

Untersuchung von Bodenproben aus Fukushima in Bezug auf Pu Isotopenverteilung mittels AMS

Masterarbeit

vorgelegt der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
von

B. Sc. Stephanie Schneider

angefertigt am Institut für Radioökologie und
Strahlenschutz

April 2013

Erstprüfer: Prof. Dr. Clemens Walther

Zweitprüfer: Prof. Dr. Uwe Morgner

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 18.04.2013

Stephanie Schneider

Zusammenfassung

Plutonium wurde hauptsächlich durch den Menschen in die Umwelt gebracht. Bei atmosphärischen Kernwaffentests sind große Mengen an Plutonium freigesetzt worden. Weiterhin ist Plutonium durch Unfälle in Kernkraftwerken, wie in Tschernobyl, aber auch durch Wiederaufarbeitungsanlagen in die Umwelt gelangt. Dabei hat jede dieser Quellen eine einzigartige Zusammensetzung der Plutoniumisotope. Daher ist es möglich, anhand des Isotopenverhältnisses den Ursprung des Plutoniums bestimmen zu können.

Mittels Alphaspektrometrie kann nur das Verhältnis $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ ermittelt werden, da die Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu zu ähnliche Energien aufweisen und daher alphaspektrometrisch nicht getrennt werden können. Mit Hilfe der Beschleuniger-massenspektrometrie (AMS) kann nun auch das Verhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ bestimmt werden. Die AMS hat den Vorteil, dass sie bereits geringe Mengen an Plutonium nachweisen kann und über eine gute Sensitivität verfügt. Diese Messungen wurden am TANDY der ETH Zürich durchgeführt.

Im März 2011 wurde das Kernkraftwerk Fukushima Dai-ichi stark beschädigt. Um zu untersuchen, ob dabei Plutonium entwichen ist, wurden in der Nähe des Geländes des Kernkraftwerks Boden- und Pflanzenproben genommen und auf deren Plutonium Isotopenverhältnis untersucht. Zur Methodvalidierung der Probenaufarbeitung wurden zusätzlich Referenzproben der IAEA und aus Tschernobyl untersucht.

Nach chemischem Aufschluss der Proben wurden Extraktionsmethoden angewendet, um bei der AMS interferierende Nuklide (z.B. ^{238}U für ^{239}Pu) abzutrennen. Die Referenzproben zeigten eine gute Übereinstimmung, wodurch die Probenvorbereitung für die Alphaspektrometrie und die AMS als validiert betrachtet werden kann. Die Bodenproben aus Japan wurden alphaspektrometrisch und mit AMS gemessen. Es konnte nur für eine Probe aus Minamisoma-City ein Isotopenverhältnis von $0,205 \pm 0,039$ ermittelt werden. Dieser Wert spricht für Plutonium aus dem globalen Fallout. Für die restlichen Bodenproben lagen die ermittelten Werte jeweils unterhalb der Nachweisgrenze, wodurch nur eine obere Grenze bestimmt werden konnte.

Die Bewuchsproben wurden nur mittels AMS vermessen. Für die Probe direkt vom Maingate der Anlage des Kernkraftwerks Fukushima konnte ein Isotopenverhältnis von $0,381 \pm 0,046$ ermittelt werden. Dieser Wert deutet auf Plutonium aus dem Reaktor in Fukushima hin. Für eine Probe aus ungefähr 16 km Entfernung in nordwestlicher Richtung zum Kernkraftwerk ergab sich ein Wert von $0,643 \pm 0,368$ für $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$. Trotz des hohen Wertes kann keine sichere Aussage darüber getroffen, ob es sich um Reaktorplutonium handelt, aufgrund einer sehr geringen Zählrate während der Messung und der daraus resultierenden großen Unsicherheit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Plutonium in der Umwelt	1
1.1.1	Entdeckung von Plutonium	1
1.1.2	Natürliches Vorkommen	1
1.1.3	Plutonium anthropogenen Ursprungs in der Umwelt	2
1.2	Eigenschaften von Plutonium	3
1.3	Bildung von Plutonium in Kernreaktoren	4
1.4	Isotopenverhältnisse von Plutonium	4
1.5	Reaktorunfälle von Fukushima und Tschernobyl	6
1.5.1	Unfall in Tschernobyl	7
1.5.2	Reaktorunfall in Fukushima Dai-ichi	8
1.5.3	Vergleich von Fukushima mit Tschernobyl	11
2	Detektion und Auswertung	13
2.1	Detektion von Plutonium	13
2.1.1	Alphaspektrometrie	13
2.1.2	Accelerator Mass Spectrometry (AMS)	15
2.1.3	Vergleich AMS zu Alphaspektrometrie	18
2.2	Auswertung der Alphaspektrometrie	20
2.2.1	Berechnung der Aktivitäten	20
2.2.2	Bestimmung der Unsicherheiten	22
2.2.3	Charakteristische Grenzen	23
2.3	Auswertung der AMS	26
2.3.1	Charakteristische Grenzen	26
3	Proben	29
3.1	Proben aus Japan	29
3.2	IAEA-Referenzproben	31
3.3	Proben aus Tschernobyl	32
4	Versuchsdurchführung	33
4.1	Probenvorbereitung	33
4.1.1	Bodenproben	33

4.1.2	Bewuchsproben aus Japan	34
4.2	Aufschluss der Proben	34
4.2.1	Aufschluss der Bodenproben	34
4.2.2	Aufschluss der Bewuchsproben	35
4.3	Chemische Trennung des Plutoniums	36
4.4	Elektrodeposition	38
4.5	AMS-Präparat	40
5	Ergebnisse	43
5.1	Methodenvalidierung	43
5.1.1	Konformitätsprüfung	43
5.1.2	Referenzmaterial der IAEA	44
5.1.3	Proben aus der Ukraine	45
5.1.4	Vergleichsmaterial	47
5.2	Ergebnisse der Bodenproben aus Japan	47
5.3	Isotopenverhältnisse der Bodenproben	49
5.4	Ergebnisse der Bewuchsproben	50
6	Vergleich zu weiteren Plutoniummessungen aus Japan	53
7	Anhang	57
7.1	Versuchsvorschriften	57
7.1.1	Aufschluss für Bodenproben	57
7.1.2	Chemische Trennung	58
7.1.3	Elektrodeposition	58
7.1.4	Herstellung des AMS-Präparats	59

1 Einleitung

In diesem Kapitel wird auf das Vorkommen von Plutonium in der Umwelt und auf einige Eigenschaften des Plutoniums eingegangen. Außerdem werden die Unfälle der Kernkraftwerke in Tschernobyl und in Fukushima erläutert.

1.1 Plutonium in der Umwelt

Plutonium ist durch verschiedene Quellen in die Umwelt gelangt. Der Hauptanteil ist dabei anthropogenen Ursprungs. Im Folgenden wird das unterschiedliche Vorkommen des Plutoniums in der Umwelt näher erläutert.

1.1.1 Entdeckung von Plutonium

Plutonium wurde 1940 zum ersten Mal durch Seaborg, Mcmillan, Kennedy und Wahl entdeckt. Durch den Beschuss von ^{238}U mit Deuteronen wurde zunächst ^{238}Np erzeugt, welches über einen β -Zerfall in ^{238}Pu übergeht.

Durch den Beschuss von ^{238}U mit Neutronen konnte 1941 erstmalig ^{239}Pu nachgewiesen werden.

1942 gelang es Cunningham und Werner 1 μg von ^{239}Pu zu isolieren wodurch Plutonium zum ersten Element wurde, das in wägbaren Mengen vom Menschen hergestellt wurde.

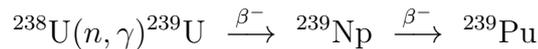
Seitdem konnten insgesamt 20 Isotope von Plutonium synthetisiert werden. Sie haben die Massenzahlen 228 bis 247 und sind alle radioaktiv. Als letztes Isotop wurde ^{231}Pu entdeckt [Cla11].

1.1.2 Natürliches Vorkommen

Plutonium wurde bei der Entstehung des Universums während Supernovae gebildet. Von diesem ursprünglichen Plutonium ist nur noch ^{244}Pu auf der Erde

nachzuweisen, da die anderen Isotope des Plutoniums eine zu geringe Halbwertszeit haben.

1942 hatte Seaborg veröffentlicht, dass in Uran geringe Mengen von ^{239}Pu natürlichen Ursprungs enthalten sind. Dieses wurde hauptsächlich in Pechblende oder in Uranhaltigen Erzen nachgewiesen. Durch Neutroneneinfang von ^{238}U bildet sich ^{239}U . Dieses zerfällt über zwei β -Zerfälle über ^{239}Np zu ^{239}Pu .



Die Neutronen, die dafür nötig sind, können durch spontane Spaltung des ^{238}U , von Neutronenmultiplikation von ^{235}U oder durch kosmische Strahlung erzeugt werden.

^{239}Pu wurde ebenfalls in Naturreaktoren nachgewiesen. In dem Naturreaktor Oklo in Gabun (Afrika) hat sich vor zwei Milliarden Jahre über eine Tonne ^{239}Pu gebildet [Neu10].

1.1.3 Plutonium anthropogenen Ursprungs in der Umwelt

Plutonium anthropogenen Ursprungs stammt vorwiegend aus durchgeführten Kernwaffentests sowie aus der Nutzung der Kernkraft. Dem Isotop ^{239}Pu kommt dabei die größte Bedeutung zu, da es spaltbar ist.

Die zahlreichen ober- und unterirdisch durchgeführten Kernwaffentests in den 1950ern und 1960ern bilden eine der Hauptquellen des in der Umwelt vorhandenen Plutoniums. Dabei wurde ein hoher Anteil von ^{239}Pu und ein vergleichsweise geringer Anteil von ^{240}Pu in die Umwelt freigesetzt, da in Kernwaffen ein hoher Anteil an spaltbarem Material erforderlich ist. Plutonium das in Kernwaffen eingesetzt wird, hat in Reaktoren eine relativ kurze Brutzeit, um die Bildung Isotope höherer Massenzahl (wie ^{240}Pu) zu minimieren.

Das Isotop ^{238}Pu wurde unter anderem durch einen Satellitenabsturz im Jahr 1964 in die Umwelt freigesetzt. In diesem Satellit diente eine „Space Nuclear Auxiliary Power“ (SNAP)-Einheit als Energiequelle. In solchen Isotopenbatterien wird die thermische Energie, die beim radioaktiven Zerfall von ^{238}Pu entsteht, in elektrische Energie umgewandelt [Neu10].

Weiterhin wird aus Wiederaufarbeitungsanlagen wie Sellafield oder La Hague kontinuierlich Plutonium in früher erheblichen, heutzutage sehr kleinen Mengen freigesetzt.

Außerdem gelangte bei der Reaktorkatastrophe von Tschernobyl eine erhebliche Menge an Plutonium in die Umwelt. Auch bei dem Reaktorunfall in Fukushima

konnte, wie wir zeigen werden, Plutonium entweichen, jedoch in einem sehr viel geringeren Ausmaß.

1.2 Eigenschaften von Plutonium

Plutonium gehört zu der Gruppe der Actiniden (Ordnungszahl 94) und zählt zu den Transuranen. Es ist ein giftiges und radioaktives Schwermetall. Bei den Isotopen von Plutonium handelt es sich vorrangig um Alphastrahler.

Vom Plutonium können fünf verschiedene Oxidationszustände in Lösung erzeugt werden, dabei handelt es sich um die Zustände +III, +IV, +V, +VI und +VII. Je nach pH-Wert sind diese Oxidationszustände in einer Lösung unterschiedlich stark vertreten. In sauren Lösungen sind die Redoxpotentiale zwischen den verschiedenen Oxidationsstufen des Plutoniums alle recht ähnlich und kleiner als 1 V. Daher kann Plutonium unter bestimmten Umständen in diesen Oxidationszuständen gleichzeitig in einer Lösung vorhanden sein [Neu10]. Es ist dabei möglich, durch Redoxreaktionen die verschiedenen Zustände ineinander zu überführen.

In Tabelle 1.1 sind einige Eigenschaften der für diese Arbeit relevantesten Isotope aufgeführt.

Tabelle 1.1: Eigenschaften relevanter Pu-Isotope [Cla11], [Hou08],[Mag06]

Isotop	Halbwertszeit (a)	Spez. Aktivität (Bq/g)	Zerfallsart	Energie (MeV)
^{238}Pu	87,7	$6,34 \cdot 10^{11}$	α , SF	5,499 (70,9%) 5,456 (29,0%)
^{239}Pu	$2,411 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^9$	α , SF	5,157 (70,77%) 5,144 (17,11%) 5,106 (11,94%)
^{240}Pu	$6,561 \cdot 10^3$	$8,40 \cdot 10^9$	α , SF	5,168 (72,8%) 5,124 (27,1%)
^{242}Pu	$3,75 \cdot 10^5$	$1,46 \cdot 10^8$	α , SF	4,902 (76,49%) 4,856 (23,48%)

1.3 Bildung von Plutonium in Kernreaktoren

Plutoniumisotope werden hauptsächlich durch Neutroneneinfang in Kernreaktoren gebildet. Die wichtigsten Kernreaktionen sind dabei in Abbildung 1.1 aufgeführt.

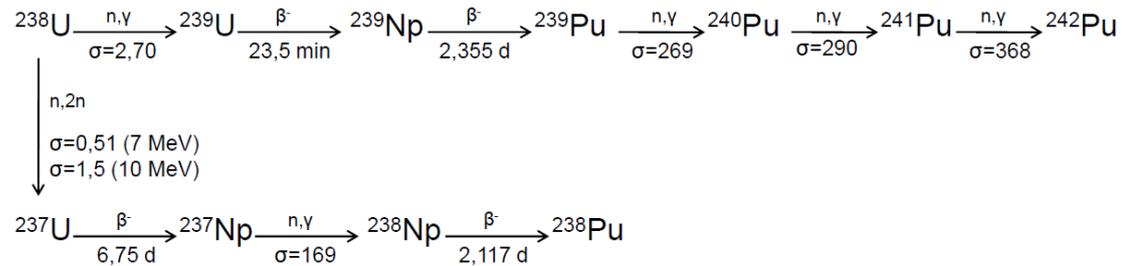


Abbildung 1.1: Brutstoffzyklus von Plutonium in Kernreaktoren (σ in barn für thermische Neutronen) nach [Lie91]

Beim Einfang eines Neutrons von ${}^{238}\text{U}$ bildet sich ${}^{239}\text{U}$, durch zwei β -Zerfälle wird daraus erst ${}^{239}\text{Np}$ und schließlich ${}^{239}\text{Pu}$ gebildet. Durch weiteren Neutroneneinfang können sich hieraus dann die Isotope ${}^{240}\text{Pu}$ bis ${}^{242}\text{Pu}$ bilden. Es ist auch möglich Plutoniumisotope höherer Massenzahl zu erbrüten, allerdings gelingt dieses nur in speziellen Kernreaktoren mit einem sehr hohen Neutronenfluss, da der Wirkungsquerschnitt für diese Isotope sehr gering ist. Daher sind diese hier nicht aufgeführt. Neben der Bildung höherer Plutoniumisotope, finden Spaltreaktionen mit Neutronen statt und es werden noch weitere Actinide wie Americium oder Curium gebildet [Lie91]. Diese Reaktionen sind in Abbildung 1.1 der Übersichtlichkeit halber ebenfalls nicht aufgeführt.

Die Isotopenzusammensetzung des Plutoniums im Kern ist daher abhängig vom Neutronenfluss, dem Neutronenenergiespektrum und der Dauer des Abbrandes. Je länger Plutonium erbrütet wird, desto mehr Anteile von Plutoniumisotopen höherer Massenzahl liegen vor [Cla11].

1.4 Isotopenverhältnisse von Plutonium

Jede Quelle, durch die Plutonium in die Umwelt gelangt ist, weist eine charakteristische Isotopenzusammensetzung auf. Durch Bestimmung des Isotopenverhältnisses ist daher eine Identifikation der Quelle möglich. Hauptsächlich wird dabei unterschieden zwischen Plutonium aus Kernreaktoren, Kernwaffen und dem globalen Fallout.

Am häufigsten wird das Isotopenverhältnis $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ verwendet, da dieses alphaspektrometrisch bestimmt werden kann. Allerdings ist dieses Verhältnis stör anfälliger, da ^{238}Pu aus dem Zerfall von ^{242}Cm nachgebildet werden kann. Es ist hingegen nicht möglich, die Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu , aufgrund der geringen Energiedifferenzen, alphaspektrometrisch zu trennen. Hierfür kommen massenspektrometrische Verfahren zum Einsatz. Das Verhältnis von $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ist sehr gut zur Herkunftsbestimmung geeignet und kann nicht durch Nachbildung gestört werden. Durch die großen Halbwertszeiten dieser Isotope muss für dieses Verhältnis kein Referenzdatum angegeben werden.

Für einige der vielen unterschiedlichen Quellen, aus denen Plutonium in die Umwelt freigesetzt wurde (Kernwaffentests, Unfälle von Kernreaktoren, Abstürze von Satelliten mit Isotopenbatterien oder Wiederaufarbeitungsanlagen), sind die Isotopenverhältnisse in Abbildung 1.2 angegeben. Der gemittelte Wert des globalen Fallouts für Plutonium beträgt 0,18 für $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$.

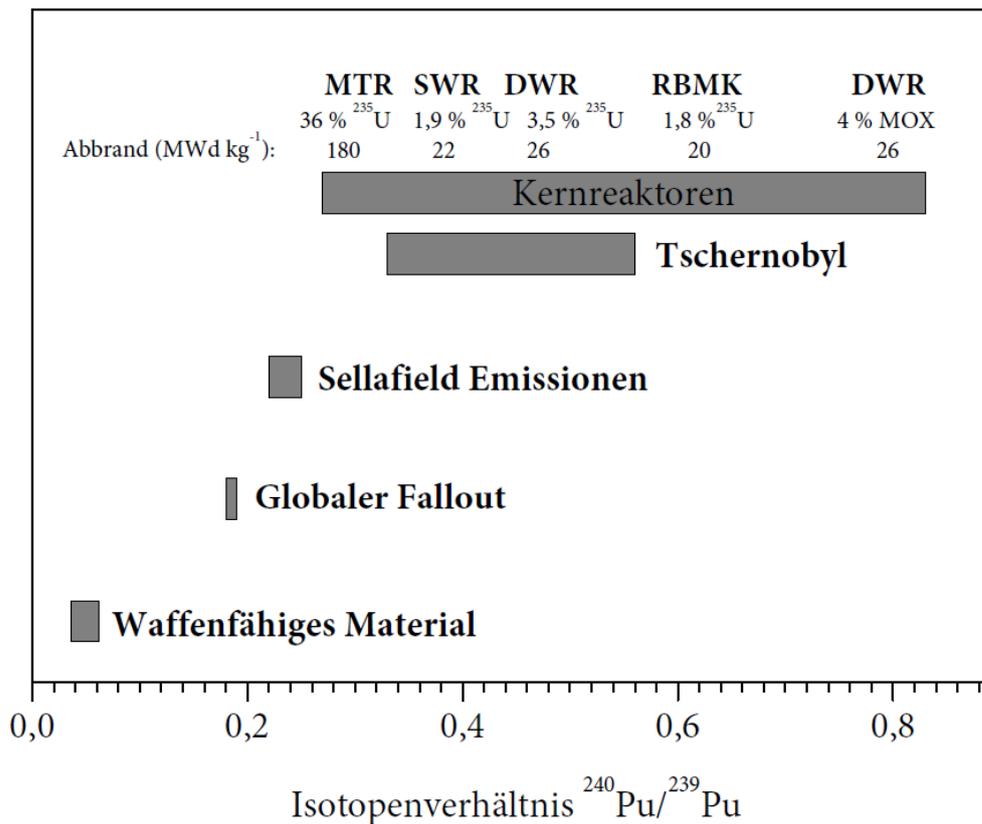


Abbildung 1.2: Isotopenverhältnis für verschiedene Quellen [Bis09]

In Kernwaffen treten relativ kleine Werte des $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisses auf. Dieses liegt an dem notwendigen hohen Anteil des spaltbaren ^{239}Pu . Typischerweise liegen die Werte in einem Bereich von 0,036-0,062. Das Isotopenverhältnis von Plutonium nach der Explosion von Kernwaffen ist allerdings variabel. Es hängt von dem jeweiligen Waffendesign und den Testbedingungen unter denen die Bombe gezündet wurde ab. Höhere Verhältnisse können durch einen höheren Neutronenfluss erzeugt werden [Bue97].

