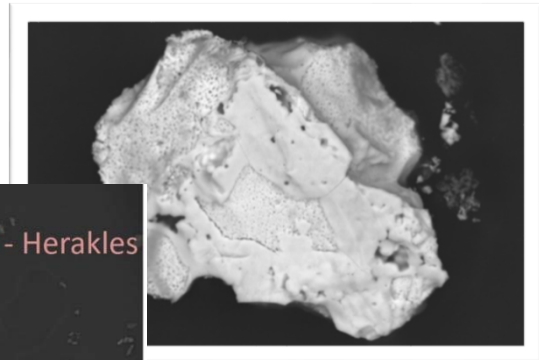
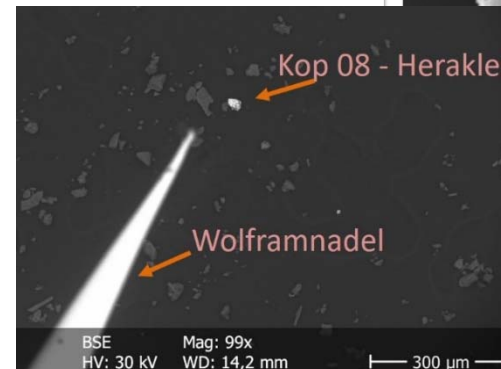


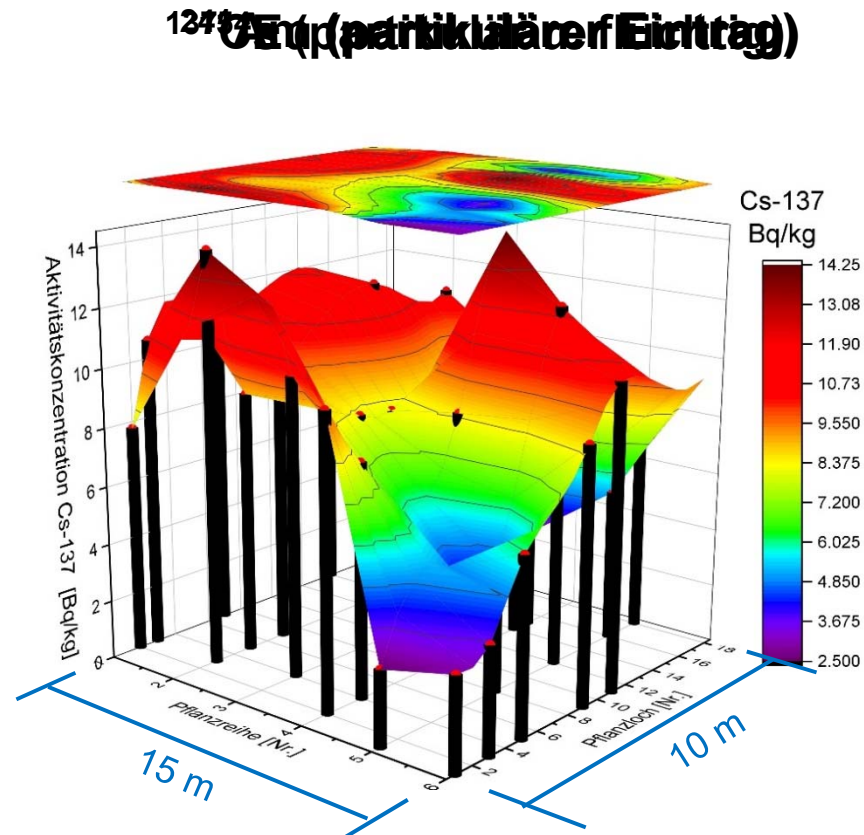
Schulz, W., Weiß, M., Leifermann, L., Bosco, H., Raiwa, M., Steinhauser, S., Walther, C

Die Nadel im Heuhaufen – Identifikation, Isolierung und zerstörungsfreie Analyse von einzelnen Brennstoffpartikeln in Umweltkompartimenten in Tschernobyl

Onlinevortrag, RCA 9



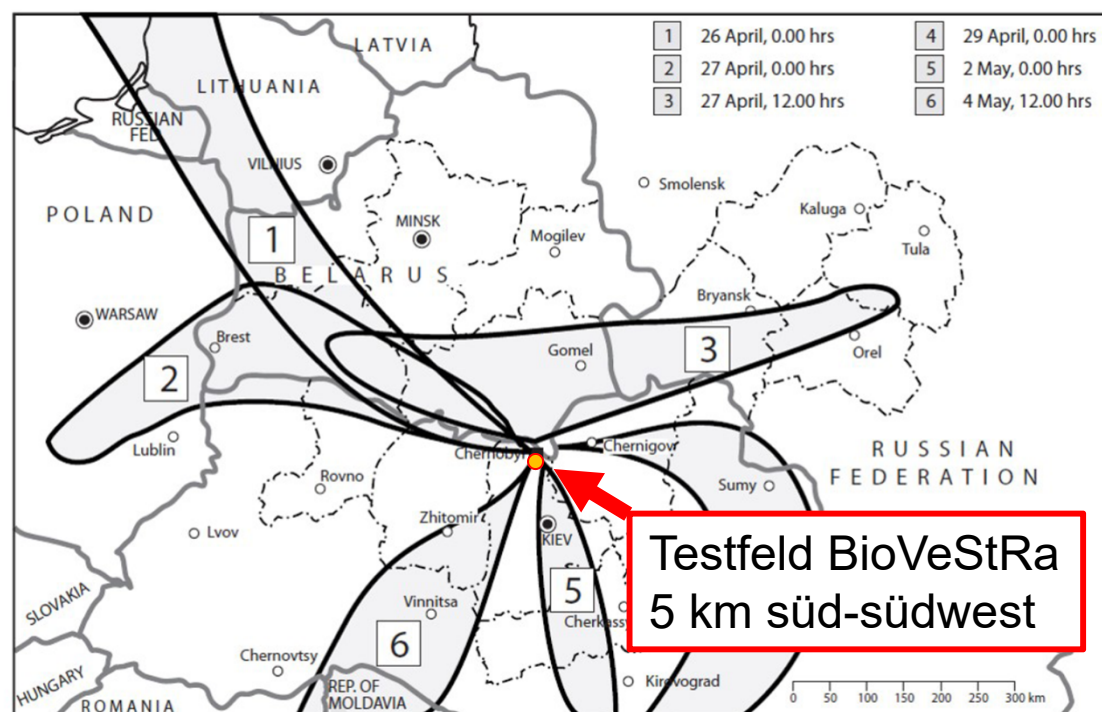
- **Problem:** Testfeld mit ursprünglich partikulärem Anteil an Kontamination.
- Nach 30 Jahren immernoch extreme RN- Heterogenität im Boden feststellbar.
- Frage: **Partikel teilweise noch intakt, oder vollständig aufgelöst?**



