

Dieser Vortrag gibt einen Überblick über Anwendungen und Bedeutung langlebiger Radionuklide ($5 \text{ ka} < T_{1/2} < 15 \text{ Ma}$) in Geo- und Kosmochemie sowie in den Umweltwissenschaften [1]. Keines dieser Nuklide hat eine so lange Halbwertszeit, dass seine primordialen Vorkommen die Zeit seit Kondensation und Abschluss des Sonnensystems vor 4.55 Ga hätte überdauern können. Ihre primordialen Vorkommen sind jedoch teilweise als positive Isotopenhäufigkeitsanomalien der stabilen Zerfallsprodukte in primitiver Materie des Sonnensystems nachweisbar. Die derzeitigen natürlichen Vorkommen dieser Nuklide in Materie geben Zeugnis ihrer rezenten Produktion in Kernreaktionen. Die wichtigste Quelle ist die Produktion durch Wechselwirkung der solaren und galaktischen kosmischen Strahlung mit Materie, aber auch spontane und induzierte Spaltung und spontane Emission in Zerfallsprozessen können die Produktion unter bestimmten Bedingungen dominieren. Wegen ihrer langen Halbwertszeiten und geringen Vorkommen war der Nachweis durch Messung von Zerfallsereignissen nur mit großem Aufwand erfolgreich. Erst mit der Beschleunigermassenspektrometrie wurde es möglich, diese Nuklide routinemäßig auch in geringsten Konzentrationen nachzuweisen und als Tracer für eine Vielzahl von Fragestellungen zu nutzen [2].

In extraterrestrischer Materie wie kosmischem Staub, Meteoriten und Proben der Mondoberfläche geben kosmogene Radionuklide Zeugnis von der Bestrahlungs- und Kollisionsgeschichte kleiner Körper im Sonnensystem. In den vergangenen Jahren wurden Modelle der Produktion kosmogener Nuklide in extraterrestrischer Materie entwickelt, die es erlauben, die Produktionsraten mit hoher Genauigkeit zu berechnen, die beobachteten Häufigkeiten kosmogener Radionuklide in extraterrestrischer Materie vollständig zu interpretieren, Aussagen über die Konstanz der kosmischen Strahlung zu machen, langzeitgemittelte Spektren der solaren und galaktischen kosmischen Strahlung zu bestimmen, die präatmosphärischen Größen und Bestrahlungsbedingungen von Meteoriten zu rekonstruieren und Bestrahlungs- und terrestrische Alter zu ermitteln.

Auf der Erde wird die Produktion kosmogener Nuklide durch Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit der Erdatmosphäre dominiert. Die in der Atmosphäre produzierten kosmogener Radionuklide haben vielfältige Anwendungen als Tracer zur Untersuchung großräumiger und langfristiger Umweltprozesse gefunden. Aber auch in Oberflächengesteinen der Erde werden kosmogene Nuklide erzeugt. Diese *in situ* produzierten Radionuklide geben u.a. Zeugnis von Freilegungsaltern und erlauben es, z.B. Erosionsraten zu bestimmen.

Aus anthropogenen Quellen stammende langlebige Radionuklide sind Indikatoren für die Nachhaltigkeit menschlichen Handelns und sollten in der Diskussion um die Optionen zukünftiger Energieversorgung berücksichtigt werden [3].

Die massive Freisetzung langlebiger Radionuklide in den oberirdischen Kernwaffenexplosionen haben die natürlichen Vorkommen von C-14, Cl-36 und I-129 in unterschiedlicher Weise verändert [4-6]. Sie können seitdem als anthropogene Tracer für Umweltprozesse genutzt werden. Am Beispiel des C-14 kann die Belastbarkeit der Umweltkompartimente inklusive der radiologischen Konsequenzen diskutiert werden. C-14, das heute als das Expositionsbestimmende Radionuklid bei Ableitungen aus kerntechnischen Anlagen gilt, bietet die Möglichkeit, zu einer realistischeren Ermittlung dieser letztgenannten Expositionen [7].

I-129 ist das Radionuklid, dessen natürliche Vorkommen in der Umwelt vom Menschen am stärksten verändert wurden. Die Umweltchemie des I-129 ist dabei nur in Ansätzen verstanden. Hier werden die komplexen Wege der globalen und speziell der europäischen Kontamination der Umwelt mit I-129 von den Quellen bis zu möglichen Senken verfolgt [8]. Außerdem werden die Möglichkeiten der retrospektiven Dosimetrie von I-131 Expositionen durch Analyse von I-129 in der Umwelt diskutiert [9].

Plutonium in Umweltmaterialien wird üblicher Weise mittels Alpha-Spektrometrie mit für radiologische Beurteilungen hinreichender Empfindlichkeit nachgewiesen. Dabei können jedoch nicht alle Plutoniumisotope nachgewiesen werden und oft stößt man bei wissenschaftlichen Untersuchungen an die Grenzen des Nachweisvermögens der Alpha-Spektrometrie. Die AMS eröffnet hier die Möglichkeit sowohl alle Plutoniumisotope zu erfassen als auch die die Nachweisgrenzen deutlich gegenüber denen der Alpha-Spektrometrie zu senken [10,11]. Der Stand der Entwicklung von AMS-Verfahren zur Analyse von Plutonium wird dargestellt und Ergebnisse vorgestellt.

Literatur: [1] Michel R. *RCA* **87** (1999) 47-73. [2] Finkel R.C. und Suter M. *Adv. Anal. Chem.* **1** (1993) 1-114. [3] Michel R. et al. *IAEA-CN-109, IAEA* (2003) 269-272. [4] Levin I. et al. *Radiocarbon* **39** (1997) 205-218. [5] Synal, H.-A. et al. *NIMPRB* **52** (1990) 483-488. [6] Wagner M.J.M. et al. *NIMPR B* **113** (1996) 490-494. [7] Levin, I. et al. *HP* **54** (1988) 149-156. [8] Michel R. et al. *Radioprotection* **40** Suppl. 1 (2005) S269-S276. [9] Michel R. et al. *STOTEN* **340** (2005) 35-55. [10] Wacker L. et al. *NIMPRB* **240** (2005) 452-457. [11] Bisinger T. *NIMPRB* **268** (2010) 1269-1272.

CHARAKTERISIERUNG EINES EXTRAKTIONSCHROMATOGRAPHISCHEN HARZES UND ENTWICKLUNG EINER METHODE FÜR DIE BESTIMMUNG VON Cl-36 UND I-129 IN UMWELTPROBEN.

A. Zulauf¹, S. Happel², B.M. Mokili³, M. Langer², A. Bombard², H. Jungclas¹,
¹Radiochemie, FB Chemie, Philipps-Universität Marburg, Marburg Germany, ²Triskem International, Bruz, France,
³Laboratoire SUBATECH, Nantes, France

Die Überwachung von langlebigen Radionukliden ist während des Betriebs sowie der Stilllegung von kern-technischen Einrichtungen von großer Bedeutung. Dies ist besonders wichtig für Radionuklide von leicht flüchtigen Elementen wie Chlor und Jod, wobei das Hauptinteresse auf den Isotopen Cl-36 und I-129 liegt. LSC ist eine weit verbreitete Messtechnik für die Bestimmung der beiden Radionuklide, welche jedoch eine sorgfältige und selektive Probenvorbereitung verlangt, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten. Die meisten verwendeten Methoden zur Probenaufbereitung enthalten Arbeitsschritte wie zum Beispiel das Anreichern mittels Gasphasentransfer und/oder mehrmaliges Ausfällen der Probe. Solche Arbeitsschritte sind aufwendig und zeitintensiv. Deshalb ist die Entwicklung von leicht handhabbaren und schnellen Methoden von großem Interesse. Hierbei spielen extraktionschromatographische Harze eine große Rolle. Im Rahmen unserer Kooperationsgemeinschaft

wurde ein Extraktionsharz entwickelt sowie eine Methode ausgearbeitet, welche es erlauben Cl und I aus vorbehandelten Umweltproben sowie Proben aus stillgelegten Einrichtungen, selektiv anzureichern und aufzutrennen. Die Methode erlaubt es mit einem geringen Zeitaufwand und in nur wenigen Schritten Messproben herzustellen, in denen die Isotope Cl-36 und I-129 mittels LSC quantitativ nachgewiesen werden können.

Im Rahmen des Vortrags werden Ergebnisse aus den Charakterisierungsstudien und der Methodenentwicklung für das Extraktionsharz in Hinblick auf Verteilungskoeffizienten, potenziellen Interferenzen, Dekontaminationsfaktoren und die entsprechenden Aufkonzentrierungs-, Separations- und Elutions-schritte vorgestellt. Erste Ergebnisse aus den Untersuchungen an Realproben sowie der Methodvalidierung werden präsentiert.

Einleitung: Im Zusammenhang mit der Lagerung von radioaktiven Abfällen in Salzstöcken und bei der Erschließung hydrothermalen Energiequellen besteht die Aufgabe, die Aktivitätskonzentration natürlicher und künstlicher Radionuklide in hochkonzentrierten Salzlösungen zu bestimmen.

Mit „hochsalin“ wird ein Salzgehalt von 200 – 540 g/l bzw. 20 – 55 Gew.-% betrachtet. Dieser Bereich basiert auf den Sättigungskonzentrationen der am häufigsten in Salzstöcken vorkommenden Verbindungen Natrium-, Kalium- und Magnesiumchlorid in Wasser sowie experimentellen Werten geothermischer Tiefenwässer. Eine solche Matrix stellt die Radionuklidanalytik vor Probleme in Bezug auf Anreicherungs- bzw. Fällungs- und Separationsmethoden. Oftmals sind existierende Verfahren bei der Handhabung üblicher Probenmengen (Volumen, Masse) durch die hohe Salzkonzentration überfordert, und eine kleinere Aliquotierung ist meist mit dem drastischen Anstieg der Erkennungs-/Nachweisgrenze oder einer nicht vertretbaren Verlängerung der Messzeit verbunden. Deshalb müssen die etablierten radiochemischen Verfahren auf diese Matrix angepasst werden. Der Beitrag gibt einen Überblick über die gesammelten Erfahrungen bei der Analytik von ^{36}Cl und Actiniden in hochsalinen Lösungen und Salzablagerungen und zeigt weiteren Entwicklungsbedarf auf.

Radionuklidanalytik:

Chlor-36. Aufgrund seines natürlichen Vorkommens in kleiner, aber konstanter Konzentration in der Atmosphäre und seiner langen Halbwertszeit wird ^{36}Cl (u. a.) als Tracer zur Altersbestimmung von Grundwässern sowie zur Untersuchung hydrogeologischer und geochemischer Prozesse herangezogen. Bei der kerntechnischen Energiegewinnung kann aus natürlich vorkommenden ^{35}Cl , das z.B. im Kühlwasser oder in Graphitmoderatoren in Spuren vorhanden ist, durch Neutronenaktivierung ^{36}Cl entstehen. Wegen seiner radiologischen und chemischen Eigenschaften (lange $T_{1/2}$, hohe Mobilität) ist das Chlorisotop hinsichtlich Lagerung, Freisetzung in die Umwelt oder Strahlenexposition des Menschen von Relevanz.

Viele Methoden beschreiben die Anreicherung und Reinigung von ^{36}Cl aus Matrices mit vergleichsweise kleinen Gehalten gelöster Stoffe (0.5 – 10 %) durch Ionenaustauschchromatographie, Silberchloridfällung oder die Überführung in eine gasförmige Chlorverbindung (HCl , Cl_2). Neuere Methoden nutzen zur Messung vor allem die Beschleunigermassenspektrometrie (AMS), aber auch Messverfahren mit Flüssigszintillations- (LSC) oder Proportionalzähler (PC) sind üblich [1, 2, 3, 4].

Für die Bestimmung von ^{36}Cl aus hochsalinen Lösungen ist eine Methode auf der Basis von Ionenaus-

tauschchromatographie entwickelt worden. Dadurch wird eine Abtrennung von kationischen Radionukliden (z. B. ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{40}K) erreicht, die bei der anschließenden Flüssigszintillationsspektrometrie (LSC) zu Interferenzen führen [2].

Tritium (^3H) wirkt sich ab einer Aktivitätskonzentration von 10^4 Bq störend auf die LSC-Messung von ^{36}Cl aus. Der Aufwand für die destillative Abtrennung vor dem chromatographischen Separations- und Reinigungsschritt, die den mit Wasser austauschbaren Anteil des Tritiums erfasst, erhöht sich aufgrund verzögerter Austauschprozesse und der damit einhergehenden Notwendigkeit einer starken Verdünnung des Probenaliquots.

Die Methode der Ionenaustauschchromatographie ist auch auf Matrices mit wesentlich kleineren Salzgehalten übertragbar und in Kombination mit der Silberchloridfällung zur Abtrennung sowohl kationischer als auch anionischer Radionuklide (z.B. Sb als Antimonat) geeignet.

Actinide. Die Bestimmung der Actiniden (vor allem Uran, Plutonium, Americium und Curium) ist in Anwesenheit hoher Magnesiumkonzentrationen aufgrund der Mitfällung des Magnesiums bei den üblichen Verfahren wie Hydroxid-, Phosphat-, Carbonat- oder Oxalatfällung erschwert. Übliche Extraktions- und Chromatographieverfahren weisen große Ausbeuteverluste aufgrund von veränderten Phasenverteilungskoeffizienten und Kapazitätsproblemen auf.

Prinzipiell können die Actiniden quantitativ mit Bariumsulfat ausgefällt werden [5]. Das bei sehr hohen Magnesiumkonzentrationen teilweise ausfallende Magnesiumsulfat kann ausgewaschen werden. Diese Art der Vorabtrennung lässt sich auch auf stark eisenhaltige Proben übertragen.

Durch die Behandlung mit Natriumcarbonat- oder Aluminiumnitratlösung können der Bariumsulfatniederschlag wieder in eine lösliche Form überführt und damit die Actinide weiteren Separations- und Reinigungsschritten zugänglich gemacht werden.

Weitere Radionuklide, deren Analytik in hochsalinen Lösungen im Zusammenhang mit der Lagerung radioaktiven Abfalls von Interesse ist, sind beispielsweise ^{99}Tc [3, 6], ^{90}Sr [6] oder ^{137}Cs .

Literatur: [1] Rodriguez M., Pina G., Lara E. *Czech. J. Physics* **56** (2006) D211-D217. [2] Shaw R.; Wadey P., Bell J.N.B. *J. Environ. Qual.* **33** (2004) 2272-2280. [3] Kabai E., Vajda N., Gaca P. *Czech. J. Physics* **53** (2003) A181-188. [4] Kleinberg J., Cowan G.A. *NAS-NS* **3005** (1960), National Academy of Sciences, National Research Council, Nuclear Science Series. [5] Sill C.W. *Anal. Chem.* **46** (1974) 1725-1737. [6] Remenec B. *Czech. J. Physics* **56** (2006) D645-D651.

Einleitung: Die quantitative Elementanalytik von Schichten und Schichtabfolgen im Dickenbereich weniger Nanometer ist in den letzten Jahren in den Fokus aktueller Forschung gerückt. Im Mittelpunkt dieser materialwissenschaftlichen Fragestellungen steht die Bestimmung von Tiefenverteilungen von Elementen in dünnen Schichten, die durch spezielle Abscheideverfahren oder nachfolgende Prozessschritte wie Temperung erzielt werden, aber auch der Nachweis unbeabsichtigter Kontamination in den Schichten. Daraus können Informationen im Hinblick auf gezielte Materialentwicklung gewonnen werden und die Qualität bestehender Prozessführungen lässt sich bewerten.

Ionenstrahlanalyse: Mittels Ionenstrahlanalyseverfahren kann die Zusammensetzung einer Probe angefangen von der Oberfläche bis in eine bestimmte Tiefe des Materials quantitativ untersucht werden. Hierzu werden auf die zu untersuchende Probe Ionen mit einer definierten Energie (2-40 MeV) geschossen und die Streuprozesse zur Analyse genutzt. Da die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Prozess (Wirkungsquerschnitt) bekannt ist, ergibt sich aus deren absoluten Häufigkeit die Konzentration aller Elemente. Im Gegensatz zu den meisten konventionellen (nicht nuklearen) Analyseverfahren sind daher zur Quantifizierung der Ergebnisse keine Messungen gegen Referenzmaterialien gleicher Matrix notwendig.

Auf dem Weg durch die Probe verlieren die Ionen durch inelastische Stöße mit Elektronen und Kernen der Atome der Matrix kontinuierlich Energie. Diese weglängenabhängige Energieabgabe (Bremsvermögen) kann berechnet und damit die chemische Zusammensetzung der Probe tiefenabhängig bestimmt werden. Abhängig von der Anfangsenergie und Art der Ionen können Tiefen bis zu wenigen Mikrometern untersucht werden.

