

Zeitschrift: Umweltradioaktivität und Strahlendosen in der Schweiz = Radioactivité de l'environnement et doses de rayonnements en Suisse = Radioattività dell'ambiente e dosi d'irradiazione in Svizzera

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit, Abteilung Strahlenschutz

Band: - (1996)

Rubrik: Allgemeine Überwachung

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 26.04.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

4. Allgemeine Überwachung ¹⁾

4.1. Luft und Niederschläge

H. Surbeck und G. Ferreri Sektion Ueberwachung der Radioaktivität (SUER)
Bundesamt für Gesundheit, ch. du Musée 3
1700 FRIBOURG

Zusammenfassung

In den Aerosolproben war die Aktivitäten künstlicher Radionuklide 1996 kaum mehr messbar. Für ¹³⁷Cs wurde der Wert von 10 µBq/m³ in keiner Monatsprobe überschritten. Dank den grossen Luftdurchsätzen bei den Stationen Oberschrot/FR, Mte Ceneri/TI und Güttingen/TG konnten noch Spuren von ¹³⁷Cs und vereinzelt ¹³⁴Cs in Wochenproben nachgewiesen werden.

Die Aktivität künstlicher Radionuklide in den Niederschlägen war auch 1996 in den meisten Proben sehr tief. ¹³⁷Cs lag in allen Proben unterhalb 60 mBq/Liter. Wie schon in früheren Jahren erhöht waren einzig die Tritium-Konzentrationen in den Niederschlägen in der Umgebung Tritium-verarbeitender Betriebe (Teufen AR und Niederwangen BE) und in der Nähe der Kerichtverbrennungsanlage La Chaux-de-Fonds.

Aerosolproben

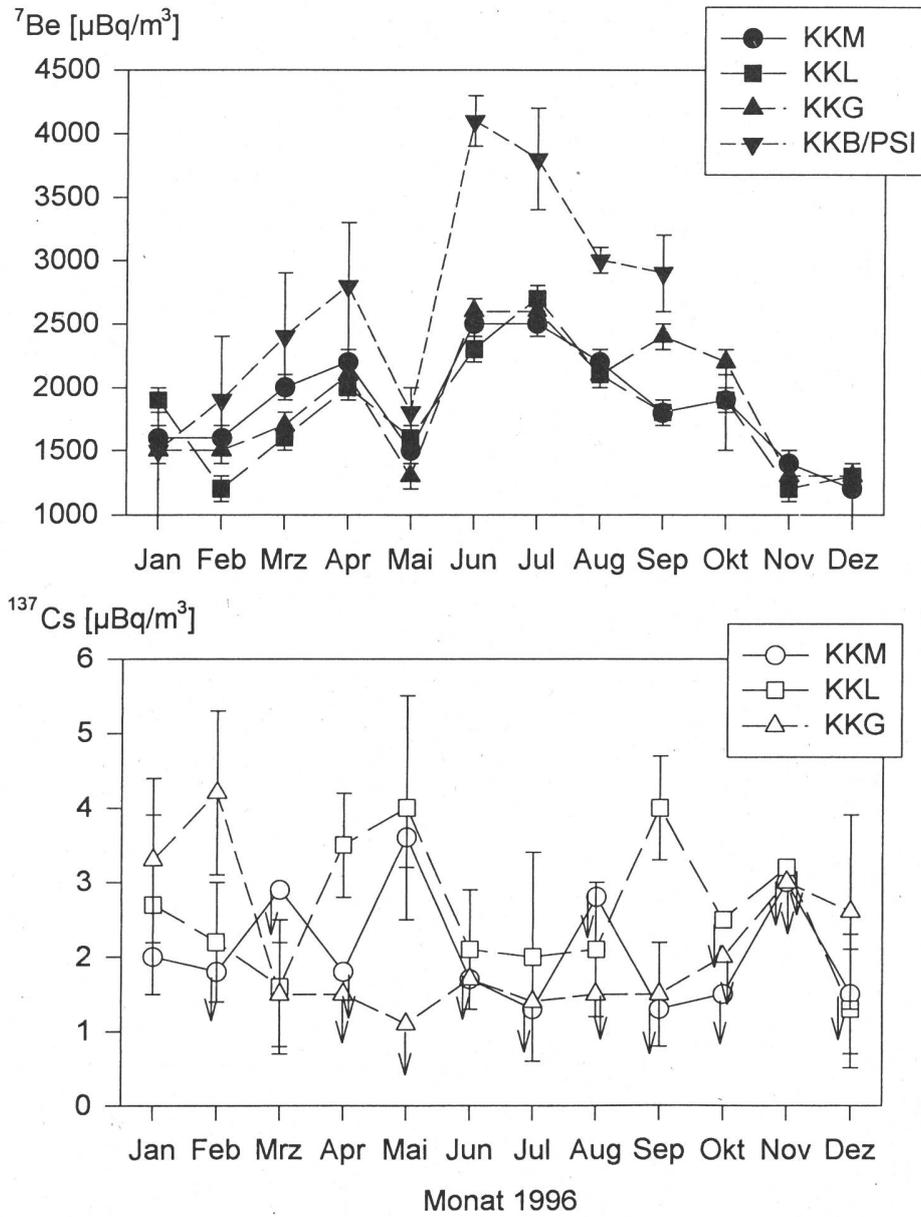
a) Stationen in der Umgebung von Kernanlagen (Durchfluss ca. 40 m³/h).

Figur 1 zeigt die ⁷Be und ¹³⁷Cs Konzentrationen auf den Aerosolfiltern in der Umgebung von Kernanlagen. In keiner der Monatsproben wurde für ¹³⁷Cs der Wert von 5 µBq/m³ überschritten. Es ist nicht klar, ob die leicht erhöhten ⁷Be Werte bei der Station KKB/PSI im Juni und Juli von der Abluft des Beschleunigers am PSI stammen, da die Werte noch innerhalb des Schwankungsbereichs des natürlichen ⁷Be Pegels liegen.

b) Stationen mit grossem Durchfluss (ca. 500 m³/h).

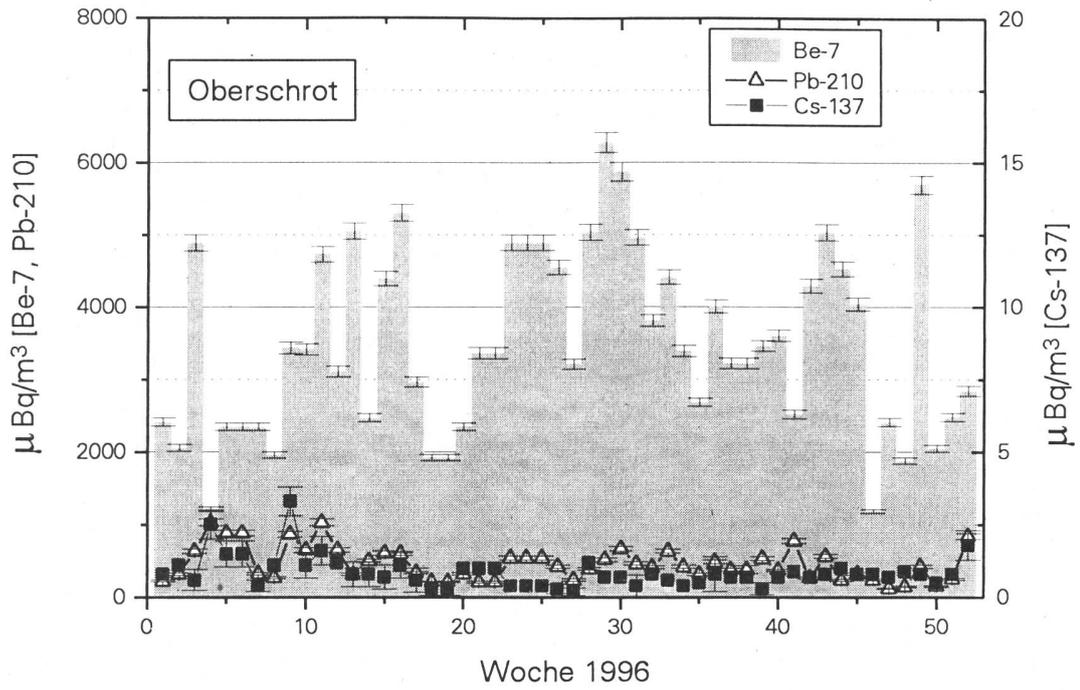
Ende 1996 konnte der Testbetrieb mit einem weiteren Aerosol-Sammler mit grossem Durchfluss (600 m³/h) aufgenommen werden, beim CERN in Genf. Erste Daten für diese Station werden im Jahresbericht 1997 folgen. Die Daten, die mit den Aerosolsammlern auf dem Mte. Ceneri, in Oberschrot/FR und in Güttingen/TG 1996 gesammelt wurden, sind in den Figuren 2 bis 4 zu sehen.

1) Überwachung der Kernanlagen siehe auch Kap. 8



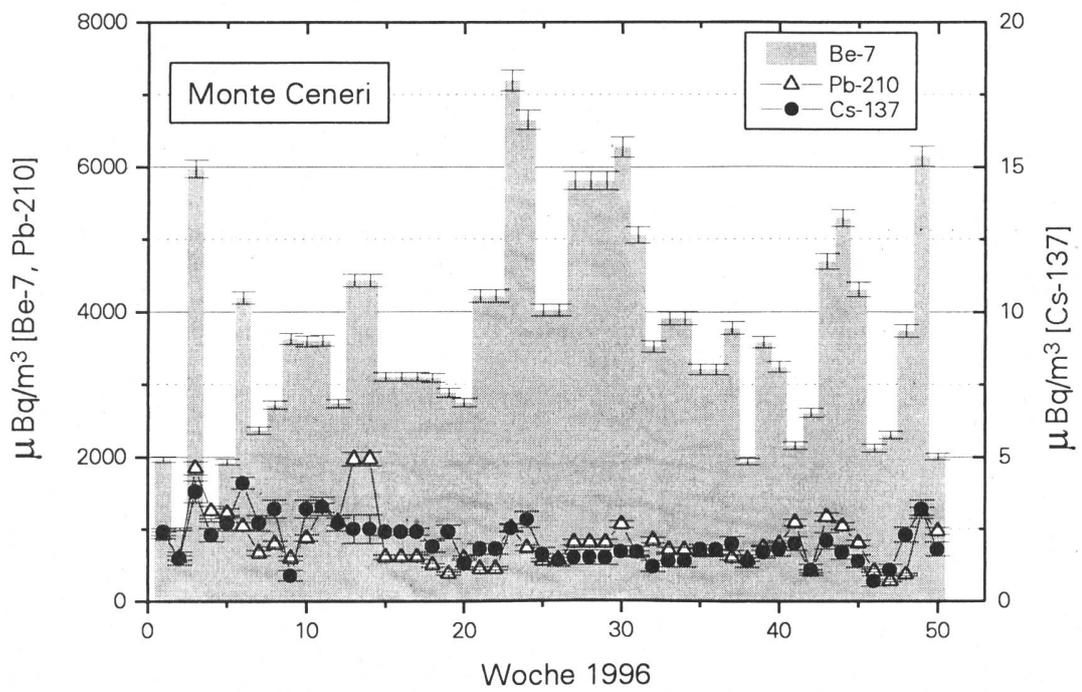
Figur 1

^7Be und ^{137}Cs Aktivitäts-Konzentrationen in den Aerosolproben aus der Nähe von Kernanlagen. (Messungen KKB/PSI durch das PSI). Werte mit einem Pfeil nach unten sind Nachweisgrenzen. Die ^{137}Cs Werte für KKB/PSI lagen in allen Monatsproben unterhalb der Nachweisgrenze von $10 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$.



