2).

Messparameter: Spectrometry-Modus, Ausschnitt  $500 \times 500 \mu\text{m}$  bei den Sekundärionenbildern bzw.  $800 \times 800 \mu\text{m}$  bei dem Snapshot,  $512 \times 512$  Pixel, 6 Scans, 180 s,  $\text{Bi}_3^+$

## B.4 Tschernobyl-Proben

**Tabelle B.2:** Die Anteile der Tschernobyl-Partikel in den einzelnen Aktivitätskategorien

Ergebnisse zu Abbildung 9.3

Probe	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	$u(p_1)$	$u(p_2)$	$u(p_3)$	$u(p_4)$
<i>Moos 1</i>	0,121	0,405	0,388	0,086	0,369	0,177	0,171	0,051
<i>Moos 4</i>	0,880	0,103	0,016	0,001	0,037	0,017	0,007	0,002
<i>Roter Wald 2</i>	0,056	0,548	0,352	0,044	0,072	0,065	0,046	0,012
<i>Roter Wald 4</i>	0,596	0,331	0,059	0,014	0,061	0,036	0,013	0,006
<i>Roter Wald 6</i>	0,392	0,475	0,127	0,006	0,041	0,045	0,020	0,004
<i>Roter Wald 7</i>	0,278	0,381	0,301	0,040	0,120	0,098	0,084	0,026
<i>Roter Wald 8</i>	0,290	0,524	0,160	0,026	0,065	0,075	0,036	0,013
<i>Brücke 1</i>	0,808	0,149	0,040	0,003	0,055	0,028	0,014	0,004
<i>Asphalt 1</i>	0,000	0,000	0,375	0,625	0,010	0,010	0,254	0,356

## B.5 Fukushima-Proben

**Tabelle B.3:** Die Partikelkonzentration pro Fukushima-Probe in 1/g

Daten zu Abbildung 10.1

Probe	$p_m$	$p_{m,1}$	$p_{m,2}$	$p_{m,3}$	$u(p_m)$	$u(p_{m,1})$	$u(p_{m,2})$	$u(p_{m,3})$
<i>lit a 1</i>	181,9	91,0	73,5	17,5	49,3	40,3	23,5	11,2
<i>lit a 2</i>	747,7	586,3	136,5	24,8	188,7	182,0	31,3	12,6
<i>lit b</i>	233,3	195,7	31,6	6,0	85,6	84,2	10,1	4,3
<i>lit c</i>	6,7	4,7	2,0	1,0	16,1	16,0	1,4	1,0
<i>lit d</i>	76,5	20,9	41,7	13,9	123,2	121,5	17,4	9,9
<i>lit e</i>	12,2	0,0	9,2	3,1	39,2	38,7	5,4	3,1
<i>lit f</i>	3,3	0,2	3,1	0,0	15,4	15,1	2,9	1,0
<i>veg a</i>	9,1	0,0	9,1	0,0	149,8	149,6	9,1	1,0
<i>veg d</i>	9,0	7,5	1,5	0,0	19,1	19,0	1,5	1,0
<i>veg e</i>	3,0	0,0	3,0	0,0	34,8	34,5	4,3	1,0
<i>veg f</i>	26,3	11,5	14,8	0,0	30,4	29,5	7,1	1,0

Tabelle B.4: Die Partikelkonzentration pro Tschernobyl-Probe in 1/g  
 Daten zu Abbildung 9.2

Probe	$c_m$	$c_{m,1}$	$c_{m,2}$	$c_{m,3}$	$c_{m,4}$	$u(c_m)$	$u(c_{m,1})$	$u(c_{m,2})$	$u(c_{m,3})$	$u(c_{m,4})$
<i>Moos 1</i>	138,3	16,7	56,0	53,6	11,9	54,8	50,6	12,6	12,3	5,4
<i>Moos 4</i>	3378,4	2973,5	346,4	54,0	4,5	300,1	261,8	62,9	22,5	6,4
<i>Roter Wald 2</i>	482,9	27,2	264,8	169,7	21,1	68,1	34,8	35,0	24,4	6,1
<i>Roter Wald 4</i>	2069,3	1233,4	685,0	121,9	29,0	212,6	145,2	85,1	28,5	13,2
<i>Roter Wald 6</i>	5366,4	2105,2	2546,8	683,3	31,1	534,9	257,4	290,9	117,7	22,1
<i>Roter Wald 7</i>	463,1	128,8	176,3	139,6	18,4	105,6	56,3	46,5	39,6	12,0
<i>Roter Wald 8</i>	2526,9	732,1	1323,4	405,3	66,2	479,0	193,1	265,6	106,1	34,9
<i>Brücke 1</i>	402,0	324,8	59,9	16,3	1,0	45,6	36,6	12,6	6,0	1,4