Subnanometer Tiefenaufösung: Mit konventionellen Ionenstrahlanalysemethoden sind Tiefenaufösungen im Bereich von Atommonolagen (< 1 nm) nicht zu erreichen. Hierzu ist eine Modifizierung des klassischen Messaufbaus notwendig. Am Forschungszentrum Dresden-Rossendorf (FZD) kommen hierbei Magnetspektrometer in Kombination mit den Ionenstrahlanalyseverfahren Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) und Elastische Rückstreuanalyse (ERD) zum Einsatz. Mittels dieser Erweiterung muss die tiefenbestimmende Energie nicht mit einem limitierenden Energiedetektor gemessen werden, sondern kann aufgrund der Lorentzkraft aus dem Flugradius im Magnetfeld der Magnetspektrometer ermittelt werden. Allein mittels dieser Erweiterung können oberflächennah Monolagen verschiedener Elemente bestimmt werden (s. Abb. 1).

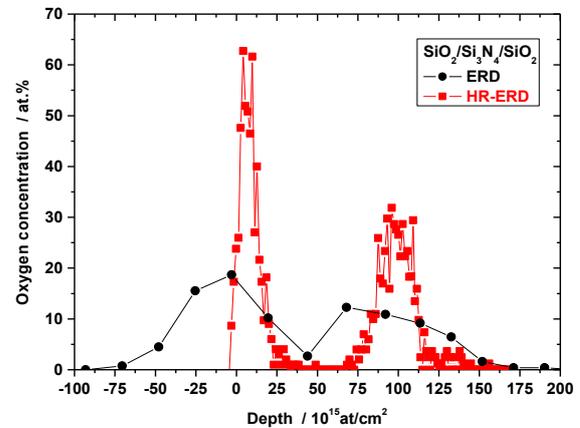


Abb. 1: Sauerstoffkonzentration eines SiO₂-Mehrschichtsystems bestimmt mittels konventioneller ERD und ERD im „high-resolution“-Mode (HR-ERD).

Wasserstoff: Eine Ausnahme bildet das leichteste Element: Wasserstoff. Dieses Element kann mittels Kernreaktionsanalyse (NRA) über die resonante Kernreaktion ¹H(¹⁵N,αγ)¹²C ermittelt werden. Die Tiefenabhängigkeit ergibt sich hierbei ebenfalls aus inelastischen Stößen beim Durchqueren der Stickstoffionen durch die Probe bis zum Ort der Kernreaktion.

Performance: RBS, ERD und NRA können in der Regel zerstörungsarm durchgeführt werden. Bei einigen Matrices kann allerdings der Ionenbeschuss bei hohen Fluenzen durch Diffusionsverlust oder Sputtering zum Verlust des Analyten führen und limitiert so die Nachweisgrenze (s. Tab. 1). Bei der Durchführung der RBS und ERD im „high-resolution“-Mode (HR-RBS / HR-ERD) muss zur exakten Quantifizierung das Auftreten wechselnder Ionenladungszustände berücksichtigt werden. Alle Ionenstrahlanalysemethoden können zudem mit lateraler Auflösung im Mikrometerbereich (Mikrosonde) durchgeführt werden.

Tab. 1: Performance der Ionenstrahlanalysemethoden mit und ohne „high-resolution“-Mode (HR) am FZD.

	Analyt	Tiefenaufösung [nm]	Nachweisgrenze [at%]	max. Analysentiefe [nm]
RBS	> Si	≈ 15	0,01	1000
HR-RBS	> Si	< 1	1	20
ERD	≤ Si	≈ 20	0,01	500
HR-ERD	≤ Si	< 1	1	20
NRA	H (F)	≈ 1	0,02	2000

DREAMS AT FZD: THE NEW ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY FACILITY. Sh. Akhmadaliev, R. Heller, A. Kolitsch, S. Merchel, W. Möller, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf (FZD), Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Bautzner Landstr. 400, D-01328 Dresden, Germany, E-mail: akhmadaliev@fzd.de

Introduction: The installation of a new 6 MV-Tandatron accelerator opens a new topic of research at FZ Dresden-Rossendorf: Accelerator mass spectrometry (AMS). The **Dresden AMS** facility (DREAMS) will be mainly used for measurements of the long-lived radionuclides ^{10}Be , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{41}Ca and ^{129}I ($t_{1/2} = 0.1\text{-}15.7\text{ Ma}$) in the isotopic ratio range of $10^{-10}\text{-}10^{-16}$.

The same accelerator will be partially also used for spatial- and depth-resolved chemical analysis using ion beam techniques such as Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Elastic Recoil Detection (ERD), Particle-induced X-ray and Gamma-ray emission (PIXE/PIGE) and Nuclear Reaction Analysis (NRA). Using these methods, we are able to measure non-destructively “all natural” elements, i.e. H to U; most elements with lateral, some in 3-D resolution [1]. Additionally, materials modification via high energy ion implantation is possible.

AMS system DREAMS: The AMS injector consist of two Cs-sputter ion sources SO-110 with wheels for up to 200 sputter targets, a 54° electrostatic analyser (ESA) and a 90° bouncer magnet for sequential acceleration of stable isotopes and radionuclides.

In contrast to common low-energy AMS facilities, which have mainly specialized in radiocarbon analyses (^{14}C) [2], the FZD-AMS is the first modern-type facility in the EU that will run at a terminal voltage of 6 MV. The electrostatic accelerator operates with a Cockcroft-Walton type high voltage cascade for generating the terminal voltage.

The high-energy part of the system consists of a 90° analysing magnet, a set of precise Faraday cups with energy slits for measuring the stable nuclides and stabilising the terminal voltage, a set of absorber foils for isobar suppression, a 35° ESA, and a 30° vertical magnet for suppressing interfering species. The radionuclides will be finally detected by a $\Delta E/E$ gas ionisation chamber containing four anodes [3] (Fig. 1).

AMS main pros: There is a main advantage of using a high-energy accelerator for mass spectrometry: The background and interfering signals, resulting from molecular ions and ions with similar masses (e.g. isobars) are nearly completely eliminated. Thus, AMS provides much lower detection limits compared to conventional mass spectrometry.

The benefits from using AMS for radiation protection, nuclear safety, nuclear waste, radioecology, phy-

tology, nutrition, toxicology, and pharmacology research are obvious and manifold: Smaller sample sizes, easier and faster sample preparation, higher sample throughput and the redundancy for radiochemistry laboratories will largely reduce costs. Lower detection limits will widen applications to shorter and longer time-scales and to sample types which could never been investigated before.

Especially in environmental and geosciences, the determination of long-lived cosmogenic radionuclides like ^{10}Be , ^{26}Al , and ^{36}Cl became more and more important within the last decades [4]. Using these nuclides dating of suddenly occurring prehistoric mass movements, e.g. volcanic eruptions, rock avalanches, tsunamis, meteor impacts, earth quakes and glacier movements, is possible. Additionally, glacier movements and data from ice cores give hints for the reconstruction of historic climate changes and providing information for the validation of climate model predicting future changes. Taking the advantage of location into account DREAMS will soon also focus on applications of radionuclides of anthropogenic origin such as Pu-isotopes and ^{129}I [5].

Costs: Investment and maintenance costs of a high-energy AMS facility are much higher compared to e.g. methods determining radionuclides via their decay. All methods including AMS need sophisticated radiochemical separation procedures. However, for several nuclides the requirements with respect to the purity of the final sample to be measured are much lower for AMS. As it is the case for most destructive analytical methods AMS chemical sample preparation takes much longer and is more expensive than the actual measurement [6,7], which takes about 10 - 60 min.

Conclusion: We successfully started AMS this year at FZD, thus, we are now open to collaborations with e.g. other research institutes and universities.

References: [1] Kosmata M. et al. *presentation @ this meeting*. [2] Szidat S. *invited presentation @ this meeting*. [3] Arnold M. et al. Nucl. Instr. and Meth. B **268** (2010) 1954. [4] Gosse J.C., Phillips F.M. *Quat. Sci. Rev.* **20** (2001) 1475. [5] Michel R. *invited presentation @ this meeting*. [6] Merchel S. et al. *poster presentation @ this meeting*. [7] Merchel S., Herpers U. *Radiochim. Acta* **84** (1999) 215.



Fig. 1: DREAMS at FZD.

PRÄPARATION VON RADIOCHEMISCH REINEM ^{79}Se UND PRÄZISE BESTIMMUNG DER HALBWERTSZEIT. G. Jörg¹, R. Bühnemann^{1, #}, S. Hollas^{2, #}, N. Kivel³, K. Kossert⁴, S. Van Winckel², Ch. Lierse v. Gostomski¹, ¹Lehrstuhl für Radiochemie (RCM), Technische Universität München, Walther-Meißner Str. 3, 85748 Garching, ²European Commission Joint Research Center, Institute for Transuranium Elements (ITU), Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, ³Paul Scherrer Institut (PSI), 5232 Villigen, ⁴Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Bundesallee 100, 38116 Braunschweig, #den verstorbenen Kollegen gewidmet

Einleitung: ^{79}Se ist eines der für Sicherheitsanalysen von Endlagern wichtigen langlebigen Nuklide. Darüber hinaus hat es Bedeutung für astrophysikalische Betrachtungen. Ein großes Manko und daher auch von besonderem wissenschaftlichem Interesse, ist die bisher nur sehr ungenau bekannte Halbwertszeit (s. Tab.).

	Referenzen	$T_{1/2}$ in a	Teilchenzahlbestimmung
1948	Glendenin	$\geq 7.0 \cdot 10^6$	Spaltausbeute
1949	Parker et al.	$\leq 6.5 \cdot 10^4$	MS
1993	Singh and Hermann	$\leq 6.5 \cdot 10^5$	nur Neubewertung
1995	Yu et al.	$4.8(4) \cdot 10^5$	Spaltausbeute
1997	Jiang et al.	$1.1(2) \cdot 10^6$	AMS
1997	Li et al.	$1.13(17) \cdot 10^6$	AMS
2000	He et al.	$1.24(19) \cdot 10^5$	PX-AMS
2001	Jiang et al.	$2.95(38) \cdot 10^5$	PX-AMS
2002	Jiang et al.	$2.95(38) \cdot 10^5$	AMS
2002	He et al.	$2.80(36) \cdot 10^5$	PX-AMS
2006	Zhou and Wu	$5.60 \cdot 10^5$	rechnerische $T_{1/2}$
2007	Biennu et al.	$3.77(19) \cdot 10^5$	ETV-ICP-MS
2010	diese Arbeit	$3.27(8) \cdot 10^5$	HG-MC-ICP-MS

AMS: Accelerator Mass Spectrometry
 PX-AMS: Projectile X-ray AMS
 ETV-ICP-MS: Electrothermal Vaporization ICP-MS
 HG-MC-ICP-MS: Hydride-Generation Multi-Collector ICP-MS

Als niederenergetischer, reiner Beta-Strahler ist es radiometrisch nur schwer zugänglich und setzt für eine verlässliche Aktivitätsmessung ein radiochemisch reines Präparat voraus. Zudem wird die massenspektrometrische Teilchenzahlbestimmung durch Isobare erschwert und erfordert auch hier spezielle Techniken. Beide Parameter müssen präzise bestimmt werden, um die Halbwertszeit $T_{1/2}$ berechnen zu können:

$$T_{1/2} = \ln(2) \cdot \left(\frac{N}{A} \right), N: \text{Teilchenzahl}; A: \text{Aktivität}$$

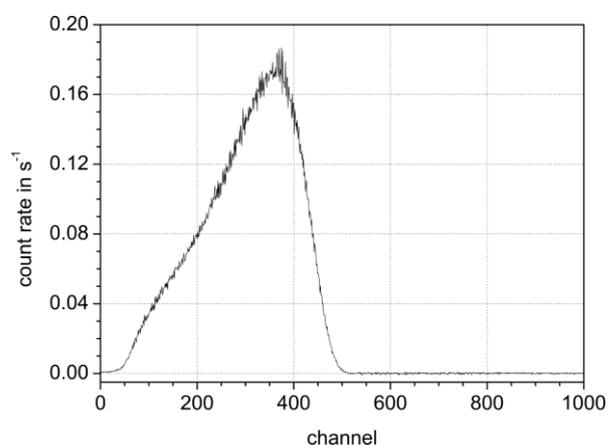
Experimente: Da die in den bisherigen Arbeiten berichteten Methodiken den Anforderungen des ^{79}Se nicht gerecht wurden, kamen in dieser Arbeit gänzlich andere Techniken zum Einsatz.

Radiochemische Präparation. Hierfür wurde bei RCM explizit ein innovativer Trennungsgang ausgearbeitet unter Zuhilfenahme zweier chemischer Eigenschaften des Selen, die zwar in älterer Literatur beschrieben und für Selen hochselektiv anzuwenden sind, die aber bisher radiochemisch keine Verwendung fanden. Konkret waren das die reduktive Abscheidung auf Cu zur Extraktion des ^{79}Se bei ITU aus

einer Spaltproduktlösung (s. Abb.) und die Sublimation von $^{79}\text{SeO}_2$ am Ende des Trennungsganges.



LSC-Aktivitätsbestimmung. Die spezifische Aktivität von ^{79}Se wurde bei der PTB mittels umfassender Experimente nach der CIEMAT/NIST-Methodik bestimmt. Das LSC-Spektrum zeigt die hohe radiochemische Reinheit des Präparates (s. Abb.).



MS-Teilchenzahlbestimmung. Hierfür kam am PSI eine Technik zur Geltung, die zwei entscheidende Vorteile zur verlässlichen Bestimmung von Se-Isotopenverhältnissen bietet: (a) die Se-Hydridgenerierung gestattet eine effektive Matrixabtrennung und unterstützt die Abtrennung des isobaren ^{79}Br . (b) Die Multi-Kollektor-Anordnung erhöht die Stabilität und Präzision der Messungen.

Ergebnisse: Wir präsentieren die bislang präziseste Halbwertszeit von ^{79}Se : $3.27(8) \cdot 10^5$ a.

Literatur: Jörg G. *et al.*, Preparation of radiochemically pure ^{79}Se and highly precise determination of its half-life. *Appl. Radiat. Isotopes* (2010), doi:10.1016/j.apradiso.2010.05.006

BORON CONCENTRATION MEASUREMENTS IN BLOOD AND TISSUE SAMPLES FROM PATIENTS WITH LIVER METASTASES OF COLORECTAL CARCINOMA USING PROMPT GAMMA RAY ANALYSIS. T. Schmitz¹, G. Hampel¹, C. Schütz¹, J.V. Kratz¹, K. Appelman², V. Nievaart², R. Moss², P. Kudejova³, G. Otto⁴, ¹Institute for Nuclear Chemistry, University of Mainz, Fritz-Strassmann-Weg 2, D-55122 Mainz, Germany, ²Institute for Energy, Joint Research Centre of the European Commission, NL-1755ZG, Petten, The Netherlands, ³Institut für Radiochemie, Technische Universität München, D-85748 Garching, Germany, ⁴Department of Hepatobiliary, Pancreatic and Transplantation Surgery, University of Mainz, Langenbeckstr. 1, D-55131 Mainz, Germany

Introduction: Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) of liver metastases of colorectal carcinoma is investigated at the University of Mainz. BNCT is a biological targeted form of radiotherapy, which uses the ability of the isotope ¹⁰B to emit an alpha particle and a ⁷Li recoil ion following capture of a thermal neutron ($E_n < 25$ meV). If the ¹⁰B can be selectively delivered to cancerous tissue, the short range of the charged particles offers the potential for a targeted irradiation of individual tumour cells while sparing the surrounding healthy tissue.

The procedure, as planned at the University of Mainz, has already been applied in the TAOrMINA project at the University of Pavia, Italy [1]. For the intended treatment the liver is explanted, then irradiated in the TRIGA reactor and reimplanted afterwards. One important parameter for a successful application of the therapy is knowledge of the boron concentration in healthy and tumour tissue. Furthermore, the pharmacokinetics of the boron in blood is of high relevance.

Consequently, a clinical trial has been started and, to date, has been applied to four patients. The trial involves taking blood and healthy tissue samples from the patients and then analyzing by Prompt Gamma Ray Activation (PGRA or PGAA) facilities at the High Flux Reactor in Petten and at the FRM II reactor in Munich. Tumour tissue is too inhomogeneous for this kind of measurement, so that the concentration has to be searched by different techniques. With the obtained data it was possible to generate pharmacokinetic curves for each patient and to determine the blood-to-healthy tissue concentration ratio.

Materials and Methods:

Clinical trial. The patients selected in the trial undergo a hemihepatectomy, which is a resection where the cancerous part of the liver is removed. During the administration of the boron compound, blood samples are taken several times during the infusion. The intravenous drip consists of 200 mg/kg body weight borono-phenylalanine (BPA), which is boron drug used in the trial. After resection, the removed liver lobe is first perfused with HTK-solution. To investigate wash-out effects, tissue samples of the healthy and cancerous parts are taken before and mainly after the procedure. The liver lobe is then irradiated at the TRIGA Mainz for dosimetry investigations [2].