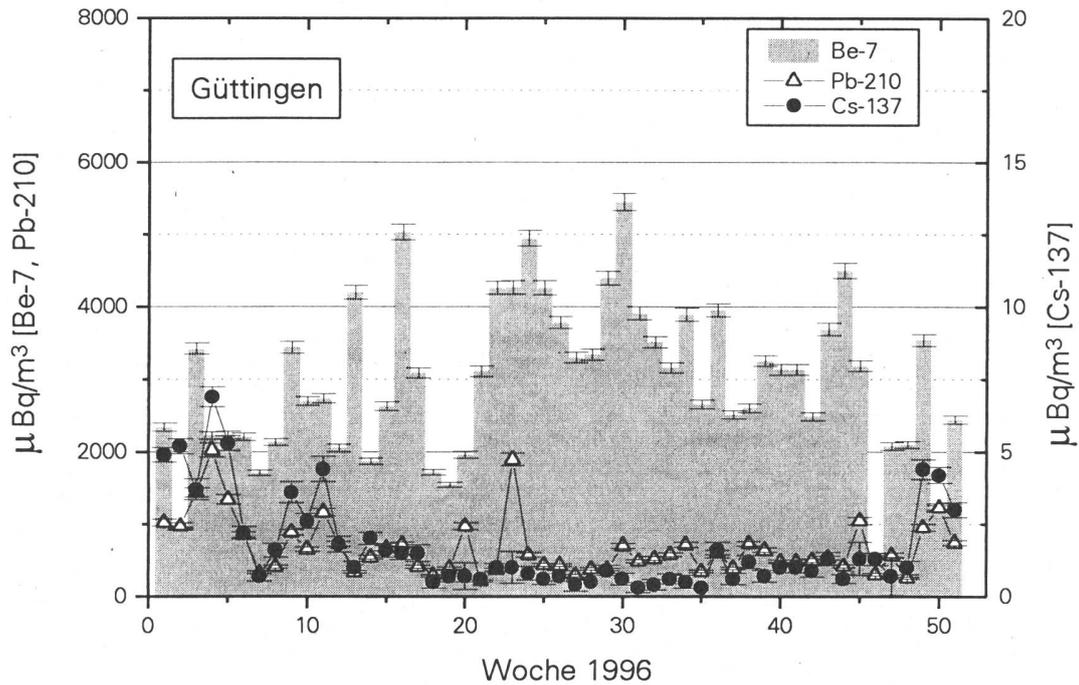
Figur 2

^7Be - ^{210}Pb - und ^{137}Cs -Konzentration in Aerosolproben an der Station Oberschrot /FR



Figur 3

^7Be - ^{210}Pb - und ^{137}Cs -Konzentration in Aerosolproben an der Station Monte Ceneri /TI



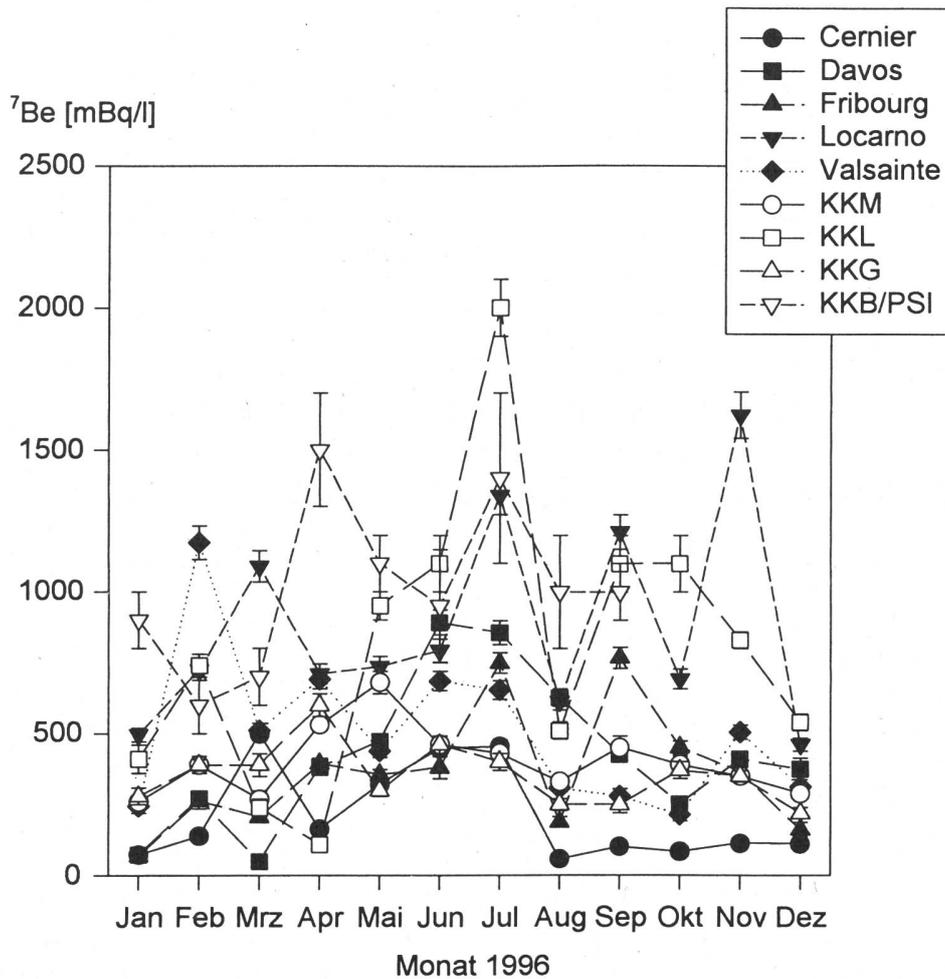
Figur 4

^7Be - ^{210}Pb - und ^{137}Cs -Konzentration in Aerosolproben an der Station Güttingen.

Die ^{137}Cs -Werte auf dem Mte.Ceneri und in Güttingen liegen deutlich höher als in Oberschrot, was auf die höhere Aktivität der resuspendierten Teilchen im Tessin und in der Gegend des Bodensees zurückzuführen sein könnte. Der Kanton Tessin und die Ostschweiz wurden 1986 vom Tschernobyl-Fallout stärker betroffen als der Kanton Freiburg. ^{134}Cs konnte 1996 in Oberschrot nicht mehr und auf dem Mte.Ceneri und in Güttingen nur noch vereinzelt nachgewiesen werden (Nachweisgrenze ca. $0.3 \mu\text{Bq}/\text{m}^3$).

Regen und Trockenstaub-Ablagerungen

Die ^{137}Cs -Aktivitäten im Regen von Cernier, Davos, Fribourg, Locarno und Valsainte und in der Umgebung der Kernanlagen (KKM, KKG, KKB/PSI und KKL) lagen 1996 in allen Monatsproben mit einer Ausnahme unter $20 \text{ mBq}/\text{l}$. Die Ausnahme betrifft die Juni-Probe vom KKB/PSI mit $(40 \pm 20) \mu\text{Bq}/\text{l}$. Die Aktivitäten des natürlicherweise vorhandenen ^7Be in den Regenproben sind in Figur 5 zu sehen.



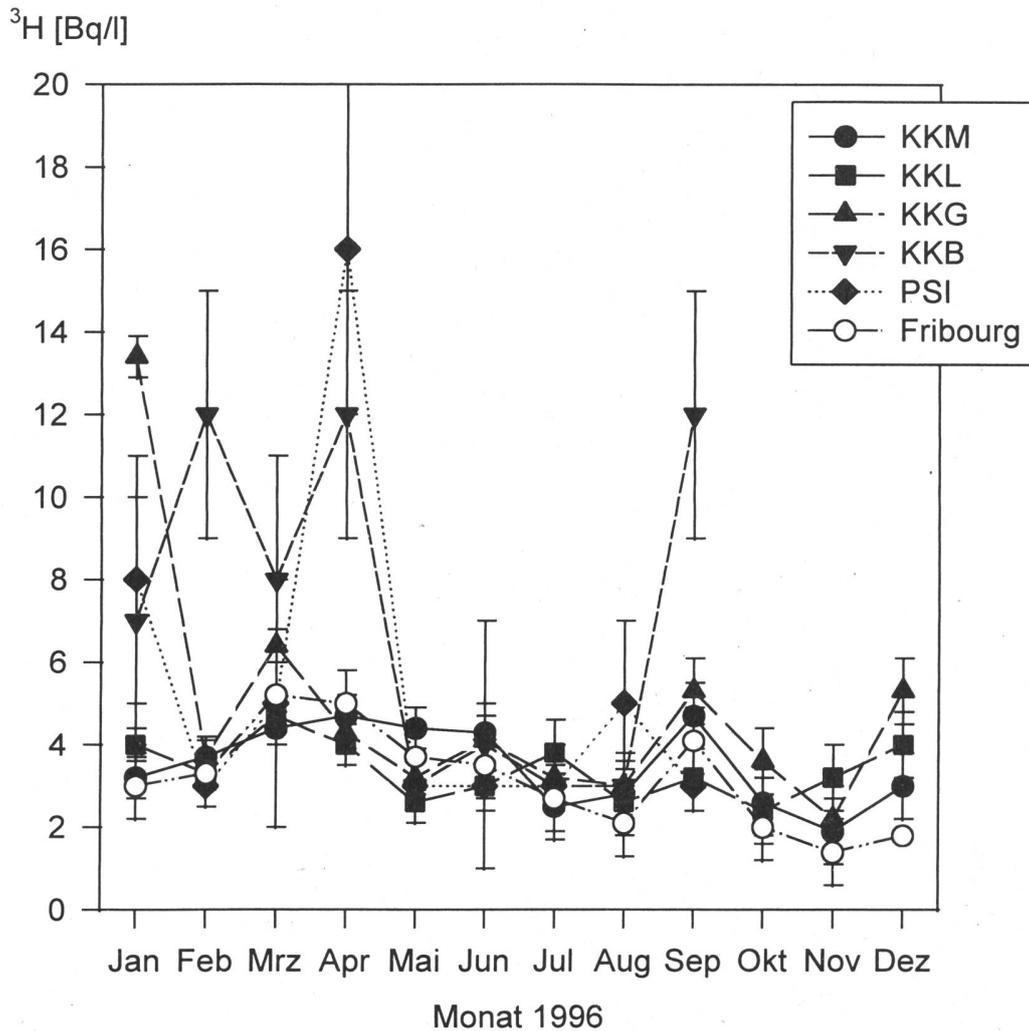
Figur 5

^7Be im Regen an den Standorten Cernier, Davos, Fribourg, Locarno und Valsainte und in der Umgebung der Kernanlagen (Messungen KKB/PSI durch das PSI).