# Danksagung

Eine Doktorarbeit lässt sich nicht schreiben ohne die Hilfe und Unterstützung zahlreicher Menschen. Deshalb möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Meinem Chef möchte ich für das Ermöglichen dieser Arbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz danken. Durch seine vertrauensvolle Betreuung und den gegebenen Freiraum konnte ich mich fachlich und persönlich weiterentwickeln.

Ich freue mich sehr über die Übernahme des Korreferats durch meinen Zweitgutachter und möchte mich gerne dafür bedanken.

Ein großer Dank geht an all diejenigen, die auf die eine oder andere Weise dazu beigetragen haben, dass ich Proben zum Messen hatte. Ohne sie hätte die Basis der Arbeit gefehlt!

Ich danke den Mitarbeitern des Instituts für Transurane des Joint Research Centers der European Commission, der Norwegian University of Life Sciences, des Instituts für Anorganische Chemie des Arbeitskreises Analytische Chemie der Leibniz Universität Hannover und der Lomonosov Moscow State University, die ich während meiner Arbeit besuchen durfte. Sie haben mir ihre Arbeitsmethoden gezeigt sowie meine Proben gemessen und mich dabei mit ihrer Gastfreundlichkeit sehr beeindruckt.

Ich danke allen Kollegen, die mich bei meiner Arbeit im Labor und bei den Messungen unterstützt haben.

Allen IRS'ern möchte ich für ihre Freundlichkeit und die angenehme Atmosphäre am Institut danken. Es war mir immer eine Freude, mit ihnen zu arbeiten und ich bin sehr glücklich über die entstandenen Freundschaften!

Den Korrekturlesern sei ein herzlicher Dank ausgesprochen. Durch ihre konstruktive Kritik ist diese Arbeit deutlich „runder“ geworden.

Ich danke meinen Freunden und meinen Eltern, für ihre Unterstützung und ihr Verständnis in den letzten Jahren. Und besonders danke ich meinem Mann, ohne dessen Rückhalt ich diese Arbeit wahrscheinlich nicht beendet hätte.





# Wissenschaftlicher Werdegang

## Schule und Studium

- Juni 2005      Abitur am Ratsgymnasium Stadthagen
- März 2012      Diplom (Physik) an der Leibniz Universität Hannover,  
Schwerpunkt Radioökologie und Strahlenschutz,  
Diplomarbeit: *Charakteristische Grenzen nach DIN ISO 11929*
- Seit Juni 2012 Promotionsstudium an der Leibniz Universität Hannover,  
Institut für Radioökologie und Strahlenschutz,  
Doktorarbeit: *Untersuchung radioaktiver Partikel mittels Sekundärionen-  
Flugzeit-Massenspektrometrie*
- März 2013      Dreimonatiges Forschungspraktikum am JRC's Institute for Transurani-  
um Elements (ITU) der European Commission in Karlsruhe  
Titel: *Morphological studies of uranium particles from different sources*

## Veröffentlichungen

GUPTA D.K., TAWUSSI F., HAMANN L., WALTHER C.: Moderate Uranium Disturbs the Nutritional Status and Induces Oxidative Stress in *Pisum sativum* L. *Journal of Plant Physiology and Pathology* (2016)

GUPTA D.K., TAWUSSI F., HÖLZER A., HAMANN L., WALTHER C.: Investigation of low-level <sup>242</sup>Pu contamination on nutrition disturbance and oxidative stress in *Solanum tuberosum* L. *Environmental Science and Pollution Research* (2017)

## Vorträge

- 2013 *Charakteristische Grenzen nach DIN ISO 11929*, 18. Sommerschule für Strahlenschutz der LPS, Berlin
- 2015 *Spatially resolved ultra-trace analysis of uranium and plutonium*, MARC X, Kailua Kona, Hawaii
- 2015 *Charakteristische Grenzen nach DIN ISO 11929*, 19. Sommerschule für Strahlenschutz der LPS, Berlin

# Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht zu haben.

Hannover, den 13.07.2017

Linda Hamann