Specimens. Blood specimens from the four patients have been analyzed. For the first three patients, blood was taken at five intervals and from the fourth, at nine intervals during infusion. From every sample,

between three and five samples with a weight of around 1 g each, were analysed.

18 samples from the healthy tissue were measured. Their weight was between 50 mg and 500 mg.

PGRA-setup. The facilities in Petten [3] and Munich [4] have been described elsewhere. In each sample, the ¹⁰B interacts with the thermal/cold neutrons through the ¹⁰B(n, α)⁷Li reaction. In 96 % of the cases, a 478 keV gamma-quant is emitted by the recoiling lithium ion. The value of their Doppler-broadened peak correlates to the concentration of the ¹⁰B, the relevant isotope for BNCT. For the calculation of the boron content, a series of standards with boron concentrations between 0 and 80 ppm were measured.

Results and Discussion: From the measured data, a pharmacokinetics curve is obtained for each patient, for example, see Fig. 1 for the third patient. The progression of the curves shows precisely the course of the infusion during surgery. The results from the third patient would appear to be optimal. For the first 2 patients, the infusion was stopped or speeded for a short moment during surgery, resulting in deviations in the curves compared to patient 3. Patient 4 showed also a more optimal course.

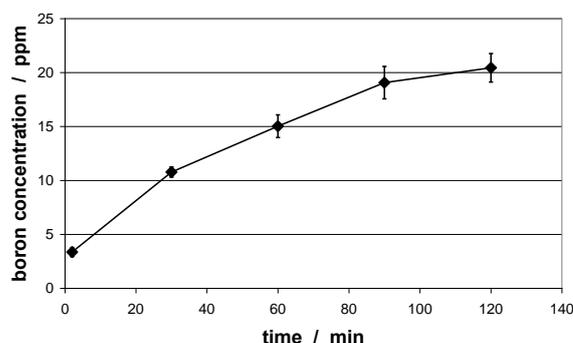


Fig.1: Pharmacokinetics of the BPA for the third patient.

From the PGRA measurements, it was possible to calculate the blood to healthy tissue BPA concentration ratios. From tissue concentrations, with averages for each patient at around 10 ppm, the ratios were calculated to be about 2:1. Compared to previous results from studies elsewhere, under similar conditions, these results compare favourably.

References: [1] Zonta A. et al. *J. Phys.: Conf. Ser.* **41** (2006) 484-495. [2] Schmitz T. et al. *A. Onco.* will be published soon. [3] Raaijmakers C.P.J. et al. *A. Onco.* **34** (1995) 517-523. [4] Kudejova P. et al. *J. Radio. Nucl. Chem.* **278** (2008) 691-695.

Einleitung: ^{61}Cu ($T_{1/2} = 3,32$ h, $E_{\beta^+} = 1,22$ MeV 60 %) ist ein Positronenstrahler aus der großen Auswahl medizinisch nutzbarer Kupfer-Radioisotope. Seine nuklearen Eigenschaften und die relativ einfache Herstellung machen es zu einem geeigneten Radionuklid für die Anwendung in der Positronen-Emissions-Tomografie [1-3].

Die $^{64}\text{Zn}(p,\alpha)^{61}\text{Cu}$ -Reaktion mit angereichertem ^{64}Zn als Targetmaterial scheint für die Routineproduktion von ^{61}Cu noch geeigneter zu sein als die $^{61}\text{Ni}(p,n)^{61}\text{Cu}$ -Reaktion. Den Hauptgrund dafür stellen die hohen Kosten des angereicherten ^{61}Ni dar. Der hohe Anteil von ^{64}Zn in natürlichem Zink (48,8 %) macht angereichertes ^{64}Zn mit gerade einmal 1,50 \$/mg relativ billig im Vergleich zu angereichertem ^{61}Ni (40 \$/mg). Die $^{64}\text{Zn}(p,\alpha)^{61}\text{Cu}$ -Reaktion liefert im Energiebereich von 19→10 MeV adäquate Ausbeuten an ^{61}Cu [4].

Bisher wurde ^{61}Cu fast ausschließlich aus Nickel-targets hergestellt und die $^{64}\text{Zn}(p,\alpha)^{61}\text{Cu}$ -Reaktion mit angereichertem ^{64}Zn nur auf geschichteten Folientargets zur Bestimmung von Wirkungsquerschnitten durchgeführt. Mit dieser Arbeit werden ein Targetsystem und die dazugehörige radiochemische Trennmethode für die Routineherstellung von ^{61}Cu über die $^{64}\text{Zn}(p,\alpha)^{61}\text{Cu}$ -Reaktion bei niedrigen Protonenenergien präsentiert.

Experimentelles: Das Targetsystem besteht aus einer massiven Goldscheibe, auf der ca. 100 mg ^{64}Zn (99,30 % Isotopenanreicherung) elektrolytisch abgeschieden sind. Alle Bestrahlungen wurden mit dem Zyklotron Cyclone® 18/9 (IBA, Belgien) durchgeführt. Durch Bestrahlung mit 16 MeV Protonen und einem Stahlstrom von 12 μA , wurden innerhalb von 30 Minuten ^{61}Cu für experimentelle Arbeiten erzeugt.

Radiochemische Trennung. Zur Aufarbeitung des Targetmaterials kamen Trennmethode, die in der Literatur [2,5-9] schon oft beschrieben und für diese spezielle Anwendung leicht abgewandelt wurden, zum Einsatz. Es handelt sich hierbei um ein System aus Kationen- und Anionenaustauschersäulen, wie in Abbildung 1 dargestellt. Dieses System dient nicht nur zur Reinigung des ^{61}Cu , sondern auch zur Wiedergewinnung des Targetmaterials ^{64}Zn . Für die fernbediente Herstellung in heißen Zellen wurde ein einfaches Verfahren ohne Heiz- und Trocknungsschritte, Pumpen oder Ähnlichem gewählt.

Ergebnisse und Diskussion: Bei der Bestrahlung der ^{64}Zn Targets wurden unter den oben genannten Bedingungen durchschnittlich 300 MBq ^{61}Cu (EOB) erzeugt. Das zur Aufarbeitung verwendete System von Kationen- und Anionenaustauschersäulen funktionierte problemlos. Mit dem doppelten Kationenaustauschschritt war es möglich über 99,9 % der Gallium-

Nebenprodukte ($^{66/67/68}\text{Ga}$) zu entfernen. Mithilfe der nachfolgenden Anionenaustauschersäule konnte das ^{61}Cu mit hoher Reinheit erhalten werden. Das dabei abgetrennte ^{64}Zn ließ sich anschließend ohne großen Aufwand wieder auf der Goldscheibe abscheiden. Die gesamte Reinigungsoperation für das ^{61}Cu (ausgenommen die Wiedergewinnung des ^{64}Zn) dauerte ca. eine Stunde.

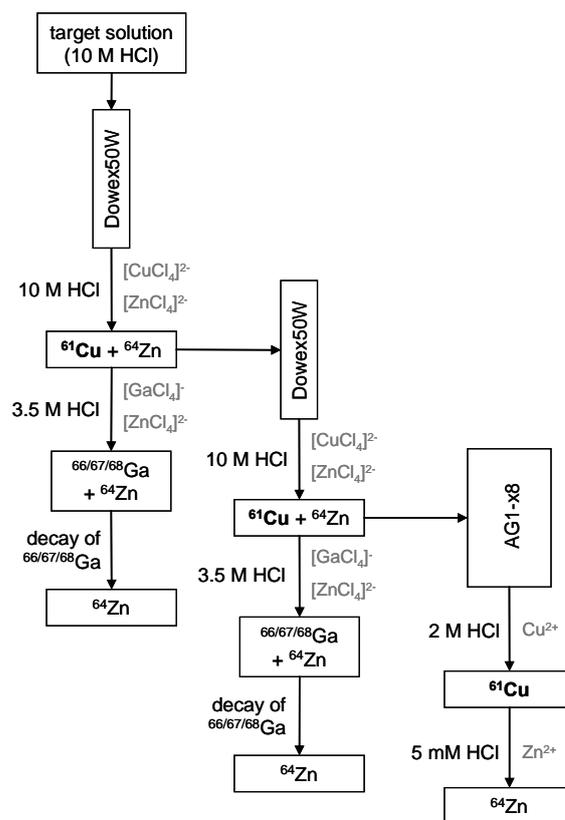


Abb. 1: Flussschema der Ionenaustauscherkaskade.

Zusammenfassung: Die $^{64}\text{Zn}(p,\alpha)^{61}\text{Cu}$ -Reaktion in Kombination mit der hier vorgestellten Aufarbeitungsmethode kann bei entsprechend hohen Strahlströmen und Bestrahlungsdauer eine kostengünstige Alternative zur $^{61}\text{Ni}(p,n)^{61}\text{Cu}$ -Reaktion für die Routineherstellung von ^{61}Cu darstellen.

Literatur: [1] Anderson C. J. et al. *Handbook of Radiopharmaceuticals* (2003) 400-422. [2] Rowshanfarzad P. *ARI* **64** (2006) 1563-1573. [3] McCarthy D. W. et al. *NMB* **26** (1999) 351-358. [4] Szelecsényi F. *JRNC* **263** (2005) 539-546. [5] Kraus K. A. und Moore G.E. *JACS* **75** (1953) 1460-1462. [6] O'Brien H.A. *IJARI* **20** (1969) 121-124. [7] Neirinckx R. D. *IJARI* **28** (1977) 802-804. [8] Jamriska, D. J. et al. *JRNCA* **195** (1995) 263-270. [9] Smith S. V. et al. *RCA* **75** (1996) 65-68.

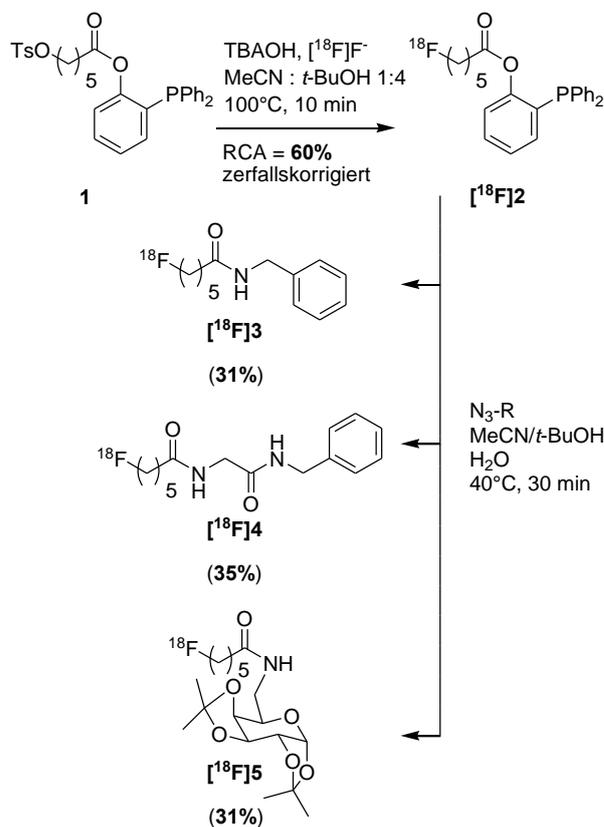
Einleitung: Auf der Suche nach neuen Radiopharmaka werden zunehmend bioaktive Verbindungen wie Peptide, Proteine, Kohlenhydrate oder Oligonukleotide in Betracht gezogen, die durch die harschen Methoden einer direkten Radiomarkierung[1] zerstört würden. Stattdessen wird versucht, Markierungsbausteine herzustellen, die bei einer Radiomarkierung stabil bleiben und anschließend unter physiologischen Bedingungen mit den bioaktiven Verbindungen selektiv Reaktionen eingehen.

Markierungsmethode. Die spurlose Staudinger-Ligation[2] sowie die [3+2]Huisgen-Cycloaddition[3] zählen zu milden Methoden, die sich sehr gut für die Radiomarkierung von bioaktiven Verbindungen eignen [4]. Sie sind durch die bioorthogonale Funktionalitäten der Reaktionspartner hoch chemoselektiv und laufen unter physiologischen Bedingungen ab. Es ist uns gelungen, einen Präkursor **1** auf Phosphanbasis für die Markierung mit [¹⁸F]Fluorid zu entwickeln. Daraus wurde durch Radiofluorierung in guten Ausbeuten der Markierungsbaustein [¹⁸F]**2** erhalten. In anschließenden Umsetzungen mittels Staudinger-Ligation konnten erstmalig azidfunktionalisierte Beispielmoleküle wie Benzylazid, ein Säureamid und ein Galactosederivat erfolgreich zu den radiofluorierten Staudinger-Produkten [¹⁸F]**3**, [¹⁸F]**4** und [¹⁸F]**5** umgesetzt werden (Schema 1).

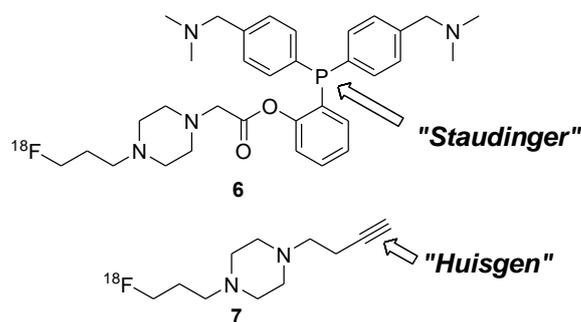
Weiterhin wird daran gearbeitet, die Markierungsbausteine hydrophiler zu gestalten, um auch Reaktionen in wässrigen Medien durchführen zu können. Dabei wird das Phosphangerüst zusätzlich mit hydrophilen Gruppen versehen, wie bei Verbindung **6** zu sehen ist. Außerdem wird ein hydrophiles Alkin **7** entwickelt, um Vergleichsstudien zwischen den beiden Markierungsmethoden zu erzielen.

EphB2 Rezeptor als Target für die Tumordiagnostik. Die Eph-Rezeptoren gehören zur größten Gruppe der Rezeptor Tyrosin Kinasen und sind ubiquitär in den Zellen vorhanden. Der EphB2-Rezeptor wird in diversen Tumoren wie Darm-, Eierstock-, Brust- und Prostatakrebs überexprimiert [5]. Er könnte sich demnach als gutes Target für die Diagnostik von Tumoren eignen. Die an den Beispielmolekülen erprobten Markierungsbausteine werden verwendet, um ein Peptid auf SNEW-Basis zu markieren, welches laut Literatur gut an den EphB2-Rezeptor bindet [6]. Dazu wird das Peptid mit einer Azidfunktionalität versehen.

Analytik der radiofluorierten Verbindungen. Zunächst werden nicht-radioaktive Fluorverbindungen hergestellt und mittels NMR, Massenspektrometrie und Elementaranalyse untersucht. Es wird außerdem deren Laufverhalten bei der Dünnschichtchromatographie (DC) und in HPLC-Untersuchungen bestimmt. Anhand dessen werden dann die radioaktiven Verbindungen synthetisiert und mittels Radio-TLC- und Radio-HPLC-Methoden mit den Laufverhalten der nicht-radioaktiven Fluorverbindungen verglichen.



Schema 1: Radiomarkierung des Präkursor **1** und anschließende Markierung von Modellverbindungen zu den Produkten (¹⁸F)**3**, (¹⁸F)**4** und (¹⁸F)**5**.



Literatur: [1] Miller P.W. et al. *Angew. Chem.* **120** (2008) 9136-9172. [2] Köhn M. et al. *Angew. Chem.* **116** (2004) 3168-3178. [3] Bräse S. et al. *Angew. Chem.* **117** (2005) 5320-5374. [4] Mamat C., Flemming A., Steinbach J., Köckerling M., Wüst F.R., *Synthesis* (2009) 3311-3322. [5] Surawska H. et al. *Cytokine Growth Factor Rev.* **15** (2004) 419-433. [6] Chrencik J.E. et al. *J. Biol. Chem.* **282** (2007) 36505-36513.

BESTIMMUNG VON ZERSETZUNGSPRODUKTEN BEI BRANDVERSUCHEN MIT KKW-TYPISCHEN KABELN. G. Langrock, C. Penski, AREVA NP, Radiochemisches Labor, Postfach 1109, 91001 Erlangen, gert.langrock@areva.com

Einleitung: Im Containment verlegte Kabel können ausgelöst durch z.B. hohe Temperaturen, auslaufendes Öl oder bei schweren Störfällen bei Kontakt mit Kernschmelze zersetzt oder verbrannt werden. Dabei können abhängig von den konkreten Bedingungen neben üblichen Brandgasen vor allem flüchtige organische Verbindungen und Aerosole freigesetzt werden.