Hohe $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnisse werden in Kernreaktoren gebildet, die darauf ausgelegt sind Plutoniumisotope höherer Masse zu erbrüten. Allerdings ist die Isotopenzusammensetzung des Plutoniums in jedem Reaktor, wie in Kapitel 1.3 erwähnt, unterschiedlich und von mehreren Faktoren abhängig. Daher zeigt sich eine große Variabilität der Werte für das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnis. Dies ist auch in Abbildung 1.2 zu sehen, wo das $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Isotopenverhältnis für verschiedene Reaktortypen dargestellt ist. Zudem ist in dieser Abbildung eine Übersicht gegeben über die verschiedenen Werte des Verhältnisses aus unterschiedlichen Quellen. In Tabelle 1.2 sind diese Werte für die beiden wichtigsten Isotopenverhältnisse für Plutonium noch einmal numerisch aufgeführt. Bei den Werten für Fukushima handelt es sich um Faktoren die sich aus Simulationsrechnungen für die Isotopenzusammensetzung der Reaktoren ergeben haben.

Tabelle 1.2: Übersicht von Isotopenverhältnissen für verschiedene Quellen, at/at bedeutet Atomanteil, ac/ac entsprechend Aktivitätsverhältnis

Quelle	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ at/at	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ ac/ac	Referenz
waffenfähig	0,036 - 0,062	—	[Bis09]
globaler Fallout	0,18	0,03	[Zhe12], [Yam12]
Tschernobyl	0,33 - 0,56	0,44 - 0,50	[Bis09], [Luj12a]
Fukushima	0,39 - 0,45	1,77 - 1,92	[Sch12], [Kir12]

1.5 Reaktorunfälle von Fukushima und Tschernobyl

In diesem Abschnitt sind die Reaktorunfälle von Tschernobyl und Fukushima beschrieben sowie die Besonderheiten der jeweiligen Anlagen. Anschließend werden die Unfälle miteinander verglichen.

1.5.1 Unfall in Tschernobyl

Am 26.04.1986 kam es in Tschernobyl zur ersten, großen nuklearen Katastrophe die durch ein Kernkraftwerk verursacht wurde. Durch eine Verkettung von Bedienungsfehlern in der Anlage kam es im Reaktorkern zu einem unkontrollierten Leistungsanstieg. Dieser führte zur Explosion des Reaktors. Durch die folgenden Brände des Moderators (Graphit) wurden erhebliche Mengen des Brennstoffs in die Umwelt freigesetzt. Neben den leichtflüchtigen Nukliden konnten damit auch die schwer flüchtigen radioaktiven Stoffe, wie Plutonium und Strontium, in die Umwelt transportiert werden.

Reaktortyp

In Block 4 des Kernkraftwerks in Tschernobyl wurde ein graphitmoderierter Siedewasser-Druckröhrenreaktor vom Typ RBMK verwendet. Als Brennstoff diente schwach angereichertes Uran.

Der Reaktorkern besteht aus einzelnen Druckröhren in denen sich jeweils eine gewisse Anzahl an Brennelementen befindet. Diese Röhren werden von Wasser durchströmt, welches der Kühlung der Brennelemente und dem Neutroneneinfang dient. Umgeben sind die Druckröhren vom Moderator, welcher aus Graphit besteht. Beim Durchströmen des Reaktors beginnt das Wasser zu sieden und treibt mit dem so entstandenen Dampf die Turbine an.

Allerdings kann es unter bestimmten Umständen zu einer unerwünschten Ereigniskette kommen. Wenn mehr Energie freigesetzt wird, wird gleichzeitig mehr Wasser verdampft. Dadurch wird auch der Neutroneneinfang geringer. Durch die Moderation des Graphits werden neue Spaltungen ausgelöst. Dies hat zur Folge, dass noch mehr Energie freigesetzt wird.

Hier besteht ein entscheidender Unterschied zum Leichtwasserreaktor, bei dem das Wasser auch als Moderator dient. Hier wird bei Abnahme der Wassermenge weniger Leistung erzeugt [Nel12].

Unfallablauf

Reaktorblock 4 sollte am 25.04.1986 zu einer geplanten Revision abgefahren werden, um einen Test nachzuholen, der bei erstmaliger Durchführung an einem defekten Spannungsregler scheiterte. Es sollte gezeigt werden, dass die Energie, die noch von den auslaufenden Turbinen bei einem Stromausfall erzeugt wird, ausreichen

würde, um die Pumpen des Kühlsystems bis zum Anlaufen der Notstromgeneratoren mit Energie zu versorgen [Nel12].

Dazu sollte der Reaktor zunächst auf etwa 30 Prozent seiner elektrischen Nennleistung abgefahren werden. Darauf sollte dann eine Schnellabschaltung folgen. Der Test konnte allerdings erst später durchgeführt werden als geplant, da noch länger Strom aus dem Kraftwerk benötigt wurde. Somit wurde der Reaktor zunächst nur auf 50 Prozent heruntergefahren bis der Test letztlich durchgeführt werden konnte. Durch Bedienungsfehler kam es zu einem plötzlichen Leistungsabfall. Um die Leistung wieder zu erhöhen und den Test durchführen zu können, wurden Steuerstäbe aus dem Kern ausgefahren [Nel12].

Um 1:23 Uhr des Folgetages konnte der Test gestartet werden. Durch Schließen der Turbinenschnellschlussventile kam es zu einer Temperaturerhöhung im Reaktorkern. Es folgte ein weiterer Leistungsanstieg und eine vermehrte Dampferzeugung. Dadurch wurde der Wasseranteil und damit die Neutronenabsorption noch geringer und es kam zu einem weiteren Leistungsanstieg.

Nach 40 Sekunden wurde eine Schnellabschaltung des Reaktors mit Einfahren der Abschaltstäbe ausgelöst. Hierbei kam es zu einem weiteren Anstieg der Reaktivität, da die Spitzen der Abschaltstäbe aus Graphit sind. Die Stäbe hatten beim Fallen das Wasser verdrängt, welches Neutronen absorbieren soll und durch Graphit ersetzt. Dadurch kam es innerhalb weniger Sekunden zu einem explosionsartigen Leistungsanstieg. Diese Energiefreisetzung zerriss die Druckrohre und zerstörte das Reaktorgebäude. Das Graphit entzündete sich und brannte noch mehrere Tage. Die Hitze des Brandes wirkte dabei wie ein Schornstein, wodurch die schwer flüchtigen radioaktiven Stoffe in große Höhen transportiert wurden und durch den Wind über größere Entfernungen fortgetragen werden konnten. Die größten Mengen an Radionukliden verteilten sich über die Region nordöstlich vom Reaktor. Die schweren Nuklide wie Plutonium und Strontium sind hauptsächlich in die 30 km Zone transportiert worden.

Es wurden somit zahlreiche Radionuklide in die Umwelt freigesetzt, was erst am 6. Mai weitestgehend gestoppt werden konnte, indem die Reaktorrüine mit unterschiedlichen Materialien zugeschüttet wurde [Nel12].

Um die Freisetzung längerfristig zurückzuhalten, erfolgte die Errichtung eines sogenannten Sarkophags um den Reaktor. Es handelt sich dabei um eine Konstruktion aus Stahl und Beton.

1.5.2 Reaktorunfall in Fukushima Dai-ichi

Am 11. März 2011 ereignete sich vor der Ostküste Japans im Pazifischen Ozean um 14:46 Uhr ein Erdbeben der Stärke 9,0. Das Hypozentrum lag in 30 km Tiefe und ungefähr 155 km von der Küste Japans entfernt. Als Folge des Erdbebens

brach die Stromversorgung in vielen Teilen Japans zusammen. Des Weiteren löste das Erdbeben einen Tsunami aus, der mit bis zu 15 m hohen Wellen auf die Küste Japans traf.

Speziell am Standort Fukushima Dai-ichi fiel die Stromversorgung und die Notkühlung aus. Dadurch kam es in mehreren Reaktorblöcken teilweise zu einer Kernschmelze und erhebliche Mengen an leicht flüchtigen Radionukliden gelangten in die Umwelt.

Anlage

Im Kernkraftwerk Fukushima Dai-ichi wurden ausschließlich Siedewasserreaktoren betrieben. Es gibt insgesamt 6 Reaktorblöcke, von denen die Blöcke 1-4 direkt nebeneinander stehen und die Blöcke 5 und 6 etwas abseits. Als Brennelemente wurden neben uranangereicherten Elementen auch MOX(Mischoxid)-Brennelemente verwendet. Diese sind neben Uran auch mit Plutonium angereichert.

In Siedewasserreaktoren wird Wasser als Kühlmittel sowie als Moderator eingesetzt. Das hat den Vorteil, dass beim Absinken des Wasser-Füllstandes, die Moderation nachlässt, wodurch weniger Spaltungen ausgelöst werden und weniger Leistung erzeugt wird.

Ein wichtiger Bestandteil des Reaktors in Fukushima in einem Störfall ist das Notspeisesystem, mit dem das verdampfende Wasser aus dem Reaktordruckbehälter in die Kondensationskammer geleitet wird. Das Wasser wird über einen Wärmetauscher abgekühlt und zurück in den Reaktordruckbehälter geleitet, um das verdampfende Wasser zu ersetzen. Die Wärme wird dabei an das Meer abgegeben. Dieses Nachwärmeabfuhrsystem funktioniert über Pumpen, für deren Betrieb elektrische Energie benötigt wird [GRS12].

Block 1 verfügt darüber hinaus über ein Notkondensationssystem, bei dem der Dampf aus dem Reaktordruckbehälter über Rohrleitungen in ein Wasserbecken strömen kann und dort kondensiert. Dieses Wasser läuft zurück in den Reaktordruckbehälter. Da sich das Wasser im Becken aufheizt und verdampft, muss es nach einer gewissen Zeit erneuert beziehungsweise ersetzt werden.

Zusätzlich bestand die Möglichkeit den Druck innerhalb des Reaktordruckbehälters über Sicherheitsventile absenken zu können, wenn sich dieser durch einen Temperaturanstieg stark erhöht hatte und somit ein Überdruckversagen zu verhindern. Durch die Druckabsenkung bestünde dann die Möglichkeit, den Reaktor von außen mit Wasser zu befüllen ([GRS12], [Nel12]).

Unfallablauf

Zum Zeitpunkt des Erdbebens befanden sich die Blöcke 1-3 im Leistungsbetrieb, die Blöcke 4-6 in Revision, wobei nur in Block 4 der komplette Kern im Brennelementlagerbecken entladen war. Es erfolgte eine automatische Abschaltung. Nach dem Ausfall der externen Stromversorgung liefen die Notstromdieselgeneratoren auslegungsgemäß an.

Die Anlage ist vor Tsunami-Wellen mit einer Höhe von bis zu 5,7 m geschützt. Die Wellen die ungefähr eine Stunde nach dem Erdbeben ab ca. 15:27 Uhr (Ortszeit) auf die Anlage trafen waren teilweise bis zu 15 m hoch. Das Wasser überschwemmte die Anlage und zerstörte dabei die Dieselgeneratoren, wodurch die Notstromversorgung vollständig zusammenbrach. Dadurch stand kein System zur Bespeisung und Kühlung der Reaktoren mehr zur Verfügung. Durch die Nachzerfallswärme wurde weiterhin Dampf produziert, der bei Erreichen eines gewissen Drucks automatisch in die Kondensationskammer geleitet wurde. Da eine Rückführung des Wassers in den Reaktor nicht möglich war, sank der Füllstand des Kühlmittels im Reaktordruckbehälter. Dies führte zu einem kontinuierlichen Druck- und Temperaturanstieg im Containment [GRS12].

Durch den immer weiter ansteigenden Druck wurde am Folgetag des Erdbebens mit den Vorbereitungen zur Druckentlastung des Containments begonnen („Venting“). Nach der Druckentlastung ereignete sich um 15:36 Uhr (Ortszeit) in Block 1 eine Explosion im oberen Teil des Reaktorgebäudes. Dabei hat Wasserstoff, der sich bei den hohen Temperaturen im Kern durch eine Zirkonium-Wasser-Reaktion ($\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2$) bildete, mit dem Sauerstoff im Gebäude reagiert [Mic11]. Das Zirkonium dient als Ummantelung der Brennstäbe. Bei der Explosion wurde neben dem Gebäude auch der Sicherheitsbehälter beschädigt und radioaktive Stoffe dabei freigesetzt. Durch die Druckentlastung konnte nun mit einer externen Bespeisung begonnen werden. Dafür wurden Pumpen, aber auch Feuerlöschfahrzeuge und Autobetonpumpen verwendet.

Auch im Reaktorgebäude von Block 3 kam es am 14.03.2011 um 11:00 Uhr (Ortszeit) zu einer Wasserstoffexplosion. Dadurch wurden Schläuche der externen Bespeisung beschädigt und beeinträchtigte weitere Maßnahmen zur Kühlung.

Im Reaktorgebäude von Block 4 ereignete sich am 15.03.2011 gegen 6:00 Uhr ebenfalls eine Wasserstoffexplosion. Es wird vermutet, dass sich der Wasserstoff dabei aus Block 3 durch das Lüftungssystem, das beide Blöcke miteinander verbindet, im Gebäude angesammelt hat.

Durch die Explosionen und das Venting wurden die Gebäude und das Gelände kontaminiert, was die Aufräumarbeiten und die erforderlichen Notfallmaßnahmen stark beeinträchtigte.

Bis zum jetzigen Zeitpunkt ist der genaue Zustand der Reaktorkerne nicht bekannt. Aus Simulationen hat sich ergeben, dass es in den Blöcken 1 bis 3 in Folge der fehlenden Kühlung teilweise zu einer Kernschmelze gekommen ist [GRS12]. Während des Ventings und der Wasserstoffexplosionen sind erhebliche Mengen an leichtflüchtigen Nukliden in die Umwelt freigesetzt worden. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Cäsium- und Iod-Isotope. Neben den leichtflüchtigen Nukliden können auch geringe Mengen an Plutonium entwichen sein.

1.5.3 Vergleich von Fukushima mit Tschernobyl

Der Unfall in Tschernobyl ist eher auf Bedienungsfehler des Personals zurückzuführen, während sich der Unfall in Fukushima in Folge eines Erdbebens und des darauf folgenden Tsunamis ereignete [Nel12].

Da es in Tschernobyl zu einem unkontrollierten Leistungsanstieg gekommen ist und durch die darauf folgende Explosion und dem Brand des Reaktors, wurden hier erheblich größere Mengen an radioaktiven Stoffen freigesetzt als in Japan. Durch die Explosion und die enormen Temperaturen wurden neben den leicht flüchtigen Nukliden wie Cäsium und Iod auch die schwer flüchtigen Nuklide wie Strontium und Plutonium in die Umwelt geschleudert. In Fukushima ist dagegen anzunehmen, dass nur eine geringe Menge an schwer flüchtigen Nukliden freigesetzt wurde. Aufgrund der aus Westen kommenden Luftströmung wurden ein Großteil der Freisetzungen in Japan auf den Pazifik geweht, wodurch das Gebiet um Fukushima eine deutlich geringere Ortsdosisleistung zeigt als in Tschernobyl [GRS12].

2 Detektion und Auswertung

In diesem Kapitel werden die verwendeten Detektionsverfahren für Plutonium und die Auswertung der Messergebnisse präsentiert.

2.1 Detektion von Plutonium

Plutonium kann mittels verschiedener Methoden nachgewiesen werden. Bei der Alphaspektrometrie wird das Plutonium anhand der Energien der emittierten Alpha-Teilchen detektiert. Die AMS ist dagegen eine massenbezogene Nachweismethode des Plutoniums. Dabei hat jede Methode gewisse Vor- und Nachteile.

2.1.1 Alphaspektrometrie

Alphastrahlung wird in der Alphaspektrometrie über die Energie ermittelt, daher stellt es ein Problem dar, wenn es zu Störungen oder Veränderung der Energie der Teilchen kommt. Dazu zählt unter anderem die Selbstabsorption. Daher werden besondere Anforderungen an das Messpräparat gestellt.

Dafür wird das zu untersuchende Nuklid mittels einer Deposition auf einem Metallplättchen aufgebracht. Als Ideal wird eine einatomige Schichtdicke angestrebt, damit die austretenden alpha-Teilchen so wenig wie möglich mit dem Material in Wechselwirkung treten und möglichst viele Kerne ohne Veränderung der Energie den Detektor erreichen. Aufgrund der kurzen Reichweite in Luft wird die Messung im Vakuum durchgeführt.

Die Energieauflösung ist von den Eigenschaften des Detektors abhängig und von der Probenpräparation. Aufgrund der hohen Halbwertszeit der zu messenden Plutonium-Isotope und um die zählstatistischen Unsicherheiten möglichst gering zu halten, muss das Präparat mehrere Tage vermessen werden. In Abb. 2.1 ist ein aufgenommenes Spektrum für die Probe Flussufer-3 aus Christinowka (Ukraine) dargestellt. Daran erkennt man deutlich die Peaks des Tracers ^{242}Pu , den Peak von ^{238}Pu sowie die Überlagerung der Peaks der Isotope von ^{239}Pu und ^{240}Pu . Wegen

der geringen Energiedifferenz von 0,011 MeV (s. Tabelle 1.1), können die beiden Peaks nicht hinreichend aufgelöst werden.