An einer Stelle in der Schweiz, in Locarno-Monti, werden Regen und Trockenstaubablagerungen separat gesammelt. Die Ablagerung mit dem Regen überwiegt deutlich.

Tritium in den Niederschlägen

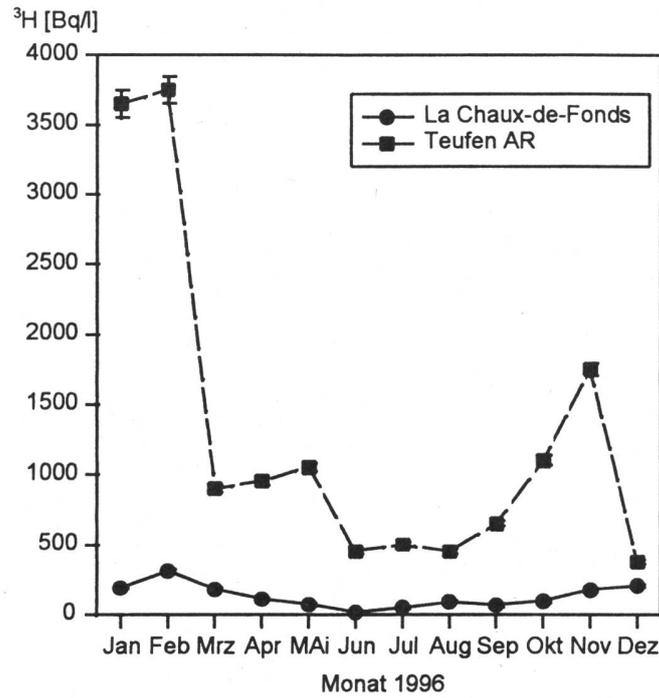
Die ^3H Konzentrationen in den Niederschlägen in der Umgebung der Kernanlagen (und zum Vergleich in Fribourg) lagen 1996 durchwegs unterhalb 20 Bq/l.



Figur 6

^3H Aktivitäts-Konzentrationen in den Niederschlägen 1996. (Messungen KKB und PSI durch das PSI)

Deutlich höhere ^3H Konzentrationen treten in der Umgebung eines Tritium-verarbeitenden Betriebs in Teufen (AR) auf und in La Chaux-de-Fonds in der Nähe der Kerichtverbrennungs-Anlage (Fig. 7). Die Resultate für die Umgebung eines anderen Betriebes, der grössere Mengen Tritium verarbeitet (mb-microtec, Niederwangen), sind in einem separaten Kapitel (9.2) zu finden.



Figur 7

³H Aktivitäts-Konzentrationen in den Niederschlägen in der Nähe eines Tritium-verarbeitenden Betriebes in Teufen (AR) und in der Nähe der Kericht-Verbrennungs-Anlage von La Chaux-de-Fonds.

4.2. Radioaktivität in aquatischen Systemen

J. Beer, A. Albrecht, A. Lück und Y. Weidmann

EAWAG, Abteilung Umweltphysik, 8600 DÜBENDORF

4.2.1. Ziele

Wasser stellt neben Luft das wichtigste Transportmedium für lokal freigesetzte Radioaktivität dar und bedarf deshalb besonderer Aufmerksamkeit.

Das Ziel der Überwachung besteht darin, Änderungen der natürlichen Umgebungsradioaktivität festzustellen und die dafür verantwortlichen Radionuklide zu identifizieren.

Wie bereits im letzten Bericht angekündigt, erfolgt die Überwachung seit dem 1. Januar 1996 nach einem neuen Plan, der aufgrund der Erfahrungen im Rahmen des gemeinsamen Projektes mit der HSK über das Verhalten von Radionukliden in Fließgewässern entstanden ist. Die wesentlichsten Änderungen gegenüber früher sind:

1. Der Transport durch Flüsse wird vermehrt durch kontinuierliche Wasserproben überwacht.
2. Die Sedimentation der Radionuklide wird an geeigneten Stellen durch Sedimentfallen überwacht.
3. Die Probenmengen werden, wenn möglich, so gross gewählt (z.B. 100-200 Liter), dass künstliche Radionuklide nachgewiesen werden können. Damit wird es möglich, die Transport- und Depositionsprozesse innerhalb der Fließgewässer zu quantifizieren und zu budgetieren.
4. Die getrennte Untersuchung verschiedener Fraktionen (partikulär, kolloidal, gelöst) an den gleichen Proben erlaubt es, deren Anteil am Radionuklidtransport zu bestimmen.

4.2.2. Methoden und Messverfahren

Soweit als möglich werden alle künstlichen und natürlichen Radionuklide gammaspektroskopisch nachgewiesen. Die Aufarbeitung der grossvolumigen Wasserproben erfolgt entweder durch Fällung mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder mittels Ionentauscher. Tritium in Wasserproben wird mit Hilfe von Flüssigszintillation gemessen.

Alle Angaben von spezifischen Aktivitäten in Sedimenten beziehen sich auf Trockengewichte.

4.2.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

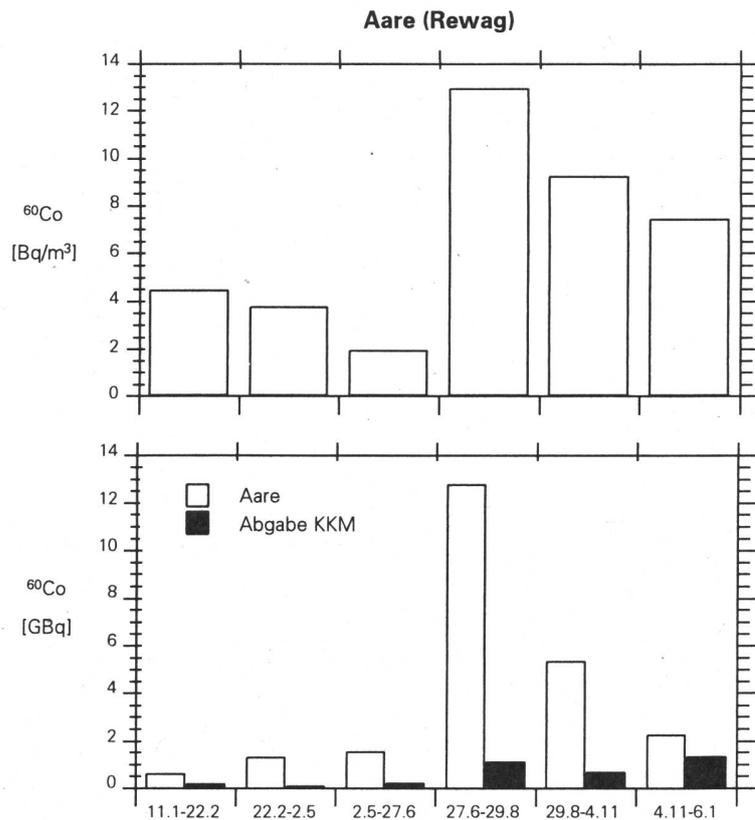
3.1 Kernanlagen

Die Abgaben der Kernkraftwerke werden durch kontinuierliche Wasserproben aus der Aare (Rewag unterhalb des Kernkraftwerks Mühleberg) und dem Rhein bei Weil unterhalb von Basel überwacht. An beiden Stellen können ständig ^{60}Co und ^{137}Cs und vereinzelt ^{58}Co und $^{65}\text{Zink}$ nachgewiesen werden.

In keinem der Grundwässer in der Umgebung von Kernkraftwerken konnten künstliche Radionuklide nachgewiesen werden.

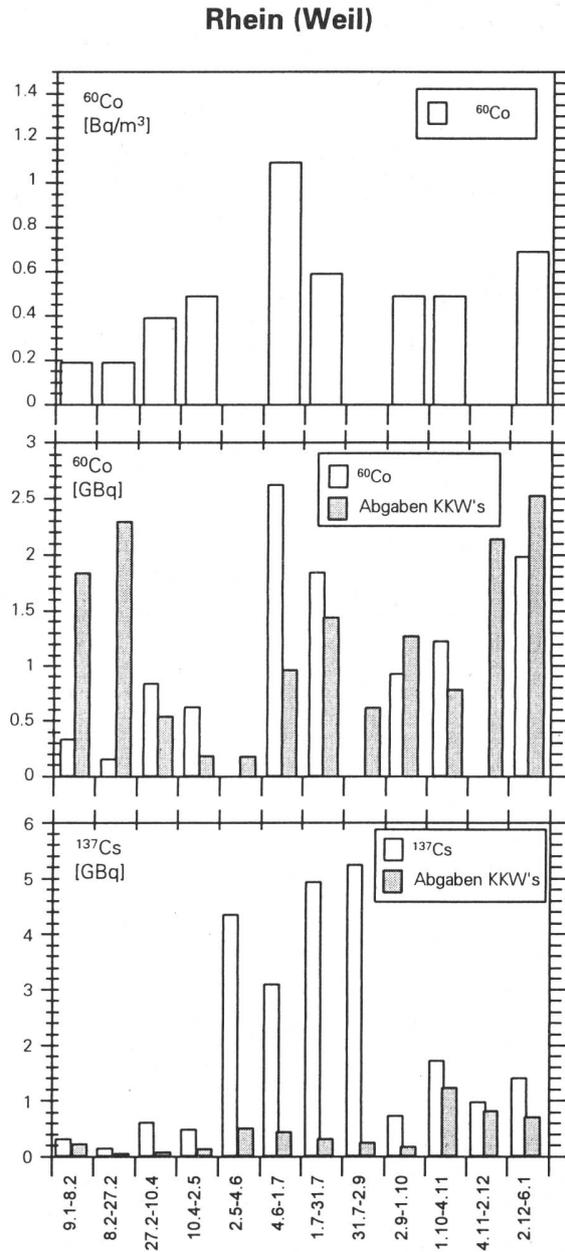
Figur 1

^{60}Co -Konzentrationen und daraus berechnete ^{60}Co -Frachten in der Aare unterhalb des Kernkraftwerks Mühleberg verglichen mit den entsprechenden Abgaben (pro Monat).



Figur 1 zeigt die ^{60}Co -Konzentrationen sowie die aufgrund des Abflusses berechneten Frachten zusammen mit den Abgaben des Kraftwerks für die Station Rewag. Die aufgrund der Messungen und der Wasserführung der Aare berechneten ^{60}Co -Frachten sind höher als die Abgaben des KKW's. Der Grund für diese Überschätzung der Abgaben liegt darin, dass die Probenahmestelle unterhalb des Kernkraftwerks Mühleberg direkt in der Abwasserfahne liegt und die Aare an dieser Stelle horizontal noch nicht vollständig gemischt ist.