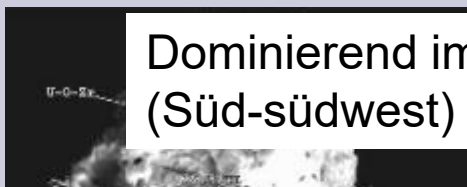

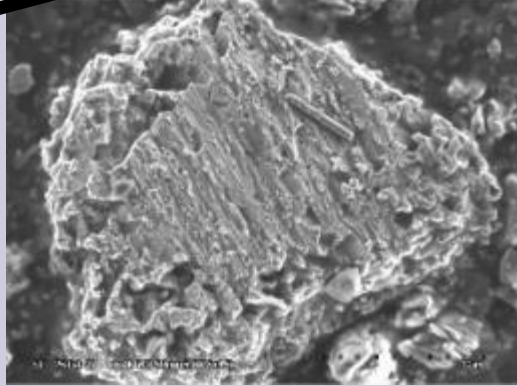
Primäre Explosion (26.04.): Großteil der partikulären Freisetzung von UO_2 und UZrO wird vom Wetter in **west-nord-westlicher** Richtung ausgetragen [1].

Tag 2: Wind dreht zunächst west-südwestwärts [2], dann nordostwärts [3]

Folgende Tage: Vermehrte Oxidation (UO_{2+x}), Wind drehte in südliche Richtung [4][5][6]



UNSCEAR 2008

| UZrO | UO ₂ | UO _{2+x} |
|---|--|---|
|  |  |  |
| Dominierend im Fall des Testfeldes (Süd-südwest) | | |
| Abschätzung der Auflösung im Boden* (pH=5,6): $\Delta FP = \exp(-t \cdot (40 \cdot 10^{-0,45pH}))$ Ergibt: ca. 1% Restinventar der maßgeblichen Kontamination mit UO_{2+x} -Partikeln nach 30 a. -> Praktisch alle Partikel aufgelöst? | | <p>Ursprung: Folgefreesetzung 26.04.1986- 05.05.1986</p> <p>chem. Stab. -</p> <p>Aufl. Rate 1-14 Jahre</p> |

*V. Kashparov, B. Salbu, S. Levchuk, V. Protsak, I. Maloshtan, C. Simonucci, C. Courbet, H. L. Nguyen, N. Sanzharova, V. Zabrotsky, Journal of Environmental Radioactivity 2019, 208-209, 106025.

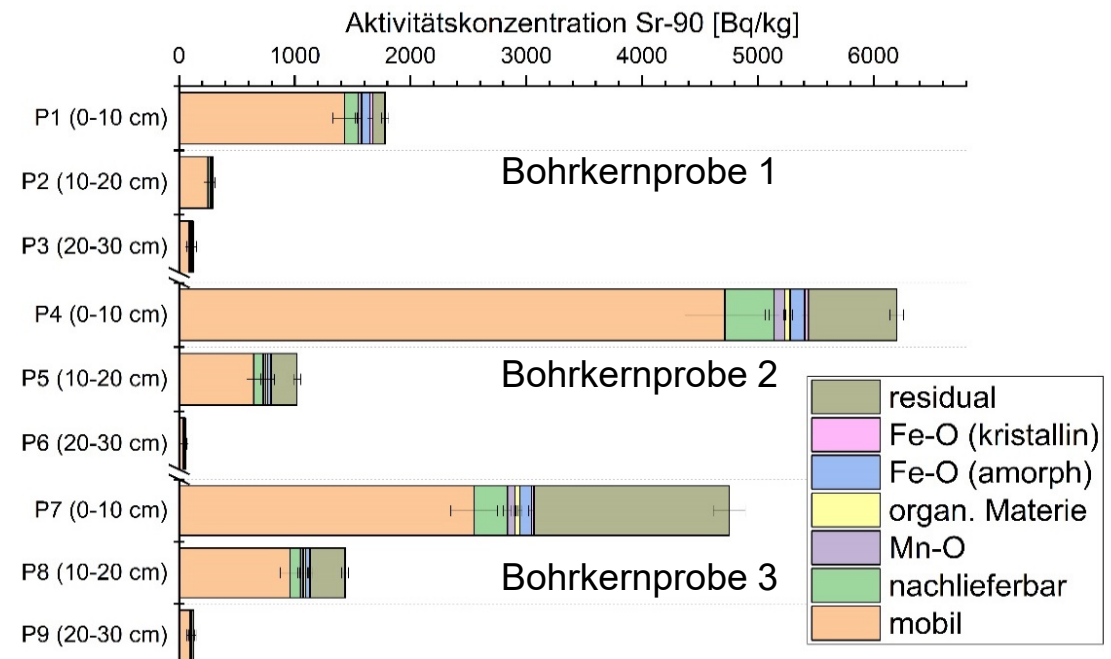
Partikelklassen nach Kashparov et al. Daten: B. Salbu, et. al., J. Env. Rad. 2018, 186, 101-115.
Bilder: The 'Hot Particles' Data Base. Zurba et. al 2009.