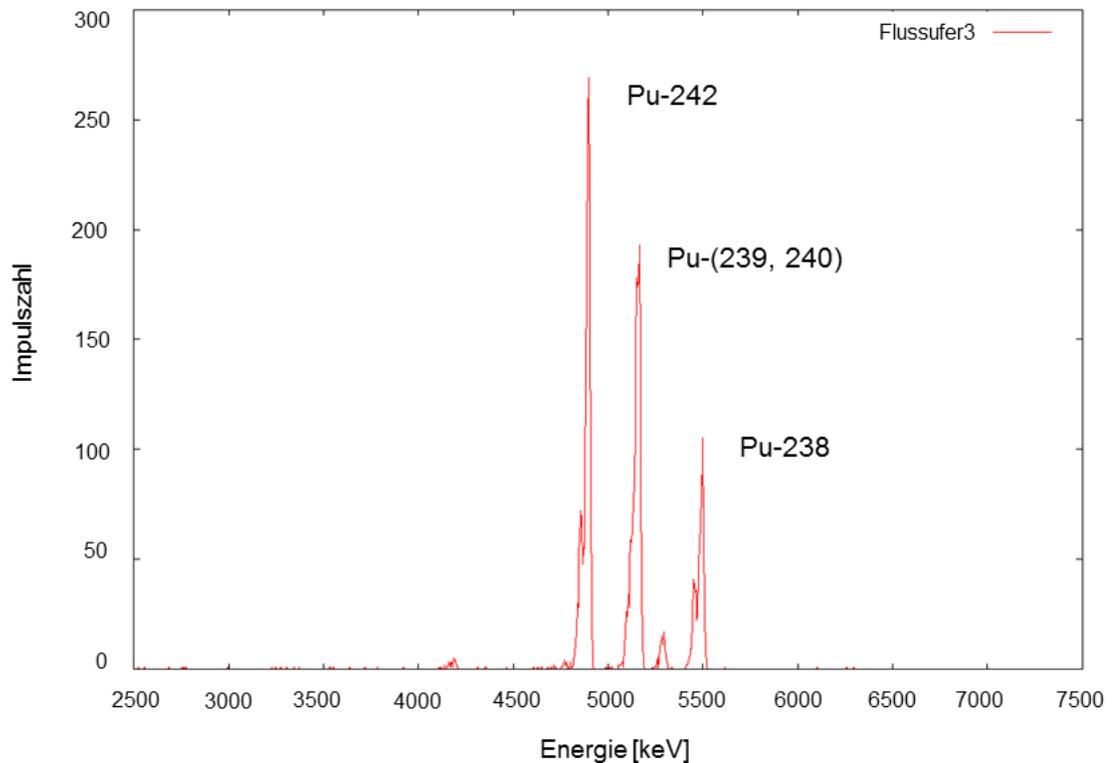


Abbildung 2.1: Alphaspektrum der Probe Christinowka Flussufer-3

Halbleiterdetektor

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Detektoren handelt es sich um passivierte, implantierte, planare Silizium-Detektoren (passivated implanted planar silicon detectors, PIPS-detektor). Diese werden in einem kommerziell erhältlichen Alpha-spektrometer (Canberra Model 7200 Alpha Analyst Integrated Alpha Spectrometer) verwendet.

Das Kernstück des Detektors ist eine Halbleiterdiode. Für eine Halbleiterdiode werden ein n-dotierter und ein p-dotierter Halbleiter zusammengebracht. An der Grenzfläche entsteht ein p-n-Übergang. An diesem Übergang kommt es zu einem Diffusionsstrom, da die überschüssigen Elektronen des n-dotierten Halbleiters in den p-Halbleiter diffundieren. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld, das dem

Diffusionsstrom entgegen wirkt. Durch die Kombination der Ladungsträger bildet sich nun eine Ladungsträger arme Zone oder auch Sperrschicht genannt aus. Durch Anlegen einer äußeren Spannung in Sperrrichtung kann diese Sperrschicht noch vergrößert werden.

Tritt nun ionisierende Strahlung in diese Schicht ein, werden entlang des Weges Elektron-Loch-Paare erzeugt. Die Anzahl der erzeugten Elektronen-Loch-Paare ist direkt abhängig von der im Kristall deponierten Energie der einfallenden Strahlung [Lie91]. Durch die von außen angelegte Spannung, werden die Elektronen und die Defektelektronen von einander getrennt und an den jeweiligen Kontakten gesammelt. Diese erzeugen dann einen Impuls der gemessen wird.

2.1.2 Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

In der Massenspektrometrie wird das zu untersuchende Element anhand des Masse zu Ladung Verhältnisses von anderen Elementen separiert und danach detektiert. In der AMS werden die Teilchen zusätzlich in einen Beschleuniger gespeist, was den Vorteil hat, dass molekulare Isobaren entfernt werden können.

Die ersten Beschleuniger-Massenspektrometer wurden in den 1970er entwickelt und haben sich schnell zu einer ultra-sensitiven Technik entwickelt um langlebige Isotope in sehr geringen Konzentrationen nachzuweisen [Vog95]. Mit dieser Messmethode ist es möglich Isotopenverhältnisse unter 10^{-4} zu ermitteln, welches ein interessanter Bereich ist für die Herkunftsbestimmung mancher Isotope [Hou08]. Durch die gute Sensitivität der AMS ist es ebenfalls möglich Actinide, wie zum Beispiel ^{236}U , messen zu können.

Um speziell Plutonium in Umweltproben mit sehr geringer Konzentration nachzuweisen hat sich die AMS bewährt. Mit dieser Methode ist es möglich, das Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ zu bestimmen, welches Informationen über die Herkunft des Plutoniums liefert.

In dieser Arbeit wurden die Plutonium-Isotopenverhältnisse an der kompakten 0,5 MV AMS-Anlage TANDY der ETH Zürich gemessen. Dieses System war ursprünglich ausgelegt, um ^{14}C -Messungen bei niedrigen Energien durchzuführen [Sut99]. Später wurde das System modifiziert und ist nun in der Lage Radionuklide über den kompletten Massenbereich (von ^{10}Be bis zu den Actiniden) zu messen [Chr13].

Der schematische Aufbau der Anlage ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

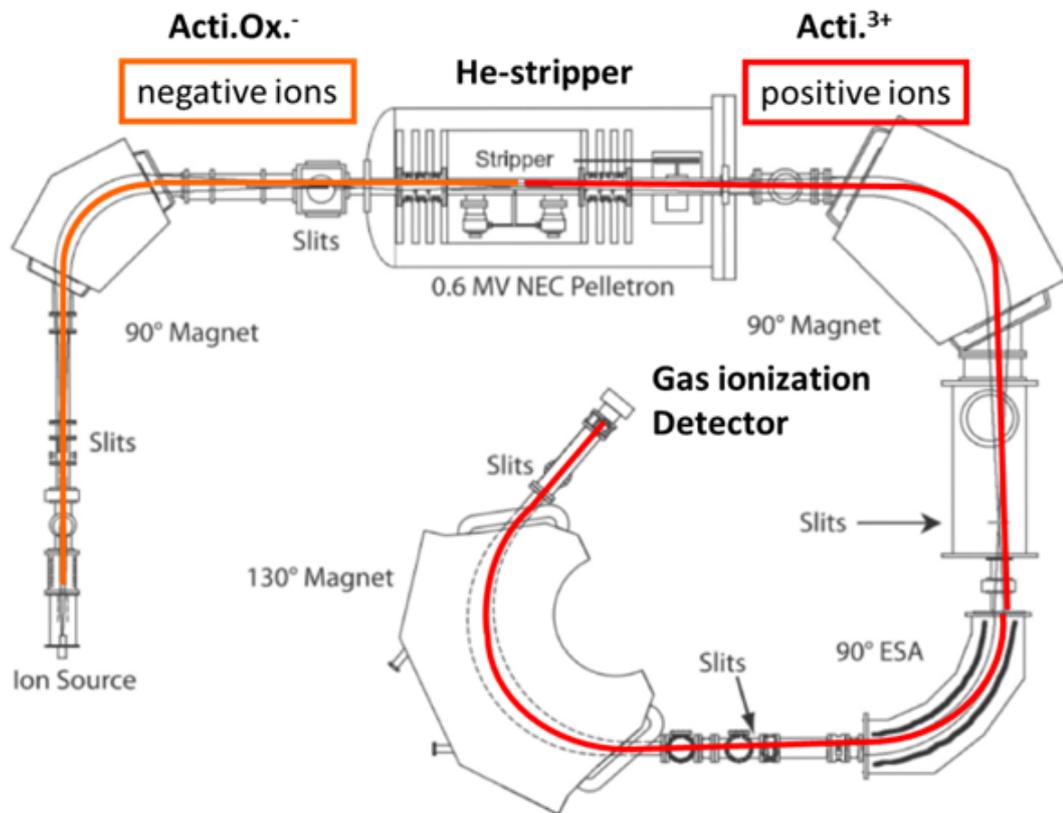


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau der kompakten AMS-Anlage der ETH Zürich (von M.Christl, ETH Zürich)

Die Anlage besteht aus einer Cäsium-Sputterionenquelle, einem Niederenergiemagneten, einem Tandem Beschleuniger und Stripper, einem Hochenergiemagneten, einem elektrostatischen Analysator, einem 130° Magneten und einem Gasionisationsdetektor.

In der Cäsium-Sputterionenquelle werden positiv geladene Cäsium-Ionen erzeugt und auf das Target beschleunigt. Die Cäsium-Ionen stoßen Atome und Moleküle aus der Probenmatrix heraus und ionisieren diese. Es handelt sich dabei unter anderem um verschieden geladene Plutoniumoxidionen. Am relevantesten sind hierbei die erzeugten einfach negativ geladenen PuO^- -Ionen.

Aufgrund des kompakten Aufbaus der Anlage ist, im Vergleich zu großen Anlagen, vor dem Beschleuniger keine Linse eingebaut um den Strahl zu fokussieren. Daher ist es wichtig, dass ein konstantes Verhältnis der Vorbeschleunigung zur Endenergie im Stripper eingehalten wird [Wac05]. Der Beschleuniger läuft bei einer Spannung von 300-325 kV, daher müssen die Oxidionen mit ungefähr 30 kV vorbeschleunigt werden, um im Stripper auch ohne Linse einen gut fokussierten Strahl zu erhalten.

Im 90°-Niederenergiemagneten werden die Ionen zum ersten Mal anhand ihres Masse- zu Ladungsverhältnisses m/q getrennt und um 90° abgelenkt. Nur die einfach negativ geladenen PuO^- -Ionen sollten nun den Beschleuniger erreichen.

Der Tandem Beschleuniger wird bei einer Terminalspannung von 300-325 kV betrieben. Im Beschleuniger befindet sich Helium als Strippergas. Im Stripper werden Moleküle zerstört und äußere Elektronen abgestreift. So werden aus den negativ geladenen Plutoniumoxidionen positiv geladene Pu-Ionen erzeugt. Dabei können verschiedene Ladungszustände auftreten, neben den angestrebten dreifach positiv geladenen Plutoniumionen (Pu^{3+}) entstehen unter anderem auch zweifach positiv geladene. In vorherigen Untersuchungen hatte sich gezeigt, dass sich Helium besser als Argon eignet, um Ionen des gesuchten Ladungszustandes zu erzeugen ([Voc13],[Lac13]).

Auf der Hochenergieseite werden die Ionen zuerst im Magnetfeld nach ihrem Masse- zu Ladungsverhältnisses getrennt und im anschließenden elektrostatischen Analysator nach ihrer Energie zur Ladung unabhängig von der Masse getrennt. Diese Verhältnisse sind aber nicht eindeutig. Die gesuchten 3-fach geladenen Ionen können von Ionen mit zweifacher Ladung und 2/3 der Masse beziehungsweise von einfach geladenen Ionen mit 1/3 der Masse des Plutoniums überlagert werden. Zum Beispiel würden $^{160}\text{Dy}^{2+}$ -Ionen bei einer Energie von 800 keV genauso abgelenkt werden wie $^{240}\text{Pu}^{3+}$ -Ionen bei einer Energie von 1200 keV und so den Detektor erreichen [Wac05], [Fif04]. Der 130°-Magnet dient einer weiteren Separation um störende Ionen vor der Detektion zu entfernen [Mue10].

Die Ionen werden anschließend in einem Gasionisationsdetektor detektiert. Dafür wurde ein miniaturisierter Detektor mit einer ultradünnen Siliziumnitrid Folie verwendet. Dieses Eintrittsfenster erlaubt es den Ionen, die eine Energie von 1200 keV aufweisen in den Detektor zu gelangen, ohne vorher komplett absorbiert zu werden. Dieses würde bei den normalerweise verwendeten Mylar Folien passieren [Fif04]. Am Eintrittsfenster werden die verschieden geladenen Ionen voneinander getrennt und schließlich die dreifach positiv geladenen Ionen detektiert.

Normalerweise werden bei der AMS die Radioisotope relativ zu einem ihrer stabilen Isotope gemessen, welche in einem Faradaycup hinter dem Hochenergiemagneten gemessen werden. Da Plutonium kein stabiles Isotop hat, müssen alle Isotope mit dem Gasionisationsdetektor gemessen werden. Dafür werden sie der Reihe nach in den Beschleuniger injiziert und vermessen ([Chr13], [Wac05]). Dazu wird ein Tracer eines langlebigen Nuklids (hier ^{242}Pu) in bekannter Menge in die Messprobe gegeben, auch um die Konzentration der Isotope von Interesse zu quantifizieren [Fif08].

Um die Isotope der Reihe nach zu messen, werden die Magnetfelder jedoch konstant gehalten und die Elektrostaten für das jeweilige Isotop angepasst. Dafür wird eine DC-Spannung am Niederenergiemagneten angelegt um die verschiedenen Ionen in

den Beschleuniger zu speisen. Zusätzlich wird die Spannung am Beschleuniger so angepasst, dass die ausgewählten Ionen das richtige Impuls- Ladungs Verhältnis haben, um auf der Hochenergieseite richtig abgelenkt zu werden. Außerdem werden die Einstellungen des elektrostatischen Analysators auf die jeweilige Energie des zu messenden Isotops angepasst. Mit der verwendeten Software kann innerhalb weniger Sekunden zwischen den einzelnen Nukliden gewechselt werden [Chr13].

Bei der Messung von Plutonium kann es zu Störungen mit Uran kommen. Es besteht die Möglichkeit, dass gestreute ^{238}U -Ionen den Detektor erreichen, dies betrifft insbesondere Messungen von ^{239}Pu . Da diese Interferenzen ist es schwierig ^{238}Pu mittels AMS nachzuweisen, da dieses in Umweltproben nur in äußerst geringen Mengen vorhanden ist und das bei der Messung konkurrierende ^{238}U in deutlich höheren Mengen vorliegt. Bei der Messung von ^{239}Pu kann es im Beschleuniger zu Streuprozessen kommen, wodurch die gebildeten $^{238}\text{U}^{3+}$ -Ionen einen ähnlichen Impuls aufweisen wie die zu messenden $^{239}\text{Pu}^{3+}$ -Ionen und dadurch eine ähnliche Flugbahn durchlaufen. Somit besteht die Möglichkeit, dass Uran-Ionen den Detektor erreichen und ein höheres Messergebnis für ^{239}Pu vortäuschen [Fif08]. Obwohl dieser Prozess nur selten auftritt, gewinnt er dadurch an Bedeutung, dass Uran allgegenwärtig ist und in Umweltproben in der Regel einen sehr viel größeren Anteil ausmacht als Plutonium. Daher kann Uran das viel kleinere Signal von Plutonium signifikant stören. Darum werden entsprechende Anforderungen an die radiochemische Trennung bei der Probenpräparation gestellt.

2.1.3 Vergleich AMS zu Alphaspektrometrie

Um Plutonium in Umweltproben nachzuweisen, können alphaspektrometrische und massenspektrometrische Methoden angewendet werden. Beide Methoden haben dabei gewisse Vor- und Nachteile.

Die AMS hat für die langlebigen Plutoniumisotope sehr viel geringere Nachweisgrenzen als die Alphaspektrometrie. Zudem ist es möglich, die Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu massenspektrometrisch zu trennen, während in der Alphaspektrometrie nur die Summe $^{239+240}\text{Pu}$ angegeben werden kann. Das Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, das somit bestimmt werden kann, ist aufgrund der hohen Halbwertszeiten der beiden Isotopen weniger störanfällig, als das in der Alphaspektrometrie bestimmte $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ -Verhältnis.

Die gute Sensitivität der AMS eignet sich dafür, geringe Mengen von Plutonium in Umweltproben nachweisen zu können. Auch die Messzeit beträgt bei der AMS nur ungefähr 40 Minuten, während eine Probe mehrere Tage bis Wochen alphaspektrometrisch vermessen werden muss, da die Plutoniumisotope eine lange

Halbwertszeit haben. Die AMS ist zudem nicht anfällig für Selbstabsorptionseffekte durch zu hohe Schichtdicken [Hou08].

Im Vergleich zu anderen massenspektrometrischen Verfahren kommt es bei der AMS nicht zu Interferenzen mit störenden Molekülen, die die gleiche Masse aufweisen, wie zum Beispiel $^{238}\text{UH}^+$. Solche Interferenzen werden weitestgehend unterdrückt, durch die Zerstörung von Molekülverbindungen innerhalb des Beschleunigers und Strippers [Pri01].

Durch die Interferenzen von Uran ist es nicht möglich ^{238}Pu mittels AMS zu messen. Solche Störungen treten bei der Alphaspektrometrie nicht auf, wodurch es möglich ist ^{238}Pu zu bestimmen.

In der AMS können sich wie im vorigen Abschnitt diskutiert schon kleinste Mengen an Nukliden als störend auswirken, die die gleiche Masse, wie das zu untersuchende Nuklid aufweisen. Dazu zählen unter anderem auch stabile Nuklide. Hier ist die Alphaspektrometrie überlegen, allerdings kann es hier zu Störungen durch Nuklide kommen, die ähnliche Energien aufweisen. Dazu zählt unter anderem ^{241}Am , welches eine ähnliche Energie aufweist wie ^{238}Pu . Daher ist es in beiden Verfahren unerlässlich, vor der Messung eine chemische Trennung des Plutoniums durchzuführen, um solche Interferenzen zu unterdrücken.

Nachteilig ist bei der AMS, dass die einzelnen Isotope nur nacheinander gemessen werden können und es dadurch zu Verlusten kommt, wenn die Anlage auf das nächste Isotop justiert wird.

Die Wartung und die Geräte in der AMS sind ebenfalls sehr teuer und aufwendiger als in der Alphaspektrometrie. Ein AMS-System zur Messung von schweren Elementen wie den Actiniden ist ebenfalls nicht kommerziell erhältlich.

Aus der vorherigen Diskussion ergibt sich, dass AMS und Alphaspektrometrie nicht als konkurrierende sondern als komplementäre Methoden dienen. Die AMS verfügt über die Möglichkeit das weniger störanfällige Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ zu bestimmen und eine gute Sensitivität, wohingegen die Alphaspektrometrie die Möglichkeit bietet, das Isotop ^{238}Pu zu bestimmen und messtechnisch einfacher durchzuführen ist.

2.2 Auswertung der Alphaspektrometrie

Das Modell der Auswertung für die Alphaspektrometrie wird zum Beispiel in der Diplomarbeit von Florian Koenn genau beschrieben (s. [Koe09]). In dieser Arbeit wird daher nur auf die grundlegenden Formeln eingegangen und nicht auf deren genaue Herleitung.

2.2.1 Berechnung der Aktivitäten

Die in diesem Abschnitt verwendeten Faktoren sind in Tabelle 2.1 aufgeführt und beschrieben

Tabelle 2.1: Übersicht der verwendeten Faktoren in der Alphaspektrometrie

Faktor	Beschreibung
$n_{x,S,b}$	Brutto-Counts im Probenpeak
$n_{T,S,b}$	Brutto-Counts im Tracerpeak
$n_{x,S}$	Netto-Counts im Probenpeak
$n_{T,S}$	Netto-Counts im Tracerpeak
$n_{x,0}$	Nulleffekt im Probenpeak
$n_{T,0}$	Nulleffekt im Tracerpeak
t_p	Messzeit der Probe
t_0	Messzeit des Nulleffekts
A_T	Traceraktivität zum Referenzzeitpunkt
k_T	Korrekturfaktor der Traceraktivität auf Zeitpunkt der chem. Trennung
A_x	Probenaktivität zum Zeitpunkt der jeweiligen chem. Trennung
k_x	Korrekturfaktor der Probenaktivität auf Zeitpunkt der chem. Trennung
$A_{x,S}$	gemessene Gesamtaktivität im Probensignal
$A_{x,B}$	gemittelte Aktivität der Blindprobe

Aus dem erhaltenen Spektrum können die Anzahl der Counts mit Hilfe einer geeigneten Software bestimmt werden (Genie 2000, Alpha Acquisition & Analysis, Version 2.0). Diese setzen sich nicht nur aus dem reinen Probenbeitrag (Netto-Counts) zusammen, sondern auch aus dem Untergrund (Nulleffekt), der auch ohne Probe stets gemessen wird. Für die Rechnung wird zwischen den Counts der Probe sowie der des Tracers unterschieden. Es gelten folgende Beziehungen für die Counts:

$$n_{x,S} = n_{x,S,b} - n_{x,0} \cdot \frac{t_p}{t_0} \quad (2.1)$$

$$n_{T,S} = n_{T,S,b} - n_{T,0} \cdot \frac{t_p}{t_0} \quad (2.2)$$

Die Aktivität wird dann folgendermaßen bestimmt:

$$A_{x,S} = A_{T,S} \cdot \frac{n_{x,S}}{n_{T,S}} \quad (2.3)$$

Mit Hilfe von Korrekturfaktoren werden die Aktivitätswerte für die Probe sowie für die Tracer-Aktivität auf das Datum der jeweiligen chemischen Trennung zeitkorrigiert, woraus sich folgende Gleichung für die Gesamtaktivität der Probe ergibt:

$$A_{x,S} = A_{T,S} \cdot \frac{k_{T,S}}{k_{x,S}} \cdot \frac{n_{x,S}}{n_{T,S}} \quad (2.4)$$

Der Korrekturfaktor der Probenaktivität korrigiert den Zerfall für die Wartezeit der Probe zwischen chemischer Trennung bis zum Endzeitpunkt der Messung. Der Korrekturfaktor für die Tracer-Aktivität korrigiert dagegen den Zerfall der in der Zeitdifferenz des Referenzdatums der Traceraktivität und dem Datum des Messbeginns sowie der Messzeit der Probe auftritt.