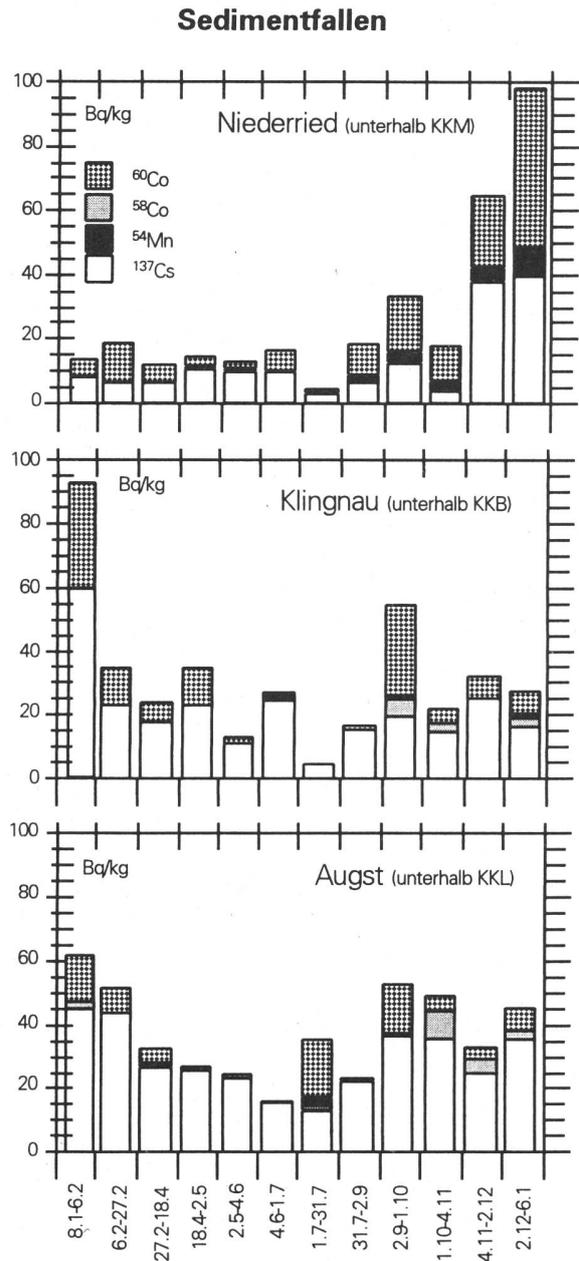
In Fig. 2 sind die gemessenen ^{60}Co -Konzentrationen und die berechneten ^{60}Co - und ^{137}Cs Frachten zusammen mit den totalen Abgaben aller Kernkraftwerke im Rhein bei Weil dargestellt. Bis auf einige Ausnahmen widerspiegelt die Station Weil die totalen ^{60}Co -Abgaben recht gut. Insgesamt wurden 1996 10.7 ± 2.2 GBq ^{60}Co nachgewiesen, was gerade den Abgaben von Beznau und ungefähr 70% der totalen Abgaben aller KKW's entspricht.



Figur 2

^{60}Co -Konzentrationen und ^{60}Co - und ^{137}Cs -Frachten im Rhein bei Weil verglichen mit den entsprechenden Abgaben aller Kernkraftwerke.

Im Falle von ^{137}Cs liegen die Frachten durchwegs höher als die Abgaben der Kernkraftwerke, was eine Folge der Erosion von auf dem Boden abgelagertem ^{137}Cs -Fallout (Tschernobyl, Bombentests) ist. Besonders deutlich zeigt sich dieser Erosionseffekt im Sommer, wenn der Rhein am meisten Wasser führt.



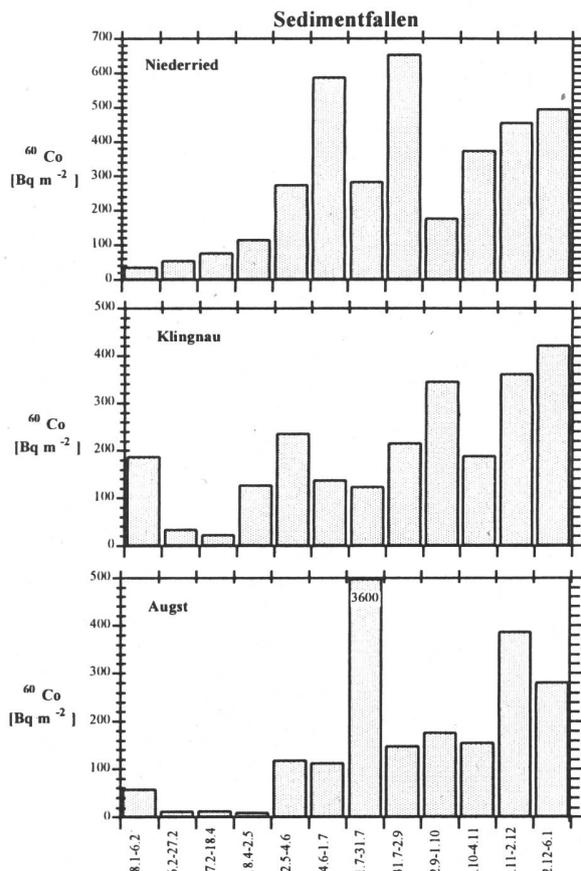
Figur 3

Nuklidkonzentrationen im Sedimentfallenmaterial der Stauseen Niederried, Klingnau und Augst. Die Angaben beziehen sich auf Trockengewichte.

Die Sedimentfallendaten aus den Stauseen Niederried, Klingnau und Augst (Fig. 3) enthalten neben ^{60}Co und ^{137}Cs zusätzlich vereinzelt noch ^{58}Co und ^{54}Mn . Die Sedimentfallendaten aus den Stauseen Klingnau und Augst zeigen eine relativ grosse Aehnlichkeit, was die Isotopenzusammensetzung und den Jahresverlauf betrifft. Sie scheinen vorwiegend die Abgaben von Beznau wiederzugeben.

Figur 4

^{60}Co -Depositionen in den Stauseen Niederried, Klingnau und Augst von 1996



Eine Vergleich mit den Abgaben der Kernanlagen ist jedoch auf der Basis von massenbezogenen Aktivitäten schwierig, da es im Sommer bei höheren Sedimentationsraten zu einer Verdünnung kommt. Die unter Verwendung von Sedimentationsraten berechneten Depositionen für ^{60}Co (Bq/m²) widerspiegeln den Verlauf der Abgaben der Kernanlagen recht deutlich. Für Niederried stimmt sowohl das Minimum zu Beginn des Jahres als auch die Maxima im Sommer und im Winter mit den Abgaben durch das Kernkraftwerk recht gut überein. Für Klingnau und Augst ist die Situation weniger klar. Die Zunahme in der Deposition zum Ende des Jahres reflektiert jedoch auch hier das Maximum in den Abgaben der Kernanlagen (im besonderen Beznau). Der recht hohe Wert von 3600 Bq/m² hängt mit der ausserordentliche hohen Sedimentation während des Monats Juli zusammen. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um resuspendierte Partikel. Die Deposition bleibt aber auch in diesem Fall um eine Grössenordnung unterhalb der des natürlichen ^{40}K .

4.2.3.2 Messungen in der Umgebung von Isotopenverarbeitenden Betrieben

La Chaux-de-Fonds

Figur 5 zeigt die monatliche Tritiumaktivität im Niederschlag, im gereinigten Abwasser der Kläranlage von La Chaux-de-Fonds sowie im Doubs. Die in dieser Zeit beobachtete deutliche Saisonalität mit hohen Werten im Winter setzt sich fort. Der Niederschlagsmittelwert für 1996 liegt mit 130 Bq/l auf dem Niveau der Vorjahre. Im Abwasser der ARA sind die Werte im Vergleich zu den Vorjahren leicht angestiegen.

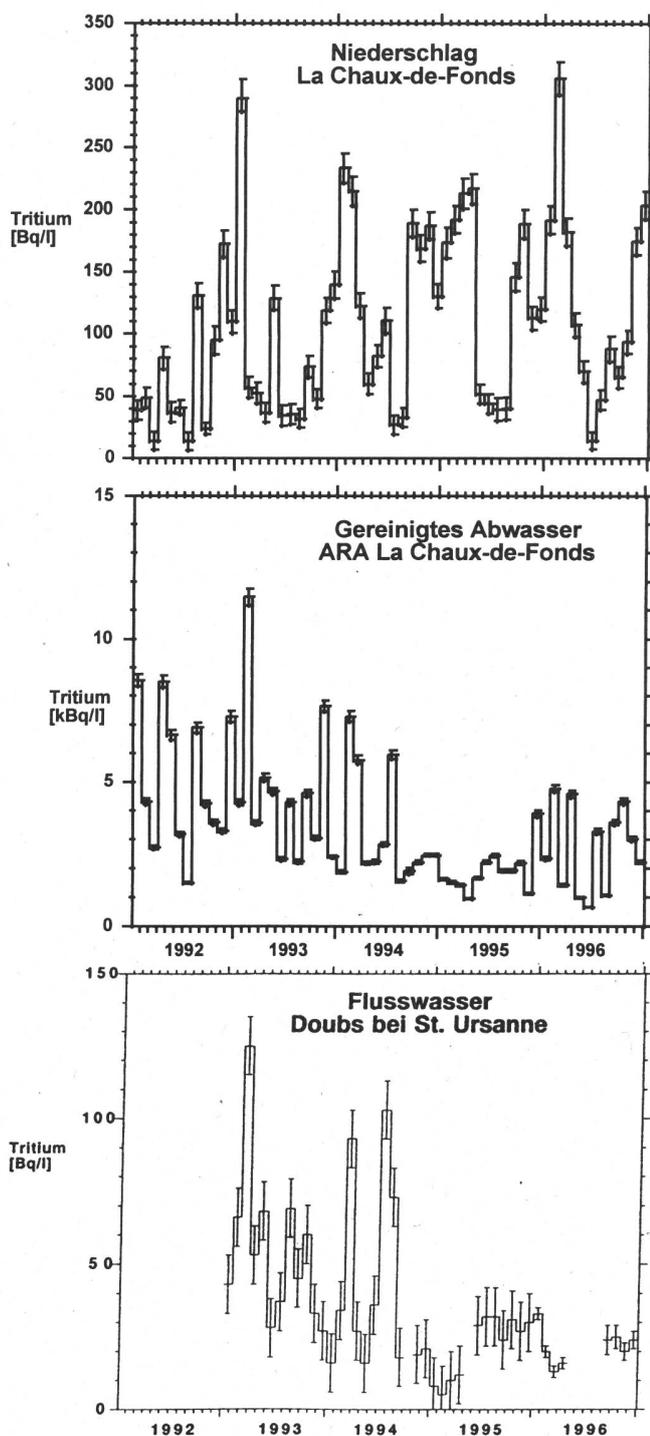
Insgesamt wurden 18 TBq Tritium abgegeben gegenüber 15 TBq im Jahre 1995. Laut SUVA wurden in diesem Jahr 321 TBq Tritium in La Chaux-de-Fonds verarbeitet.