Im Rahmen des THAI-II-Projektes [1] und eines F&E-Projektes der AREVA NP GmbH wurden dazu Untersuchungen durchgeführt [2]. Im Vordergrund standen dabei vergleichende Experimente mit verschiedenen Arten von Kabeln und das Studium ausgewählter Parameter. Ein wichtiger Schwerpunkt der Arbeit war die Weiterentwicklung von analytischen Methoden, die helfen sollen, bei großtechnischen Brandversuchen das gesamte Spektrum entstehender Produkte zu erfassen und zu quantifizieren. Zum Einsatz kamen im Wesentlichen GC, GC/MS, Gas-MS, Elementaranalyse, Gravimetrie, Thermogravimetrie und Glühverlust-Analyse.

Experimentelle Untersuchungen: Zum Einsatz kamen Kabel, die in Kernkraftwerken tatsächlich verwendet werden oder solche, die im Rahmen des „International Collaborative Project to Evaluate Fire Models for NPP Applications“ [3] verwendet wurden. Sie unterschieden sich im Wesentlichen im Material des Kabelmantels, der bei einem Brand in der Regel die Hauptmenge des zersetzbaren Materials liefert. Die Kabelmäntel waren aus den Polymeren Ethylvinylacetat (EVA), Silikon (SiR) oder Polyvinylchlorid (PVC), jeweils unter Beimischung verschiedener Additive, gefertigt.

Die Versuche wurden in einem Quarzrohr durchgeführt, das in einen Röhrenofen eingebracht war. Der Rest der Apparatur befand sich, ausgangsseitig beheizt, außerhalb des Ofens. Die Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen, Atmosphären und Feuchtegehalten als Selbstentzündungsversuche durchgeführt. Die Entzündung der Brandgase sollte durch freigelegte Adern der Kabel erfolgen. Auf eine externe Zündquelle wurde aus apparativen Gründen verzichtet. Zu Selbstentzündungen kam es nur bei dem verwendeten Silikonkabel, was auf die große Menge von aus dem Polydimethylsiloxan-Polymer entstehenden Methan zurückgeführt werden kann. Bei den EVA-Kabeln wurden vor allem Schwelbrände, zum Teil mit starker lokaler Überhitzung, beobachtet.

Die wesentlichen Produkte sind in der Regel Kohlendioxid (CO₂), Kohlenmonoxid (CO), Wasser (H₂O) sowie verschiedene niedermolekulare, zum Teil oxygenierte Kohlenwasserstoffe. Im Falle von PVC-Kabeln entstehen beträchtliche Mengen HCl. Dazu kommt noch in geringeren Mengen eine Vielzahl organischer Verbindungen, die mit Hilfe der verwendeten

GC/MS identifiziert und quantifiziert werden konnten. Diese Vielzahl von möglichen Brand- bzw. Pyrolyseprodukten ergibt sich vor allem aus der Kombination der ablaufenden Prozesse Polymerabbau und Reaktion mit Bestandteilen der Atmosphäre. Es wurden folgerichtig auch signifikante Unterschiede beim Wechsel der Atmosphäre von synthetischer Luft (20 % O₂, 80 % N₂) zu reinem Stickstoff sowie in Abwesenheit von Wasserdampf und bei Containment-typischen Wasserdampfkonzentrationen gefunden - im Wesentlichen Verschiebungen der Anteile der Brand- und Pyrolyseprodukte und Verschiebungen im Anteil sauerstoffhaltiger Produkte.

Die verschiedenen höhermolekularen, zum Teil sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe spielen im Gegensatz zu den herkömmlichen Brandgasen keine nennenswerte Rolle bezüglich der Veränderung der Zusammensetzung der Gasphase. Sie können aber als kondensierbare Aerosole in Abhängigkeit von den sonstigen Randbedingungen eines Brandes einen erheblichen Einfluss auf die Aerosolkonzentrationen in der Umgebung des Brandortes erreichen.

Zusammenfassung: Die im Radiochemischen Labor der AREVA NP in Erlangen entwickelte Analysetechnik liefert eine Vielzahl neuer Daten zur Zusammensetzung und Menge von Brand- und Pyrolyseprodukten. Sie ergänzt die bisher schon vorhandenen und beschriebenen Möglichkeiten der zeitlich aufgelösten Messung der Entstehung von Brand- und Pyrolyseprodukten von KKW-typischen Kabeln [1,2] um neue Methoden für eine verbesserte qualitative und quantitative Erfassung des Produktspektrums und eine Vielzahl neuer experimenteller Daten und Erkenntnisse.

Somit stehen auch weitere neue Informationen für die verbesserte Modellierung von Kabelbränden zur Verfügung, die vorhandene Daten aus Großmaßstabsversuchen wie zum Beispiel den Kabelbrandversuchen am Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz (iBMB) Braunschweig (z.B. [4]) ergänzen können. Solche Ergebnisse können helfen, entsprechende Brandmodelle in Störfall-Rechencodes wie COCOSYS weiter zu verfeinern.

Literatur: [1] Funke F. et al., Abschlussbericht ThAI Phase II, Teil 2: Iod-Versuche. Reaktorsicherheitsforschung-Vorhaben-Nr. 150 1272, 2006. [2] Langrock G., Funke F., Brand- und Pyrolyseverhalten von KKW-typischen Kabeln im Containment bei schweren Störfällen. Jahrestagung Kerntechnik 2009. [3] Röwekamp M. et al., Erste Benchmark-Rechnungen im Rahmen des International Collaborative Project to Evaluate Fire Models for NPP Applications. BMU 2005-665. [4] O. Riese, www.digibib.tu-bs.de/?docid=00021815, 2007.

ERSTELLUNG VON NUKLIDVEKTOREN IM RAHMEN DER ENTSORGUNG VON ALPHA-, BETA- UND GAMMA-KONTAMINierterer GLOVE-BOXEN. Florian Kortmann, Frank Klein, Christoph Lierse von Gostomski, Lehrstuhl für Radiochemie der TU München, Walther-Meißner-Straße 3, 86748 Garching

Beim Umgang mit offener Radioaktivität fällt zwangsläufig radioaktiver Abfall an. Die Entsorgung dieses Abfalls ist an viele Auflagen gebunden und unterliegt den strengen Bestimmungen des Atomgesetzes (AtG) und der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV).

Um radioaktiven Abfall entsorgen zu können, müssen die im Abfall enthaltenen Radionuklide deklariert werden. Die Bestimmung dieser Nuklide gestaltet sich meistens aufwändig. Dazu müssen Radionuklide über repräsentative Proben radiochemisch analysiert und

bestimmt werden. Wirtschaftliche Aspekte verlangen jedoch nach einer analytischen und zeitlichen Minimierung des Deklarationsaufwandes.

In dieser Präsentation wird am Beispiel einer zu entsorgenden Glove-Box veranschaulicht, wie ein Nuklidvektor bestimmt wird. Der Nuklidvektor ermöglicht über direkte und schnell zu messende Gamma-Leitnuklide die Bestimmung des gesamten Nuklidinventars in der zu entsorgenden Glove-Box.

KONDITIONIERUNG VON BRENNSTOFFPLATTEN AUS SIEMENS-UNTERRICHTSREAKTOREN: ENTWICKLUNG, DURCHFÜHRUNG UND ERFOLGREICHER ABSCHLUSS DES FuE-VERFAHRENS.

Frank Klein, Christoph Lierse von Gostomski, Lehrstuhl für Radiochemie der TU München, Walther-Meißner-Straße 3, 86748 Garching

In den 1960er- und 1970er-Jahren wurden in der BRD Siemens-Unterrichtsreaktoren (SUR) installiert. Der SUR-Kern war aus PE-Brennstoffplatten aufgebaut, in denen Uranoxid dispergiert war ($< 20\%$ U-235-angereichert). Für diese Brennstoffplatten war jetzt kein Entsorgungsweg offen, das Material konnte dem Endlager Konrad nicht zugeführt werden.

Vor diesem Hintergrund begann 2003 am Lehrstuhl für Radiochemie der TUM (RCM) ein vom BMBF gefördertes FuE-Vorhaben, mit dem Ziel, das Uranoxid aus den Brennstoffplatten zurückzugewinnen, auf Anreicherung von $< 4,9\%$ zu blenden und bei der Herstellung von LWR-Brennelementen für deutsche Kernreaktoren zu rezyklieren.

Bis 2008 wurden mit diesem entwickelten Verfahren die Kerne aller in Deutschland stillgelegten Siemens-Unterrichtsreaktoren erfolgreich konditioniert und rezykliert.

Der Werdegang des Konditionierungsverfahrens wird im Rahmen dieses Vortrags beschrieben, die zur Qualitätssicherung des Konditionierungsproduktes eingesetzten Analysenverfahren werden angesprochen (z. B. Kohlenstoff-Analytik, Elektronenmikroskopie, Radionuklid-Trennung und -Spektrometrie, Differentialthermoanalytik).

PROZESSBEGLEITENDE ANALYTIK ZUM NUKLEAREN BETRIEB DER VERGLASUNGS-EINRICHTUNG KARLSRUHE (VEK). M. Plaschke*, K. Bender, M. Böttle, S. Heck, S. Hilpp, A. Kaufmann, T. Kisely, M. Lagos, A. Görtzen, H. Geckeis, F.W. Geyer, K. Gompper, A. Seither, C. Walschburger, KIT Campus Nord, Institut für Nukleare Entsorgung, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe (*korrespondierender Autor: mar-kus.plaschke@kit.edu)

Situation: Auf dem Gelände des Forschungszentrums Karlsruhe (jetzt KIT Campus Nord) wurde von 1971 bis 1991 eine Pilotanlage zur Wiederaufarbeitung für abgebrannte Kernbrennstoffe (Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe, WAK) betrieben. Ziel der Wiederaufarbeitung war es, Uran und Plutonium von den radioaktiven Reststoffen (Spaltprodukte und minore Actiniden) abzutrennen, um sie wieder zur Energieerzeugung einsetzen zu können. Im Verlauf des WAK-Betriebs wurden ca. 60 m³ flüssige hochradioaktive Abfälle (HAWC) erzeugt, die seither in Edelstahl tanks auf dem Gelände der WAK sicher gelagert wurden.

Zielsetzung: Eine wesentliche Voraussetzung beim Rückbau der WAK war die Entsorgung der hochradioaktiven flüssigen Abfälle. Der HAWC soll mit dem am Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des KIT entwickelten Verglasungsverfahren zu einem zwischen- und endlagerfähigen Glasprodukt verfestigt werden. Dazu wurde auf dem Gelände der WAK die Verglasungseinrichtung Karlsruhe (VEK) errichtet. Nach verschiedenen Testkampagnen befindet sich die von der WAK betriebene VEK seit September 2009 im heißen Betrieb. Voraussichtlich im Juni 2010 wird die HAWC-Verglasung beendet sein, anschließend erfolgen die Anlagenspülung mit Verglasung der Spülrückstände sowie ein Glasaustausch im Schmelzofen. Abbildung 1 zeigt ein Schema der VEK.

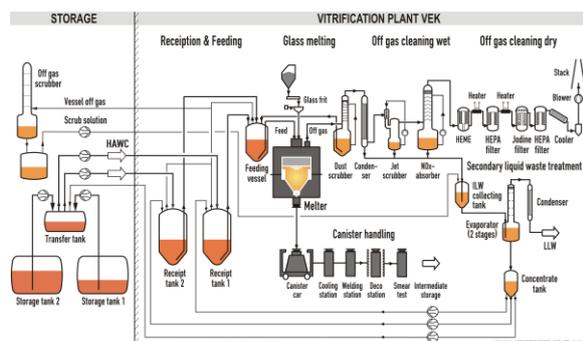


Abb. 1: Schema der VEK.

Prozessbegleitende Analytik: Das INE führt die prozessbegleitende Element- und Isotopenanalytik durch. Die hochradioaktiven Proben werden in heißen Zellen des HA-Labors der VEK vorbereitet und verdünnt zum INE transportiert. Die Proben aus den Übernahmebehältern und der nassen Abgasreinigungsanlage (Nassentstauber, Strahlwäscher, Kondensatsammelbehälter, NO_x-Absorber, Konzentratorbehälter) werden mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) und

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) analysiert. Darüber hinaus wurden Eingangsanalysen der Glasfritte sowie Analysen von Sonderproben durchgeführt. Der vorliegende Beitrag zeigt die wichtigsten Ergebnisse dieser radioanalytischen Arbeiten.

Ergebnisse: Abbildung 2 zeigt die Probenannahme im INE (a), den Transportbehälter mit der Probe (b), den Verdünnungsschritt in der Probenvorbereitungsbox (c) sowie die Messung in der ICP-OES-Box (d).



Abb. 2: Probenannahme im INE (a), Transportbehälter mit der Probe (b), Verdünnungsschritt in der Probenvorbereitungsbox (c), Messung in der ICP-OES-Box (d).

In Abbildung 3 sind beispielhaft Analysenergebnisse der Übernahmebehälter-Proben dargestellt. Diese Proben haben mit einer Ergebnisverfügbarkeit von zwei Tagen eine hohe Priorität. Die Elementzusammensetzung zeigt während des nuklearen Betriebs einen konstanten Verlauf.

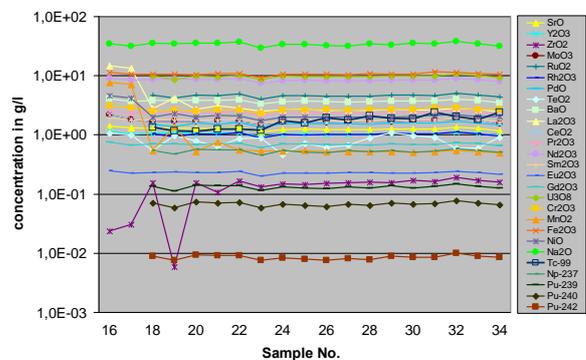


Abb. 3: Elementzusammensetzung der Proben aus den Übernahmebehältern.

Einleitung: ^{14}C -Messungen von Proben mit einer Kohlenstoffmenge von 5-50 μg erlauben eine Datierung von archäologischen Fundstücken und Umweltproben, die nur Spuren von organischem Material enthalten [1,2]. Darüber hinaus verlangen viele Anwendungen in Biogeochemie oder Life Science eine komponenten-spezifische Bestimmung von ^{14}C mit ebenfalls eingeschränktem Probenmaterial [3]. Leider führt die vielfach genutzte Präparationsmethode von Graphittargets zur ^{14}C -Messung mit Beschleunigermassenspektrometrie (accelerator mass spectrometry, AMS) bei sehr kleinen Proben häufig zu einer unsicheren Qualität der Messung.

Aufbau: Diese Probleme können behoben werden durch den Einsatz einer Gasionenquelle [4] in Verbindung mit einer neuen Generation von miniaturisierten AMS-Geräten: Das an der ETH Zürich entwickelte System MICADAS (Abb. 1) wird bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben und nimmt einen Raumbedarf 2,5x3 m² ein [5]. Mit einem eigens dafür konstruierten Gasinterface wird CO₂ direkt in die Ionenquelle eingeführt.

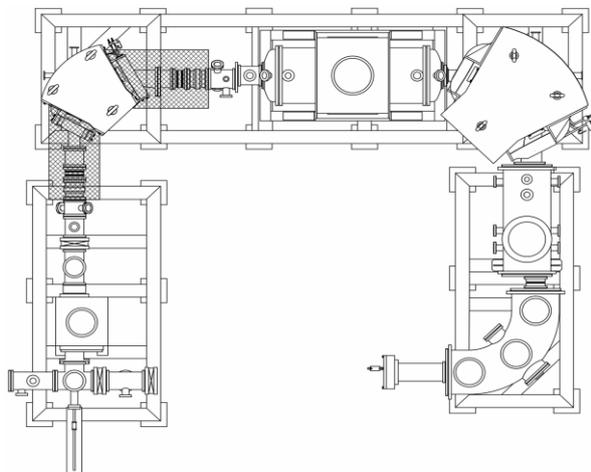


Abb. 1: Das Mini Carbon Dating System MICADAS basierend auf einem 200 kV-Beschleuniger [5].

Resultate und Diskussion: In dieser Arbeit wird das Konzept von Gasionenquelle und Gasinterface diskutiert (Abb. 2). Die einfachste Zuführung von CO₂ erfolgt durch eine Vorrichtung zum Aufbrechen von Probenampullen. Darüber hinaus lässt das Gasinterface auch eine direkte Kopplung von Verbrennungssystemen zu. Der Anschluss eines Elemental Analyzers (EA) führt zu einer multifunktionellen EA-AMS-Einheit, die automatisierte online- ^{14}C -Messungen ermöglicht [6]. Eine komponenten-spezifische Bestimmung von ^{14}C kann durch die chromatographische Isolierung von einzelnen Substanzen und durch Aufgabe dieser Fraktionen in den Autosampler der EA-AMS-Einheit realisiert werden [7].