Da der zugegebene Tracer auch Anteile der Nuklide enthält die gemessen werden sollen, muss die Menge an zugegebener Aktivität durch den Tracer von der gemessenen Gesamtaktivität wieder abgezogen werden. Es gilt also:

$$\begin{aligned} A_x &= A_{x,S} - A_{x,B} \\ &= A_{T,S} \cdot \frac{k_{T,S}}{k_{x,S}} \cdot \frac{n_{x,S}}{n_{T,S}} - A_{x,B} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Die Aktivität des Tracers $A_{x,B}$ für das jeweilige Nuklid x wird dabei über sogenannte Blindproben bestimmt, die zusätzlich zu den zu messenden Proben gemessen werden, jedoch keinen Probenbeitrag enthalten. Hier werden nur die im Tracer enthaltenden Nuklide gemessen. Bei Mehrfachbestimmung wird der Wert $A_{x,B}$ über den mit der Unsicherheit gewichteten Mittelwert (nach [Bir09]) der einzelnen Proben bestimmt:

$$\begin{aligned} A_{x,B} &= \frac{\sum_{i=1}^n (A_{x,B,i} / u^2(A_{x,B,i}))}{\sum_{i=1}^n (1 / u^2(A_{x,B,i}))} \\ u(A_{x,B}) &= \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (1 / u^2(A_{x,B,i}))}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

2.2.2 Bestimmung der Unsicherheiten

Die Berechnung der Unsicherheiten erfolgte gemäß [GUM95].

Für die Bestimmung der Unsicherheiten wird angenommen, dass der α -Zerfall als Poisson-Prozess aufgefasst werden kann [Koe09]. Damit kann angenommen werden, dass für die Unsicherheit von Counts allgemein folgendes gilt:

$$u^2(n) = n. \quad (2.7)$$

So gilt für die Unsicherheit einer Modellfunktion Y , mit den Eingangsgrößen X_i , die untereinander nicht korrelieren

$$Y = f(X_1 X_2 \dots X_n), \quad (2.8)$$

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i). \quad (2.9)$$

Damit kann nun die Unsicherheit der Netto-Counts bestimmt werden. Unter der Annahme, dass die Unsicherheiten der einfließenden Zeiten in guter Näherung vernachlässigbar sind, ergibt sich für Gleichung (2.1) folgende Unsicherheit:

$$u^2(n_{x,S}) = n_{x,S,b} + n_{x,0} \cdot \left(\frac{t_p}{t_0} \right)^2 \quad (2.10)$$

Analog dazu wird auch die Unsicherheit für Gleichung (2.2) bestimmt.

Die Unsicherheit der Probenaktivität (s. Gleichung (2.5)) wird nach Gleichung (2.9) folgendermaßen bestimmt:

$$\begin{aligned} u^2(A_x) &= \left(\frac{k_{T,S}}{k_{x,S}} \cdot \frac{n_{x,S}}{n_{T,S}} \right)^2 \cdot u^2(A_{T,S}) + \left(A_{T,S} \cdot \frac{k_{T,S}}{k_{x,S}} \cdot \frac{1}{n_{T,S}} \right)^2 \cdot u^2(n_{x,S}) \quad (2.11) \\ &+ \left(A_{T,S} \cdot \frac{k_{T,S}}{k_{x,S}} \cdot \frac{n_{x,S}}{n_{T,S}^2} \right)^2 \cdot u^2(n_{T,S}) + \left(A_{T,S} \cdot \frac{k_{T,S}}{k_{x,S}} \cdot \frac{n_{x,S}}{n_{T,S}} \right)^2 \cdot u^2(k_{x,S}) \\ &+ \left(A_{T,S} \cdot \frac{1}{k_{x,S}} \cdot \frac{n_{x,S}}{n_{T,S}} \right)^2 \cdot u^2(k_{T,S}) + u^2(A_{x,B}) \end{aligned}$$

Für die Unsicherheiten der Korrekturfaktoren k_x und k_T wird angenommen, dass die Unsicherheiten der Zeiten ebenfalls vernachlässigbar sind und sich die Bestimmung nur auf die Unsicherheiten der Zerfallskonstante beziehen.

2.2.3 Charakteristische Grenzen

Für die Qualitätssicherung der Messungen ist es unabdingbar zusätzliche Grenzen einzuführen, an denen entschieden werden kann, ob ein Messereignis einen Beitrag der Probe enthält oder ob es sich bei dem Ereignis um Untergrundrauschen handelt beziehungsweise welches der kleinste Messwert ist der noch zuverlässig nachzuweisen ist. Dies wird anhand der charakteristischen Grenzen bestimmt.

Die Erkennungsgrenze A^* gibt Auskunft darüber, ob der durch die Messgröße quantifizierte physikalische Effekt, den es zu messen gilt, vorliegt oder nicht. Wenn der Messwert die Erkennungsgrenze überschreitet, wird angenommen, dass der Effekt vorliegt. Die Nachweisgrenze $A^\#$ gibt an, welcher kleinste Wert mit dem verwendeten Messverfahren noch zuverlässig nachgewiesen werden kann. Damit kann man Entscheidungen darüber treffen, ob das verwendete Messverfahren den gestellten Anforderungen genügt [Mic99].

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgte gemäß [DIN11]. Für die Bestimmung dieser Grenzen werden die bisher aufgestellten Gleichungen umgeformt und die notwendigen Unsicherheiten neu bestimmt.

Zunächst werden die Korrekturwerte aus Gleichung (2.4) zu einem Kalibrierfaktor ω zusammengefasst:

$$\omega = A_{T,S} \cdot \frac{k_{T,S}}{k_{x,S} \cdot n_{T,S}} \quad (2.12)$$

mit folgender Unsicherheit:

$$\begin{aligned} u^2(\omega) = & \left(\frac{k_{T,S}}{k_{x,S} \cdot n_{T,S}} \right)^2 u^2(A_{T,S}) + \left(\frac{A_{T,S}}{k_{x,S} \cdot n_{T,S}} \right)^2 u^2(k_{T,S}) \\ & + \left(\frac{A_{T,S} \cdot k_{T,S}}{k_{x,S}^2 \cdot n_{T,S}} \right)^2 u^2(k_{x,S}) + \left(\frac{A_{T,S} \cdot k_{T,S}}{k_{x,S} \cdot n_{T,S}^2} \right)^2 u^2(n_{T,S}) \end{aligned}$$

Wird der Kalibrierfaktor in Formel (2.5) eingesetzt, ergibt sich folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} A_x &= A_{x,S} - A_{x,B} \\ &= n_{x,S} \cdot \omega - A_{x,B} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Für die Unsicherheit folgt daraus:

$$\begin{aligned}
 u^2(A_x) &= u^2(A_{x,S}) + u^2(A_{x,B}) \\
 &= \left(\frac{\partial A_x}{\partial n_{x,S}} \right)^2 u^2(n_{x,S}) + \left(\frac{\partial A_x}{\partial \omega} \right)^2 u^2(\omega) + \left(\frac{\partial A_x}{\partial A_{x,B}} \right)^2 u^2(A_{x,B}) \\
 &= \omega^2 \cdot u^2(n_{x,S}) + n_{x,S}^2 \cdot u^2(\omega) + u^2(A_{x,B}) \\
 &= \omega^2 \left(u^2(n_{x,S,b}) + u^2(n_{x,0}) \left(\frac{t_p}{t_0} \right)^2 \right) + \left(n_{x,S,b} - n_{x,0} \frac{t_p}{t_0} \right)^2 \cdot u^2(\omega) + u^2(A_{x,B})
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

Um einen wahren Wert \tilde{A}_x zu ermitteln wird für $n_{x,S}$ aus Gleichung (2.13) die Gleichung aus (2.1) eingesetzt. Es ergibt sich dann:

$$\tilde{A}_x = \left(\tilde{n}_{x,S,b} - n_{x,0} \frac{t_p}{t_0} \right) \cdot \omega - A_{x,B} \tag{2.15}$$

$$\Leftrightarrow \tilde{n}_{x,S,b} = \frac{\tilde{A}_x + A_{x,B}}{\omega} + n_{x,0} \frac{t_p}{t_0} \tag{2.16}$$

Durch Einsetzen von $\tilde{n}_{x,S,b}$ für $n_{x,S,b}$ in Gleichung (2.14), ergibt sich für die Unsicherheit des wahren Wertes:

$$\begin{aligned}
 \tilde{u}^2(\tilde{A}_x) &= \omega^2 \cdot \left(u^2(n_{x,S,b}) + u^2(n_{x,0}) \left(\frac{t_p}{t_0} \right)^2 \right) \\
 &\quad + \left(\frac{\tilde{A}_x + A_{x,B}}{\omega} + n_{x,0} \frac{t_p}{t_0} - n_{x,0} \frac{t_p}{t_0} \right)^2 \cdot u^2(\omega) + u^2(A_{x,B}) \\
 &= \omega^2 \left(\frac{\tilde{A}_x + A_{x,B}}{\omega} + n_{x,0} \frac{t_p}{t_0} + n_{x,0} \left(\frac{t_p}{t_0} \right)^2 \right) \\
 &\quad + \left(\frac{\tilde{A}_x + A_{x,B}}{\omega} \right)^2 u^2(\omega) + u^2(A_{x,B}) \\
 &= \omega^2 \cdot \left(\frac{\tilde{A}_x + A_{x,B}}{\omega} + n_{x,0} \frac{t_p}{t_0} \left(1 + \frac{t_p}{t_0} \right) \right) \\
 &\quad + \left(\frac{\tilde{A}_x + A_{x,B}}{\omega} \right)^2 u^2(\omega) + u^2(A_{x,B})
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

Für die Erkennungsgrenze wird der wahre Wert \tilde{A}_x gleich Null gesetzt, für die Unsicherheit aus Gleichung (2.17) gilt dann:

$$\tilde{u}^2(\tilde{A}_x = 0) = \omega^2 \cdot \left(\frac{A_{x,B}}{\omega} + n_{x,0} \frac{t_p}{t_0} \left(1 + \frac{t_p}{t_0} \right) \right) + \left(\frac{A_{x,B}}{\omega} \right)^2 u^2(\omega) + u^2(A_{x,B})$$

Die Erkennungsgrenze bestimmt sich über die Formel:

$$A^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(\tilde{A}_x = 0) \quad (2.18)$$

$k_{1-\alpha}$ beträgt in dieser Arbeit 1,645, wenn ein Irrtumsniveau, wie allgemein üblich, von $\alpha = 5\%$ getroffen wird.

Aus Gleichung (2.17) kann durch Einsetzen von $A^\#$ für \tilde{A}_x und mittels Umformen die Unsicherheit für die Nachweisgrenze bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \tilde{u}^2(A^\#) &= \omega^2 \cdot \left(\frac{A^\#}{\omega} + \frac{A_{x,B}}{\omega} + n_{x,0} \frac{t_p}{t_0} \left(1 + \frac{t_p}{t_0} \right) \right) \\ &\quad + \left(\frac{A^\#}{\omega} + \frac{A_{x,B}}{\omega} \right)^2 u^2(\omega) + u^2(A_{x,B}) \\ &= \omega \cdot A^\# + \omega^2 \left(\frac{A_{x,B}}{\omega} + n_{x,0} \frac{t_p}{t_0} \left(1 + \frac{t_p}{t_0} \right) \right) \\ &\quad + \left((A^\#)^2 + 2 A^\# A_{x,B} + A_{x,B}^2 \right) \frac{1}{\omega^2} u^2(\omega) + u^2(A_{x,B}) \\ &= \omega \cdot A^\# + \left((A^\#)^2 + 2 A^\# A_{x,B} \right) \frac{1}{\omega^2} u^2(\omega) + \tilde{u}^2(\tilde{A}_x = 0) \\ &= (A^\#)^2 \cdot \frac{u^2(\omega)}{\omega^2} + \left(\omega + 2 A_{x,B} \frac{u^2(\omega)}{\omega^2} \right) A^\# + \tilde{u}^2(\tilde{A}_x = 0) \\ &= c_1 (A^\#)^2 + c_2 A^\# + \tilde{u}^2(\tilde{A}_x = 0) \end{aligned}$$

Die Nachweisgrenze lässt sich aus folgender Formel bestimmen:

$$A^\# = A^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(A^\#) \quad (2.19)$$

Durch Einsetzen erhält man dann folgende Beziehung für $A^\#$:

$$A^\# = A^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{c_1 (A^\#)^2 + c_2 A^\# + \tilde{u}^2(\tilde{A} = 0)} \quad (2.20)$$

Diese Gleichung kann in Abhängigkeit der Konstanten c_1 und c_2 mit Hilfe der pq-Formel gelöst werden, für die Nachweisgrenze ergibt sich dann:

$$A^\# = -\frac{k_{1-\beta}^2 \cdot c_2 + 2 A^*}{2 (k_{1-\beta}^2 c_1 - 1)} \pm \sqrt{\left(\frac{k_{1-\beta}^2 c_2 + 2 A^*}{2 (k_{1-\beta}^2 c_1 - 1)} \right)^2 - \frac{k_{1-\beta}^2 \tilde{u}^2(\tilde{a} = 0) - (A^*)^2}{k_{1-\beta}^2 c_1 - 1}} \quad (2.21)$$

Für β wird ebenfalls ein Fehler von 5% angenommen, daher ergibt sich für $k_{1-\beta}$ ein Wert von 1,645.

2.3 Auswertung der AMS

Die gerätespezifischen Korrekturen der AMS erfolgten an der ETH Zürich. In dieser Arbeit wird daher nur ein Teil der Auswertung vorgestellt.

Tabelle 2.2: Übersicht der verwendeten Faktoren der AMS

Faktor	Bezeichnung
Y_x	Blindkorrigiertes Verhältnis des Probensignals bezogen auf ^{242}Pu
$n_{x,S}$	Counts auf der Masse x der Probe
$n_{x,B}$	Counts auf der Masse x der Blindprobe
x_S	Tracerbezogenes Ausgangsverhältnis der Probe
x_B	gemittelt tracerbezogenes Ausgangsverhältnis der Blindprobe

In Tabelle 2.2 sind die in diesem Abschnitt verwendeten Faktoren aufgelistet und beschrieben.

Als Ausgangsdaten lagen jeweils die atombezogenen Verhältnisse der einzelnen Isotope zum Tracerisotop ^{242}Pu ($^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ und $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$) mit ihren Unsicherheiten vor.

Um aus diesen Ausgangsverhältnissen das Probensignal zu erhalten, muss zunächst wieder eine Blindwertkorrektur durchgeführt werden. Dazu wird aus den einzelnen Verhältnissen eines Isotops der gewichtete Mittelwert der Blindproben ermittelt (siehe Gleichung (2.6)). Dieser Faktor wird dann von den Ausgangsverhältnissen abgezogen. Für das Isotop ^{240}Pu gilt dann beispielsweise Folgendes:

$$Y_{240} = \frac{n_{240,S}}{n_{242,S}} - \frac{n_{240,B}}{n_{242,B}} = x_S - x_B \quad (2.22)$$

Für ^{239}Pu wird die Blindwertkorrektur analog berechnet.

Um das nun interessante Verhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ zu erhalten, müssen die beiden Ausgangsverhältnisse durcheinander geteilt werden. Die Unsicherheit lässt sich dann über folgende Gleichung bestimmen:

$$u^2(Y_{240}/Y_{239}) = \frac{1}{Y_{239}^2} \cdot u^2(Y_{240}) + \frac{Y_{240}^2}{Y_{239}^4} \cdot u^2(Y_{239}) \quad (2.23)$$

2.3.1 Charakteristische Grenzen

Bei den gemessenen Verhältnissen $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ und $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ liegt die Tracermenge für ^{242}Pu weit über der Nachweisgrenze, so dass das Verhältnis als auf ^{242}Pu normierte Messung von ^{240}Pu bzw. ^{239}Pu verstanden werden kann. Dies gilt für das

ermittelte Verhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ nicht, sodass das Konzept der charakteristischen Grenzen nicht einfach übertragen werden kann. Daher werden die Grenzen jeweils für die Ausgangsverhältnisse bestimmt, hier am Beispiel für das Isotop ^{240}Pu . Es gilt:

$$Y_{240} = \frac{n_{240,P}}{n_{242,P}} - \frac{n_{240,B}}{n_{242,B}} = x_S - x_B \quad (2.24)$$

mit einer Unsicherheit von:

$$u^2(Y_{240}) = u^2(x_S) + u^2(x_B) \quad (2.25)$$

Für die Unsicherheit des wahren Wertes an der Stelle Null kann vereinfacht angenommen werden, dass folgende Gleichung gilt:

$$\tilde{u}^2(0) = 2 \cdot u^2(x_B) \quad (2.26)$$

Die Erkennungsgrenze wird folgendermaßen bestimmt:

$$Y^* = k_{1-\alpha} \cdot \tilde{u}(0) \quad (2.27)$$

Sind lediglich $\tilde{u}(0)$ und $u(Y)$ bekannt, so reicht für $Y > 0$ oft die folgende lineare Interpolation aus ([Mic99]):

$$\tilde{u}^2(Y^\#) = \tilde{u}^2(0) \cdot \left(1 - \frac{Y^\#}{Y_{240}}\right) + u^2(x) \cdot \frac{Y^\#}{Y_{240}}. \quad (2.28)$$

Die Nachweisgrenze wird darüber bestimmt zu:

$$Y^\# = Y^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(Y^\#). \quad (2.29)$$

3 Proben

In dieser Arbeit wurden Boden- und Bewuchsproben aus Japan sowie Referenzproben untersucht. Die Referenzproben stammen zum einen von der IAEA, zum anderen aus der Ukraine und dienen der Methodenvalidierung.

3.1 Proben aus Japan

Das Probenmaterial aus Japan stammt zum einen aus unmittelbarer Nähe zum havarierten Kernkraftwerk, zum anderen aus größerer Entfernung dazu. Die Probenahmestellen sind in Abbildung 3.1 graphisch dargestellt und mit den genauen Koordinaten und der jeweiligen Entfernung zum Kernkraftwerk in Tabelle 3.1 aufgeführt.