Als Folge der erhöhten Tritiumwerte im Niederschlag und dem Abwasser der ARA zeigt auch der Doubs Werte, die deutlich über denjenigen der übrigen Oberflächengewässer der Schweiz liegen (Fig. 5). Der Doubs bei St. Ursanne zeigt eine deutliche Korrelation mit der ARA von La Chaux-de-Fonds, sowohl was den Trend als auch die Spitzenwerte betrifft.

Figur 5:

Tritium im Niederschlag und dem Abwasser der ARA von La Chaux-de-Fonds und im Doubs bei St. Ursanne

Das Tritium im Abwasser der Kläranlage stammt vor allem aus der Rauchgaswaschanlage der Kehrichtverbrennungsanlage von La Chaux-de-Fonds und zu einem geringeren Anteil von den Tritium-Abgaben der Setzateliers an das Abwasser. Tritium gelangt aus den Setzateliers aber auch direkt in die Luft, wovon ein Teil mit den Niederschlägen wieder in die Oberflächengewässer ausgewaschen wird.

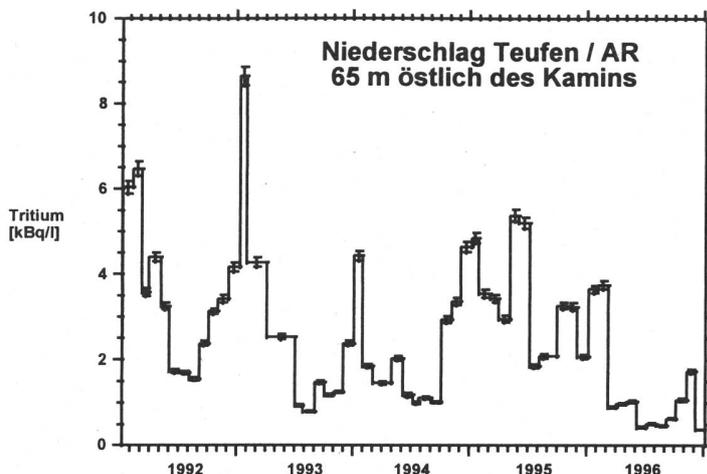


RC Tritec AG, Teufen / AR

Fig. 6 zeigt, dass die Tritiumkonzentration im Niederschlag in der Nähe des Kamins der Radiumchemie in Teufen 1996 gegenüber 1995 wieder deutlich abgenommen hat.

Figur 6

Tritium im Niederschlag bei der Firma Tritec in Teufen



4.2.3.3 Kläranlagen

Wöchentliche Untersuchungen des gereinigten Abwassers der ARA Zürich und Bern zeigen keine Tritiumkonzentrationen über 10 Bq/l. Mit Ausnahme von ^{137}Cs konnten ebenfalls keine künstlichen γ -aktive Radionuklide im Abwasser der ARA Zürich nachgewiesen werden. In Bern wurde vereinzelt das in der Nuklearmedizin verwendete ^{131}J im Bereich von 0.5 - 1 Bq/l festgestellt.

Untersuchungen an frischem Klärschlamm von Morges, Münsterlingen, Muzzano und Bern-Neubrücke zeigen für die Radionuklide ^{137}Cs und ^{131}J Konzentrationen zwischen 1 und 2 Bq/kg.

4.2.3.4 Oberflächengewässer

Zusätzlich zu den bereits diskutierten Stationen Rewag und Weil am Rhein wurde der Rhein bei Diepoldsau und Rekingen mittels monatlichen Mischproben von 5-10 Litern überwacht. In keiner dieser Proben konnten künstliche Radionuklide gefunden werden. Dasselbe gilt auch für den Inn bei Martina und die Tresa bei Ponte Tresa, die stichprobenartig überprüft wurden. Monatsproben von der Rhône im Wallis und bei Genf und vom Ticino zeigen Tritiumwerte im Bereich von einigen Bq/l. Einzige Ausnahme bildet der bereits erwähnte Doubs. Die Konzentrationen der künstlichen Radionuklide ^{60}Co , ^{137}Cs und ^{134}Cs erreichen maximal einige mBq/l.

Messungen an Fischen im Stausee Niederried (Barbe), dem Bielersee (Felche) und unterhalb der Kernkraftwerke Gösgen (Alet), Leibstadt (Barbe) sowie Beznau (Barbe) gaben keine Hinweise auf Inkorporationen von künstlichen Radionukliden.

Im Rahmen des erwähnten HSK-Projektes wurden koordiniert mit der Abgabe von Abwasser aus Kernkraftwerken bei stromabwärtsliegenden Stauwehren Proben erhoben. Die Proben wurden separiert in Algen ($> 40 \mu\text{m}$), Partikel ($-1 \mu\text{m}$) und Kolloide ($1 \mu\text{m} - 5000 \text{D}$ ($\text{D} = \text{Dalton}$)). Unterhalb der Kernkraftwerke Mühleberg und Beznau konnten

nuklide sowohl an den Partikeln als auch an den Kolloiden nachgewiesen werden. An Partikeln $>40 \mu\text{m}$ (Gemisch grosser Algen und grober Partikel) konnten zwar Spuren von Radionukliden festgestellt werden, ihr Anteil an der Gesamtaktivität betrug jedoch weniger als 1%. Der weitaus grösste Anteil befindet sich in Lösung oder an sehr feinen Partikeln ($< 0.5 \mu\text{m}$). Eine detailliertere Diskussion dieser Resultate befindet sich im HSK-Zwischenbericht 1996.

Die Probenahmen wurden in verdankenswerter Art von den Wasserkraftwerken Niederried, Klingnau und Augst, den vier Kernkraftwerken und dem kantonalen Amt für Gewässerschutz Basel unterstützt.

Literatur

A. Albrecht, J. Beer: Das Verhalten von Radionukliden aus Kernkraftwerken in Aare und Rhein, Zwischenbericht zuhanden der HSK, November 1996

4.3. Natürliche Radionuklide im Wasser

In diesem Kapitel werden die Weiterentwicklung und Anwendungen der Methoden zur Messung natürlicher Radionuklide im Wasser gezeigt. Im ersten Teil (4.3.1) liegt das Schwergewicht auf den Methoden, die den kantonalen Laboratorien eine Durchsetzung der Limite von 1Bq/l ermöglichen sollen (Nachweisgrenzen von 10 bis 100 mBq/l). Im zweiten Teil (4.3.2) wird gezeigt, dass sich die Adsorption an dünnen MnO₂-Schichten auch im low-level Bereich einsetzen lässt und wie mit wenig präparativem Aufwand auch sehr tiefe Urankonzentrationen im Wasser bestimmt werden können.

4.3.1. Ueberwachung der Radium-, Uran- und Radon-Konzentrationen im Wasser

H.Surbeck Sektion Ueberwachung der Radioaktivität (SUER)
Bundesamt für Gesundheit, ch. du Musée 3, 1700 FRIBOURG

Radium

Die in den Jahresberichten 93 und 94 vorgestellte Methode zur schnellen Analyse von ²²⁶Ra im Wasser (Adsorption an MnO₂ beschichtete Plättchen) hat sich im allgemeinen bewährt. Probleme können sich bei Proben ergeben, die einige mg/l Barium, einige 10 mg/l Strontium oder einige Bq/l Uran enthalten. Diese Elemente konkurrenzieren die Radium-Adsorption an den MnO₂-Schichten. Das Problem lässt sich aber lösen, indem mehrere Plättchen nacheinander in der gleichen Probe exponiert werden. Da jedes der Plättchen jeweils den gleichen Bruchteil der noch verbleibenden Aktivität adsorbiert, lässt sich die Adsorptions-Ausbeute aus dem Verhältnis der Aktivitäten auf den Plättchen bestimmen. Figur 1 zeigt das am Beispiel einiger Mineralwässer. Während die Wässer « V » und « P » wenig dieser störenden Elemente enthalten, führt beim Wasser « M » vermutlich die hohe Strontium Konzentration von 40 mBq/l zu einer Ausbeute von nur 50%. Beim Wasser « B » dürfte der hohe Urangehalt für die schlechtere Adsorption verantwortlich sein.

Neben dem für unsere Analysen benutzten MnO₂ adsorbieren auch andere hydrolysierte Metalloxyde, z.B. Fe-oxide, Radium sehr gut. Fe-Ablagerungen bei Quellen enthalten daher oft hohe Radium-Konzentrationen, selbst bei kleinen Radium-Konzentrationen im Grundwasser. Der Effekt zeigt sich z.B. im Fe-Schlamm der bei der "Enteisenung" von Mineralwässern entsteht. Häufig enthalten als Mineralwasser genutzte Grundwässer erhöhte Fe-Konzentrationen. Das Eisen im Wasser wird daher durch Einblasen von Luft oxidiert. Ein grosser Teil des Eisens wird so als Schlamm ausgefällt. In diesem Schlamm kann sowohl die ²²⁶Ra als auch die ²²⁸Ra Konzentration recht hohe Werte erreichen. Ein Beispiel aus dem Kanton GR :

	²²⁶ Ra	²²⁸ Ra
Wasser (vor Enteisenung)	(40 ± 10) mBq/l	(200 ± 10) mBq/l
Schlamm (getrocknet)	(1'400 ± 100) Bq/kg	(7'200 ± 300) Bq/kg

Das Wasser enthält vor der Enteisenung 2 bis 3 mg Fe/l, nach der Behandlung noch etwa 0.1 mg/l. Im Schlamm bleiben etwa 10% der Radium-Aktivität. Der Betreiber der Mineral-

quelle wurde darauf aufmerksam gemacht, dass wegen der erhöhten Aktivitäten mit dem Schlamm etwas vorsichtig umgegangen werden sollte. Es sollte vor allem vermieden werden, dass Schlammreste während der Reinigungsarbeiten aufgewirbelt werden.