Sequentielle Extraktion (Zeien & Brümmer) des vergleichsweise mobilen ^{90}Sr in Bohrkernproben des Testfeldes:

- **13 % des ^{90}Sr wurden in der residual gebundenen Fraktion gefunden.**

→ Residual = Im Boden gealtertes Inventar oder noch immer **partikulär gebunden**?

→ Abschließende Antwort kann nur die **direkte Identifikation** der Partikel geben! Aber wie?

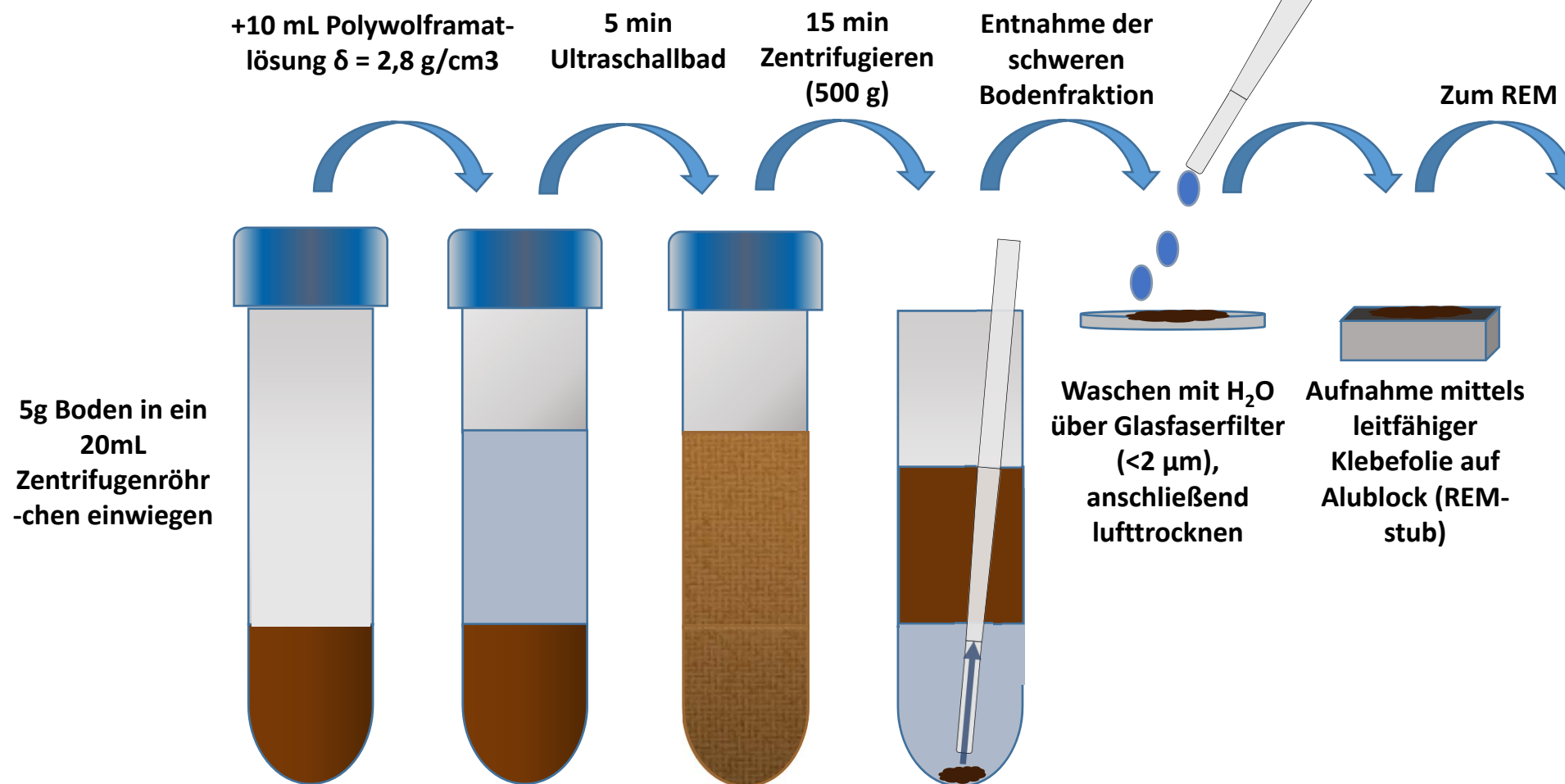


- **Asphalt** aus Prypiat
- **Sediment** aus dem Cooling Pond
- **Boden** aus Kopachi



2 verschiedene Ansätze zur Isolierung von Kernbrennstoffpartikeln aus „pulverigen“ Matrices:

| | Flotation/ Sedimentation | Radiometrie |
|-----------------------------|---|--|
| Ausgenutzte Eigenschaft: | Hohe Dichte von Urandioxid ($\delta\text{UO}_2 = 10,97 \text{ g/cm}^3$) | Aktivität, insbesondere β und γ . Nur α = extrem aufwändig bis unmöglich. |
| Begrenzt auf: | „Freie“ Partikel (nicht fest mit Matrix verbunden) | Partikel mit ausreichend messbarer Aktivität |



Abrastern der flach ausgelegten
Bodenprobe mittels Geiger –
Müller Zählrohr, Messzeit: 1 min
je Messpunkt

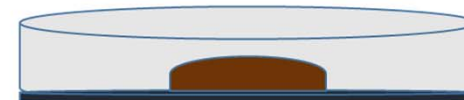


Identifizieren von Hot
Spots anhand des Rasters
und händische Nachsuche
nach der exakten Position

| | | | | |
|----|----|----|----|----|
| 23 | 23 | 15 | 27 | 23 |
| 14 | 25 | 22 | 26 | 26 |
| 21 | 22 | 17 | 80 | 15 |
| 23 | 24 | 24 | 22 | 20 |

188 ipm

Herausnehmen einer möglichst
kleinen Bodenmenge die den
Hot Spot enthält in eine
beschichtete Keramikschale



Aufteilen der Bodenprobe in
zwei gleich große Teilmengen
und vergleichende Messung
mittels GGM