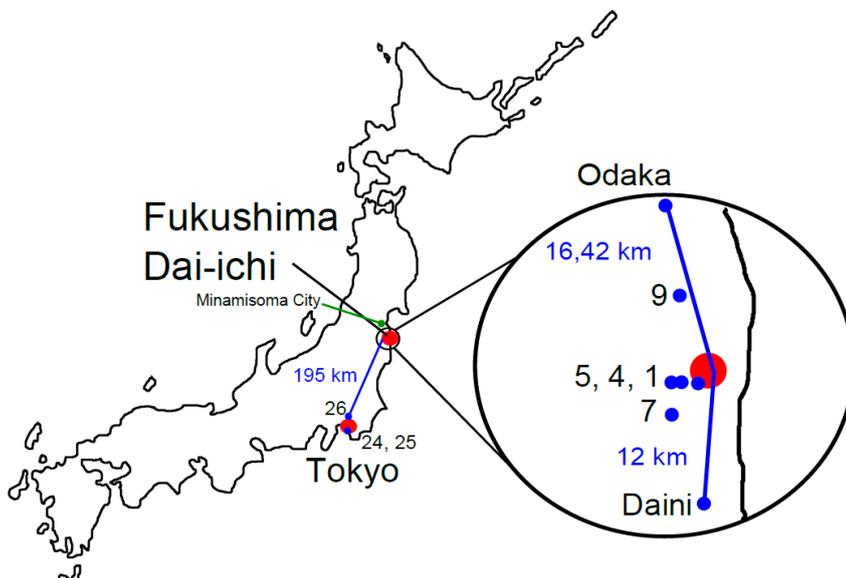


Abbildung 3.1: Karte von Japan

Tabelle 3.1: Probenahmestellen der Japan-Proben, die km-Angaben in der Spalte Probenahmewert beziehen sich auf eine ungefähre Angabe der Entfernung zum Gelände des Kernkraftwerks Fukushima Dai-Ichi

Art	Bezeichnung	Probenahmewert	Koordinaten	Entfernung zum Reaktor in km
Boden	W-1	Main Gate	37°25'02"N 141°01'29" E	0,88
	W-4	1.0 km	37°25'04" N 141°01'01" E	1,5
	W-5	1.5 km	37°25'03" N 141°00'44" E	1,89
	W-7	4.1 km	37°23'19" N 141°00'30" E	4,25
	W-9	Chinyo-ji temple	37°29'45" N 141°00'05" E	8,7
	W-10	Daini power plant	37°20'31" N 141°00'51" E	11,96
	W-11	Odaka, Minamisoma	37°33'57" N 140°59'31" E	16,42
	W-12	Odaka, Minamisoma	37°33'57" N 140°59'31" E	16,42
	W-13	Main Gate	37°25'02"N 141°01'29" E	0,88
	W-15	1.0 km	37°25'04" N 141°01'01" E	1,5
	W-17	1.5 km	37°25'03" N 141°00'44" E	1,89
	Bewuchs	W-18	4.1 km	37°23'19" N 141°00'30" E
W-20		Chinyo-ji temple	37°29'45" N 141°00'05" E	8,7
W-21		Daini power plant	37°20'31" N 141°00'51" E	11,96
W-22		Odaka, Minamisoma	37°33'57" N 140°59'31" E	16,42
W-24		Yokohama 1	35°32'07" N 139°38'03" E	244
W-25		Yokohama 2	35°32'07" N 139°38'03" E	244
Boden	W-26	Kashiwa	35°52'48" N 139°59'09" E	195
	J-1	Minamisoma City	—	30
Boden	J-2	Minamisoma City	—	30

Die Boden- sowie Bewuchsproben W-1 bis W-26, die unter anderem in unmittelbarer Nähe zum Kernkraftwerk Fukushima Dai-ichi entnommen wurden, wurden von Dr. Georg Steinhauser vom Atominstitut der TU-Wien zur Verfügung gestellt und dort auf Strontium untersucht. Die Entnahme der Proben W-1 bis W-22 fand am 21. Dezember 2011 statt, die der Proben W-24 bis W-26 dagegen schon am 26.10.2011.

Die Bodenproben J-1 und J-2 stammen aus dem Ort Minamisoma City (Präfektur Fukushima), Ortsteil Haramachi, welcher ungefähr 30 km nordnordwestlich vom Kernkraftwerk Fukushima Dai-ichi entfernt liegt. Die Probenahme erfolgte am 31.10.2011. Es wurden dabei ungefähr die oberen 3-5 cm des Bodens abgetragen.

Die Probe J-1 stammt aus einem Blumenkübel des „Royal Hotel Maruya“ in ungefähr 4 m Höhe über dem Boden. Der Blumenkübel war teilweise überdacht. Probe J-2 wurde auf einem Parkplatz („Haranomadi-ekimae Poststation“) entnommen, der ungefähr 100 m von der ersten Probenahmestelle entfernt ist. Die oberste Erdschicht zeigte Moosbewuchs.

Diese Proben wurden bereits gammaspektrometrisch untersucht und zeigten eine erhöhte Aktivität der künstlichen Radionuklide ^{137}Cs , ^{134}Cs und ^{110m}Ag . Probe J-2 zeigt für alle Radionuklide eine ungefähr zehnfach höhere spezifische Aktivität als in Probe J-1 (s. [Taw12]).

3.2 IAEA-Referenzproben

Es wurden Referenzmaterialien der IAEA gewählt, die Plutonium aus verschiedenen Quellen enthalten. Die Probe IAEA-375 enthält Reaktorplutonium aus Tschernobyl, die Probe IAEA-Soil-6 Plutonium aus globalem Fallout und die IAEA-384 Plutonium von einem Kernwaffen-Testgelände.

Die Probe IAEA-375 wurde auf dem Staatsgut „Staryi Viskov“ in Novozybkov, Brjansk, Russland, im Juli 1990 nach der Reaktorkatastrophe von Tschernobyl entnommen. Es wurden dabei die obersten Bodenschichten bis zu einer Tiefe von 20 cm entnommen. Das Material wurde anschließend luftgetrocknet und gesiebt und anschließend homogenisiert. Der Boden wurde durch Reaktorplutonium aus Tschernobyl kontaminiert und enthält daher Anteile von $^{239+240}\text{Pu}$ sowie ^{238}Pu .

Die Entnahme der Probe IAEA-Soil-6 fand in Österreich in der Nähe von Ebensee statt. Der Probenahmeort liegt in einer Höhe von 1100 m über dem Meeresspiegel. Das Material wurde zunächst gesiebt und anschließend verascht. Die Asche wurde im folgenden Schritt gemahlen, gesiebt und homogenisiert. Die Probe enthält

hauptsächlich Anteile von $^{239+240}\text{Pu}$ und wurde mit Plutonium aus dem globalen Fallout kontaminiert.

Die Sediment-Probe IAEA-384 wurde auf Fangataufa Lagoon in Französisch-Polynesien im Juli 1996 entnommen, wo von 1966 bis Januar 1996 nukleare Kernwaffentests durchgeführt wurden. Die Probe wurde zunächst für zwei Stunden eingefroren und anschließend gefriergetrocknet. Das zweite Trocknen fand bei einer konstanten Temperatur von 40°C und einem Druck von 0,02 mbar statt. Das Sediment wurde anschließend in ein Pulver gemahlen, gesiebt und unter Stickstoffgas homogenisiert. Diese Probe dient als Referenzmaterial für waffenfähiges Plutonium. Sie enthält Anteile von $^{239+240}\text{Pu}$ und ^{238}Pu .

3.3 Proben aus Tschernobyl

Es wurden weiterhin Referenzproben aus dem Umfeld von Tschernobyl verwendet, die im Rahmen der Arbeit von Tanja Bisinger schon per AMS vermessen wurden und die gleiche chemische Aufbereitung durchlaufen haben [Bis09].

Untersucht wurden dabei Proben aus Christinowka. Die Ortschaft liegt in der hochkontaminierten Zone 2. Es wurden dabei Proben aus einem Bodenprofil an einem Flussufer sowie einer Wiese untersucht. Die Flussuferproben wurden in einem Waldstück am Ufer des Flusses Uz entnommen. Verwendet wurden die beiden Schichten 1-2 cm und 2-3 cm, welche die höchsten Plutoniumaktivitäten bei den zuvor durchgeführten Messungen aufwiesen. Die Isotopenverhältnisse, die in diesen Proben gemessen wurden, haben gezeigt, dass das darin befindliche Plutonium aus dem Reaktor von Tschernobyl stammt.

Es wurden noch zwei weitere Proben aus Christinowka verwendet, die von einer Wiese stammen, die nur wenige 100 m von dem Probenahmeort am Flussufer entfernt liegt. Auch hier wurden die Schichten 0-1 cm und 1-2 cm mit den höchsten Plutoniumaktivitäten verarbeitet, wobei die Gesamtaktivität des Plutoniums in diesen Proben deutlich geringer ist als am Flussufer.

4 Versuchsdurchführung

Die Aufbereitung der Bodenproben wurde anhand der Vorschrift aus [Bis09] durchgeführt und teilweise für die geringen Probenmenge angepasst. Für die Probenvorbereitung und den Aufschluss der Bewuchsproben wurde die Versuchsvorschrift aus [Bis12] verwendet. Die Vorschriften sind in Kurzform im Anhang zu finden.

4.1 Probenvorbereitung

In diesem Abschnitt wird die Probenvorbereitung für die Bodenproben und die Bewuchsproben beschrieben. Hierbei geht es unter anderem um das Abtrennen der Skelettmatrix bei Bodenproben sowie die nötigen Veraschungsprogramme, um die organische Matrix aus den Proben zu entfernen.

4.1.1 Bodenproben

Die Bodenproben aus der Ukraine, die Proben IAEA-375 und IAEA-Soil-6 sowie die Japan Proben J-1 und J-2 lagen gesiebt und homogenisiert vor. Aufgrund der geringen Probenmenge wurde bei den Bodenproben aus Japan W-1 bis W-26 auf ein Aussieben der Skelettmatrix verzichtet, um zusätzliche Verluste an Probenmaterial zu vermeiden.

Alle Proben wurden jeweils in eine Porzellanschale eingewogen und bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Damit sich die noch vorhandenen organischen Verbindungen im nachfolgenden Aufschluss nicht störend auswirken, fand zunächst eine Veraschung der Proben in einem Ofen statt. In Tabelle 4.1 ist das verwendete Temperatur-Zeit-Programm dargestellt.

Nach Abkühlen der Proben wurden die Porzellanschalen in einen Exsikkator gestellt, um zu verhindern, dass die Proben Luftfeuchtigkeit binden.

Tabelle 4.1: Veraschungsprogramm des Ofens für die Bodenproben

	Aufheizen	Zeit zum Aufheizen	Halten der Temperatur
Schritt 1	260 °C	24 h	12 h
Schritt 2	300 °C	4 h	12 h
Schritt 3	350 °C	5 h	12 h
Schritt 4	410 °C	6 h	12 h
Schritt 5	450 °C	4 h	12 h

4.1.2 Bewuchsproben aus Japan

Die Vermessung der einzelnen Massen der Bewuchsproben fand bei Zimmertemperatur statt.

Zum Veraschen wurden die Proben in Schmelztiiegeln in den Ofen gebracht und haben das in Tabelle 4.2 dargestellte Programm durchlaufen. Die Asche wurde bis zum Aufschluss ebenfalls in einem Exsikkator aufbewahrt.

Tabelle 4.2: Veraschungsprogramm des Ofens für die Bewuchsproben

	Aufheizen	Zeit zum Aufheizen	Halten der Temperatur
Schritt 1	350 °C	0,5 h	0,5 h
Schritt 2	400 °C	0,5 h	12 h
Schritt 3	600 °C	0,5 h	6 h

4.2 Aufschluss der Proben

Für den Aufschluss der Proben wurden unterschiedliche Verfahren für die Boden- und Bewuchsproben angewendet. Für die Bodenproben wurde ein Salpeter- und Flusssäureaufschluss verwendet, bei dem die Probe nach jeder Säurezugabe unter einer Heizlampe bis zur Trockene eingengt wird. Bei den Bewuchsproben wurde ein Mikrowellendruckaufschluss durchgeführt.

4.2.1 Aufschluss der Bodenproben

Nach dem Veraschen wurden alle Bodenproben einem Säureaufschluss unterzogen. Es wurden dazu konzentrierte Fluss- und Salpetersäure verwendet. Aufgrund ih-

rer stark oxidierenden Wirkung eignet sich Salpetersäure sehr gut für Aufschlüsse. Die Flusssäure wurde zusätzlich verwendet, um die Silikatmatrix in den Proben aufzuschließen.

Es wurden in der Regel 5-10 g Asche in ein Perfluoralkoxy-Copolymer-Becherglas (PFA) eingewogen und zunächst mit wenigen Tropfen destillierten Wassers angefeuchtet. Bei vorsichtiger Zugabe einer schwach konzentrierten Salpetersäure ($c = 1 \text{ mol/l}$) kam es bei einigen Proben, aufgrund der Reaktion der in den Proben enthaltenen Carbonat mit der Säure, zu einer starken Gasentwicklung. Sobald diese Gasentwicklung bei Zugabe der verdünnten Salpetersäure nachgelassen hatte, erfolgte die langsame Zugabe von konzentrierter Salpetersäure.

Des Weiteren wurden anfangs ungefähr $50 \text{ mBq } ^{242}\text{Pu}$ als Tracer hinzugegeben. Diese Menge wurde allerdings bei späteren Proben auf ungefähr 30 mBq verringert.

Der Aufschluss teilt sich in fünf Phasen auf, bei denen die Menge an zugegebener Flusssäure zuerst zunimmt und dann wieder abnimmt.

- Zugabe von 20 ml konz. Salpetersäure
- Zugabe von 10 ml konz. Salpetersäure und 10 ml konz. Flusssäure
- Zugabe von 20 ml konz. Flusssäure
- Zugabe von 10 ml konz. Salpetersäure und 10 ml konz. Flusssäure
- Zugabe von 20 ml konz. Salpetersäure

Nach jedem Schritt wurde die Lösung unter der Heizlampe unter ständigem Rühren bis zur Trockene eingengt.

Dieses Verfahren wurde so gewählt, dass die Silikate in Siliziumtetrafluorid oder Hexafluorokieselsäure überführt werden. Es handelt sich dabei jedoch nicht um einen Vollaufschluss.

Bei den Bodenproben aus Japan W-1 bis W-26 wurde die Menge der zugegebenen Säuren aufgrund der geringeren Probenmasse halbiert.

4.2.2 Aufschluss der Bewuchsproben

Bei den Bewuchsproben wurde ein Mikrowellen-Druck-Aufschluss am Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis der Analytischen Chemie durchgeführt. Hierbei wurde mit Königswasser und Flusssäure gearbeitet. Benutzt wurde das Mikrowellensystem „ μ PREP-A MWS Star T - System“ der Firma „MLS GmbH / Leutkirch“. Gearbeitet wurde dabei nach dem von der Firma vorgegebenen Vorlage eines Totalaufschlusses (E700-Boden „TAS“ vom 16.07.1999). Dazu wurde die

komplette Probenasche mit 8 ml konzentrierter Salpetersäure, 5 ml konzentrierter Salzsäure und 2 ml konzentrierter Flusssäure versetzt.

Die Mikrowelle lief dann nach dem in Tabelle 4.3 dargestellten Programm:

Tabelle 4.3: Programm für den Mikrowellen-Druck-Aufschluss

	Zeit	Leistung	Temperatur
Schritt 1	6 min	1200 W	160°C
Schritt 2	6 min	1200 W	210°C
Schritt 3	20 min	1200 W	210°C

Die Proben wurden danach mindestens 90 min in Ruhe belassen, damit Temperatur und Druck abnehmen konnten.

Die Aufschlusslösung wurde danach zur Überführung ins IRS in Kautexflaschen umgefüllt. Die einzelnen Behälter wurden mit halbkonzentrierter Salpetersäure gespült und ebenfalls in die zugehörige Kautexflasche gefüllt. Diese Lösung wurde nach der Überführung in ein PFA-Becherglas umgefüllt und unter ständigem Rühren unter der Heizlampe bis zur Trockene eingedampft.

Um noch mögliche Fluoridreste zu entfernen, wurden wiederholt 10 ml konzentrierte Salpetersäure hinzugegeben und anschließend komplett eingengt. Anders als bei den Bodenproben handelte es sich hier um einen Vollaufschluss und es blieb kein Bodensatz übrig.

Nach beiden Aufschlussverfahren wurde der Rückstand der Probe in 20 ml (für die Japan-Proben W-1 bis W-26 nur 10 ml) einer Lösung aus Aluminiumnitrat ($c=1$ mol/l) in verdünnter Salpetersäure ($c=3$ mol/l) aufgenommen.

Die Probelösung der Bodenproben wurde zunächst durch einen Faltenfilter vorfiltriert, das PFA-Becherglas wurde in zwei Schritten jeweils mit 2,5 ml 3M-Salpetersäure gespült, welche ebenfalls auf den Faltenfilter gegeben wurde. Dieser Schritt war bei den Bewuchsproben nicht notwendig.

Vor der chemischen Trennung wurden alle Proben durch einen Blaubandfilter gefiltert. Das Becherglas wurde mit 3M-Salpetersäure gespült und ebenfalls auf den Filter gegeben.

4.3 Chemische Trennung des Plutoniums

Für die chemische Trennung wird in dieser Arbeit die Extraktionssäule TEVA resin (Tetra Valent Actinides) der Firma „Triskerm International“ verwendet. Diese

eignet sich hervorragend dazu, vierwertige Actinide von anderen Actiniden zu trennen. Daher ist es wichtig, die Oxidationsstufe des Plutoniums genau einzustellen. Die Säule wurde an einer Vakuumbox montiert, wie in Abbildung 4.1 dargestellt. Unterhalb der Pipettenöffnung wurde ein Becherglas zum Auffangen der Flüssigkeit positioniert.



Abbildung 4.1: Aufbau für die chemische Trennung [Bis09]

Zum Einstellen der Oxidationsstufe des Plutoniums wurden zunächst 2 ml Eisensulfamat-Lösung ($c=0,6 \text{ mol/l}$) hinzugegeben, um die Plutoniumionen höherer Oxidationsstufe auf ein dreiwertiges Niveau zu reduzieren. Dieser Vorgang war wichtig, da in einer wässrigen Lösung verschiedene Oxidationsstufen des Plutoniums gleichzeitig auftreten können. Durch die oxidierende Wirkung der Salpetersäure während des Aufschlusses war davon auszugehen, dass sich höhere Oxidationszustände des Plutoniums in der Lösung befinden. Nach fünf Minuten erfolgte die Zugabe von 0,5 ml Natriumnitrit ($c=3,5 \text{ mol/l}$), wodurch eine Oxidation von Pu(III) zu Pu(IV) statt findet. Um noch verbliebene Gase aus der Lösung zu entfernen, wurde die Lösung in einem Wasserbad für zwanzig Minuten bei 85° C erhitzt. Anschließend lässt man die Lösung wieder auf Raumtemperatur abkühlen.

Während des Erhitzens entsteht in manchen Proben ein Niederschlag, welcher eine weitere Filtration durch den Blaubandfilter unerlässlich gemacht hat. Bei dieser Filtration wurde das Becherglas wieder in zwei Schritten mit jeweils 2,5 ml 3M-Salpetersäure gespült und auf den Filter gegeben.

Um nun eine maximale Retention des vierwertigen Plutoniums an der TEVA-Säule zu erreichen, wurde die Säule mit 3M-Salpetersäure konditioniert [Hor95].