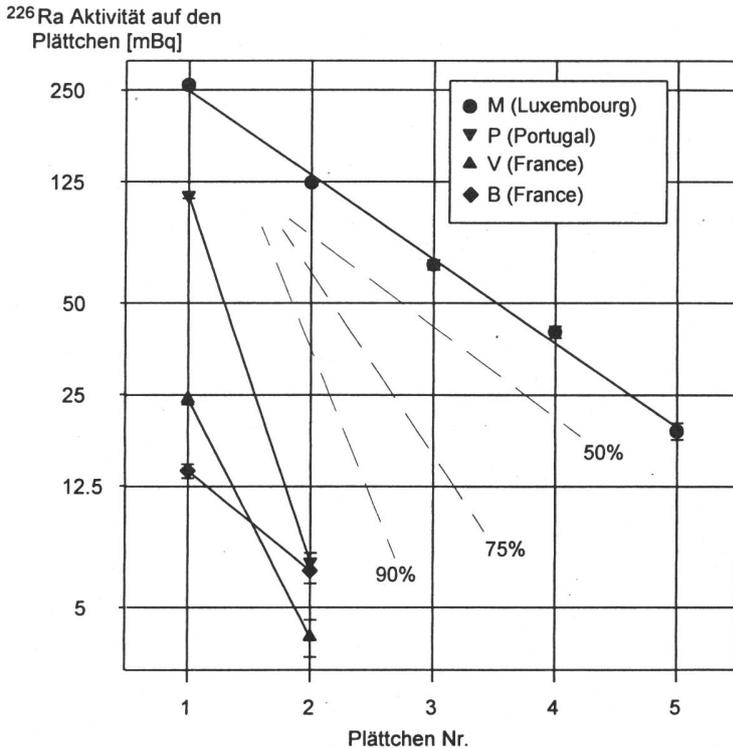


Fig. 1: Bestimmung der Adsorptionsausbeute für einige Mineralwässer durch mehrfache Exposition Radium-adsorbierender Plättchen in der gleichen Probe. Probenmenge : 80 ml, Plättchen : 20mm x 20mm Polyamid 66, beidseitig mit MnO₂ beschichtet, Expositionszeit : je 6 h. Die Fehlerbalken entsprechen $\pm 1s$ Zählstatistik. Gestrichelte Linien : Theoretischer Verlauf für Adsorptions-Ausbeuten von 50%, 75% und 90%.

Eisenhaltige Schichten bei Quellaustritten, oder Eisenablagerungen auf Spalten in Gesteinen zeigen das gleiche Verhalten. Bei älteren Schichten kann auch das ²¹⁰Pb recht hohe Werte annehmen. Extreme Anreicherungen haben wir in Fe-haltigen Schichten auf einem Sandstein im Kanton FR gefunden ; ²²⁶Ra : 65'000 Bq/kg und ²¹⁰Pb : 24'000 Bq/kg.

²²⁸Ra ist, obwohl ein Gammastrahler, von der Radiotoxizität her mit dem ²²⁶Ra zu vergleichen. Das trifft auch für das ²¹⁰Pb zu. Während aber ²¹⁰Pb im Grundwasser nur in Konzentrationen von einigen mBq/Liter auftritt, sind erhöhte ²²⁸Ra Konzentrationen keine Seltenheit. Eine Ueberwachung sollte daher auch das ²²⁸Ra einschliessen, auch wenn für die Limite im Trinkwasser nach StSV das ²²⁸Ra nicht mit gezählt wird. Normalerweise dampfen wir für die Bestimmung des ²²⁸Ra 1 bis 1.5 Liter Wasser ein und messen den Rückstand im Gebohrloch-Detektor (Nachweisgrenze ca. 10 mBq/Liter). Bei weniger hohen Ansprüchen an die Nachweisgrenze geht es aber auch einfacher. Die Plättchen für die ²²⁶Ra Bestimmung adsorbieren ja auch ²²⁸Ra. Nach der Alpha-Messung werden die Plättchen daher noch im Bohrloch-Detektor gemessen. Diese Messung liefert das ²²⁸Ra mit einer Nachweisgrenze von ca. 100 mBq/Liter.

Uran

Bei der Bestimmung von ^{234}U und ^{238}U im Wasser mit Flüssigszintillation wird der Probe nun etwas ^{232}U -Tracer zugegeben. Das erleichtert die Auswertung der Spektren, insbesondere bei schwach aktiven Proben. Gegenwärtig laufen Versuche mit Uran-adsorbierenden dünnen Schichten. Auf einem Substrat, z.B. einer Glasplatte ist eine dünne, plane Schicht einer selektiv adsorbierenden Substanz aufgebracht. Es genügt, ein 25mm x 25mm grosses Stück einer solchen Platte während 20 h in 100ml der (angesäuerten) Probe zu exponieren um mehr als 80% des Urans zu extrahieren. Selbst hohe Konzentrationen von Alkali- oder Erdalkali-Ionen, wie sie in Mineralwässern auftreten können, beeinträchtigen die Adsorption kaum. Nach dem Trocknen lässt sich das Plättchen in einem Halbleiter-Alpha-Spektrometer ausmessen. Obwohl die Schichten noch nicht ganz so dünn sind, wie wir es gerne hätten, ist die Energieauflösung bereits jetzt erheblich besser als bei der Methode mit Flüssigszintillator (Fig.2). Für Messzeiten von einem Tag liegt die Nachweisgrenze bei etwa 10 mBq/l.

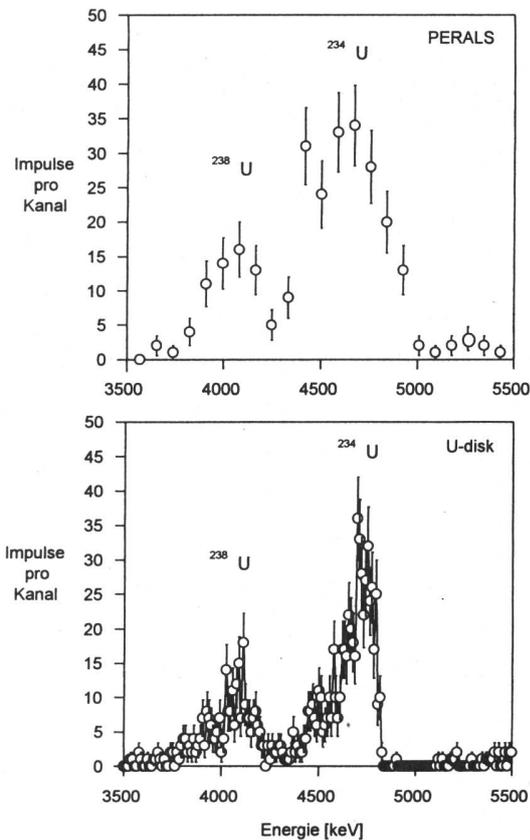


Fig.2: Vergleich der PERALS und U-DISK Alpha-Spektren für die gleiche Mineralwasserprobe (aus Frankreich importiert) und die gleiche Messzeit (6 h). Das Wasser enthält ca. 1 Bq/l ^{238}U und ca. 2 Bq/l ^{234}U .

Oben : 50 ml Probe auf pH 2.5 angesäuert, aufgekocht, aus 10 ml davon mit 2.5 ml "ALPHAEX"- Szintillator extrahiert, 1ml des Szintillators mit dem PERALS-Spektrometer ausgemessen.

Unten : 100 ml auf pH 2.5 angesäuert, 25mm x 25mm U-DISK während 16h eingetaucht, Messung mit 900 mm² Halbleiterdetektor, Abstand Probe-Detektor ca. 10 mm.

Die Fehlerbalken entsprechen $\pm 1\sigma$ - Zählstatistik.

Eine Quelle im Oberwallis mit erhöhter Urankonzentration wurde während etwas mehr als einem Jahr mehrmals beprobt. Dabei zeigte sich, dass nicht nur die Radon-Konzentration, sondern auch die Uran-Konzentration zeitlich nicht konstant ist (Fig.3). Die chemische Zusammensetzung (Hauptelemente) blieb während der ganzen Zeit innerhalb einer Schwankungsbreite von einigen Prozent. Wie das Radon dürften sich daher auch andere natürliche Radionuklide als Tracer für die Hydrogeologie eignen. Als Spurenelemente reagieren sie wesentlich deutlicher auf Änderungen in den Fließwegen als die Hauptelemente.

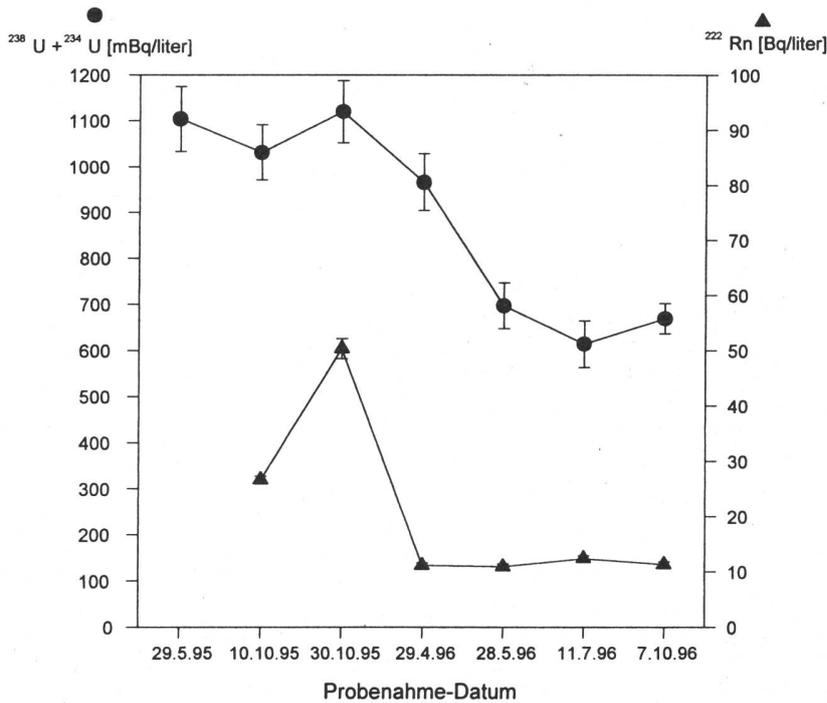


Fig. 3:

Zeitreihe der ^{222}Rn - und $(^{238}\text{U} + ^{234}\text{U})$ -Konzentration im Wasser eines öffentlichen Brunnens im Oberwallis. Die Fehlerbalken entsprechen $\pm 1 \sigma$ Zählstatistik.

1996 wurden weitere Mineralwässer auf ihren Gehalt an natürlichen Radionukliden untersucht, vor allem auf Anfragen von Betreibern der Quellen. Bei keinem der untersuchten Schweizer Mineralwässer wurde die Limite nach StSV für die natürlichen Alphastrahler überschritten.

Es wurden auch keine neuen Quell- und Grundwässer mit erhöhten Uran- und Radiumkonzentrationen gefunden; zumindest nicht in der Schweiz. Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem Centre Univ. de Luxembourg wurden allerdings ca. 6 Bq/l ^{226}Ra in einem Thermalwasser in der Nähe von Luxembourg festgestellt. Das stark mineralisierte Wasser (15 g/l) ist zum Glück kaum trinkbar.

Radon

Die kontinuierliche Radon-im-Wasser Messung wurde wesentlich vereinfacht. Ein für Gase, aber nicht für Wasser durchlässiger Schlauch wird ins zu messende Wasser getaucht. Durch den Schlauch und die Messzelle, z.B. eine Lucas-Zelle, zirkuliert im geschlossenen Kreislauf Luft. Die Diffusion des Radons durch den Schlauch erfolgt so rasch, dass sich bereits nach einigen Minuten ein Gleichgewicht zwischen dem Radon in der Gasphase und dem Radon in der Wasserphase eingestellt hat. Die Radonkonzentration im Wasser lässt sich so mit einer Zeitauflösung von einigen 10 min selbst bei Konzentrationen von nur 1 Bq/l bestimmen. Beispiele für kontinuierliche Messungen zeigen die Figuren 4 und 5.