Verwerfen der Teilmenge mit der
geringeren Zählrate und
Wiederholung des letzten Schrittes
mit der verbleibenden Probe, bis
fast kein Boden übrig ist

Zum REM



Aufnahme mittels
leitfähiger Klebefolie auf
Alublock (REM-stub)

Flotation

Erfolgreich bei :

- Cooling pond
- Asphalt

Nicht erfolgreich bei:
-Kopachi



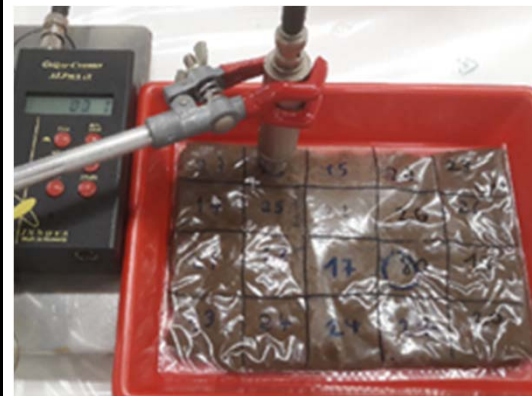
Methode der Wahl für:

Proben relativ hoher Partikeldichte

Radiometrische Identifikation

Erfolgreich bei:

Allen Matrices, bei
Kopachi allerdings
nur nach
Vorselektion mittels
Gammascpec



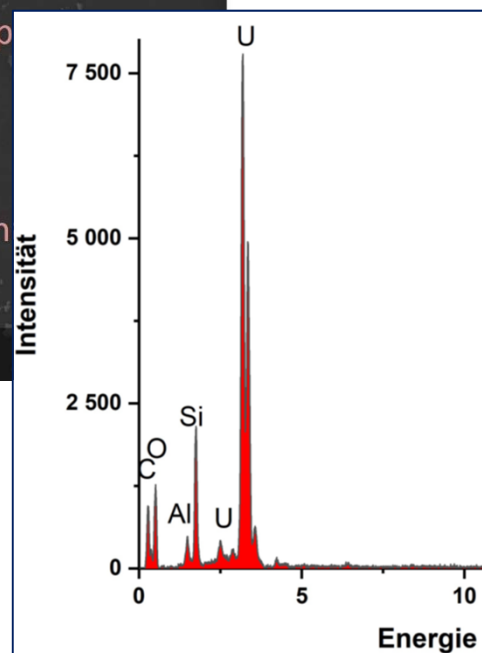
Methode der Wahl für:

Proben geringer Partikeldichte, wenn
ausreichend messbare Aktivität vorhanden.

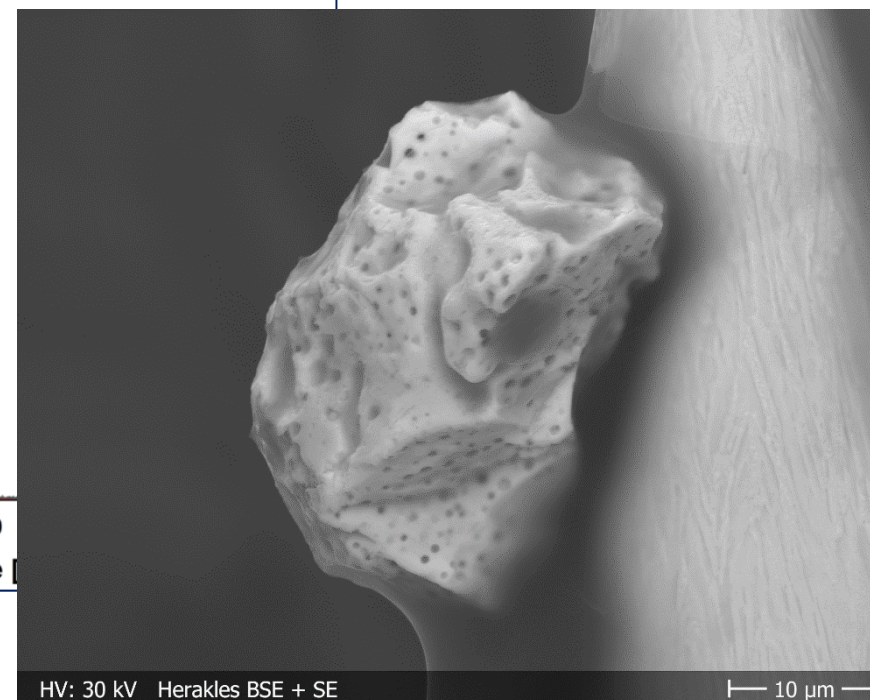


1. **Absuchen** des REM-stubs nach Partikeln hoher Dichte (Rückstreukontrast)

2. **Identifizierung von U** (und weiterer Elemente) im EDX-Spektrum



3. **Aufkleben** auf Wolframnadel mittels Mikromanipulator.





Hauptsächlich UO_2 und UO_{2+x} -Partikel in cooling pond und Asphalt. Etwas höherer Anteil UO_{2+x} im cooling pond -> langsamere Auflösung.