In diesem Milieu weisen sechswertiges Uran und dreiwertiges Americium eine geringere Retention an der Säule auf. Allerdings können sich tetravalentes Thorium und tetravalentes Neptunium in dieser Säurekonzentration ebenfalls gut an die Säule anhaften. Beim Zuführen der Probelösung auf die Säule wurde eine Durchflussgeschwindigkeit von 0,5 ml/min eingestellt. Das verwendete Becherglas wurde ebenfalls in zwei Schritten mit jeweils 2,5 ml 3M-Salpetersäure gespült und diese auf die Säule gegeben. Damit noch anhaftendes Uran von der Säule entfernt wird, wurden nochmal 15 ml 3M-Salpetersäure auf die Säule gegeben; in diesem Fall kann die Durchflussgeschwindigkeit auf 3 ml/min erhöht werden. Durch Zugabe von 5 ml 9M-Salzsäure kommt es zu einer Überführung in ein Chlorid-System, in welchem das eventuell vorhandene Thorium von der Säule eluiert wurde. Auch hier betrug die Durchflussgeschwindigkeit 3 ml/min.

Das Plutonium wird durch Reduktion in Pu(III) von der Säule eluiert. Durch Zugabe von 5 ml Hydroxylamin ($c = 0,1\%$) wird das Plutonium mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 0,5 ml/min von der Säule gelöst.

Soll die Probe alphaspektrometrisch vermessen werden, wurde 1 ml Elektrodepositionslösung hinzugegeben und unter der Heizlampe komplett eingedampft.

4.4 Elektrodeposition

Eine Elektrodeposition wird durchgeführt, um ein sogenanntes nahezu masseloses und homogenes Präparat herzustellen. Solche Präparate werden für alphaspektrometrische Untersuchungen benötigt, damit die Selbstabsorption innerhalb der Probe so gering wie möglich gehalten wird.

Für die Herstellung eines solchen Präparates eignet sich eine Elektrodepositionszelle, die in Abbildung 4.2 dargestellt ist.



Abbildung 4.2: Aufbau einer Elektrodepositionsapparatur [Bis09]

In den Boden der Apparatur kann ein Edelstahlplättchen als Kathode so platziert werden, dass es während der Deposition nicht verrutscht. Desweiteren werden für jede Probe eigene PP-Trichter und Dichtungsringe verwendet um eine Kreuzkontamination zu vermeiden. Im Deckel der Zelle wird ein Platindraht befestigt, der als Anode dient. Zusätzlich befinden sich im Deckel Löcher, damit Gase entweichen können und Lösungen in die Zelle hinzugefügt werden können.

Für die Herstellung des Präparats wurde der Probenrückstand in 10 ml der Elektrodepositionslösung aufgenommen und unter der Heizlampe solange leicht erhitzt bis sich der Rückstand vollständig gelöst hatte.

Nach Aufbau der Elektrodepositionszelle wurde diese auf Dichtigkeit überprüft und die Probelösung hinzugegeben. Das Becherglas wurde hier mit 2 ml der Elektrodepositionslösung gespült und diese ebenfalls in die Zelle gegeben.

An dem Deckel der Zelle wurde der Platindraht montiert und so positioniert, dass er nur wenige Millimeter über dem Edelstahlplättchen endet. Die Zelle wurde nun an eine Stromquelle angeschlossen (Stromstärke $I=950$ mA). Die Elektrolysezeit betrug zwei Stunden. Dabei bildeten sich an der Kathode Hydroxide aus.

Nach zwei Stunden wurde dann über die Öffnung im Deckel 1 ml konzentrierter Ammoniaklösung hinzugegeben, um das Auflösen der Hydroxide beim Abschalten der Spannung zu verhindern. Nach ungefähr einer Minute wurde die Spannungsquelle abgeschaltet und die Elektrodepositionslösung verworfen. Das Edelstahlplättchen wurde mit wenigen Millilitern 5%-iger Ammoniaklösung, Ethanol und Aceton abgespült und für 30 Minuten auf der Heizplatte ausgeheizt. In diesem Schritt fand eine Umwandlung der Hydroxide in die stabileren Oxide statt, die Hydroxide könnten ansonsten durch den Unterdruck im Vakuum evaporieren.

Nach Abkühlen des Plättchens, wurde es in eine Petrischale gelegt und konnte in dieser Form solange gelagert werden bis es alphaspektrometrisch vermessen werden soll. In Abbildung 4.3 ist ein Edelstahlplättchen mit abgeschiedenen Oxiden dargestellt.

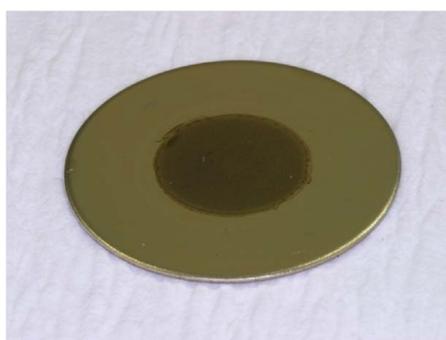


Abbildung 4.3: Darstellung eines Edelstahlplättchens [Bis09]

4.5 AMS-Präparat

Dieser Abschnitt beschreibt die Herstellung des AMS-Präparats aus dem zuvor hergestellten Metallplättchen für die Alphaspektrometrie.

Um das Plutonium wieder vom Edelstahlplättchen abzulösen, wurde dieses in einem PFA-Becherglas in 10 ml 3M-Salpetersäure für zwei Stunden bei 70 °C erhitzt. Wenn keine Elektrodeposition durchgeführt wurde, wurde die Restlösung nach der chemischen Trennung komplett eingengt und der Rückstand in 10 ml 3M-Salpetersäure aufgenommen.

Da sich im Alphaspektrum in der Regel noch Uran-Verunreinigungen bemerkbar machten, wurde eine erneute chemische Trennung durchgeführt, die analog zu dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen Verfahren abläuft. Bei der zweiten Trennung wurde allerdings auf eine Filtration verzichtet, bevor die abgekühlte Lösung auf die TEVA-Säule gegeben wurde. Hier wurde nun ein Schmelztiegel als Auffangbehälter für das Plutonium verwendet.

Im Anschluss daran wurden anfangs 0,5 ml Eisen(III)-Nitrat-Lösung (2 mg Fe/ml) für die spätere Kopräzipitation hinzugegeben. Die Probelösung wurde dann für 10 Minuten auf einer Heizplatte erhitzt. Unter Zugabe von 1 ml konzentrierter Ammoniaklösung wurde das Plutonium mit dem Eisenhydroxid aus der Lösung gefällt. Die Lösung wurde nun vorsichtig unter der Heizlampe eingengt. Das eingengte Eisenhydroxid ist in Abbildung 4.4 dargestellt.



Abbildung 4.4: Eisenhydroxid vor dem Brennen der Probe (erhöhte Eisenzugabe)

Im Muffelofen fand eine Überführung des Eisenhydroxids in Eisenoxid statt, indem der Schmelztiegel im Ofen innerhalb von 8 Stunden auf 800 °C aufgeheizt und diese für 4 Stunden gehalten wurde.

Es hat sich allerdings gezeigt, dass sich das Eisenoxid hauptsächlich am Rand des Schmelztiegels eingebrannt hatte und sich ein Rückstand gebildet hatte, den man

nur schlecht vom Boden und Rand des Schmelztiegels abkratzen konnte. Daher erfolgte eine Erhöhung der Menge an zugegebenen Eisennitrat in den nachfolgenden Proben auf 2 ml einer Lösung, die 5 mg Eisen pro ml enthält. Dafür erfolgte eine Erhöhung der Zugabe der Ammoniaklösung auf 2 ml. Bei den Bewuchsproben wurden insgesamt 2,5 mg Eisen hinzugegeben und mit 1 ml 25%-iger Ammoniaklösung ausgefällt.

Nach Abkühlen der Probe konnte das Eisenoxid aus dem Schmelztiegel herausgekratzt und abgewogen werden. Es musste dabei darauf geachtet werden, dass nicht mehr als jeweils 50 pg an ^{242}Pu in dem Eisenoxid enthalten sind. Das Eisenoxid wurde ungefähr mit der gleichen Menge Aluminiumpulver (325 mesh, 99,97% Reinheit) vermengt und mit einem Stößel homogenisiert. Bei den Bewuchsproben wurde Niobpulver statt Aluminium verwendet.

Die Probe wurde mit Hilfe eines Presswerkzeugs in ein Aluminiumtarget gepresst, welches in Abbildung 4.5 dargestellt ist, und mit einer Spatelspitze des Aluminiumbeziehungsweise Niobpulvers bedeckt. Dieses verhindert ein Durchbrennen der Probe in der AMS-Anlage.

Bis zur Messung wurde das Target trocken gelagert.



Abbildung 4.5: Aluminium-Target

5 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die ermittelten Ergebnisse dargestellt. Zunächst werden die Ergebnisse der Referenzproben zur Validierung der verwendeten Methode erläutert und mit den Ergebnissen aus vorherigen Messungen verglichen. Anschließend werden die Ergebnisse der Japan-Proben dargestellt, mit Referenzwerten verglichen und den entsprechenden Quellen zugeordnet.

Aufgrund zu weniger Referenzwerte konnte die Probenaufbereitung der Alphaspektrometrie für das Isotop ^{238}Pu nicht eindeutig validiert werden. Zudem lagen alle Werte für ^{238}Pu der Messproben unterhalb der Nachweis- und Erkennungsgrenze. Auf eine Diskussion von ^{238}Pu wird daher verzichtet.

5.1 Methodvalidierung

Bei den Referenzproben ist zwischen den Proben der IAEA und den Proben aus der Ukraine zu unterscheiden. Diese Proben wurden bereits in vorherigen Arbeiten untersucht, so dass Vergleichswerte für die Messungen mit der AMS zur Verfügung stehen [Bis09].

5.1.1 Konformitätsprüfung

Um zu überprüfen, ob zwei Messwerte als übereinstimmend betrachtet werden können, wird eine Konformitätsprüfung nach Weise [Wei94] durchgeführt. Anhand folgender Formel

$$\beta \leq \frac{|x_1 - x_2|}{\sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2}} \quad (5.1)$$

werden die Messwerte x_1 und x_2 mit deren Unsicherheiten $u(x_1)^2$ und $u(x_2)^2$ auf Übereinstimmung geprüft. Dieser Wert wird als Maß zur Entscheidungshilfe herangezogen. Wenn sich für die zu prüfenden Messwerte ein β größer als drei ergibt, gelten die Messwerte nicht mehr als verträglich miteinander.

5.1.2 Referenzmaterial der IAEA

Die IAEA-Proben wurden sowohl alphaspektrometrisch als auch mittels AMS vermessen. Für die jeweiligen Proben liegen unterschiedliche Referenzwerte vor. Dazu gehören die Daten, die von der IAEA veröffentlicht wurden sowie die Ergebnisse der AMS-Messungen aus der Doktorarbeit von Tanja Bisinger [Bis09].

Aus der Messung der Alphaspektrometrie können die Absolutwerte des Summenpeaks von $^{239+240}\text{Pu}$ sowie des Isotops ^{238}Pu entnommen werden. Aus der AMS-Messung kann das Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ermittelt werden. Der Konformitätsparameter bezieht sich jeweils auf den Wert der Referenzprobe sowie auf den in dieser Arbeit ermittelten Messwert. Für die IAEA-Proben wird zusätzlich das Konfidenz-Intervall (Kon.-Int.) angegeben, bei dem eine 5%-ige Abweichung vom Wert angenommen wird.

Die Probe IAEA-375 dient als Referenzprobe für eine Kontamination mit Reaktorplutonium aus Tschernobyl. Für diese Probe liegen Referenzwerte der Absolutwerte als auch des Isotopenverhältnisses vor. Die Mess- und Vergleichswerte sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1: Mess- und Vergleichswerte für die Bodenprobe IAEA-375

	spez. Aktivität $^{239+240}\text{Pu}$ Bq/kg	Kon.-Int. 95% Bq/kg	β	Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ at/at	β
Messwert	$0,327 \pm 0,041$	—		$0,259 \pm 0,023$	
IAEA	0,30	0,26 - 0,34	0,47	—	—
Bisinger	$0,341 \pm 0,019$	—	0,31	$0,260 \pm 0,018$	0,034

Anhand des Konformitätsparameters ist zu erkennen, dass beide Messwerte in sehr guter Übereinstimmung mit den jeweiligen Referenzwerten liegen.

Die Probe IAEA-Soil-6 wurde in Österreich entnommen und dient als Referenzprobe für Plutonium aus globalem Fallout. Hier liegen ebenfalls Werte aus der Alphaspektrometrie und der AMS vor. Diese Werte sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Bei der Probe IAEA-Soil-6 stimmen die in dieser Arbeit gemessene Werte wieder gut mit den gemessenen Werten von Frau Bisinger überein. Zu dem Referenzwert der IAEA liegt eine größere Differenz vor, im Rahmen der Unsicherheit erreicht man aber eine gute Übereinstimmung. Dies spiegelt sich in einem β von 1,05 wieder.

Die Probe IAEA-384 stammt von Fangataufa-Lagoon und dient als Referenzmaterial für Plutonium von Kernwaffentestgebieten. Hierfür stehen nur die Vergleichs-

Tabelle 5.2: Mess- und Vergleichswerte der Probe IAEA-Soil-6

	spez. Aktivität $^{239+240}\text{Pu}$ Bq/kg	Koin.-Int. 95% Bq/kg	β	Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ at/at	β
Messwert	$1,152 \pm 0,080$	—		$0,193 \pm 0,013$	
IAEA	1,04	0,96 - 1,11	1,05	—	
Bisinger	$1,136 \pm 0,047$	—	0,17	$0,185 \pm 0,007$	0,54

werte der IAEA zur Verfügung. Der Wert für das Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ wurde dafür aus den Informationswerten zu den einzelnen Isotopen gebildet, die im Referenzblatt angegeben sind. In [Pov07] wurde der Mittelwert für das Isotopenverhältnis mit $0,049 \pm 0,001$ angegeben. Es wurden jeweils die Absolutwerte der einzelnen Isotope sowie das Isotopenverhältnis gemessen. Die Messwerte sind in Tabelle 5.3 dargestellt.

Tabelle 5.3: Mess- und Vergleichswerte der Probe IAEA-384

	spez. Aktivität $^{239+240}\text{Pu}$ Bq/kg	Koin.-Int. 95% Bq/kg	β	Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ at/at	β
Messwert	$116,505 \pm 5,804$	—		$0,054 \pm 0,002$	
IAEA	107	103 - 110	1,64	$0,049 \pm 0,005$	0,93

Der Wert der spezifischen Aktivität weicht bei dieser Probe stärker vom Referenzwert ab. Diese beiden Werte sind mit einem β von 1,64 immer noch miteinander verträglich. Betrachtet man hingegen die Summe der spezifischen Aktivitäten der von der IAEA angegebenen Informationswerten von ^{239}Pu und ^{240}Pu , welche auch für das Verhältnis herangezogen worden sind, erhält man einen Wert von $115,5 \pm 10,16$ Bq/kg für $^{239+240}\text{Pu}$. Dies entspricht einer sehr guten Übereinstimmung mit dem Messwert. Die Werte für das Isotopenverhältnis stimmen wieder gut miteinander überein.

5.1.3 Proben aus der Ukraine

Es wurden vier Proben aus Christinowka aufbereitet und vermessen. Es handelt sich dabei um zwei Proben vom Flussufer und zwei Proben von einer Wiese. Diese Proben wurden in [Bis09] auf das Isotopenverhältnis untersucht.

In Tabelle 5.4 sind die Bodenproben vom Flussufer dargestellt.

Tabelle 5.4: Ergebnisse der Proben vom Flussufer in Christinowka

	Probe 3		Probe 4	
	$^{239+240}\text{Pu}$ Bq/kg	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ at/at	$^{239+240}\text{Pu}$ Bq/kg	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ at/at
Messwert	$7,139 \pm 0,269$	$0,368 \pm 0,020$	$16,440 \pm 0,542$	$0,481 \pm 0,016$
Bisinger	$3,662 \pm 0,068$	$0,336 \pm 0,004$	$16,294 \pm 0,603$	$0,411 \pm 0,020$
β	12,53	1,567	0,18	2,73

Die Abweichung der spezifischen Aktivität bei Probe 3 entspricht ungefähr einem Faktor zwei. Dies deutet stark darauf hin, dass die Abweichung nicht auf einen Messfehler, sondern einen Rechenfehler zurückzuführen ist, welcher allerdings nicht ermittelt werden konnte. Es ist auch nicht auszuschließen, dass dieser Fehler bei dem Referenzwert aufgetreten ist. Wenn man den Faktor zwei berücksichtigt, erhält man ein β von 0,33, was einer guten Übereinstimmung entspricht. Die Werte der spezifischen Aktivität von Probe 4 weisen eine sehr gute Übereinstimmung auf. Bei den Isotopenverhältnissen dagegen liegen etwas größere Abweichungen vor. Die Werte von Probe 3 sind gut miteinander verträglich. Dagegen ist bei Probe 4 der Konformitätsparameter nur knapp unterhalb von drei, die Werte sind also nur mäßig miteinander verträglich.

Die Werte für die auf der Wiese entnommenen Proben sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Hier zeichnet sich ein ähnliches Verhalten ab. Bei Probe 1 ist das β für die spezifische Aktivität größer als 3, damit sind diese beiden Werte nicht miteinander verträglich. Die höhere Aktivität in diesem Referenzwert könnte auch daraus resultieren, dass sich in dem verwendeten Probenmaterial ein *hot particle* befand. Die Werte für das Isotopenverhältnis sind dagegen miteinander verträglich. Bei Probe 2 sind die Messwerte für die spezifische Aktivität in guter Übereinstimmung, die Isotopenverhältnisse weisen dagegen ein relativ hohes β auf. Da der Konformitätsparameter jedoch noch unter drei liegt, können die Werte gerade noch als verträglich betrachtet werden.

Tabelle 5.5: Ergebnisse der Probe aus Christinowka von der Wiese

	Probe 1		Probe 2	
	$^{239+240}\text{Pu}$ Bq/kg	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ at/at	$^{239+240}\text{Pu}$ Bq/kg	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ at/at
Messwert	$0,443 \pm 0,050$	$0,332 \pm 0,034$	$0,680 \pm 0,066$	$0,429 \pm 0,039$
Bisinger	$0,628 \pm 0,013$	$0,288 \pm 0,006$	$0,582 \pm 0,015$	$0,308 \pm 0,012$
β	3,58	1,27	1,45	2,97

Auffällig ist bei den Proben aus der Ukraine, dass gerade die Proben, die in der Alphaspektrometrie eine gute Übereinstimmung zeigen, bei den Isotopenverhältnissen eine mäßige Übereinstimmung zeigen und umgekehrt.

Anhand dieser Ergebnisse können die Methoden zur Probenaufbereitung für die Alphaspektrometrie und AMS als validiert betrachtet werden. Insbesondere bei den Proben der IAEA sind hohe Übereinstimmungen festzustellen.

5.1.4 Vergleichsmaterial

Zusätzlich wurde eine Bodenprobe aus Lahr, Süddeutschland mittels Alphaspektrometrie und AMS vermessen. Diese Probe dient nur zum Vergleich.

Für den Absolutwert aus der Alphaspektrometrie für $^{239+240}\text{Pu}$ wurde ein Wert von $0,187 \pm 0,041 \text{ Bq/kg}$ ermittelt. Für das Isotopenverhältnis von $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ wurde ein Wert von $0,176 \pm 0,025$ ermittelt. Dieser Wert spricht erwartungsgemäß für Plutonium aus dem globalen Fallout.

Diese Messungen zeigen, dass Plutonium durchaus auch in geringeren Mengen alphaspektrometrisch und mit AMS nachweisbar ist, bei der vorliegenden Probenaufbereitung.