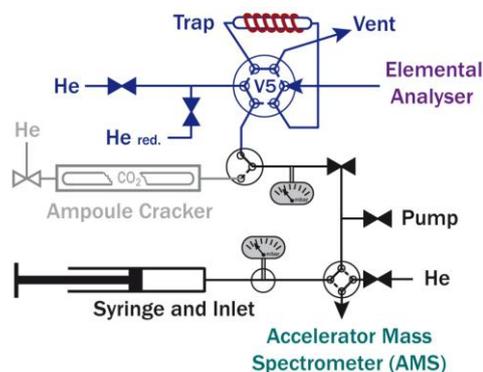


Abb. 2: Gasinterface zum Einlass von CO₂ ins AMS [6].

Danksagungen: Dieses Projekt wurde in Zusammenarbeit mit H.-A. Synal und L. Wacker vom Labor für Ionenstrahlphysik der ETH Zürich durchgeführt.

Literatur: [1] Bronk Ramsey C. *Archaeometry* **50** (2008) 249-275. [2] Szidat S. *Chimia* **63** (2009) 157-161. [3] Trumbore S. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **37** (2009) 47-66. [4] Ruff M. et al. *Radiocarbon* **49** (2007) 307-314. [5] Synal H.-A. et al. *NIMB* **259** (2007) 7-13. [6] Ruff M. et al. *Radiocarbon* **52** (2010) in press. [7] Fahrni S. et al. *Radiocarbon* **52** (2010) in press.

RADIOCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG VON BETONPROBEN AUS DER UMGEBUNG VON BESCHLEUNIGERANLAGEN. D. Schumann, Paul Scherrer Institut Villigen, 5232 Villigen PSI, Schweiz; dorthea.schumann@psi.ch

Einleitung: Das Paul Scherrer Institut betreibt den leistungsstärksten Protonenbeschleuniger in Europa und auch weltweit. Nach der kürzlich durchgeführten Aufrüstung der Anlage werden nun bis zu 2.4 mA Strahlstrom mit Protonen einer Maximalenergie von 590 MeV erreicht, was einer Leistungsdeposition von annähernd 1 MW entspricht. Während in der Vergangenheit die Aktivierung der Komponenten in der Umgebung einer Beschleunigeranlage eher als unerheblich betrachtet wurde, fordert die Schweizer Behörde (NAGRA) nun auch für solche Einrichtungen Analysen, um den Radionuklidgehalt in zu entsorgenden Bauteilen einschätzen zu können.

Die Beschleunigeranlage besteht aus zwei Injektorzyklotronen mit jeweils 72 MeV Strahlenergie sowie dem eigentlichen Ringzyklotron mit 590 MeV. Neben den Targets – im wesentlichen ein rotierendes Graphit-Target zur Erzeugung von Myonen, sowie das feste Bleitarget für die Spallationsneutronenquelle SINQ – werden auch Beamdumps, Kollimatoren sowie die umgebenden Abschirmwände, Fussböden und Decken aktiviert.

Untersuchte Proben: Mit der Analyse von Proben aus den oben beschriebenen Betonkomponenten soll sich der vorliegende Beitrag befassen. Es wurden zwei Serien von Proben genommen. Die erste Serie stammt vom Fussboden der ehemaligen „Target-E“

Station (Graphit-Target), die 1989 ausgebaut wurde. Hier erwarten wir überwiegend Aktivierung durch sekundäre Neutronen, die durch den hochenergetischen Protonenstrahl des Ringzyklotrons produziert wurden. Die zweite Serie wurde 1998 in der Umgebung eines Kupfertargets genommen, das durch Protonen mit 72 MeV aus dem Injektorzyklotron bestrahlt wurde. Auch bei diesen Proben ist eine Aktivierung mit sekundären Neutronen zu erwarten.

Analysenmethoden: Zunächst wurden alle Proben zerstörungsfrei gamma-spektroskopisch gemessen. Überwiegend wurden dort ^{60}Co sowie verschiedene Lanthanide identifiziert und quantitativ bestimmt. Darüber hinaus fordert die Behörde auch Angaben zu langlebigen Radionukliden wie beispielsweise ^{10}Be , ^{26}Al , ^{36}Cl und ^{129}I , die in diesen Komponenten produziert werden könnten. Für diese Bestimmungen ist eine aufwändige chemische Trennung für jedes einzelne Element erforderlich. Die abgetrennten Fraktionen werden dann mittels Beschleunigermassenspektrometrie (AMS) bestimmt.

Ergebnisse: Für die beschriebenen Proben wurden Radionuklidinventare erarbeitet. Die Resultate für beide Serien werden verglichen und entsprechende Empfehlungen für die Zwischenlagerung und Entsorgung erstellt.

Einleitung: Im Zuge des Rückbaus kerntechnischer Anlagen und im speziellen von Kernreaktoren trifft man auf Materialien, die ein erhöhtes Maß an Radioaktivität aufweisen. Ein Beispiel hierfür ist der biologische Schild eines Reaktors. Die gesamte anfallende Menge an Beton als radioaktiven Abfall einzustufen und zu behandeln, ist sehr kostspielig und soll daher vermieden werden. Da die Beprobung des Betonschildes und anschließende Bestimmung der Aktivität der entnommenen Bohrkern in sinnvoller Art und Weise erst zum Zeitpunkt des tatsächlichen Rückbaus stattfinden kann, können mathematische Modelle zur Aktivitätsabschätzung im Vorfeld hilfreich sein. Das Ziel der Arbeit ist, dieses mathematische Modell und die dazugehörigen Messungen auf den TRIGA Mark II – Reaktor des Wiener Atominstiut anzuwenden.

Experimentelles und Ergebnisse: Nach der Bestimmung des Neutronenflusses an den Grenzflächen des biologischen Schildes wurden die Daten mittels eines passenden mathematischen Konstrukts ausgewertet. Auch der Einfluss von verschiedenen Einbauten wie z.B. Strahlrohre musste bei diesen Messungen berücksichtigt werden. Der mittels Goldfolien bestimmte Neutronenfluss an der Grenzfläche zwischen Tank und biologischem Schild lag im Bereich von $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Die erlangten Messwerte für den Neutronenfluss am

Tankrand oder anderen interessierenden Positionen können über das mathematische Modell mit den gesetzlich festgelegten Aktivitätsgrenzwerten verglichen werden. Bei bekannter chemischer Zusammensetzung des biologischen Schildes lässt sich auch der Neutronenfluss im Beton und somit dessen Aktivierung berechnen.

Einbauten wie Strahlrohre oder thermische Säule haben signifikanten Einfluss auf den Neutronenfluss an der Grenzfläche zum Beton. Die höhere Diffusionslänge führt zu einer drastischen Erhöhung der Neutronenflussdichte im Nahbereich rund um diese Einbauten.

Schlussfolgerungen: Mittels der gesammelten Daten lassen sich Bereiche des biologischen Schildes nach jenen Freigabewerten einteilen, welche die Allgemeine Strahlenschutzverordnung vorgibt. Es ist also eine Abschätzung darüber möglich, wie viel radioaktives Material im Zuge des Rückbaus der Anlage anfallen wird und welche Bereiche des Kernreaktors vorwiegend die Ursachen dafür sind.

Gleichzeitig ist es mit der Modellrechnung möglich, geeignete Zeitpunkte für den Abbau zu wählen und Erkenntnisse über die Einflüsse der chemischen Zusammensetzung des Reaktorschildes auf die Aktivität des Betons zu erlangen.

PRAXIS DER FREIMESSUNG NACH § 29 StrlSchV MITTELS IN-SITU-GAMMASPEKTROMETRIE – MÖGLICHKEITEN UND GRENZEN. J. Scheibke*, M. Bothe, A. Kahn, Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e. V., PF 510119, D-01314 Dresden, *jana.scheibke@vkta.de

Der Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e. V. setzt seit über 10 Jahren das Messverfahren der In-situ-Gammaspektrometrie mit HPGe-Detektoren zur radiologischen Bewertung von kontaminierten Bodenflächen, Gebäuden und Bauteilen ein. Schwerpunkt bilden Entscheidungsmessungen zum Zwecke der Freigabe nach § 29 Strahlenschutzverordnung. Im Beitrag werden die Voraussetzungen für einen sinnvollen Einsatz und die Grenzen dieses Messverfahrens, verschiedene Messstrategien, numerische Modellierungen der Nachweiswahrscheinlichkeit und Interpretationsmethoden diskutiert.

Die In-situ-Gammaspektrometrie bietet die Möglichkeit, mit nur einer Messung große Flächen, bis hin zu ganzen Räumen, und große Volumina radiologisch zu bewerten. Dagegen schreibt die Strahlenschutzverordnung in Anlage IV Teil D Nr. 3 für die Freimessung von Gebäuden eine Mittelungsfläche von maximal 1 m² und für die Freimessung von Bodenflächen eine Mittelungsfläche von maximal 100 m² vor. In begründeten Fällen kann die Behörde im Falle von Gebäuden, die nach der Freimessung abgerissen werden sollen, gemäß Anlage IV Teil D Nr. 5 Satz 2 der Strahlenschutzverordnung größere Mittelungsflächen zulassen. Hierfür gibt es keine einheitlichen Vorgaben. Im Rahmen des Beitrages wird eine Verfahrensweise vorgeschlagen, bei deren Anwendung nach Auffassung der Autoren die Vo-

oraussetzungen vorliegen, größere Mittelungsflächen im Freigabeverfahren zuzulassen.

Der Beitrag geht auch darauf ein, welche Detektortypen und Messanordnungen für die jeweilige Aufgabe am Besten geeignet sind.

Von entscheidender Bedeutung für eine realistische Bewertung des Aktivitätsinventars ist die Berücksichtigung der Aktivitätsverteilung bei der Berechnung der Nachweiswahrscheinlichkeit des In-situ-Gammaspektrometers. Der Grad der in Voruntersuchungen akkumulierten Kenntnistiefe zur Verteilung der Aktivität im Messobjekt entscheidet über die Nachweiswahrscheinlichkeit des Gammaspektrometers.

In den Voruntersuchungen werden auch Angaben zum Nuklidinventar und den Häufigkeitsverhältnissen der Nuklide (Nuklidvektor) bestimmt. Auf der Basis des Nuklidvektors werden in den Fällen Nuklidaktivitäten berechnet, in denen lediglich Nachweisgrenzen der Gammastrahler vorliegen oder Beta- bzw. Alphastrahler präsent sind. Die gemessenen bzw. berechneten Aktivitäten werden mit den Freigabewerten aus Anlage III Tabelle 1 der Strahlenschutzverordnung verglichen und die Ausschöpfung des Freigabewertes für das Nuklidgemisch ermittelt.

Diese Bewertung bildet die Grundlage der Freigabeentscheidung durch den Freigabebeauftragten oder die zuständige Behörde.

Einleitung: Durch den Abbau und die Verarbeitung von Uranerzen gelangt Uran vermehrt an die Erdoberfläche und damit auch in die Biosphäre. Um das Risiko für die Umwelt beurteilen zu können sind Vorhersagen über den Transport des Urans, vor allem in wässrigen Systemen, wichtig, ebenso über die Bindungsform. In natürlichen wässrigen Systemen liegt das Uran hauptsächlich in Form von Hydrolyseprodukten oder Carbonatkomplexen vor. Wichtige Bindungsformen wurden bereits mit verschiedenen Methoden wie Potentiometrie, Löslichkeitsuntersuchungen und spektroskopischen Methoden wie Schwingungsspektroskopie oder Kernmagnetresonanzspektroskopie untersucht [1-4]. Komplexbildungsreaktionen sind als Gleichgewichtsreaktionen abhängig von der Temperatur. Somit kann eine Veränderung der Verteilung von Bindungsformen (Speziation) mit der Temperatur auftreten. Mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie und der zeitaufgelösten Laser-induzierten Fluoreszenzspektroskopie wurde in dieser Arbeit eine mögliche Veränderung der Speziation mit der Temperatur untersucht.

Methoden: Sowohl die Absorptionsspektroskopie (UV-VIS) als auch die zeitaufgelöste Laser-induzierte Fluoreszenzspektroskopie TRLFS sind keine element-spezifische sondern molekilspezifische Methoden, die es erlauben verschiedene Bindungsformen eines Elementes nebeneinander nachzuweisen. Die TRLFS bietet neben der Anwendung im mikromolaren oder gar submikromolaren Konzentrationsbereich auch den Vorteil, Bindungsformen aufgrund ihrer Lebensdauer zu charakterisieren [5].

Ergebnisse: Die Form der aufgenommenen Spektren zeigt im Bereich $\text{pH} < 3$ und im Bereich $\text{pH} 8$ bis $\text{pH} 10$ keine Veränderungen mit der Temperatur. In diesen Bereichen dominiert der Komplex $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ bzw. der Komplex $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ im gesamten Temperaturbereich von -150°C bis $+70^\circ\text{C}$. Im Bereich $\text{pH} 3$ bis $\text{pH} 4,5$ dominieren Hydrolyseprodukte die Speziation. Mit steigender Temperatur steigt der Anteil oligomerer Hydroxokomplexe. Ab $\text{pH} 5$ wird die Speziation vor allem unterhalb $+25^\circ\text{C}$ von Carbonatkomplexen dominiert. Bei Temperaturen

oberhalb von $+25^\circ\text{C}$ sind die oligomeren Hydroxokomplexe noch bis $\text{pH} 6$ dominant.

Die Lumineszenzlebensdauer der Carbonatkomplexe in Wasser ist von der Temperatur abhängig und zeigt eine deutliche Veränderung beim Übergang von Eis zu Wasser. Aufgrund der kurzen Lebensdauer in der flüssigen Phase gelang es in dieser Arbeit zum ersten Mal, Lumineszenzspektren von Uranylcarbonatkomplexen in der flüssigen Phase aufzunehmen.

Unterschiede in den spektralen Eigenschaften der Bindungsformen können die Auswertung der aufgenommenen Spektren erschweren. Beispielsweise wird das Absorptionsspektrum bei $\text{pH} 4$ auch bei $+25^\circ\text{C}$ von Komplex $[(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2]^{2+}$ dominiert, wobei die Lösung aber vom Komplex $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ dominiert wird. Ein weiteres Beispiel ist der Einfluss der Lumineszenzlebensdauern. Langlebige Spezies dominieren oft das Spektrum, obwohl die kurzlebige Spezies in der Lösung einen höheren Anteil besitzt. Hierdurch wird z.B. bei $+25^\circ\text{C}$ bei $\text{pH} 6$ der Komplex $[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5]^+$ im Spektrum beobachtet, obwohl der Komplex $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ dominiert.

Es konnte gezeigt werden, dass die Speziation im Uran(VI)-Carbonat-System von der Temperatur abhängig ist. Durch den steigenden Einfluss der Hydroxokomplexe gegenüber den Carbonatkomplexen bei Temperaturen oberhalb 30°C sinkt der Anteil löslicher Spezies in der wässrigen Phase. Hierdurch kann das Uran(VI) wieder immobilisiert werden, was für die Endlagerung wichtig ist. Ebenso wurde durch die Experimente gezeigt, dass die spektralen Eigenschaften verschiedener Spezies bei der Bestimmung der Speziation eine große Rolle spielen und nicht vernachlässigt werden dürfen.

Literatur: [1] Ciavatta L. et al. *Inorg. Chem.* **20** (1981) 463-467. [2] Blake C.A. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5978-5983. [3] Müller K. et al. *Inorg. Chem.* **47** (2008) 10127-10134. [4] Strom E.T. und Wössner D.E. *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1255-1256. [5] Moulin C. et al. *Appl. Spectrosc.* **52** (1998) 528-535.

Einleitung: Für das Entsorgungskonzept radioaktiver Stoffe bzw. im Zuge der endgültigen Verwahrung dieser Stoffe in tiefe geologische Formationen ist das Wissen um mögliche Wechselwirkungen und Effekte im geogenen System, auch bei Störfällen oder Havarien, beispielsweise durch einen Grundwassereintrich von entscheidender Bedeutung. Da Grundwässer vorrangig anaerob sind, liegen enthaltene Metalle meist in einem reduzierten Oxidationszustand vor. Uran kommt unter diesen anoxischen Bedingungen als Uran(IV) vor. Dieses sowie andere tetravalente Actinide sind durch eine sehr geringe Löslichkeit im nah-neutralen pH-Bereich gekennzeichnet [1]. Im Falle einer Kontamination des Grundwassers wird angenommen, dass Uran nicht mobilisiert wird, da es sedimentiert, im Endlager verbleibt und dementsprechend nicht mit dem Wasser in die Biosphäre gelangen kann.

Unsere Untersuchungen zeigen jedoch, dass in Anwesenheit bestimmter geogener Komponenten gezielt die Bildung von langzeitstabilen Uran(IV)-Kolloiden erfolgt. Insbesondere Silikat und Carbonat sind von entscheidender Bedeutung für die Stabilität der Partikel.