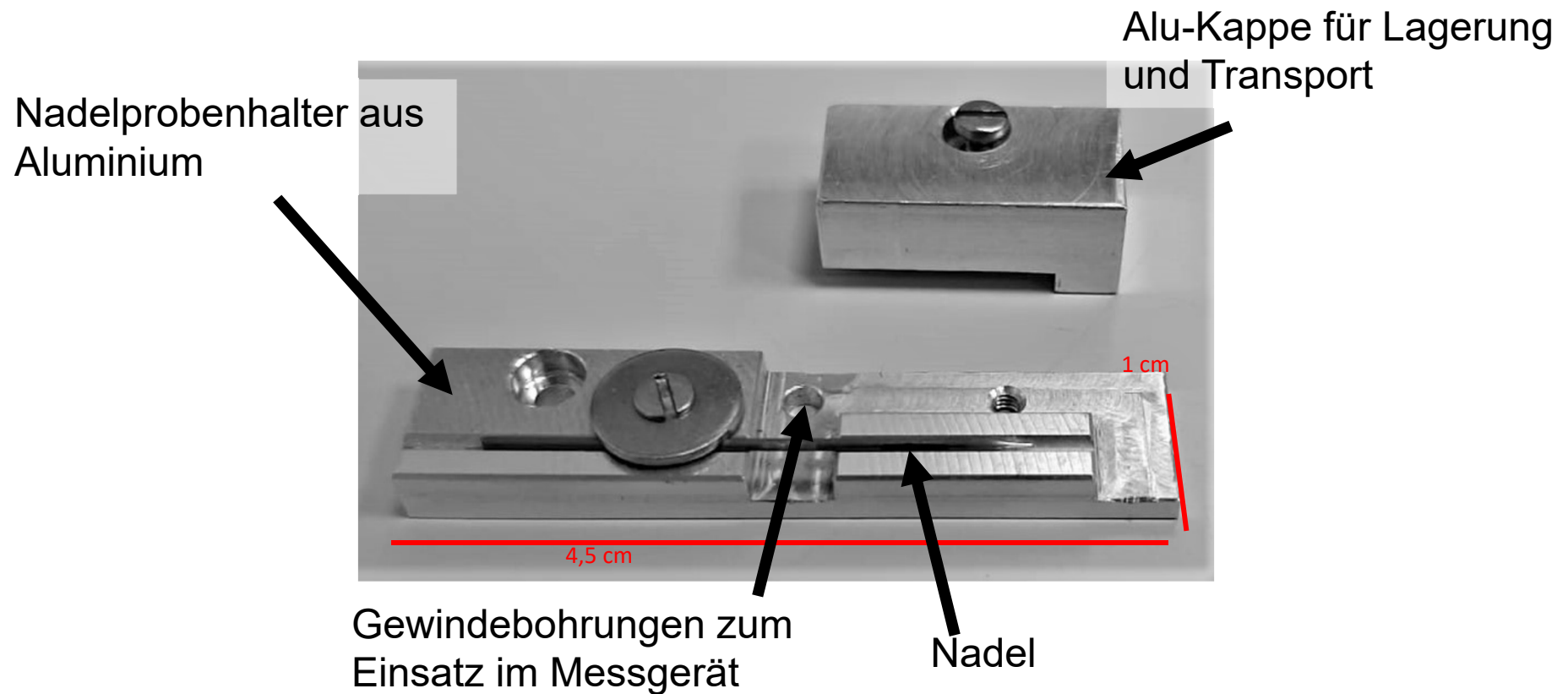
| Typ | Cooling Pond | Asphalt |
|-------------------|--------------|---------|
| UO_2 | 3 | 7 |
| UO_{2+x} | 9 | 4 |
| UZrO | 1 | 0 |
| Unbekannt | 0 | 0 |

In cooling pond und Asphalt identifizierte Partikel

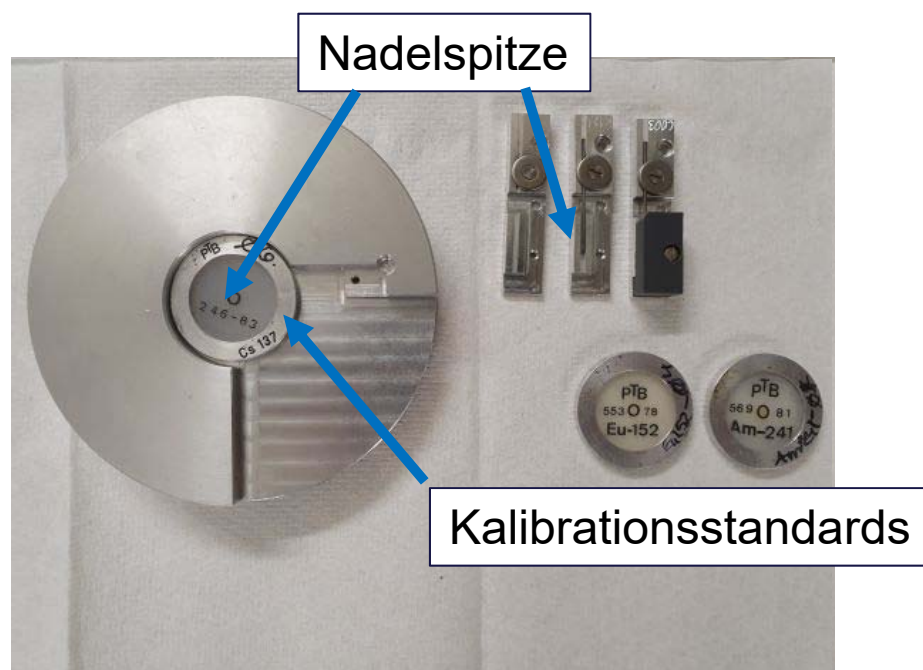
| Partikel Nr, Name „Kop“ | Typ |
|----------------------------|-------------------------------|
| 1, Ares | ZrU_yO_x |
| 2, Bellerophon | UO_2 |
| 3, Chimaera | UO_2 |
| 4, Dionysos | $\text{UO}_2/\text{UPO}_4?$ |
| 4b, Kastor | $\text{USO}_4?$ |
| 5, Eris | UO_2 |
| 6, Faina | $\text{UO}_2/\text{UO}_{2+x}$ |
| 7, Gaia | Lava? |
| 8, Herakles | UO_2 |
| 9, Iris | UO_2 |
| 10, Japetos | $\text{ZrU}_y\text{O}_x?$ |
| 11, Kronos | UO_2 |