5.2 Ergebnisse der Bodenproben aus Japan

Die Ergebnisse der Alphaspektrometrie sowie die mittels AMS ermittelten Isotopenverhältnisse für die Bodenproben aus Japan sind in Tabelle 5.6 dargestellt. Zusätzlich werden hier auch die Isotopenverhältnisse bezüglich des Tracers angegeben. Werte, die unterhalb der Erkennungsgrenze liegen, sind mit „< EG“ gekennzeichnet. Werte unter der Nachweisgrenze, aber oberhalb der Erkennungsgrenze sind mit „< x“ gekennzeichnet, wobei x für den Wert der Nachweisgrenze steht.

Viele der ermittelten Werte liegen unterhalb der Erkennungsgrenze. Aufgrund der geringen Probenmenge ergeben sich für die Proben W-1 bis W-26 höhere charakteristische Grenzen als bei den übrigen Proben (J-1, J-2 und den Referenzmaterialien). Dies zeigt sich deutlich bei den in Tabelle 5.6 angegebenen Nachweisgrenzen der alphaspektrometrischen Untersuchungen der Proben J-1, J-2 gegenüber der Probe W-1. Der ungefähr zehnfach höhere Wert der Nachweisgrenze wird im Wesentlichen durch die deutlich geringere Probenmenge begründet sein. Mit der Alphaspektrometrie konnten drei Werte oberhalb der Erkennungsgrenze

Tabelle 5.6: Ergebnisse der Alphaspektrometrie und der AMS der Bodenproben aus Japan

	Alphaspektrometrie	AMS		
	$^{239+240}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$
	Bq/kg	at/at	at/at	at/at
J-1	< 0,155	< 0,173	< EG	< 0,000312
J-2	< 0,161	$0,205 \pm 0,039$	0,000367	0,0017915
W-1	< 2,211	—	< EG	< EG
W-4	< EG	< 0,300	< EG	< 0,000185
W-5	< EG	< 0,172	< EG	0,000322
W-7	< EG	—	< EG	< EG
W-9	< EG	< 0,285	< EG	< 0,000195
W-10	< EG	< 0,220	< EG	< 0,000252
W-11	< EG	—	< EG	< EG
W-12	< EG	< 0,246	< EG	0,000226
W-24	< EG	< 0,103	< EG	0,000539
W-25	< EG	< 0,322	< 0,000144	0,000447
W-26	< EG	< 0,615	< 0,000150	0,000244

bestimmt werden. Für die übrigen Proben (W-4 bis W-26) konnte kein Probenbeitrag ermittelt werden. Dieses wird ebenfalls auf die geringen Probenmengen zurückzuführen sein. Bei den auf den Tracer bezogenen Verhältnissen zeigt sich, dass ^{239}Pu häufiger Werte über der Erkennungs- und Nachweisgrenze aufweist. Es ist daher erwartungsgemäß mehr ^{239}Pu im Probenmaterial anzunehmen. Um abschätzen zu können, aus welcher Quelle das vorliegende Plutonium stammt, wurde für die Proben, für die kein eindeutiges Verhältnis von $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ bestimmt werden konnte, ein Wert für eine obere Grenze von $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ermittelt. Dieser Wert wurde errechnet, indem man bei den beiden Ausgangsverhältnissen jeweils den Wert der charakteristischen Grenze verwendet, welche nicht überschritten wurde. Indem man diese beiden oberen Werte dividiert, erhält man eine obere Grenze für das Verhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$.

Ausschließlich für die Probe J-2 konnte für das Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ein konkreter Wert ermittelt werden. Dieser beträgt $0,205 \pm 0,039$. Im Rahmen der Unsicherheit entspricht dieses Verhältnis einem typischen Wert für Plutonium aus dem globalen Fallout (siehe Kapitel 1.4).

Bei den Proben J-1, W-5 und W-24 liegt die obere Grenze unterhalb des Wertes für globalen Fallout (0,18). Die Werte dieser Proben deuten darauf hin, dass es sich hier nicht um Plutonium aus dem Reaktor von Fukushima handelt. Bei Proben mit einer oberen Grenze größer als 0,18 können zumindest Mischungen mit

Reaktorplutonium nicht ausgeschlossen werden, ein genauer Rückschluss auf die Quelle des Plutoniums ist aber nicht möglich.

Die Proben J-1 und J-2 wurden auch mittels RIMS auf ihr Isotopenverhältnis untersucht. Diese Untersuchungen fanden im Rahmen der Bachelorarbeit von Katharina Bela statt [Bel12]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen geben bei Probe J-1 ebenfalls keine Anhaltspunkte für eine Kontamination durch Reaktorplutonium. Bei der Probe J-2 hat sich für das Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ein Wert ergeben, der ebenfalls auf Plutonium aus dem globalen Fallout hindeutet. Die Ergebnisse beider Methoden (AMS und RIMS) stehen somit im Einklang.

5.3 Isotopenverhältnisse der Bodenproben

Die ermittelten Isotopenverhältnisse aller Bodenproben sind in Abb. 5.1 dargestellt. Da die Proben durch unterschiedliche Quellen kontaminiert wurden, erstrecken sich die Werte über einen großen Bereich.

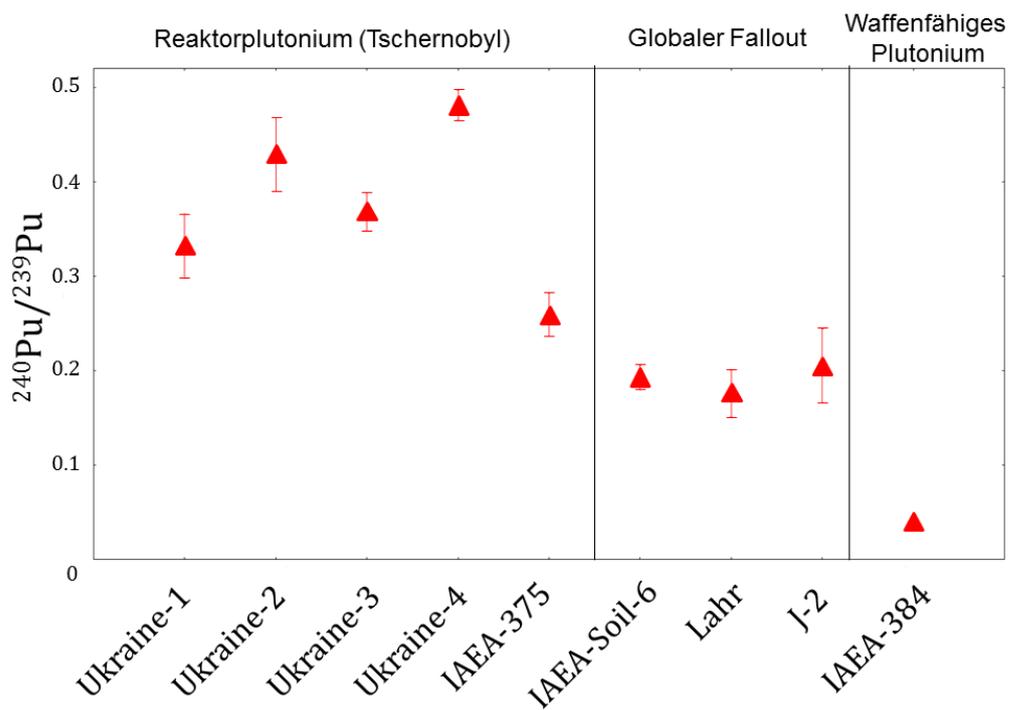


Abbildung 5.1: Übersicht der Isotopenverhältnisse der Bodenproben

Das höchste Isotopenverhältnis weisen die Bodenproben aus der Ukraine auf, da diese mit Plutonium aus dem Reaktor von Tschernobyl kontaminiert wurden. Da die Proben von unterschiedlichen Probenahmeorten sowie aus unterschiedlichen Bodentiefen stammen, variieren die Werte untereinander. Dies liegt auch daran, dass es hier zu unterschiedlichen Mischungen des Reaktorplutoniums mit dem Plutonium aus globalen Fallout gekommen ist. Daher ist der Wert der Probe IAEA-375 relativ klein, obwohl es sich hier ebenfalls um eine Kontamination mit Reaktorplutonium handelt.

Die Probe IAEA-384 von Fangataufa-Lagoon hat das kleinste Verhältnis, was typisch ist für waffenfähiges Plutonium, da der Anteil des ^{239}Pu -Isotops (Kernbrennstoff) deutlich höher sein muss als der des ^{240}Pu -Isotops.

Die Isotopenverhältnisse der Proben aus IAEA-Soil-6, Lahr und J-2 weisen dagegen Werte auf, die auf Plutonium aus dem globalen Fallout hindeuten.

5.4 Ergebnisse der Bewuchsproben

Da die Probenmengen mit Aschmassen zwischen 26 und 230 mg noch geringer sind als die der entsprechenden Bodenproben, musste bei den Bewuchsproben auf eine alphaspektrometrische Untersuchung verzichtet werden. Auf Grundlage der Erfahrung bei den Bodenproben wären keine Ergebnisse oberhalb der Erkennungsgrenze zu erwarten, während aufgrund von Verlust, Probenmaterial und ungünstigeren Tracerverhältnisses, die Messbedingungen für die AMS verschlechtert würden.

Tabelle 5.7: Messergebnisse und tracerbezogene Ausgangsverhältnisse der Bewuchsproben

Probe	Verhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	Verhältnis $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$	Verhältnis $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$	Bemerkungen
W-13	$0,381 \pm 0,046$	0,001464	0,003844	Nadeln
W-15	—	< EG	< EG	gröberes Laub, Gras
W-17	—	< EG	< EG	Gras
W-18	< 0,242	< EG	< 0,000458	Laub (verrottend)
W-20	< 0,973	< 0,000612	< 0,000629	grobe Gräser und Kräuter
W-21	—	< EG	< EG	Nadeln
W-22	$0,643 \pm 0,368$	0,000557	0,000867	grobe Gräser und Kräuter

Die Werte für das gesuchte Verhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ sowie die auf den Tracer bezogenen ermittelten Stoffmengenverhältnisse sind in Tabelle 5.7 aufgeführt. In Tabelle 5.8 sind die Aktivitäten der Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu dargestellt, die aus den

Tabelle 5.8: Aktivität der Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu

Probe	^{240}Pu mBq/g	^{239}Pu mBq/g
W-13	$0,286 \pm 0,028$	$0,204 \pm 0,015$
W-15	< EG	< EG
W-17	< EG	< EG
W-18	< EG	< 0,030
W-20	< EG	< 0,044
W-21	< EG	< EG
W-22	$0,116 \pm 0,045$	$0,049 \pm 0,021$

Verhältnissen bezüglich des Tracers ermittelt wurden. Diese konnten bestimmt werden, da die Menge an zugegebenem Tracer bekannt ist. Für die Bodenproben konnte eine solche Bestimmung der Aktivitäten nicht erfolgen, da bei diesen Proben ein deutlich höherer Anteil an ^{242}Pu in den Proben enthalten war, als die Menge der zu messenden Isotope ^{240}Pu und ^{239}Pu . Somit konnte bei den Bodenproben aus den tracerbezogenen Verhältnissen keine genaue Aktivität der einzelnen Isotope bestimmt werden, da mit Sättigungseffekten zu rechnen war.

Messwerte unterhalb der Erkennungsgrenze sind mit „< EG“ angegeben. Werte über der Erkennungsgrenze, aber unter der Nachweisgrenze sind mit „< x“ angegeben, wobei x dem Wert der Nachweisgrenze entspricht.

Wenn sich im ^{239}Pu -Signal ein Wert unterhalb der Erkennungsgrenze ergeben hat, wurde davon abgesehen, einen Wert für die obere Grenze zu bestimmen, da dies bei der Bestimmung eines Wertes für $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ einem Teilen durch Null gleich käme. Daher wurde bei den Proben W-15, W-17 und W-21 keine obere Grenze bestimmt. Bei den restlichen Bewuchsproben wurde die obere Grenze analog zu den Bodenproben bestimmt.

Aus Tabelle 5.7 geht hervor, dass die direkt am Maingate in Fukushima genommene Bewuchsprobe W-13 einen Wert für das Isotopenverhältnis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ von $0,381 \pm 0,046$ aufweist. Dieser Wert deutet stark auf eine Kontamination mit Reaktorplutonium hin. Für diese Probe wurde bei den Messungen am Atominstut in Wien auch ein deutlich höherer Wert für ^{90}Sr ermittelt [Ste13], was ebenfalls dafür spricht, dass es sich um eine Kontamination mit Kernmaterial aus dem Reaktor handeln könnte. Für die Bodenprobe W-1, die ebenfalls an dieser Stelle entnommen wurde, konnte zwar kein Isotopenverhältnis ermittelt werden, jedoch zeigt sie als einzige Probe in der Alphaspektrometrie einen Wert über der Erkennungsgrenze. Ansonsten lagen die Werte der Alphaspektrometrie für die Proben W-4 bis W-26 generell unterhalb der Erkennungsgrenze.

Auch die Probe W-22 zeigt einen stark erhöhten Wert für das Isotopenverhältnis, der jedoch durch die hohe Unsicherheit stark relativiert wird. Die hohe Unsicherheit ergibt sich aus einer relativ geringen Zählrate. Trotz des hohen Isotopenverhältnisses kann aufgrund der hohen Unsicherheit nicht sicher auf Reaktorplutonium geschlossen werden. Aus diesem Grund kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass es sich hier um Mischungen von Reaktorplutonium und Plutonium aus dem globalen Fallout handelt. Auch die Strontium- und Caesium-Untersuchungen zeigen für diese Probe schwer interpretierbare Werte. So wurde für ^{90}Sr im Vergleich zu den Caesiumwerten ein relativ hoher Wert ermittelt. Es besteht daher die Möglichkeit, dass es sich hierbei um Mischungen des Strontiums aus dem globalen Fallout sowie aus dem Reaktor handelt [Ste13]. Auch die an dieser Stelle genommenen Bodenproben W-11 und W-12 erlauben keine Aussage.

Für die Probe W-20 kann keine Aussage getroffen werden, da die obere Grenze, die sich jeweils aus den Nachweisgrenzen zusammensetzt, einen Wert nahe eins ergibt und damit jede potenzielle Quelle für Plutonium in Frage kommt.

Die Probe W-18 hat eine obere Grenze von 0,242. Dieser Wert kann für ein leicht erhöhtes Verhältnis sprechen, das sich aus globalem Fallout und Reaktor-Plutonium zusammensetzt. Eine genaue Aussage ist allerdings nicht möglich.

6 Vergleich zu weiteren Plutoniummessungen aus Japan

Da es für die Rekonstruktion des Unfallablaufs von großem Interesse ist, ob Plutonium bei dem Unfall in Fukushima entwichen ist, wurden mehrere Untersuchungen diesbezüglich unternommen. Zudem wurde in verschiedenen Studien mit Simulationsprogrammen die Plutonium Isotopenzusammensetzung des Reaktorkerns berechnet.

Es wurden unterschiedliche Modellrechnungen für das Inventar verschiedener Isotope im Reaktorkern durchgeführt. In [Sch12] wurde ein ORIGEN ARP Modell [Gau06] für die Kalkulation verwendet. Damit wurde die Isotopenzusammensetzung in den Kernen der Reaktoren aus Gebäude 1 und 3 bestimmt. In [Kir12] wurde ebenfalls ein ORIGEN ARP Modell benutzt und die Isotopenzusammensetzung des Kerns von Reaktorgebäude 4 bestimmt, der sich zum Unfallzeitpunkt komplett im Abklinglagerbecken befand. Die daraus ermittelten Werte für verschiedene Isotopenverhältnisse sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1: Errechnete Werte für verschiedene Isotopenverhältnisse für das Kernkraftwerk Fukushima Dai-ichi nach [Sch12] und [Kir12]

Verhältnis	Schwantes	Kirchner
$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	0,447 (at/at)	0,395 (at/at)
$^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	0,196 (at/at)	0,174 (at/at)
$^{241}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	123,7 (ac/ac)	118,1 (ac/ac)
$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	1,92 (ac/ac)	1,77 (ac/ac)

Während der Tage nach dem Unfall herrschte vorwiegend eine Windrichtung aus Westen, so wurden die meisten Radionuklide auf den Pazifischen Ozean getragen. Am 15. und 16. März 2011 herrschte dagegen eine Windrichtung in nordwestlicher Richtung. In dieser Zeit ging eine größere Menge an radioaktiven Stoffen, die aus dem Kernkraftwerk Fukushima entwichen sind, in Verbindung mit Niederschlag in dem Gebiet nordwestlich vom Unfallort nieder [GRS12].

In [Zhe12] wurden Proben der Bodenstreu und der obersten Bodenschichten an ver-

schiedenen Probenahmestellen in Japan mittels Sektorfeld-ICP-MS auf deren Isotopenzusammensetzung untersucht. Bei drei der untersuchten Proben haben sich Werte für $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ zwischen 0,30-0,33 ergeben, die restlichen Proben ergaben niedrigere Werte. Zwei dieser Proben wurden in 26 beziehungsweise 32 km Entfernung in nordwestlicher Richtung zum Unfallort genommen. Es handelt sich dabei um Proben aus der Bodenstreu. An diesen Stellen wurden ebenfalls Bodenproben aus der obersten Schicht untersucht, welche für $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ein Isotopenverhältnis aufwiesen, das auf globalen Fallout hindeutet. Daraus wurde geschlossen, dass das Plutonium zum Zeitpunkt der Probenentnahme (Mai 2011) noch nicht in den Boden übergegangen ist. Die dritte Probe, in der ein erhöhtes Isotopenverhältnis ermittelt wurde, stammt aus 20 km Entfernung südlich vom Reaktor. Die gemessenen Absolutwerte von $^{239+240}\text{Pu}$ liegen bei diesen drei Proben zwischen 0,059-0,329 mBq/g. Solche Werte wurden allerdings schon vor dem Unfall in Fukushima in Bodenproben in Japan gemessen (0,15 - 4,31 mBq/g) und sind daher kein Indikator für einen Austritt von Plutonium aus dem Reaktor.

In [Luj12b] und [Luj12a] wurden in Luftproben erhöhte Werte für $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ und $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ gefunden. Die Messungen fanden vom 23. März bis zum 15. April 2011 in Wilna (Litauen) statt. Die ermittelten Werte entsprachen weder einem typischen Wert für globalen Fallout noch typischen Werten des Tschernobyl Unfalls, daher wurde die Annahme getroffen, dass es sich möglicherweise um einen Langstreckentransport des Plutoniums aus dem Reaktor von Fukushima handelt. In [Sak12] wurden Wasserproben aus dem Pazifischen Ozean vor der Küste Japans und aus verschiedenen Flüssen in Japan untersucht. Nur in einer Flussprobe konnte Plutonium nachgewiesen werden, wobei der Wert für das ermittelte Verhältnis von $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ nur wenig höher war, als Werte, die vor dem Unfall in japanischem Flusswasser gemessen wurden. Auch die Proben aus dem Pazifischen Ozean wiesen ähnliche Werte auf, wie Untersuchungen des Meerwassers um Japan vor dem Unfall ergeben hatten. Damit konnte keine direkte Kontamination des untersuchten Wassers mit Plutonium aus dem Reaktor festgestellt werden.

In [Yam12] und [Ima12] wurden an mehreren Standorten, inner- und außerhalb der 20 km Zone, Bodenproben mittels Alphaspektrometrie untersucht und das Isotopenverhältnis $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ gebildet. Während bei vielen Werten ein Verhältnis ermittelt wurde, das dem des globalen Fallouts entspricht, wurden in Iitate Village und Okuma Town erhöhte Werte bestimmt. Diese Werte deuten auf eine Mischung von Plutonium aus dem globalen Fallout und aus dem Reaktor in Fukushima hin. Iitate Village liegt dabei ungefähr 30 km in nordwestlicher Richtung und Okuma Town grenzt an das Gelände des Kernkraftwerks Fukushima Dai-ichi an.