Durchführung: Für die Präparation von kolloidalem Uran(IV) wurde einer 20 mM Uranylperchloratlösung ($U^{(VI)}O_2(ClO_4)_2$) Natriumbicarbonat zugesetzt, sodass sich eine Konzentration von 1 M $NaHCO_3$ einstellte. Anschließend erfolgte die galvanostatische Reduktion unter Inertgasbedingungen ($O_2 < 10$ ppm) zu Uran(IV)-Carbonat bei 2,5 mA für ca. 5 h.

Weiterhin wurden mittels Tetramethylorthosilikat (TMOS) Silikatlösungen verschiedener Konzentration hergestellt. Bei der 1:20-Verdünnung der Uran(IV)-StammLösung mit den Silikatlösungen wurde eine Endkonzentration $c_{Uran} = \sim 1$ mM und $c_{Silikat} = 1 - 3$ mM erhalten. Der Carbonatgehalt lag bei 5 mM. Der sich einstellende pH-Wert der Lösungen lag im leicht basischen Bereich bei pH 9,5. Durch den Einsatz von Perchlorsäure (1 M $HClO_4$) wurde der pH-Wert sukzessive auf neutrale Werte verringert.

Die gebildeten Kolloide sind hinsichtlich ihrer Stabilität, Langzeitstabilität und Partikelgrößenverteilung untersucht worden.

Die Kolloidstabilität wurde durch Zetapotentialmessungen (ZetaSizer Nano ZS, Malvern Instruments) in Abhängigkeit von Silikatgehalt und pH-Wert (3 bis 10) bestimmt. Durch die Verwendung von Ultraschall wurden präzipitierte Niederschläge (instabile Kolloide) für die Zetapotentialmessungen resuspendiert.

Durch den Einsatz der dynamischen Lichtstreuung, in unserem Fall Photon Correlation Spectroscopy (PCS BI-90, Brookhaven Instruments) wurde durch die Messung der Lichtstreuintensität die Langzeitstabilität bestimmt. Um eine mögliche Oxidation von Uran(IV) zu verhindern, wurde die Lösung in eine Küvette unter Inertgasbedingungen eingeschmolzen.

Die Partikelgrößen sind durch Ultrafiltrations- (1000 – 1 kD, Microsep®, Pall Corp.) und Ultrazentrifugationsserien (Optima XL 100K, Beckman Coulter) abgeschätzt worden.

Ergebnisse: Bei Abwesenheit von Silikat wurden keine stabilen Uran(IV)-Kolloide erhalten. Erst bei Einsatz von 1,9 mM Silikat je 1 mM Uran(IV) waren die Partikel präparierbar.

Durch Zetapotentialmessungen wurde der isoelektrische Punkt (IEP, Nettoladung der Partikeloberfläche = 0) bei Abwesenheit von Silikat bei ca. pH 6 bestimmt. Bei höheren Silikatkonzentrationen verschob sich der IEP in Richtung des IEPs von reinem Silikatpartikeln (pH < 3 [2]) und die Kolloide lagen auch bei neutralen pH-Werten stabilisiert vor (3 mM Silikat: IEP = 4,3). Dies erklärt auch die Beobachtung, dass je höher der Silikatgehalt der Lösung und je alkalischer der pH-Wert ist, desto stabiler sind die gebildeten Partikel.

Durch die Messung der Lichtstreuintensität (mittels PCS) der eingeschmolzenen Probe wurden Uran(IV)-Kolloide über einen Zeitraum von über 2 Jahren verfolgt. Ultrafiltration und –zentrifugationsserien zeigten zudem, dass der größte Anteil der Partikel < 20 nm ist. Bei Verringerung des pH-Wertes aggregierten die Kolloide und letztlich konnte damit eine vollständige Sedimentation des Urans erzwungen werden.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass sich langzeitstabile Uran(IV)-Partikel im nah-neutralen pH-Bereich und in Anwesenheit natürlich vorkommender Substanzen, wie Silikat und Carbonat bilden können.

Die eingesetzten Konzentrationen von Silikat und Carbonat sind für den umweltrelevanten Bereich zwar noch zu groß, dennoch muss über eine mögliche Mobilisierung von tetravalenten Actiniden in anaeroben Wässern und die mögliche Bildung dieser neuen Partikel unter natürlichen Bedingungen diskutiert werden.

Literatur: [1] Silva R.J. et al. *Radiochim. Acta* **70/71** (1995) 377-396. [2] Iler R.K. *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.

RADIOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR AUSLAUGUNG VON TAILINGMATERIAL AUS DEM URANBERGBAUGEBIET MAILUU-SUU IN KIRGISTAN. S. Bister¹, M. Bunka¹, A. Meleshyn¹, R. Michel¹, F. Wagner², ¹Leibniz Universität Hannover, Institut für Radioökologie und Strahlenschutz (IRS), Herrenhäuser Str.2, 30419 Hannover; bister@irs.uni-hannover.de, ²Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Stilleweg 2, 30655 Hannover

Einleitung: Mailuu-Suu ist eine Stadt im gleichnamigen Tal am gleichnamigen Fluss im Westen Kirgistans, auch Kirgisistan oder Kirgisien genannt. Im Zeitraum zwischen 1946 und 1968 wurde in der Region um Mailuu-Suu untertägig Uranerz abgebaut und in oberirdischen Anlagen aufbereitet. Zu dieser Zeit gehörte Kirgistan zum Staatsgebiet der Sowjetunion. Aus diesem Grund wurde hier auch zum Teil Uranerz aus anderen Staaten des Warschauer Paktes, wie Deutschland (DDR), der Tschechoslowakei und Bulgarien aufgearbeitet. Heute befinden sich auf diesem Gebiet insgesamt 36 Halden mit radioaktivem Material, 23 Halden mit Tailingmaterial aus der Uranerzaufarbeitung und 13 Halden mit Abraum und Armerz. Eine der größten Gefahren stellt die Gewässerkontamination dar. Mailuu-Suu zählt zu den am stärksten kontaminierten Orten der Erde [1].

Diese Untersuchungen sind Teil des Kooperationsprojektes „Bestimmung von Radionukliden, der Speziation von Uranverbindungen und ihrer Bindungsformen in festen Proben aus Absetzhalden in Mailuu-Suu (Kirgistan)“ der Projektpartner BGR und IRS, ehemals ZSR. Es wurden drei Horizonte der Tiefenbohrung einer Tailinghalde ausgelaugt und die erhaltene Lauge radiochemisch auf Uran, Thorium, Radium und Polonium untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse dienen der Verbesserung von hydrologischen Modellrechnungen der BGR mit dem Ziel den Radionuklideintrag ins Wasser und die damit verbundenen Gefährdungen besser abzuschätzen.

Methodik: Die drei Proben der Tiefenbohrung, sowie eine Blindprobe, wurden für neun Monate mit einer Porenwasser-Modelllösung auf einem Rüttler gelaugt. Anschließend wurde das feste Probenmaterial abgefiltert und die wässrige Probe mit Salpetersäure angesäuert. Die Wasserproben wurden dann gemäß des in Abbildung 1 dargestellten Analysegangs hinsichtlich der Radionuklide U-238, U-234, U-235, Th-232, Th-230, Ra-226 und Po-210 untersucht. Die Ergebnisse wurden mit der gammaspektrometrischen Untersuchung der Bodenproben verglichen [2].

Ergebnisse: Die auf die Laugenmasse bezogene Aktivität wird von Uran dominiert. Mit deutlichem Abstand weist dann Radium-226 die nächst niedrigere Aktivität auf, gefolgt von Thorium-230. Polonium-210 und Thorium-232 leisten nur einen sehr geringen Beitrag zur Gesamtaktivität.

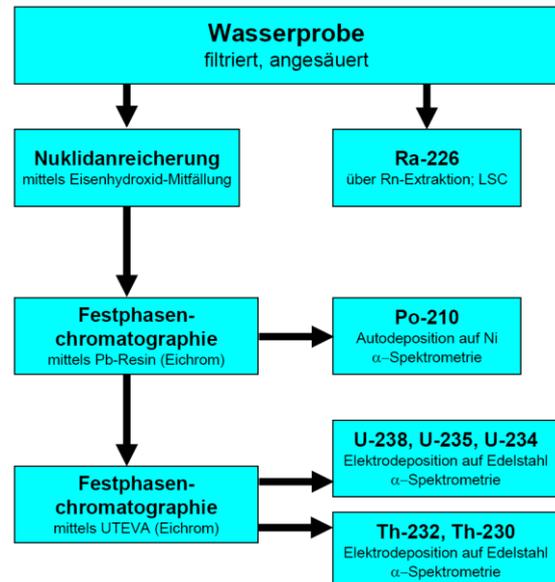


Abb. 1: Schematischer Verlauf des Analysegangs.

Der Radionuklidgehalt in der Lauge wird maßgeblich durch die Löslichkeit des Radionuklids unter den gegebenen Bedingungen bestimmt. Der Radionuklidgehalt im Boden ist dem gegenüber von untergeordneter Bedeutung. Während die Aktivität im Boden durch Thorium-230 und Radium-226 bestimmt wird, dominiert in der Lauge Uran. Der Verlauf der auf die Probenmasse bezogenen Aktivität des Urans in der Lauge entlang der Bohrung hingegen korreliert mit der im Boden.

Literatur: [1] Blacksmith Institute, *World's Worst Polluted Places – the Top Ten*, New York (2006). [2] Wanke C., Johansson L., Meleshyn A., Bunkenberg C. und Michel R. *Abschlussbericht des ZSR: Minderung der Gefahren von erdrutschgefährdeten Uranbergbau-Altlasten in Mailuu-Suu, Kirgisistan* (2008). [3] Azeroual M., Bister S., Bunka M., Meleshyn A., Michel R. *Abschlussbericht des ZSR: Bestimmung von Radionuklidgehalten, die Speziation von Uranverbindungen und ihrer Bindungsformen in festen Proben aus Absetzhalden in Mailuu-Suu (Kirgistan)* (2010) [4] Vandenhove H., Sweeck L., Mallants D., Vanmarcke H., Aitkulov A., Sadyrov O., Savosin M., Tolongutov B., Mirzachev M., Clerk J. J., Quarch H., Aitaliev A. *Remediation of Uranium Mining and Milling Tailing in Mailuu-Suu District of Kyrgystan* Mol, Belgien: SCK•CEN; TACIS-Abschlussbericht (2003).

Introduction: The importance of radionuclide analyses of fluids from geothermal plants results from the possibility to obtain information about hydrological parameters of the rock aquifer. In high salinity brines, the typical nuclide pattern is dominated by the occurrence of unsupported Radium isotopes [1]. In contrast, other members of the natural decay series like e.g. Uranium and Thorium isotopes are drastically depleted. γ -spectrometry is commonly used for the analysis of these media because of the low efforts in sample preparation compared to α -spectrometry.

Analytical findings: Practically, the Ra-isotopes ^{226}Ra (half life 1600 y) from the ^{238}U decay series and ^{228}Ra (5.75 y) and ^{224}Ra (3.66 d) from the ^{232}Th series can be detected. ^{226}Ra is analysed directly whereas for the determination of ^{228}Ra and ^{224}Ra their daughters ^{228}Ac (6.15 h) and ^{212}Pb (10.64 h) are utilised, respectively. ^{228}Ra and ^{224}Ra are linked in the decay chain via ^{228}Th (1.91 y). This nuclide is absent at the time of sampling but formed by the decay of ^{228}Ac and decays itself further to ^{224}Ra .

Investigations on real brines showed clear radioactive disequilibria between daughters and parents in an interval of a few hours after sampling. Later measurements are potentially affected by the ingrowth of ^{228}Th .

The analytical problem is thus the determination of five radionuclide concentrations (^{228}Ra , ^{228}Ac , ^{228}Th , ^{224}Ra and ^{212}Pb) at the moment of sampling from two values (^{228}Ac , ^{212}Pb) per measurement. Thus, a minimum of three measurements is necessary for the analysis of the complete set of nuclides. A measuring strategy was developed on the base of mathematically modelling the activity time dependencies.

Mathematical treatment: The activities of members of decay series are described by a system of coupled differential equations. The general solution for the activity of a single nuclide is a superposition of exponential decay functions containing contributions of all precursors in the decay chain.

For measuring times comparable to the half life of one of the investigated nuclides the activity variation during spectrum acquisition has further to taken into account.

Results: For a complete analysis of the ^{228}Ra - ^{224}Ra system three measurements are necessary at times of < 20 h, 40...350 h and > 1000 h after sampling, respectively.

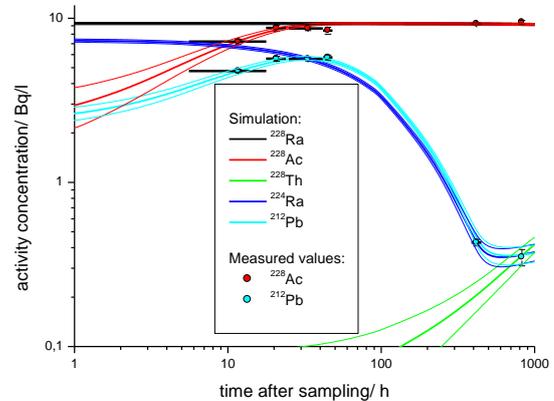


Fig. 1: Simulation of the activity evolution for a real sample based on the also shown measured values for ^{228}Ac and ^{212}Pb . The black bars mark the duration of each measurement.

Figure 1 gives an impression of the results of the activity simulations on a real fluid sample from the geothermal plant at Neustadt-Glewe, Germany. In this case six measurements were evaluated to obtain all parameters describing the activity evolution of the five considered radionuclides. Thin lines mark the uncertainties of the simulation. The ^{228}Ac and ^{212}Pb activities at sampling are considerably lower than those of ^{228}Ra and ^{224}Ra whereas ^{228}Th was negligible.

With the described procedure, seven fluid samples from the location Neustadt Glewe were investigated with respect to the complete set of Ra isotopes and their daughter nuclides. ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{224}Ra showed activity concentrations of $(7.7 \pm 0.4) \text{ Bq l}^{-1}$, $(9.34 \pm 0.23) \text{ Bq l}^{-1}$ and $(8.0 \pm 0.5) \text{ Bq l}^{-1}$, respectively. Activity ratios of $^{228}\text{Ac}/^{228}\text{Ra} = (0.19 \pm 0.06)$ and $^{212}\text{Pb}/^{224}\text{Ra} = (0.22 \pm 0.08)$ at sampling reflects a reduced solubility of Actinium and Lead in the brine and the time scale of diffusion processes in the rock aquifer [2].

References: [1] Zukin G.Z. et al. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51** (1987) 2719-2731. [2] Hammond D.E. et al. *J. Geophys. Research* **93** (1988) 13,175 – 13,186.

Spuren – darunter verstehen wir im einfachsten Fall Abdrücke im Boden, Hinterlassenschaften gegenständlicher oder schriftlicher Natur, aber auch Elemente, eben Spurenelemente. In vielen Fällen kann uns die analytische Chemie helfen, solche Spuren richtig zu deuten, sie zu lesen. Manchmal kann sie sogar im Widerspruch zu einer schriftlichen Spur, einem sogenannten historischen Zeugnis stehen und dieses widerlegen. Ich möchte in diesem Zusammenhang vom Nutzen der Neutronenaktivierungsanalyse berichten und die Methode anhand einiger Beispiele erläutern.

Der chemische Fingerabdruck ist ein Begriff, der, in Analogie zum wohlbekannten forensischen Hilfsmittel, die charakteristische Zusammensetzung eines Stoffes als Identifizierungsmerkmal verwendet. Unter welchen Voraussetzungen dieser Ansatz erfolgversprechend ist, wird am Beispiel von Natursteinanalysen erläutert. In weiterer Folge wird von der Untersuchung „künstlicher Gesteine“ wie Keramik und Keilschrifttäfelchen die Rede sein.

Eine der Hauptschwierigkeiten bei der analytischen Bearbeitung archäologischer Funde ist immer die Art der Beprobung. Verständlicherweise darf den wertvollen Fundstücken kein Unbill widerfahren, es soll „zerstörungsfrei“ untersucht werden. In vielen Fällen verhindert dies allerdings eine zuverlässige Aussage. Der jeweils Verantwortliche hat abzuwägen, ob von einem Fundstück ein winziges Materialopfer gebracht wird und es zum Beispiel durch die gesicherte Feststellung seiner Herkunft noch erheblich wertvoller werden könnte. Und der Analytiker muss sehr klar zum Ausdruck bringen, welche Materialmenge für so eine zuverlässige Aussage minimal notwendig ist. Ein Beispiel für eine derartige Herangehensweise ist das gegenwärtig laufende Projekt OLDAPS (obsidian least destructive analytical provenancing system). Hier wird erforscht, welches analytische Verfahren bei dem vulkanischen Glas Obsidian mit minimalem Materialeinsatz ein Maximum an Provenienzinformation zu ermitteln imstande ist.