Im Boden des Testfeldes Kopachi identifizierte Partikel

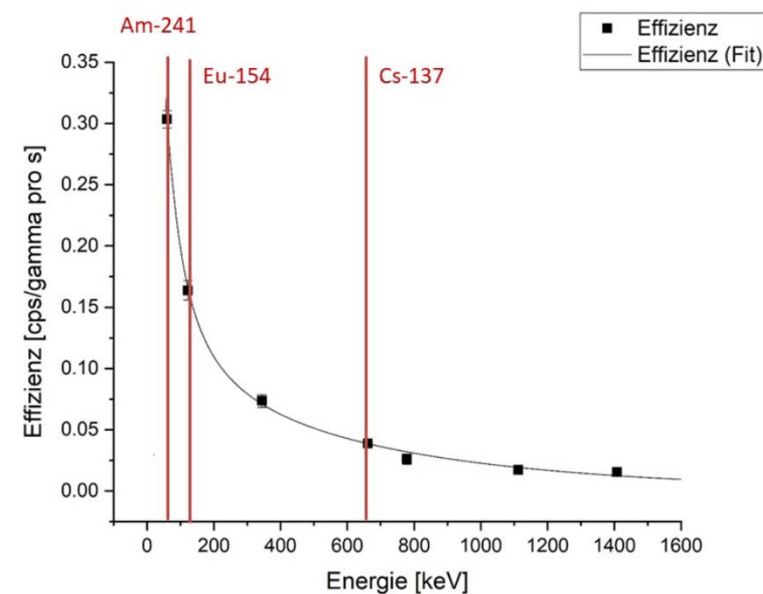
Anschließend an die Extraktion und Charakterisierung im REM wurden alle Partikel für die weiteren Analysen auf einem Probenhalter fixiert:



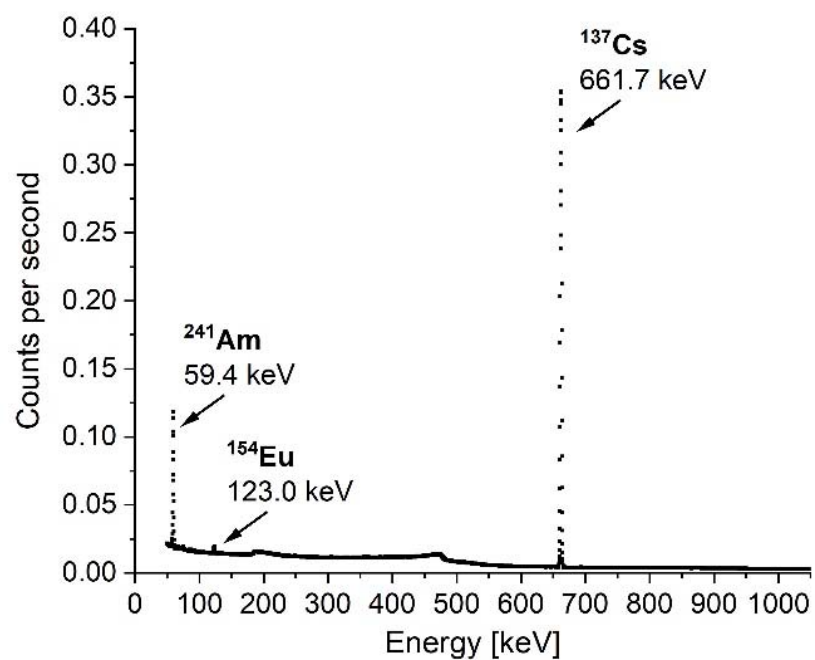
Probenteller zur gammaspektrometrischen Quantifizierung:



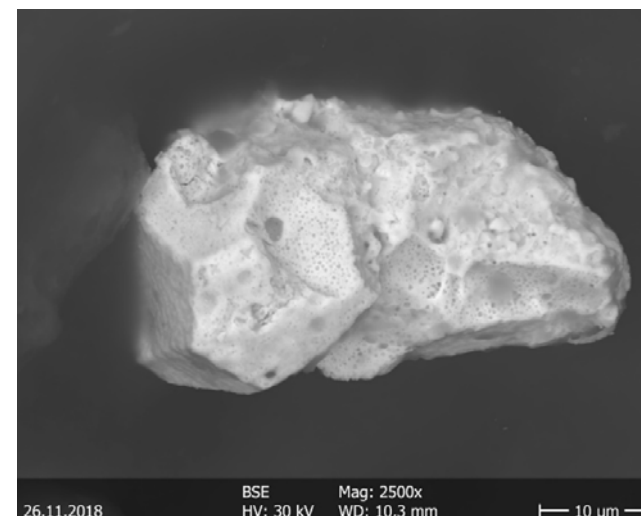
Nadelhalter und Probenteller für die Gammaspektrometrie, sowie Kalibrationsquellen



Effizienzkalibration mittels Punktquellen



Gamma-Spektrum von Kop 02



| id | Kop 02 (Bellerophon) |
|------------------------|-----------------------|
| Typ | UO ₂ |
| Größe | 40 x 25 μm |
| A(^{137}Cs) | 80,0 (0,4) Bq |
| A(^{241}Am) | 3,61 (0,04) Bq |
| A(^{154}Eu) | 0,32 (0,02) Bq |

Auflösen der Partikel und anschließende Messung der Extrakte mittels Multielementstandard und Volumenkalibration zeigt gute Übereinstimmung mit den Aktivitäten aus der Einzelpartikelmessung + Punktquellenkalibration:

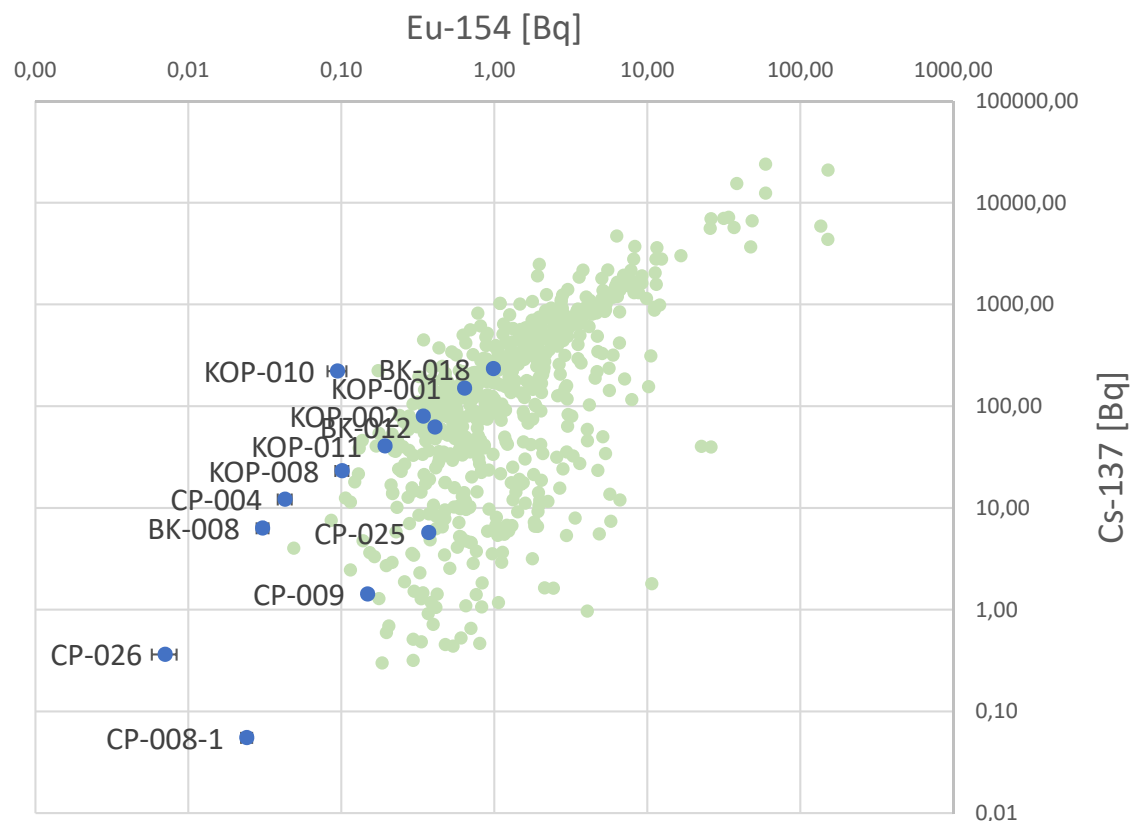
Extraktmessung vs. Einzelpartikelmessung von „Kop 02“:

| | F1 NH ₄ NO ₃ | F2 NH ₄ Ac | F3 HNO ₃ + HClO ₄ + T | F4 HF | Gesamt Extraktion | Gesamt Partikel-γ |
|--------|---------------------------------------|--------------------------|--|----------|----------------------|----------------------|
| Cs-137 | 0,08 | <0,09 | 74 [2] | < 0,1 | 74 [2] | 80,1 [0,6] |
| Am-241 | <0,04 | <0,05 | 3,7 [0,2] | < 0,04 | 3,7 [0,2] | 3,61 [0,05] |
| Eu-154 | <0,05 | <0,06 | 0,3 [0,05] | < 0,04 | 0,3 [0,05] | 0,35 [0,03] |

Cooling Pond Proben (CP)
zeigen teilweise deutliches
Cs-leaching.

Bohrkern (BK) –Proben alle
mit ähnlichen Verhältnissen

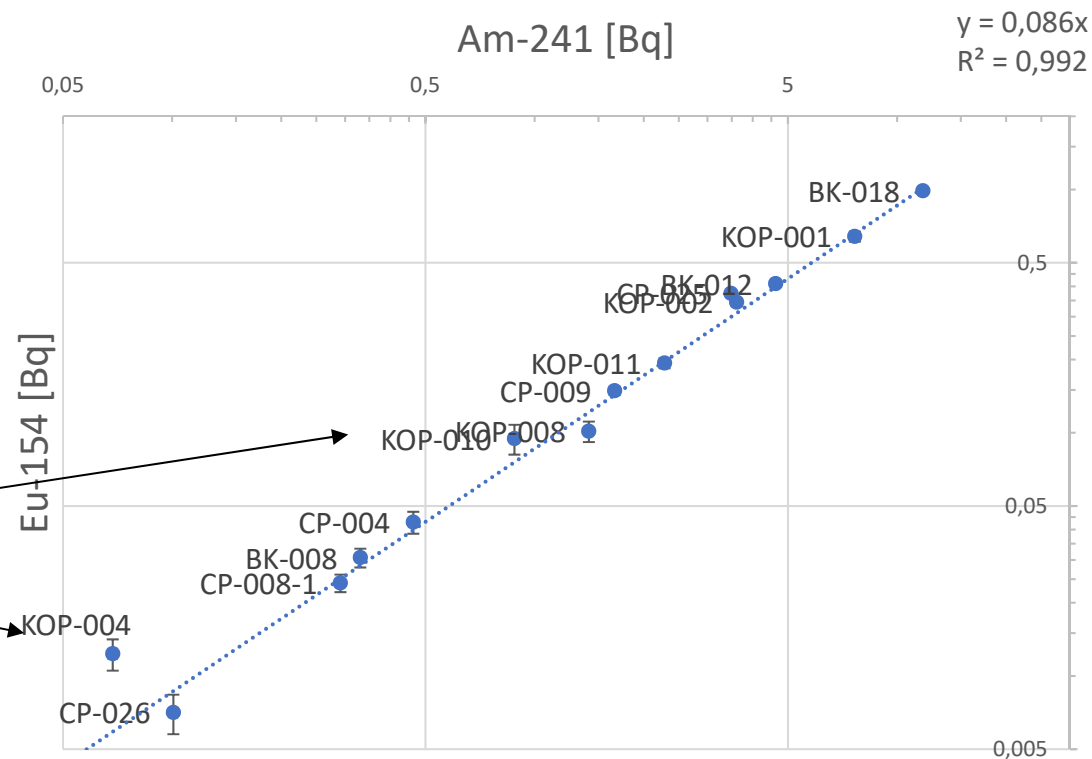
Kopachi (KOP) größtenteils
ähnlich zu BK, aber jene
Partikel die bereits im REM
schwer zuzuordnen waren,
auch hier mit ungewöhnlichen
Verhältnissen



Eu-154 vs Cs-137 (In grün, Daten aus der „Hot Particles Data Base“)

Relativ einheitliches Bild für
alle drei Probenahmeorte bei
Am vs EU

Aber: Auch hier Ausreißer,
insbesondere bei den bereits
im REM auffälligen Kopachi-
Proben.