In den oben aufgeführten Untersuchungen gab es ebenfalls viele Proben, in denen das Plutoniumisotopenverhältnis nicht bestimmt werden konnte, genauso wie es in dieser Arbeit beobachtet werden konnte.

Zusammenfassend sind die Proben am auffälligsten, die in unmittelbarer Nähe zum Unfallort beziehungsweise in nordwestlicher Richtung dazu genommen wurden. Dies war aufgrund der gegebenen Windrichtungen zu erwarten.

Auch in dieser Arbeit hat sich ebenfalls gezeigt, dass Proben aus diesen Regionen die höchsten Werte aufwiesen. Wie in [Zhe12] hat sich hier ebenfalls gezeigt, dass die Bewuchsproben, bei denen auch Bodenproben entnommen wurden, deutlich höhere Werte im Isotopenverhältnis aufwiesen.

Die Messungen haben gezeigt, dass es dringend geboten ist, weitere Untersuchungen anzustellen. Insbesondere ergibt sich aus den stark unterschiedlichen Kontaminationen eng benachbarter Probenorte (Bewuchs und direkt darunter befindlicher Boden) der Hinweis auf partikulären Austrag. Solche *hot particles* bilden, wie auch *hot spots*, ein erhöhtes Risiko des Ingestion oder Inhalation bei einer möglichen Rückkehr der Bevölkerung in die evakuierten Gebiete dar. Aufgrund der extrem langen Halbwertszeiten der betrachteten Plutonium Isotope wäre dieses Problem auch bis in die ferne Zukunft relevant.

7 Anhang

7.1 Versuchsvorschriften

7.1.1 Aufschluss für Bodenproben

- 5 -10 g Asche in PFA-Becherglas einwiegen
- Mit wenig destilliertem Wasser anfeuchten
- Vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure ($c=0,1 \text{ mol/l}$) versetzen
- Langsam 10 - 20 ml konzentrierte Salpetersäure zugeben
- Zugabe des Tracers:
Alphaspektrometrie: 50 mBq
AMS: 5 mBq
- Unter Heizlampe trocknen
- Eindampfrückstand mit 10 ml konz. Salpetersäure und 10 ml konz. Flusssäure versetzen
- Unter Heizlampe trocknen
- 20 ml konz. Flusssäure zugeben
- Trocknen
- 10 ml konz. Salpetersäure und 10 ml konz. Flusssäure zugeben
- Trocknen
- 20 ml konz. Salpetersäure zugeben
- Trocknen
- Rückstand in 20 ml einer Lösung aus Aluminiumnitrat ($c=1 \text{ mol/l}$) in verdünnter Salpetersäure ($c=3 \text{ mol/l}$) aufnehmen
- Vorfiltration mit Faltenfilter

- Durch Blaubandfilter in ein 100 ml PFA- Becherglas filtrieren

7.1.2 Chemische Trennung

- Proben liegen in Lösung aus Aluminiumnitrat ($c = 1 \text{ mol/l}$) in verdünnter Salpetersäure ($c = 3 \text{ mol/l}$) vor
- 2 ml Eisensulfamat- Lösung zugeben
- 5 Minuten warten
- Zugabe von 0,5 ml Natriumnitrit ($c = 3,5 \text{ mol/l}$)
- Probelösung bei 90°C für 20 min erhitzen
- Auf Raumtemperatur abkühlen lassen
- Spritze als Vorratsgefäß auf TEVA-Säule setzen
- TEVA- Säule mit 5 ml 3 M Salpetersäure konditionieren
- Probelösung auf Säule geben, Durchflussgeschwindigkeit: 0,5 ml/min
- Becherglas mit 5 ml 3 M Salpetersäure spülen und auf Säule geben
- Säule mit 15 ml 3 M Salpetersäure spülen, Durchflussgeschwindigkeit: 3 ml/min
- Zugabe von 5 ml 9 M Salzsäure, Durchflussgeschwindigkeit: 3 ml/min
- Plutonium mit 5 ml Hydroxylamin ($c = 0,1\%$) eluieren, Durchflussgeschwindigkeit: 0,5 ml/min
- Auffanggefäß:
Für Alphaspektrometrie: 50 ml- PFA- Becherglas
Für AMS: 7 ml Schmelztiegel
- Für Elektrodeposition: Nach Elution 1 ml Elektrodepositionslösung zugeben
- Unter Heizlampe eindampfen

7.1.3 Elektrodeposition

- Depositionszelle mit Edstahlscheibe aufbauen und auf Dichtigkeit prüfen
- Probenrückstand in 10 ml Elektrodepositionslösung aufnehmen und 10 min unter der Heizlampe leicht erwärmen

- Probelösung in Elektrodepositionszone einfügen
- Becherglas mit 2 ml Elektrodepositionslösung spülen und in Zelle geben
- Deckel auf Apparatur schrauben (Platin- Elektrode so platzieren, dass sie nur wenige mm über dem Edelstahlplättchen endet)
- Apparatur an Spannungsquelle anschließen
Stromstärke: 950 mA , Spannung: 7,5 V
- Zwei Stunden elektrolysieren
- ca. 1 Minute vor Abschaltung, 1 ml Ammoniaklösung (25%) hinzugeben
- Apparatur abschalten und demontieren
- Elektrodepositionslösung verwerfen
- Edelstahlplättchen mit 5%iger Ammoniaklösung, Ethanol und Aceton abspülen
- Auf Heizplatte 30 min bei 300°C aufheizen

7.1.4 Herstellung des AMS-Präparats

- Plutonium mit 10 ml 3 M Salpetersäure vom Edelstahlplättchen ablösen
 - Plättchen in PFA- Becherglas
 - Mit 10 ml 3 M Salpetersäure bedecken
 - 2 Stunden bei 70°C erhitzen
- Erneute Trennung per TEVA- Säule
- Danach 0,5 ml $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - Lösung (2 mg Fe/ml) zugeben
- Probelösung im Schmelztiegel auf Heizplatte erhitzen
- Probelösung im Schmelztiegel auf Heizplatte erhitzen
- Zugabe von 1 ml 8 M Ammoniaklösung (25%) das Plutonium mit dem Eisenhydroxid fällen
- Vorsichtiges Eindampfen der Lösung unter der Heizlampe
- Rückstand in Muffelofen innerhalb von 4 Stunden bei 800°C in Eisenoxid umwandeln

- Nach Abkühlen Eisenoxid herauslösen
- Mit der doppelten Menge Aluminiumpulver (325 mesh, 99,97% Reinheit) vermengen
- Probe sollte möglichst homogen sein
- Probe in Aluminium- Target einbringen und mit einer Spatelspitze Aluminiumpulver bedecken
- Probe pressen

Abbildungsverzeichnis

1.1	Brutstoffzyklus von Plutonium in Kernreaktoren (σ in barn für thermische Neutronen) nach [Lie91]	4
1.2	Isotopenverhältnis für verschiedene Quellen [Bis09]	5
2.1	Alphaspektrum der Probe Christinowka Flussufer-3	14
2.2	Schematischer Aufbau der kompakten AMS-Anlage der ETH Zürich (von M.Christl, ETH Zürich)	16
3.1	Karte von Japan	29
4.1	Aufbau für die chemische Trennung [Bis09]	37
4.2	Aufbau einer Elektrodepositionsapparatur [Bis09]	38
4.3	Darstellung eines Edelstahlplättchens [Bis09]	39
4.4	Eisenhydroxid vor dem Brennen der Probe (erhöhte Eisenzugabe) .	40
4.5	Aluminium-Target	41
5.1	Übersicht der Isotopenverhältnisse der Bodenproben	49

Tabellenverzeichnis

1.1	Eigenschaften relevanter Pu-Isotope [Cla11], [Hou08],[Mag06]	3
1.2	Übersicht von Isotopenverhältnissen für verschiedene Quellen, at/at bedeutet Atomanteil, ac/ac entsprechend Aktivitätsverhältnis . . .	6
2.1	Übersicht der verwendeten Faktoren in der Alphaspektrometrie . . .	20
2.2	Übersicht der verwendeten Faktoren der AMS	26
3.1	Probenahmestellen der Japan-Proben, die km-Angaben in der Spalte Probenahmeort beziehen sich auf eine ungefähre Angabe der Entfernung zum Gelände des Kernkraftwerks Fukushima Dai-Ichi . . .	30
4.1	Veraschungsprogramm des Ofens für die Bodenproben	34
4.2	Veraschungsprogramm des Ofens für die Bewuchsproben	34
4.3	Programm für den Mikrowellen-Druck-Aufschluss	36
5.1	Mess- und Vergleichswerte für die Bodenprobe IAEA-375	44
5.2	Mess- und Vergleichswerte der Probe IAEA-Soil-6	45
5.3	Mess- und Vergleichswerte der Probe IAEA-384	45
5.4	Ergebnisse der Proben vom Flussufer in Christinowka	46
5.5	Ergebnisse der Probe aus Christinowka von der Wiese	46
5.6	Ergebnisse der Alphaspektrometrie und der AMS der Bodenproben aus Japan	48
5.7	Messergebnisse und tracerbezogene Ausgangsverhältnisse der Bewuchsproben	50
5.8	Aktivität der Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu	51
6.1	Errechnete Werte für verschiedene Isotopenverhältnisse für das Kernkraftwerk Fukushima Dai-ichi nach [Sch12] und [Kir12]	53

Literaturverzeichnis

- [Bel12] Bela, K. Bestimmung von Pu- Isotopen- Verhältnissen aus Bodenproben aus der Umgebung von Fukushima mittels RIMS. *Bachelorarbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Leibniz Universität Hannover*, 2012.
- [Bir09] Birkhan, J. Gamma-Spektrometrie an Bodenproben von als Grünland genutzten Auenflächen der Zwickauer und Vereinigte Mulde. *Diplomarbeit am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie, Leibniz Universität Hannover*, 2009.
- [Bis09] Bisinger, T. Bestimmung von Plutonium-Isotopen in der Umwelt mittels Alphaspektrometrie und AMS. *Doktorarbeit am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie, Leibniz Universität Hannover*, 2009.
- [Bis12] Bister, S. Radioökologische Untersuchungen landwirtschaftlich genutzter Auen der Mulde zu den Folgen des ehemaligen Uranbergbaus. *Doktorarbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Leibniz Universität Hannover*, 2012.
- [Bue97] Buessler, K. O. The Isotopic Signature of Fallout Plutonium in the North Pacific. *Journal of Environmental Radioactivity*, 36:69 – 83, 1997.
- [Chr13] Christl, M., Vockenhuber, C., Kubik, P. W., Wacker, L., Lachner, J., Alifimov, V. und Synal, H. A. The ETH Zurich AMS facilities: Performance parameters and reference materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 294:29–38, 2013.
- [Cla11] Clark, D. L., Hecker, S. S., Jarvine, G. D. und Neu, M. P. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements Volume 2*. L.R. Morss, Norman M. Edelstein, Jean Fuger, Joseph J. Katz, 2011.
- [DIN11] DIN ISO 11929. *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung - Grundlagen und Anwendungen (ISO 11929:2010)*. Beuth Verlag, Berlin, Köln, 2011.

- [Fif04] Fifield, L., Synal, H. und Suter, M. Accelerator mass spectrometry of plutonium at 300 kV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Seiten 802–806, 2004.
- [Fif08] Fifield, L. Accelerator mass spectrometry of long-lived heavy radionuclides. In Povinec, P. P., Herausgeber, *Analysis of Environmental Radionuclides*, Band 11 von *Radioactivity in the Environment*, Seiten 263 – 293. Elsevier, 2008.
- [Gau06] Gault, I., Bowman, S. und Horwedel, J. ORIGEN-ARP: Automatic Rapid Processing for Spent Fuel Depletion, Decay, and Source Term Analysis. Technischer Bericht Report ORNL/TM-2005/39, Rev. 5.1, Vol.1, Book 2, Sect. D1, Oak Ridge National Laboratory, 2006.
- [GRS12] GRS. *Fukushima Daiichi 11.März 2011 Unfallablauf, Radiologische Untersuchungen*. GRS, 2012.
- [GUM95] *Guide to the expression of uncertainty in measurement (corrected and reprinted,1995)*. BIPM: International Bureau of Weights and Measures, IEC, IFCC,ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, 1995.
- [Hor95] Horwitz, E., Dietz, M., Chiarizia, R., Diamond, H., III, S. M. und Nelson, M. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. *Analytica Chimica Acta 310*, Seiten 63 – 78, 1995.
- [Hou08] Hou, X. und Ross, P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Analytica Chimica Acta*, 608:105–139, 2008.
- [Ima12] Imanaka, T., Endo, S., Sugai, M., Ozawa, S., Shizuma, K. und Yamamoto, M. Early radiation survey of Iitate Village, which was heavily contaminated by the Fukushima Daiichi accident, conducted on 28 and 29 march 2011. *Health Physics*, 102:680–686, 2012.
- [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*, 114:35–40, 2012.
- [Koe09] Koenn, F. α -spektrometrische Untersuchungen von Wasserproben aus der Zwickauer Mulde. *Diplomarbeit am Zentrum für Strahlenschutz und Radioökologie, Leibniz Universität Hannover*, 2009.

- [Lac13] Lachner, J., Christl, M., Vockenhuber, C. und Synal, H.-A. Detection of UH₃⁺ and ThH₃⁺ molecules and ²³⁶U background studies with low-energy AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 294(0):364 – 368, 2013.
- [Lie91] Lieser, K. *Einführung in die Kernchemie*, Band 3. Auflage. VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1991.
- [Luj12a] Lujaniene, G., Bycenkiene, S., Povinec, P. P. und Gera, M. Radionuclides from the Fukushima accident in the air over Lithuania: measurement and modelling approaches. *Journal Of Environmental Radioactivity*, 114:71–80, 2012.
- [Luj12b] Lujaniene, G., Valiulis, D., Bycenkiene, S., Sakalys, J. und Povinec, P. P. Plutonium isotopes and Am-241 in the atmosphere of Lithuania: A comparison of different source terms. *Atmospheric Environment*, 61:419–427, 2012.
- [Mag06] Magill, J., Pfennig, G. und Galy, J. Karlsruher Nuklidkarte. *Forschungszentrum Karlsruhe*, 7. Auflage, 2006.
- [Mic99] Michel, R. und K.Kirchhoff. *Nachweis-, Erkennungs- und Vertrauensgrenzen bei Kernstrahlungsmessungen*. Fachverband für Strahlenschutz e.V.; TÜV-Verlag, 1999.
- [Mic11] Michel, R. Fukushima: eine vorläufige Bilanz im Juli 2011. *Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Leibniz Universität Hannover*, 2011.
- [Mue10] Mueller, A. M., Christl, M., Lachner, J. und Synal, H. Competitive Be-10 measurements below 1 MeV with the upgraded ETH-TANDY AMS facility. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268:2801–2807, 2010.
- [Nel12] Neles, J. und Pistner, C. *Kernenergie: Eine Technik für die Zukunft? (Technik im Fokus)*. Springer-Verlag, 2012.
- [Neu10] Neu, M. P., Goff, G. S. und Runde, W. *Radionuclides in the Environment*. John Wiley & Sons, 2010.
- [Pov07] Povinec, P.P. et al. Reference material for radionuclides in sediment IAEA-384. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 273:383 – 393, 2007.
- [Pri01] Priest, N., Merlo Pich, G., Vintro, L. und Fifield, L. Accelerator Mass

- Spectrometry for Plutonium Isotopes: Methods and Procedures. *Radionuclides and Heavy Metals in Environment*, Seiten 9–18, 2001.
- [Sak12] Sakaguchi, A., Kadokura, A., Steier, P., Tanaka, K., Takahashi, Y., Chiga, H., Matsushima, A., Nakashima, S. und Onda, Y. Isotopic determination of U, Pu and Cs in environmental waters following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Geochemical Journal*, 46:355–360, 2012.
- [Sch12] Schwantes, J. M., Orton, C. R. und Clark, R. A. Analysis of a Nuclear Accident: Fission and Activation Product Releases from the Fukushima Daiichi Nuclear Facility as Remote Indicators of Source Identification, Extent of Release, and State of Damaged Spent Nuclear Fuel. *Environmental Science & Technology*, 46:8621–8627, 2012.
- [Ste13] Steinhauser, G., Schauer, V. und Shozugawa, K. Concentration of Strontium-90 at Selected Hot Spots in Japan. *PLoS ONE*, 8:1–5, 2013.
- [Sut99] Suter, M., Huber, R., Jacob, S., Synal, H. und Schröder, J. A New Small Accelerator for Radiocarbon Dating. *AIP Conference Proceedings, Applications of Accelerators in Research and Industry*, Seiten 665–667, 1999.
- [Taw12] Tawussi, F. Gammaspektrometrische Untersuchung von Umweltproben - Von der natürlichen Radioaktivität bis zum Fallout von Fukushima. *Masterarbeit am Institut für Radioökologie und Strahlenschutz, Leibniz Universität Hannover*, 2012.
- [Voc13] Vockenhuber, C., Alfimov, V., Christl, M., Lachner, J., Schulze-König, T., Suter, M. und Synal, H.-A. The potential of He stripping in heavy ion AMS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 294:382 – 386, 2013.
- [Vog95] Vogel, J., Turteltaub, K., Finkel, R. und Nelson, D. Accelerator Mass Spectrometry: Isotope Quantification at Attomole Sensitivity. *Analytical Chemistry*, Seiten 353–359, 1995.
- [Wac05] Wacker, L., Chamizo, E., Fifield, L., Stocker, M., Suter, A. und Synal, H. Measurement of actinides on a compact AMS system working at 300 kV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 240:452–457, 2005.
- [Wei94] Weise, K. und Wöger, W. Comparison of two measurement results using the Bayesian theory of measurement uncertainty. *Measurement Science and Technology*, 5:879–882, 1994.

- [Yam12] Yamamoto, M., Takada, T., Nagao, S., Koike, T., Shimada, K., Hoshi, M., Zhumadilov, K., Shima, T., Fukuoka, M., Imanaka, T., Endo, S., Sakaguchi, A. und Kimura, S. An early survey of the radioactive contamination of soil due to the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident, with emphasis on plutonium analysis. *Geochemical Journal*, 46:341–353, 2012.
- [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*, 2:1–8, 2012.

Danksagung

Ohne die Hilfe und Unterstützung vieler Menschen wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen, daher möchte ich ihnen an dieser Stelle danken.

Prof. Dr. Clemens Walther möchte ich für das Ermöglichen dieser Arbeit und die interessante Themenstellung danken.

Prof. Dr. Uwe Morgner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Prof. Dr. Rolf Michel und Dr. Georg Steinhauser danke ich für die Bereitstellung der Boden- sowie Bewuchsproben.

Mein Dank gilt außerdem Dr. Stefan Bister für die Betreuung im Labor und die große Hilfsbereitschaft bei Fragen und Problemen und für die großzügige Bereitstellung von Keksen.

Für die Messungen am Tandy möchte ich mich bei Dr. Marcus Christl der ETH Zürich bedanken und für die Bereitschaft geduldig alle meine Fragen zu beantworten.

Ich danke allen Mitarbeitern des Instituts für Radioökologie und Strahlenschutz für ihre Freundlichkeit und Unterstützung.

Meinen Kommilitonen danke ich für die schöne Zeit während des Studiums und ihrer Hilfe beim Lösen der unzähligen Übungszettel.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und Ingmar für den starken Rückhalt und die große Unterstützung.