Einleitung: Modellrechnungen von Effizienzfunktionen für Ge-, NaI- und LaBr-Detektoren sind durch Optimierung der Produktionstechnik und genaue Kenntnisse über die zugrunde liegenden Prozesse in hoher Genauigkeit möglich geworden. Bei rechtlich relevanten Messungen ist eine Rückführbarkeit der Messergebnisse und eine Überprüfung der Funktionalität des Messgeräts erforderlich,

Charakterisierung: Anhand gezielter Untersuchungen der Eigenschaften von Germaniumdetektoren konnte ein allgemeiner Parametersatz bestimmt werden, anhand dessen ein Modell zur mathematischen Effizienzkalibrierung aufgestellt werden kann. Die wichtigen Parameter sind die Kristalldimensionen mit inaktiven Volumina, die Halterung und die Endkappe. Ein entscheidender Fortschritt hierbei war die Verbesserung der Kristallqualität, gekoppelt mit einer zylindrischen Bauweise und einem speziellen Dotierungsverfahren. Daraus resultierten Detektoren mit rotations-symmetrischen Effizienzen, deren aktive Volumina bekannt und über viele Messkampagnen konstant sind.

Auf der Basis der Geometrie und der fundamentalen Wechselwirkungsprozesse ist eine rein mathematische Modellierung der Effizienzfunktionen möglich. Bei der Umsetzung im Spektrometriepaket Genie2000/ISOCS wird mit einem Datensatz aus Punkt-

quelleneffizienzfunktionen gearbeitet der als Charakterisierung bezeichnet wird. Der gültige Energiebereich begann bei 45 keV und endete bei 7 MeV. Der Charakterisierungsprozess wurde verbessert um den gültigen Energiebereich hinunter bis zu 10 keV mit hoher Genauigkeit zu erweitern, wodurch neben der Aktivitätsbestimmung im niedrigen Energiebereich auch eine Anwendung auf die Korrektur von wahren Koinzidenzeffekten bei Nahgeometrien mit neuem Algorithmus möglich wurde. Dieser berücksichtigt neben γ - γ -Koinzidenzen auch solche mit Röntgenquanten und Annihilationsphotonen.

Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens in offiziellen Messungen ist eine Rückführbarkeit der berechneten Effizienzfunktionen auf Standardpräparate und eine Überprüfung der Gültigkeit der Charakterisierung, die über Qualitätssicherungsmessungen durchgeführt werden sollte. Mit der Qualitätssicherung muss gezeigt werden, dass die Funktionalität des Gesamtsystems der zum Zeitpunkt der Charakterisierung entspricht. Neben der Funktionalitätsstörung wird hier auch eine Effizienzfunktionsänderung erkannt, die durch veränderte inaktive Volumina zustande kommt.

DETERMINATION OF ESSENTIAL ELEMENTS AND TRACE HEAVY METALS IN AGRICROPS BY PHOTON NEUTRON ACTIVATION METHOD. C. Oprea¹, M.V. Gustova², P.J. Szalanski³ and R. Ciofu⁴,
¹Frank Laboratory of Neutron Physics (FLNP), Joint Institute for Nuclear Research (JINR), Dubna 141980, Russian Federation, E-mail: coprea2007@yahoo.co.uk, ²Flerov Laboratory for Nuclear Reactions (FLNP), Joint Institute for Nuclear Research (JINR), Dubna 141980, Russian Federation, ³Faculty of Physics and Applied Informatics, Lodz University, Lodz, Poland, ⁴University of Agronomical Sciences and Veterinary Medicine Bucharest, Department of Vegetable Growing, Bucharest, Romania.

Determination of some inorganic components, mainly heavy metals, in agricultural crops is frequently required in health-related environmental studies, due to high toxicity of trace amounts of such elements for human organism [1]. Local contamination from inorganic pollutants reflecting on the quality of agricultural soils is a serious problem recognized everywhere around the world [2]. The main sources of trace elements to agricrops are their growing media, as soil-water-air ecosystem from which those nutrients are taken up by the root to the foliage [3].

The main goal of the present research was to determine the extent to which industrial inorganic pollutants are transferred to the crops. This was achieved by using photon neutron activation method followed by high resolution γ -ray spectrometry and multivariate statistical modeling in order to determine levels, pathways, and fate of toxic and non-toxic bioactive elements in selected agricrops along with the root soil [4, 5]. Some of the experimental trace metal values exceeded the threshold established by Romanian and EU regulations to protect vegetation and explain the estimated significant crop losses. Multivariate modeling by factor analysis and neural network simulation of the

elemental concentration data showed always the component loaded with specific elements coming from industrial emissions. For example, the survey showed that in the monitored area bordering a high industrialized urban area there are zones with significantly higher concentrations of Ni and Pb and other trace heavy metals as As, Cr, Cu, Fe, Sb and Zn linked to anthropogenic activities linked to the hard industry and urban traffic.

This kind of studies is very requested regarding the vegetable meant for human dietary [6].

References: [1] Oprea C., Szalanski P.J., Gustova M.V., Oprea I.A., Buzguta V. *Appl. Radiat. Isot.* **67** (2009) 2142-2145. [2] Abolino O., Aceto M., Malandrino M., Mentasti E., Sarzanini C., Petrella F. *Chemosphere* **49** (2002) 545-557. [3] Tokalioglu S., Kartal S. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **76** (2006) 311-319. [4] Oprea C., Maslov O.D., Gustova M.V., Belov A.G., Szalanski P.J., Oprea I.A. *Vacuum* **83** 1 (2009) S162-S165. [5] Oprea C.D., Mihul A. *Romanian Rep. in Phys.* **55** 32 (2003) 91-110. [6] WHO. Trace elements in human nutrition and health. Geneva (1996).

AIR POLLUTION AT AN URBAN TUNNEL BUILT FOR WESTERN COMMUTER ENTRANCE IN LISBON, PORTUGAL. Nuno Canha¹, Maria do Carmo Freitas^{1*}, Isabel Dionisio¹, Ho M. Dung¹, Casimiro A. Pio², ¹Instituto Tecnológico e Nuclear, URSN, E.N. 10, 2686-953 Sacavem, Portugal, ²CESAM, DAO/University of Aveiro, University Campus, Aveiro, Portugal, *Corresponding author: cfreitas@itn.pt

During one week of October 2008, at a high intense traffic tunnel in Lisbon, different fractions of air particulate matter were collected in quartz filters using an air sampler with different selectors. Particles were collected between 8 and 10 am and between 5 and 7 pm from Monday to Saturday except on Tuesday which had different times: 8.45-9.45 pm and 5.45-6.45 pm. The latter are expected to have a much higher traffic since jobs start at 9 am and end up at 17 am, and commuters are there mainly at those periods. The collected fractions were PM10-2.5, PM2.5-1, PM1-0.5 and PM0.5, which correspond respectively to particles with aerodynamic diameter between 2.5 and 10 μm , 1 and 2.5 μm , 0.5 and 1.0 μm and below 0.5 μm . Collection time varied between 0.46 and 3.95 h, and the sampled volumes varied between 31.19 and 267.81 m^3 . The mass concentrations were extremely high, with PM10 (sum of all fractions) and PM2.5 (sum of PM2.5-1, PM1-0.5 and PM0.5 fractions) largely exceeding the Portuguese legislation, respectively annual 24 h-averages 40 $\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-3}$ and 15 $\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-3}$. In all days of sampling, the maximum mass concentration was for the finest particles PM0.5, the ones which reach the lungs and pass to the human blood. The fractions were analyzed by neutron activation analysis [1] and the chemical elements determined in PM2.5 when compared to the outdoor ones were between 2 and 5 times for As, Br, Cs, Rb, Ir, more than 10 times higher for Ba, Ce, Co, Eu, Fe, Hf, K, Sb, Sc, Sm, Tb, Th, U, Yb,

Zn, and more than 100 times higher for Na. Arsenic values exceeded largely the regulated Portuguese values for PM10. The results on Saturday morning were lower (although PM0.5 still rounded 100 $\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-3}$). Chemical element concentrations fell in general on Saturday morning but went up again in the afternoon due to weekend visitors of Lisbon. This demonstrates that the particles are being accumulated in the tunnel and are resuspended on vehicle circulation. The results point out a need for higher and improved ventilation of the tunnel [2].

The filters are also being analysed by prompt gamma neutron activation analysis [3] at the Munich reactor FRM II in order to determine the light elements namely carbon, as well as sulphur.

References: [1] De Corte F. The k_0 -Standardization Method—A Move to the Optimization of Neutron Activation Analysis, *Aggregé Thesis, Gent University, Belgium* (1987). [2] Freitas M.C. Platinum group elements at a traffic tunnel in Lisbon: performance of neutron activation analysis, ANS 2009 Winter Meeting and Nuclear Technology Expo “Nuclear Power: Crafting Energy Solutions”, Washington DC, USA, 15-19 November 2009, *ANS Transactions* **2** (2009) 93. [3] Freitas M.C., Révay Z., Szentmiklósi L., Dionísio I., Dung H.M., Pacheco A.M.G., Different methodologies in neutron activation to approach analysis of environmental and nutritional samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **278/2** (2008) 381-386.

EIN STEINIGER WEG VON DEM GRANULATKORN ZUM KUNSTSTOFF-REFERENZMATERIAL.

G. Wacker¹, S. Hanning¹, C. Mans¹, D. Alber² und M. Kreyenschmidt¹, ¹Fachhochschule Münster, Stegerwaldstraße 39, D-48565 Steinfurt, gwacker@fh-muenster.de, ²Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Hahn-Meitner-Platz 1, D-14109 Berlin

Einleitung: Die geltenden Richtlinien und Verordnungen zur Überwachung verschiedener gefährlicher Substanzen und toxischer Elemente in Verpackungsmaterialien (Verpackungsverordnung (94/62/EG)), in Spielzeugen (Spielzeugverordnung (2009/48/EG)), sowie in elektrischen und elektronischen Geräten (RoHS-Direktive (Restriction of the use of certain hazardous substances) (2002/95/EG)) stellen die Industrie und Überwachungsämter angesichts der fast unüberschaubaren Anzahl und Vielfalt an Produkten vor große Herausforderungen. Die zerstörungsfreie Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) eignet sich hervorragend für eine schnelle Bestimmung dieser Elemente in den zu überwachenden Produkten. Da Lebensmittelverpackungen, Haushaltsgeräte und die Unterhaltungselektronik z. T. zu über 50 % aus Kunststoffen bestehen können und die RFA eine relative Messmethode ist, wird für die Auswertung der Messungen eine große Anzahl an Referenzmaterialien (RM's) auf Basis verschiedener Kunststoffe benötigt. Da es nur ausgesuchte RM's auf Kunststoffbasis gibt, müssen neue, geeignete Referenzmaterialien entwickelt und vor allem zertifiziert werden [1,2]. Im Rahmen der Entwicklung müssen diese Materialien auf die Verteilung der dotierten Elemente, die vorhandenen Elementgehalte und die Stabilität der Materialien untersucht werden.

An der FH Münster, im Arbeitskreis der Instrumentellen Analytik, wird im Bereich der Entwicklung und Herstellung von Kunststoff-Referenzmaterialien und Matrices mit hohen Kunststoffanteilen, wie den Ersatzbrennstoffen, für die RFA geforscht. Dabei spielt die Quantifizierung der dotierten Elemente eine wichtige Rolle bei der Entwicklung von Referenzma-

terialien. Die Bestimmung der Elementgehalte mit gängigen analytischen Methoden, wie der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder der optischen Emissions- bzw. Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES/MS) sind mit vorhergehendem Säureaufschluss dieser Kunststoffe verbunden. Die Überführung der Kunststoffe in wässrige Lösungen gestaltet sich jedoch in vielen Fällen als problematisch. So können viele dotierte Elementverbindungen wie beispielsweise TiO_2 , Cr_2O_3 , Bromverbindungen oder solche Elementkonstellationen wie Sb/Pb/Cd nur bedingt bis gar nicht aufgeschlossen und somit korrekt quantifiziert werden [3]. Eine alternative Quantifizierungsmethode zu der ICP oder der AAS stellt die Neutronenaktivierungsanalyse dar, die die quantitative Bestimmung der Elemente aus dem Feststoff heraus möglich macht und daher eine wichtige Rolle in der Entwicklung von Kunststoffreferenzmaterialien einnimmt.

Die genannte, wie auch andere Herausforderungen auf dem Weg der Entwicklung und Charakterisierung der potenziellen Kunststoff-Referenzmaterialien, sowie die angewandten Herstellungstechniken der potenziellen Referenzmaterialien auf Kunststoffbasis, sollen aufgezeigt und diskutiert werden.

Literatur: [1] Simons C. et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25(1)** 40-43. [2] Mans C. et al. *X-Ray Spectrometry* **38** (2009) 52-57. [3] Simons C. et al. „Determination of Bromine in Polymers using organic Solvents for Sample Preparation as an alternative Technique to Digestion“ Poster auf der CANAS 2007 in Koblenz.

STUDYING OBSIDIANS FROM MILOS BY COMPLEMENTARY TECHNIQUES: AN APPLICATION OF ION BEAM AND INSTRUMENTAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS. F. Eder¹, C. Neelmeijer², M. Bichler¹, S. Merchel², ¹Vienna University of Technology, Atominstitut, Stadionallee 2, 1020 Vienna, Austria, email: feder@ati.ac.at, ²Forschungszentrum Dresden-Rossendorf (FZD), P.O. Box 510119, D-01314 Dresden, Germany

The natural volcanic glass obsidian was an important raw material for tools and arms during prehistoric time and has been found by researchers at great distances from potential natural sources. Reliable provenancing can provide evidence of contacts over a certain distance and information about exchange patterns and mobility of prehistoric people.

Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) is one of the major analytical techniques to solve the problem of obsidian provenancing by means of its highly specific chemical composition, the “chemical fingerprint” [1-4]. The advantages of bulk INAA are the absence of matrix effects, the large number of elements simultaneously detectable, its sensitivity and accuracy. However, INAA is limited as being destructive and inclusions cannot be distinguished from the matrix applying routine analytical practice.

Additional application of non-destructive Ion Beam Analysis (IBA), consisting of Proton Induced X-ray Emission (PIXE), Proton Induced γ -ray Emission (PIGE) and Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), supplement INAA measurements by enabling systematic spatially resolved surface investigations and adding a complementary element spectrum [5-9]. Furthermore, a comparison of chemical compositions obtained by different analytical methods provide the actual degree of the reliability of the analytical results [10].

For this study, both INAA and IBA measurements have been applied to the same samples to gain a more complete set of elements and to check the self-consistency of the analytical results. The samples originate from the obsidian sources *Demenegakion* and *Agia Nychia* (Cape Bombarda) on the island of Melos (Greece) (Fig. 1). Our INAA studies have been performed at the TRIGA MkII 250 kW research reactor of the Atominstitut in Vienna, where 150 mg of ground aliquots have been irradiated for 1 min at a thermal neutron flux of $3.3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. IBA measurements have been carried out using the 4 MeV proton beam in-air of the 5 MV tandem accelerator of the Ion Beam Centre of FZD [9,11].

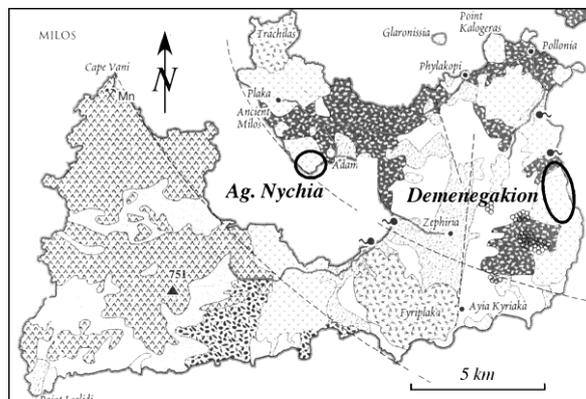


Fig. 1: Geographical situation of obsidian sources on the island of Melos (after [12]).

Our investigations are part of a joint project to apply selected analytical methods, in particular INAA, IBA and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), to reveal a maximum of compositional differences between easily available samples of the natural obsidian sources in Europe. This knowledge should enable to decide, which least invasive analytical method should be chosen for the analysis of a specific highly valuable archaeological artefact, on a case by case basis.

References: [1] Meloni S. et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **271** (2007) 533-539. [2] Arias A. et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **268** (2006) 371-386. [3] Kilikoglou V. et al. *J. Archaeol. Sci.* **23** (1996) 343-349. [4] Aspinall. A. et al. *Nature* **237** (1972) 333-334. [5] Bellot-Gurlet L. et al. *C. R. Palevol* **7** (2008) 419-427. [6] Calligaro T. *X-Ray Spectrometry* **37** (2008) 169-177. [7] Lugliè C. et al. *C. R. Palevol* **5** (2006) 995-1003. [8] Kim J.C. et al. *IPPA Bull.* **27** (2005) 122-128. [9] Bugoi R. and Neelmeijer C. *NIMB* **226** (2004) 136-146. [10] Hancock R.G.V. and Carter T. *J. Archaeol. Sci.* **37** (2010) 243-250. [11] Saminger S. et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **245** (2000) 375-383. [12] Higgins M. and Higgins R. (1996) *A geological companion to Greece and the Aegean* Cornell University Press.