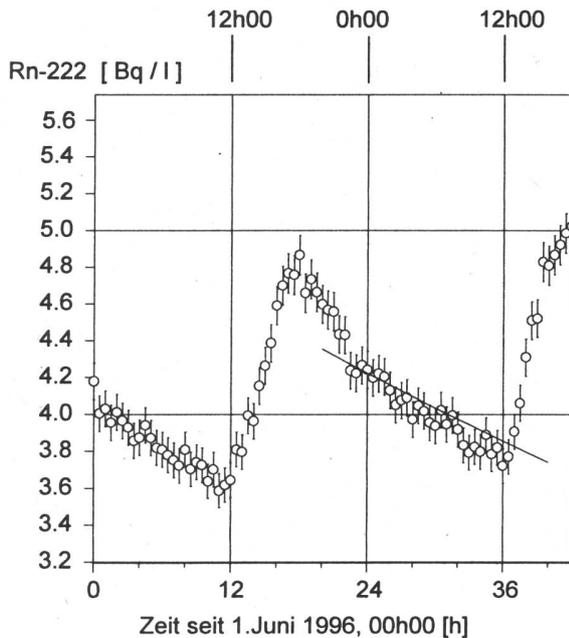


Fig. 4:

Verlauf der ^{222}Rn Konzentration im Trinkwasser von Cordast (FR). Das Reservoir wird jeweils ab 12h aufgefüllt. Nach dem Pumpen geht ein Teil des Radons in die Luft im Reservoir aus, bis sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat. Während der Nachtstunden entspricht dann der Abfall der Aktivität etwa dem Zerfall des Radons (eingezeichnete Gerade). Die Fehlerbalken entsprechen $\pm 1\sigma$ Zählstatistik.

Im Gebiet der "Langen Erlen" in BS wird das Grundwasser mit Rheinwasser angereichert. In zahlreichen Teichen lässt man filtriertes Rheinwasser versickern und fördert dann das Grundwasser mit Pumpbrunnen. Im Gegensatz zum Grundwasser enthält das Rheinwasser praktisch kein Radon. Bei hohen Konzentrationen im Grundwasser wäre daher zu erwarten, dass das infiltrierende Rheinwasser zu einer Verdünnung des Radons führen würde. Bei tiefen Konzentrationen im Grundwasser ist dagegen eher mit einem Anstieg zu rechnen, da das versickernde Wasser Radon aus den oberen Bodenschichten ins Grundwasser transportiert. Beide Effekte sind allerdings nur dann zu beobachten, wenn das Rheinwasser innerhalb einiger Halbwertszeiten des Radons (3.8 Tage) beim Pumpbrunnen eintrifft. Was länger als 10 Tage zurückliegt ist "vergessen". Dank der Unterstützung durch die Industriellen Werke Basel konnten wir an drei Pumpbrunnen während einiger Monate Radon kontinuierlich messen (Fig.5). Die hohen Aktivitäten im oberen Bereich des Wiesentals könnten auf Ablagerungen mit erhöhten Radium-Konzentrationen aus dem Einzugsgebiet des Schwarzwaldes zurückzuführen sein. Die kleinen Schwankungen bei den Brunnen 7 und 6 lassen sich mit Pegeländerungen durch den Pumpbetrieb erklären. Der Grund für die grösseren Änderungen beim Brunnen 9 ist unklar. Ein Zusammenhang mit den Wässerungen konnte nicht festgestellt werden. Es würde sich allerdings lohnen, Brunnen 9 weiter zu verfolgen, um diese Schwankungen zu verstehen. Es gibt aber noch einen ganz anderen Grund dafür, warum es sich lohnen würde, die Radonkonzentration im Grundwasser in Basel weiter kontinuierlich zu messen. Basel liegt am Rande des Rheingrabels in einer seismisch aktiven Zone. Aus Messungen in Erdbebengebieten ist bekannt, dass sich Beben ab etwa der Stärke 3 in einem Umkreis von ca. 50 km auf die Radonkonzentration im Grundwasser auswirken. Es wäre interessant hier "mitzuhören" und damit Erfahrung auf diesem Gebiet auch für die Schweiz zu gewinnen.

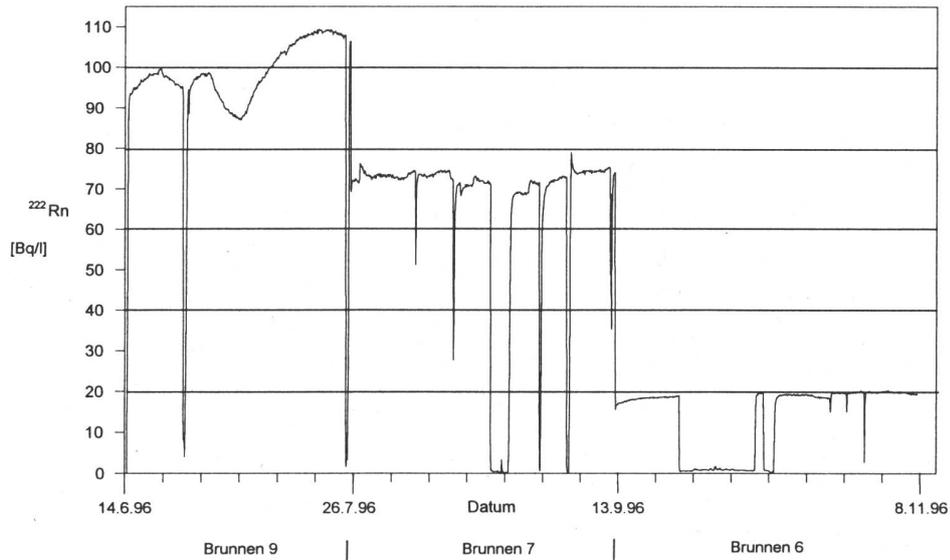


Fig. 5: Verlauf der ^{222}Rn Aktivität im Grundwasser des Gebietes "Lange Erlen" in BS. Die Pumpbrunnen 9, 7 und 6 liegen jeweils ca. 1km weiter talabwärts im "Wiesental". Die raschen Einbrüche in der Konzentration wurden durch das Ausschalten der Förderpumpen erzeugt. Bei ausgeschalteter Pumpe entsteht in der Leitung ein Unterdruck, der das Messgefäß leersaugt. Der statistische Fehler für die Radonkonzentration liegt bei ca. $\pm 1\%$.

Im Rahmen der Untersuchungen von Mineralquellen in der Schweiz wurde ein neuer Rekord für die Radon-Konzentration in einem Quellwasser gefunden : 330 Bq/Liter in einer Fassung für Mineralwasser im Wallis. Für den Konsumenten ist das ohne Bedeutung, da der grösste Teil während der Verarbeitung ausgast oder bis zum Verbrauch zerfällt. Probleme könnten sich allerdings im Arbeitsbereich um diese Quelle ergeben. Luft im Gleichgewicht mit diesem Wasser hätte eine Radonkonzentration von ca. 1 Million Bq/m³. Bei dieser Konzentration wäre mit einer Stunde Aufenthalt pro Monat bereits die Limite für die Radonkonzentration im Arbeitsbereich erreicht. Messungen an Ort und Stelle werden die tatsächliche Belastung klären.

4.3.2 Low-Level Alpha-Analysen von Radionukliden aus den U- und Th-Serien in aquatischen Systemen

J. Eikenberg¹, S. Bajo¹, M. Ruethi¹, H. Surbeck²

¹ Abteilung Strahlenschutz, Paul Scherrer Institut, 5232 VILLIGEN (PSI)

² Sektion Ueberwachung der Radioaktivität (SUER), ch. du Musée 3, 1700 FRIBOURG

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt werden einfache, jedoch sehr empfindliche radiochemische Methoden zur Bestimmung von Radionukliden aus den U- und Th-Zerfallsreihen in Wasserproben (Fluss-, Grund-, Mineralwässer) mittels der α -Spektrometrie vorgestellt. Zur Uebersicht sind für die in aquatischen Systemen geochemisch relevanten Radionuklide von U, Ra, Po und Pb die z.T. sehr tiefen Nachweisgrenzen aufgelistet.

Tabelle 1: Nachweisgrenzen der relevanten Radionuklide aus den natürlichen U- und Th-Zerfallsreihen in Grund- und Trinkwasserproben für die drei vorgestellten Analyseverfahren (1-Literproben) bei einer Messzeit von 200000 Sekunden.

Radio-nuklid	Halbwerts-zeit	chemischer Ausbeutetracer	Nachweisgrenze [mBq/Liter]	Nachweisgrenze [g/Liter]
²³⁸ U	$4.5 \cdot 10^9$ y	²³² U, ²³⁶ U	0.05	$4 \cdot 10^{-9}$
²³⁴ U	$2.5 \cdot 10^5$ y	²³² U, ²³⁶ U	0.05	$2 \cdot 10^{-13}$
²²⁸ Th	$1.9 \cdot 10^0$ y	via ²²⁴ Ra	0.2	$7 \cdot 10^{-18}$
²²⁸ Ra	$5.7 \cdot 10^0$ y	via ²²⁸ Th	0.2	$2 \cdot 10^{-17}$
²²⁶ Ra	$1.6 \cdot 10^3$ y	via I _{sorb}	0.05	$1 \cdot 10^{-15}$
²²⁴ Ra	$3.7 \cdot 10^0$ d	via I _{sorb}	0.2	$3 \cdot 10^{-19}$
²¹⁰ Pb	$2.2 \cdot 10^1$ y	via ²¹⁰ Po	0.1	$4 \cdot 10^{-17}$
²¹⁰ Po	$1.4 \cdot 10^2$ d	²⁰⁸ Po, ²⁰⁹ Po	0.05	$3 \cdot 10^{-19}$

Die Analyse von ²¹⁰Pb und ²¹⁰Po

Während in turbulenten Oberflächenwässern der Eintrag von ²¹⁰Pb/²¹⁰Po im wesentlichen über den Fallout von ²²²Rn-Folgeprodukten erfolgt (weshalb die Aktivitätskonzentrationen von ²¹⁰Pb/²¹⁰Po im Regelfall sehr gering sind, d.h. einige mBq/L), werden diese Nuklide in „geschlossenen“ Grund- und Tiefenwassersystemen über zwei Komponenten gebildet: Zerfall von gelöstem ²²⁶Ra und Emanation von ²²²Rn aus dem Umgebungsgestein, was mitunter zu sehr hohen Aktivitäten von ²¹⁰Pb/²¹⁰Po führt. Die einfachste Methode für die Radioanalyse von ²¹⁰Po basiert auf der spontanen Deposition (Reduktion) von Po auf metallische Silber- oder Kupferplättchen im HCl-Medium, d.h. die Elektrolysereaktion läuft selbständig ohne Anlegen eines externen elektrischen Feldes ab. Liegen die Aktivitätskonzentrationen im Bereich von Bq/L, so reicht es aus, die Probe anzusäuern, einen

chemischen Ausbeutetracer (^{208}Po oder ^{209}Po) zuzugeben und ein planares Ag-Plättchen unter Rühren über Nacht in die Probe zu hängen. Anschliessend wird das Silberplättchen direkt auf einem α -Spektrometer vermessen. Bei tiefen Aktivitäts-Konzentrationen von nur einigen mBq/L empfiehlt sich für eine präzise Analyse ein Vorkonzentrationsschritt über Fe-Hydroxidfällung und anschliessender Auflösung mit HCl (Eikenberg et al., 1996a).