Eu-154 vs Am-241

Im BSE sind **kleine Bereiche deutlich erhöhter Dichte** zu sehen.

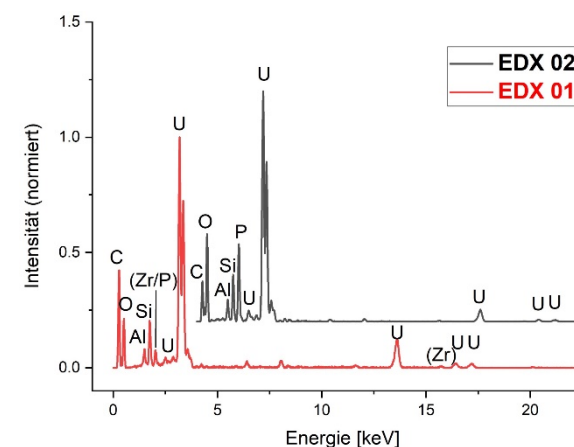
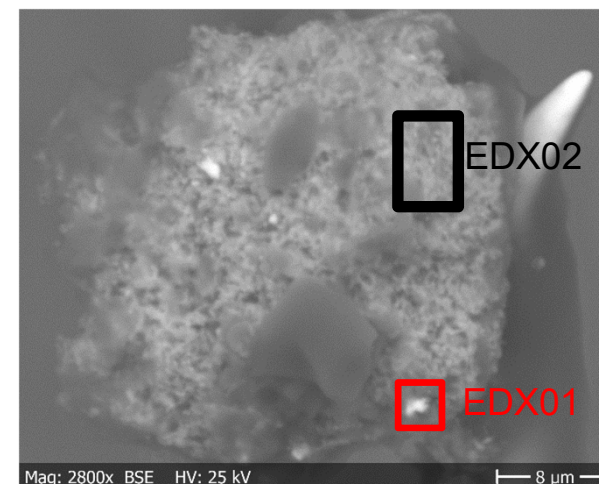
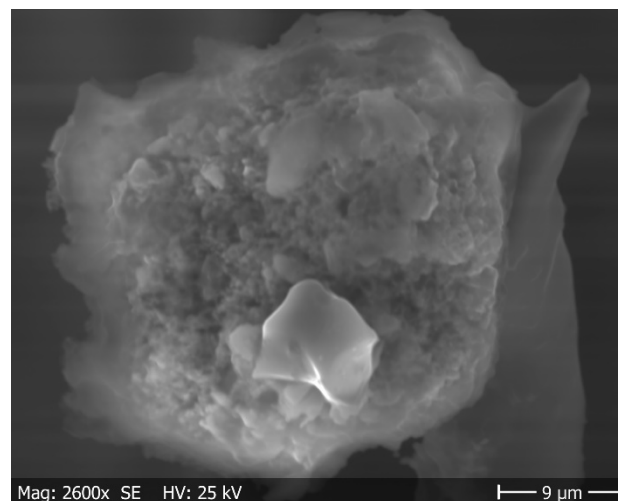
Beim Vergleich der Bereiche **im EDX fällt ein Phosphorsignal**, in der weniger dichten Phase auf.

Die Aktivitätsverhältnisse und insbesondere das **Fehlen eines ^{137}Cs -Signals** sind unter den gefundenen Partikeln **sehr ungewöhnlich**. Auch das Verhältnis $A(^{241}\text{Am})/A(^{154}\text{Eu})$ ist deutlich verschoben

Der Partikel lässt sich damit **keiner der drei Partikelklassen nach Kashparov** zuordnen!

-> Sekundäre $U_x(PO_4)_y$ -Phase?

| id | Kop 04 (Dionysos) |
|-----------------------|---|
| Typ | UO ₂ /U _x (PO ₄) _y ? |
| Größe | 30 x 35 µm |
| A(¹³⁷ Cs) | < NWG (0,014) Bq |
| A(²⁴¹ Am) | 0,072 (0,002) Bq |
| A(¹⁵⁴ Eu) | 0,015 (0,004) Bq |



- Über 30 Jahre nach dem Unfall sind in den Böden und anderen Kompartimenten der unmittelbaren Umgebung des Reaktors auch außerhalb der westlichen Ausbreitungsrichtung noch intakte Brennstoffpartikel in großer Zahl auffindbar.
- Diese werden zunehmend kleiner und insbesondere der Typ der oxidierten Partikel ist teilweise, aber nicht vollständig verschwunden.
- Ein Auffinden gelingt bei relativ hoher Partikeldichte sehr gut mittels Flotation. Bei geringerer Partikeldichte bleibt nur das mühsame Screening mittels Radiometrie.
- Die ungewöhnlichen Partikel vom Testfeld bei Kopachi zeigen, dass bzgl. Verbreitung und Verhalten der Partikel in der Umwelt auch für die Zukunft noch wissenschaftliche Fragestellungen offen sind.

- Neben der Messung in der Gamma-Spektrometrie sind die Probenträger insbesondere auch für die Partikelmessung mittels SIMS und SNMS ausgelegt.
- Hierüber lassen sich zusätzlich zu den Aktivitätsverhältnissen der Gamma-Nuklide auch Isotopenverhältnisse von Uran ($^{235}/^{236}/^{238}$) und hieraus der burn-up der einzelnen Partikel berechnen, sowie die lokale Verteilung weiterer Radioisotope wie Pu ($^{239},^{240},^{241},^{242}$) bestimmen, was wiederum genauere Aussagen bzgl. Herkunft und Historie der Partikel erlaubt.



Vielen Dank für ihre Aufmerksamkeit!

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Umwelt, Naturschutz
und nukleare Sicherheit
Förderkennzeichen
02S9276D