STUDIEN ZUR ANWENDUNG DER NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE (NAA) HINSICHTLICH DER PROVENIENZBESTIMMUNG NEOLITHISCHER HÄMATITARTEFAKTE. Dominic Rieth, Institut und für Vor- und Frühgeschichte, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (Schillerstraße 11, 55116 Mainz, drieth@gmx.de); Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (Fritz-Straßmann-Weg 2, 55128 Mainz)

Einleitung: Die im Rahmen einer Masterarbeit durchgeführte Untersuchung beschäftigte sich mit der Möglichkeit der Herkunftsbestimmung archäologischer Hämatitartefakte mittels NAA. Das Eisenerz Hämatit fand schon seit dem Paläolithikum, lange vor seiner Verhüttung, Verwendung. In der steinzeitlichen Kunst wurde es als Farbstoff etwa in den Höhlen von Lascaux oder Altamira benutzt [1]. Auch im Grabritus wurde Hämatit, vermutlich als rituelles Substitut für Blut beigegeben [2]. Ein Herkunftsnachweis war bislang nur durch optische oder pauschalchemische Vergleiche mit nahem bekannten Vorkommen möglich, wobei mögliche Handelswege über größere Strecken nicht in die Untersuchungen einbezogen werden konnten [3]. Antike Abbauspuren sind durch spätere Überprägungen durch modernen Eisenbergbau archäologisch nur selten nachweisbar, weshalb die naturwissenschaftliche Zuweisung eines Fundes zu einem heute noch vorhandenen Vorkommen als Hinweis auf antiken, nicht mehr erhaltenen Abbau dienen kann. Die durchgeführte Arbeit untersucht die Fragestellung, ob die NAA als Methode zur Lösung dieses Problems dienen bzw. beitragen kann.

Durchführung: Während der Studie wurden 27 Fundobjekte von 9 Fundstellen in Rheinland-Pfalz und Hessen untersucht, wobei von jedem Stück 3 Proben zur Bestrahlung entnommen wurden. Diese wurden jeweils einer Kurz- sowie einer Langzeitbestrahlung (1 Minute per Rohrpost bzw. 6 Stunden im Bestrahlungskarussell) bei 100 kW_{therm} unterzogen und dementsprechend 10 bzw. 30 Minuten sowie 1 bzw. 8 Stunden gemessen. Dadurch sollten möglichst viele Elemente analysiert werden, wobei 36 nachgewiesen werden konnten.

Zunächst wurde die Elementzusammensetzung hinsichtlich ihrer Homogenität innerhalb eines Vorkommens bzw. einer geologischen Kleinregion ebenso wie auf die Unterscheidbarkeit zu anderen Fundplätzen hin untersucht. Zu diesem Zweck wurde versucht, charakteristische Muster gesucht zu ermitteln.

Die Auswertung konnte wegen der relativ geringen Zahl an Proben ohne statistische Hilfsmittel durchgeführt werden.

Ergebnis: Anhand einzelner Elemente oder absoluter Konzentrationen konnte keine eindeutige Aussage getroffen werden, da die natürliche Varianz der Elementgehalte zu groß ist. Erst durch den Vergleich verschiedener Elementverhältnisse konnte sowohl eine

Gruppierung regional zusammengehörender sowie eine Unterscheidung ortsfremder Hämatitvorkommen erreicht werden. Vor allem das As/Sb / W/U- (Abb. 1) und das Ba/Cs / Hf/Ta-Verhältnis (Abb. 2) zeigen die erhoffte Gruppierung der Proben nach Herkunftsgebieten, die als geologische Kleinregionen unterscheidbar sind.

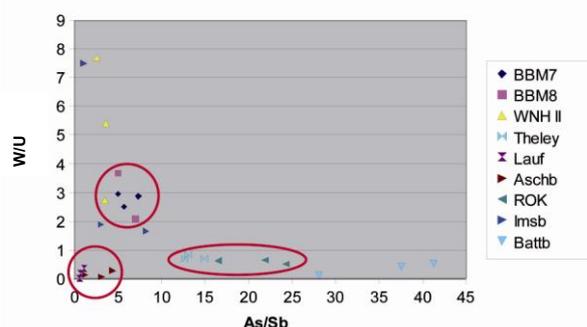


Abb. 1: As/Sb / W/U-Verhältnis.

Der einzelne Ausreißer (Abb. 2 rechts oben, BBM8), der sich in seiner Elementzusammensetzung deutlich von den übrigen dieser neolithischen Fundstelle unterscheidet, kann als Hinweis auf ein Importstück gedeutet werden.

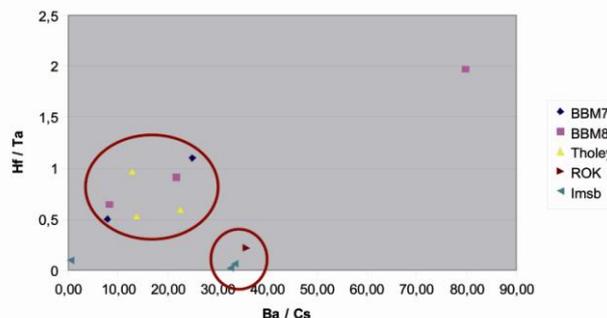


Abb. 2: Ba/Cs / Hf/Ta-Verhältnis.

Literatur: [1] Lorblanchet M., Höhlenmalerei. Ein Handbuch (Sigmaringen 1997). [2] Timm K., Blut und rote Farbe im Totenkult, *Ethnographisch-Archäologische Zeitschrift* 5 (1964) 43-49. [3] Audouin F., Plisson H., Les Ocre et leurs temoins au paleolithique en France: Enquete et expériences sur leur validité archaéologique, *Cahiers du centre de Recherches Préhistoriques* (1982) 33-80.

KONTAMINATIONSARME PROBENNAHME AN KUNSTHISTORISCHEN KALKSTEINOBJEKTEN.

G. Hampel¹, T. Fischer¹, S. Zauner¹, D. Rieth², P. Haupt², H.P. Kuhnen³, B. Heide⁴, ¹Institut für Kernchemie, Universität Mainz, Fritz-Strassmann-Weg 2, D-55128 Mainz, Germany, ²Institut für Vor- und Frühgeschichte, Universität Mainz, Schillerstrasse 11, D-55116 Mainz, Germany, ³GDKE Rheinland-Pfalz, Institut für Archäologie und Naturwissenschaften, Hofstr. 258, D-56077 Koblenz, ⁴GDKE Rheinland-Pfalz, Abt. Archäologie, Direktion Landesmuseum Mainz, Große Bleiche 49-51, 55116 Mainz

Einleitung: Erhalten gebliebene Steine von Ruinen und historischen Objekten aus der Antike liefern Historikern und Archäologen Erkenntnisse über das Leben zur damaligen Zeit. Kann man beispielsweise bestimmen, von welchem Steinbruch die Steine ursprünglich stammen, so ist man in der Lage daraus Rückschlüsse auf antike Handels- und Transportwege, sowie die Bedeutung des Objektes zu ziehen. Als Methode zur Herkunftsbestimmung der Fundstücke dient neben geologischen Methoden die Spurenelementuntersuchung mittels Neutronenaktivierungsanalyse (NAA).

Für archäologische Fundstücke ist eine möglichst geringe Probenmenge wünschenswert. Im Falle der NAA bietet sich eine Bohrung an äußerlich schlecht erkennbarer Stelle an, da so nur ein kleiner Teil der bearbeiteten Oberfläche zerstört wird. Insbesondere stellt sich für die Multielementanalyse die Frage, in welchem Maße die Probe durch Abrieb des verwendeten Bohrkopfs kontaminiert wird. Andere Probleme sind die nicht garantierte Homogenität, Anhaftungen oder allgemeine Veränderungen an der Oberfläche durch die Bearbeitung und Lagerung des Steines über Jahrhunderte. Am Beispiel von historischen Fundstücken aus Kalkstein wurde mittels der NAA der Einfluss des Bohrgerätes auf mögliche Kontaminationen bei der Probenahme systematisch analysiert. Parallel dazu wurde die Homogenität der Steine untersucht und die Zusammensetzungen der Kalksteine verglichen.

Materialien und Methode: Es wurden ein römischer Grabstein (Maura), der im Mainzer Raum gefunden und als Kalkstein klassifiziert wurde, Bruchstücke eines römischen Grabmonuments bei Neuwied, sowie zwei Kalksteine aus dem Fundament einer römischen Brücke in Koblenz mit der Methode der NAA am Forschungsreaktor TRIGA der Universität Mainz untersucht. Die Probenahmen erfolgten durch einen diamantbeschichteten Kernbohrer, Hartmetallbohrer, Steinbohrer und eine als Bohrer umgearbeitete Wolframelektrode. Bei dem Kalkstein der Koblenzer Brücke wurde nur die Wolframelektrode eingesetzt. Von den gewonnenen Pulverproben und einem Standard (Marine Sediment) wurden ca. 20 mg für die Bestrahlung von 1 Minute in der Rohrpostanlage und 100 mg für 6 Stunden Bestrahlung im Karussell entnommen. Zur Detektion der Gammastrahlung wurden High Purity Germanium Halbleiter-Detektoren verwendet. Die Spektren wurden mit dem Programm Genie2k der Firma Canberra-Eurisys GmbH analysiert.

Ergebnisse und Diskussion: Aus den Kurzzeitbestrahlungen wurden die Aktivitäten von Al-28, Mg-27, Ti-51, V-52, Ca-49, Mn-56 und Sr-87m ausgewertet. Nach der Langzeitbestrahlung wurden folgende Isoto-

pe nachgewiesen: Na-24, K-42, Ga-72, As-76, La-140, Sm-153 und W-187, sowie Sc-46, Fe-59, Cr-51, Co-60, Zn-65, Rb-86, Zr-95, Sb-124, Ba-131, Cs-134, Ce-141, Nd-147, Eu-152, Tb-160, Yb-169, Lu-177, Hf-181, Ta-182, Pa-233 und Np-239.

Der Einfluss des Bohrgerätes ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass es zu starken Verunreinigungen durch das Bohrgerät kommen kann. Als besonders ungeeignet erwies sich der verwendete Kernbohrer. Durch diesen wurden zahlreiche Elemente, die als Spurenelemente zur Charakterisierung des Steins herangezogen würden, zusätzlich in die Probe eingetragen, die die Interpretation der Ergebnisse verfälschen würden. Auch die Proben der anderen beiden Bohrer zeigten an einigen Stellen Kontaminationen. Geeignet für die Probenahme ist die Wolframelektrode, da hier allein die Wolframkontamination zu berücksichtigen ist.

Tab. 1: Einfluss des Bohrgerätes auf die Probenahme.

	Kernb.	Hartmetallb.	Steinb.	W-Elek.
Al	X			
Co		X		
Cr	X			
Cs			X	
Fe	X	X	X	
La	X			
Mn	X	X	x	
Ta	X	x	X	
Ti	X		X	
V	X			
W	X		X	X
Zn	X			

Erste Analysen von Proben, die an verschiedenen Stellen der Steine genommen wurden, weisen auf eine homogene Elementverteilung hin. Aus dem Vergleich der Elementkonzentrationen in Abb. 1 resultiert, dass sich die drei untersuchten Objekte unterscheiden.

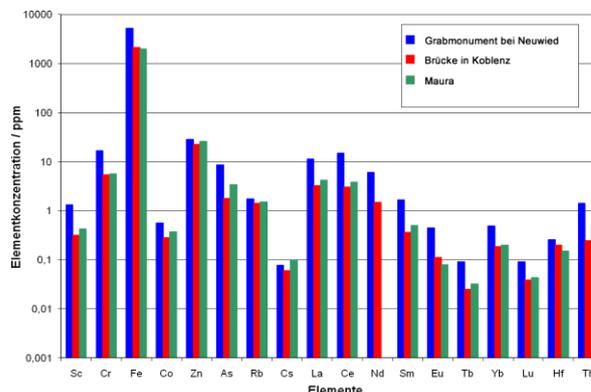


Abb. 1: Elementkonzentrationen für die untersuchten Kalksteinobjekte aus Neuwied, Koblenz und Mainz.

ISAGE, EINE MONDMISSION MIT IN-SITU-NAA. X. Li¹, H. Breitreutz¹, H. Gerstenberg¹, A. Kastenmüller¹, J. Burfeindt², H.-G. Bernhardt², P. Hofmann², M. Trieloff³, E.K. Jessberger⁴, H. Hiesinger⁴, W.H. Scharz³, J.Hopp³, ¹Forschungsreaktor FRM II, TU München, Lichtenbergstr. 1, D-85747 Garching, xiaosong.li@frm2.tum.de, ²Kayser-Threde GmbH, Wolfratshauer Str. 48, D-81379 München, ³Institut für Geowissenschaften, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, D-69120 Heidelberg, ⁴Institut für Planetologie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, D-48149 Münster

Seit der Apollo-Mission ist der Mond nicht mehr so mysteriös wie früher. Durch Untersuchungen von Mondgesteinen wurden bedeutende Erkenntnisse über die geologische Entwicklung des Mondes, aber auch zur Frühgeschichte der Erde, abgeleitet. Eine von vielen noch offenen Fragen betrifft die durch Einschlagkrater auf dem Mond dokumentierte Kollisionsgeschichte im frühen Sonnensystem in Erdbahnnähe. Eine genaue Rekonstruktion erfordert vor allem eine bessere zeitliche Auflösung der Altersabfolge einiger bedeutender Impaktkrater des Mondes (z.B. South Pole Aitken). Dazu müssen aber Proben vor Ort gesammelt werden, um die Zuordnung zum jeweiligen Krater zu gewährleisten. Als Alternative zu einer aufwendigen „Sample Return Mission“ bietet sich eine in-situ Altersbestimmung verschiedener Gesteinsproben auf dem Mond an.

Seit dem Beginn des neuen Jahrhunderts haben viele Nationen, darunter auch die europäische Gemeinschaft, ihre ambitionierten Mondprogramme gestartet, um unseren Nachbarn mit neuen Technologien vertieft zu erkunden. Mit dem deutschen ISAGE (In-Situ Age Determination)-Projekt möchte man die auf Neutronenaktivierung basierende ³⁹Ar/⁴⁰Ar-Datierungsmethode bei einer zukünftigen Mondmission für die Altersbestimmung direkt vor Ort einsetzen. Dabei wird ³⁹Ar durch eine (n,p)-Reaktion aus ³⁹K erzeugt, anschließend werden ³⁹Ar und ⁴⁰Ar massenspektroskopisch detektiert. Das Verfahren kann nach der erfolgreichen Mondmission auf andere planetare Missionen übertragen werden.



Abb. 1: Mond-Lander mit Rover.

Die massenspektroskopische Messmethode wird von den Universitäten Heidelberg und Münster entwickelt. Die Firma Kayser-Threde kümmert sich um die Raumfahrttechnik für das Experiment (s. Abb. 1.). Der FRM-II ist für das Design einer dafür geeigneten Neutronenquelle zuständig. Man hat sich für eine Quelle mit ca. 10 mg ²⁵²Cf entschieden. Mit Hilfe von MCNP-Modell-Berechnungen wurde ein Konzept einer Probe-in-Quelle-Variante entwickelt, wonach die Cf-Quelle auf eine kleine Hohlkugelschale aufgetragen wird und die Proben sich im Zentrum der Hohlkugel befinden. Durch diese Geometrie hat man über einem breiten Bereich ein sehr homogenes Neutronenfeld innerhalb der Kugelschale, und damit kann eine homogene Bestrahlung der Proben gewährleistet werden. Mit einer optimierten Struktur von außen angebrachten Reflektoren kann man den Neutronenfluss deutlich erhöhen. (s. Abb. 2.). Die bisherigen Überlegungen sowie weitere Ideen der Optimierung der Neutronenquelle werden im Vortrag vorgestellt.



Abb. 2: Design der Bestrahlungseinrichtung mit Cf-Quelle des ISAGE-Projekts.

Gleichzeitig wird auch das Konzept für eine mögliche in-situ Gamma-Spektroskopie diskutiert. Dazu zählt z. B. die direkte Bestimmung von ⁴⁰K und ⁴⁰Ar sowie anderer Elemente in den Mondproben. Das würde den Geologen bei der mineralogischen Charakterisierung der Proben helfen. Einige kosmogene Isotope könnten auch gammaspektroskopisch gemessen werden. Ein dafür geeigneter Ge-Detektor wird entwickelt.