Nach der ersten Trennung von ^{210}Po lässt sich das Vorgängernuklid ^{210}Pb ebenfalls sehr einfach über den Aufbau von ^{210}Po in der verbleibenden wässrigen Restfraktion bestimmen, da eine Pb-Koprezipitation bei der Hydroxidfällung vernachlässigt werden kann und die Halbwertszeit von ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22$ Jahre) lang gegenüber derjenigen von ^{210}Po ist. Der wässrigen Phase sollte dann nach der Trennung vom Niederschlag erneut ein Radiotracer zugegeben werden (z.B. ^{209}Po) und sie sollte wenigstens für ca. 3 Monate aufbewahrt werden. Anschliessend wird die Fällung und Deposition an Ag-Plättchen wiederholt. Generell gilt für ein radioaktives 2-Komponentensystem mit Zerfall eines Nuklides x in ein Isotop y, welches ebenfalls instabil ist, folgende analytische Lösung:

$$A_y(t) = A_{x0} \cdot \frac{\lambda_y}{\lambda_y - \lambda_x} \cdot (e^{-\lambda_x t} - e^{-\lambda_y t}) + A_{y0} \cdot e^{-\lambda_y t} \quad (1)$$

Hierbei gilt: $A_y(t)$: Aktivität der Tochter zum Zeitpunkt t, A_{x0} , A_{y0} : initiale Aktivitäten beider Nuklide (d.h. im Falle der ^{210}Pb -Analyse über Po-Aufbau ist A_{y0} die verbleibende Restaktivität von ^{210}Po nach der ersten Fällung) und λ_x , λ_y sind die entsprechenden Zerfallskonstanten.

Die Analyse von ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra und ^{228}Th

Für die Separation von ^{226}Ra aus wässrigen Lösungen wurde kürzlich bei der SUEr ein wenig zeitaufwendiges, einfaches Verfahren (Ra-Adsorption an MnO_2 -beschichtete Polyamid-Plättchen) erfolgreich implementiert. (Surbeck, 1995) Zur Verbesserung der Nachweisgrenze um eine Grössenordnung (auf unter 1 mBq/L, s. Tab.1) wurde das Verfahren im Radioanalytik-Labor des PSI wie folgt weiter verfeinert:

Grund- und Mineralwässer: Da diese Wässer häufig pCO_2 -übersättigt sind, besteht die Gefahr von Karbonatausfällungen bei längeren Standzeiten. Daher gilt folgende Prozedur: (1) Ansäuern einer 1 Liter Probe mit HCl bis zu einem pH-Wert von ca. 3-4, (2) Durchspülen mit N_2 -Gas wodurch überschüssiges CO_2 ausgetrieben wird, (3) Neutralisieren mit NaOH in einer Inertgasbox (glove box), wobei der pH einen Wert von 8.5- 9 nicht überschreiten sollte (sonst Karbonat-Ausfällungen möglich). Anschliessend (4) Sorption auf MnO_2 -Plättchen über 1-2 Tage. Für 100 ml-Proben und Rührzeiten von einigen Stunden (Nachweisgrenze einige mBq/L) kann die Karbonatfällung auch durch Zugabe von Na_2EDTA verhindert werden (50mg/100ml Probe).

Flusswasser: Da Flusswässer nicht pCO_2 -übersättigt sind (turbulentes Fliessen, Austausch mit der Atmosphäre) und zudem die Silikat- und Karbonatpuffer nicht so effizient sind wie bei Grundwässern (Wässer nicht vollständig saturiert), kann auf die Inertgasbox verzichtet werden.

Während in Gesteinssystemen eigentlich nur ^{226}Ra mit $T_{1/2} = 1600$ a von geologischer Bedeutung ist (in Ausnahmen bei jungen Vulkaniten auch ^{228}Ra mit $T_{1/2} = 5.7$ a), sind in Süsswasseraquiferen und geothermalen Systemen bis zu fünf Ra-Komponenten zu unterscheiden (Tabelle 2), die insbesondere wegen der sehr schlechten Löslichkeit von Th in einem signifikanten Ungleichgewicht vorliegen können (Eikenberg et al. 1996b):

Tabelle 2: Die Komponenten von Radiumisotopen in Aquiferen

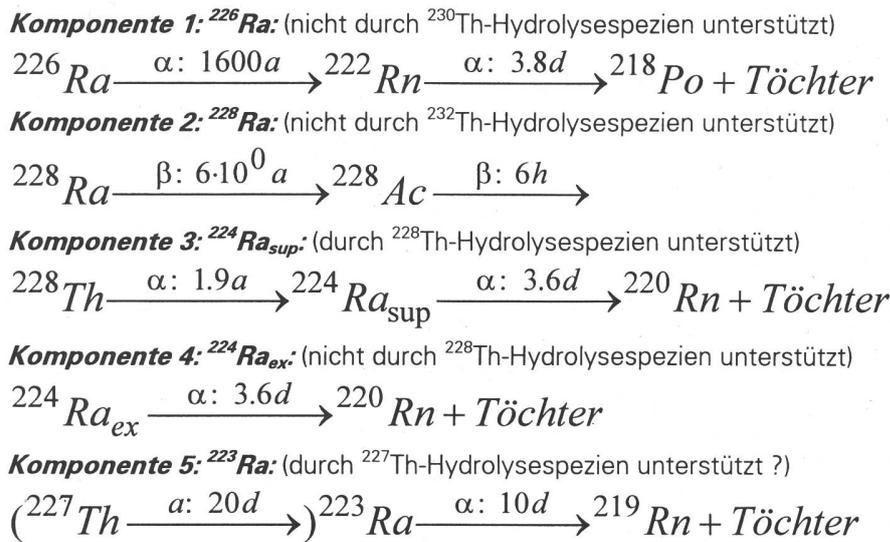


Tabelle 3 verdeutlicht wie man mit diesem sehr einfachen Verfahren wenigstens vier Ra-Komponenten (inklusive ^{228}Th) und für Wässer mit ^{226}Ra -Aktivitäten > 20 mBq/L auch noch die Komponente ^{223}Ra (aus der ^{235}U -Reihe) erfassen kann. Der Aufwand ist gering: nach der Exposition (Sorption) wird das Präparat direkt α -spektrometrisch gezählt und damit auch der reine β -Strahler ^{228}Ra in Spuren nachgewiesen werden kann, wiederholt man die Messung nach ca. 1/2 Jahr (Einwachsen von ^{228}Th und Folgenuklide auf dem Probenpräparat). Diese Prozedur liefert ein wesentlich präziseres Ergebnis als eine Gesamtbeta-Bestimmung z.B. auf einem Durchfluss-Proportionalzähler und eine deutlich tiefere Nachweisgrenze als eine γ -Messung von ^{228}Ac mittels eines Reinstgermanium-Detektors.

Tabelle 3: Analyse von Ra-Isotopen bei zwei aufeinanderfolgenden Messungen eines Präparates.

Isotop	Vorgänger	1. Messung (nach Sorption)	2. Messung (ca. 1/2 Jahr später)
^{226}Ra	^{230}Th	direkte α-Spektrometrie	(Reproduktion 1. Messung)
^{228}Ra	^{232}Th	(via β -Analyse im Prop.-Zähler)	via eingewachsenem ^{228}Th
^{224}Ra	^{228}Th	direkte α-Spektrometrie	(im Gleichgew. mit ^{228}Th)
^{223}Ra	^{227}Th	direkte α-Spektrometrie	(Komponente zerfallen)

Im Gegensatz zu allen Aktiniden und Polonium gibt es bei Radium neben den natürlich vorkommenden Isotopen (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra) keine weiteren „künstlichen“ Isotopen, welche als Radionuklidtracer zur Bestimmung der chemischen Ausbeute verwendet werden können. Während bei den klassisch aufwendigen Trennmethode über Sulfat- und Karbonatfällung im Regelfall inaktives Bariumsalz zugegeben wird und die Analysenkontrolle gravimetrisch erfolgt, würden die reaktiven Oberflächengruppen der MnO_2 -Disks schon bei einigen mg Ba-Salz vollständig belegt und somit die Adsorption von Ra nahezu vollständig

verhindert werden. Im Idealfall müsste die chemische Ausbeute quantitativ (100%) sein. Der tatsächliche Wert lässt sich aber ausser durch Auswägen auch über den Adsorptionsverlauf bestimmen. Dazu können für ein Probenvolumen von 100 ml einfach zwei Plättchen nacheinander für 6 Stunden exponiert werden (s. Kap. 4.3.1). Für Ultra-Low-Level Analysen (1L-Proben) ist dies jedoch nicht möglich, da eine vollständige Sorption erst nach einigen Tagen erreicht wird. Während diese Zeit klingt aber die Komponente $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, die nicht vom Zerfall von ^{228}Th im Wasser stammt, stark ab. Abhilfe schafft hier die Untersuchung des für einen bestimmten Typ Wasser aus einem grossräumigen Aquifer charakteristischen Adsorptionsverlaufs.

Figur 1 zeigt im Falle von vier verschiedenen Flusswässern aus dem Oberrheinthal, dass der zeitliche Trend von adsorbiertem Ra (Kinetikexperimente mit zugesetztem ^{226}Ra -Tracer) innerhalb der Messungenauigkeit gleich ist, was die Reproduzierbarkeit der Methode beweist. Verläuft zudem die Adsorption exponentiell (1. Ordnung), dann ist Adsorptionskinetik vergleichbar mit dem Einwachsen einer radioaktiven Tochter gegenüber einer sehr viel langlebigeren Mutter. Waren zum Zeitpunkt $t=0$ keine Tochternuklide auf dem Plättchen und ist $\lambda_{\text{sorb}} \gg \lambda_{226}$, dann gilt für die MnO_2 -Adsorptionskinetik langlebiger Nuklide wie ^{226}Ra :

$$A_{226}(t) = A_{226,0} \cdot (1 - e^{-\lambda_{\text{sorb}} t}) \quad (2)$$

Hier bedeuten: $A_{226}(t)$ = zum Zeitpunkt t auf dem Plättchen adsorbierte ^{226}Ra -Aktivität, $A_{226,0}$ = Aktivität von ^{226}Ra vor der Sorption und λ_{sorb} ist die Sorptionskonstante für einen bestimmten Typ Wasser.

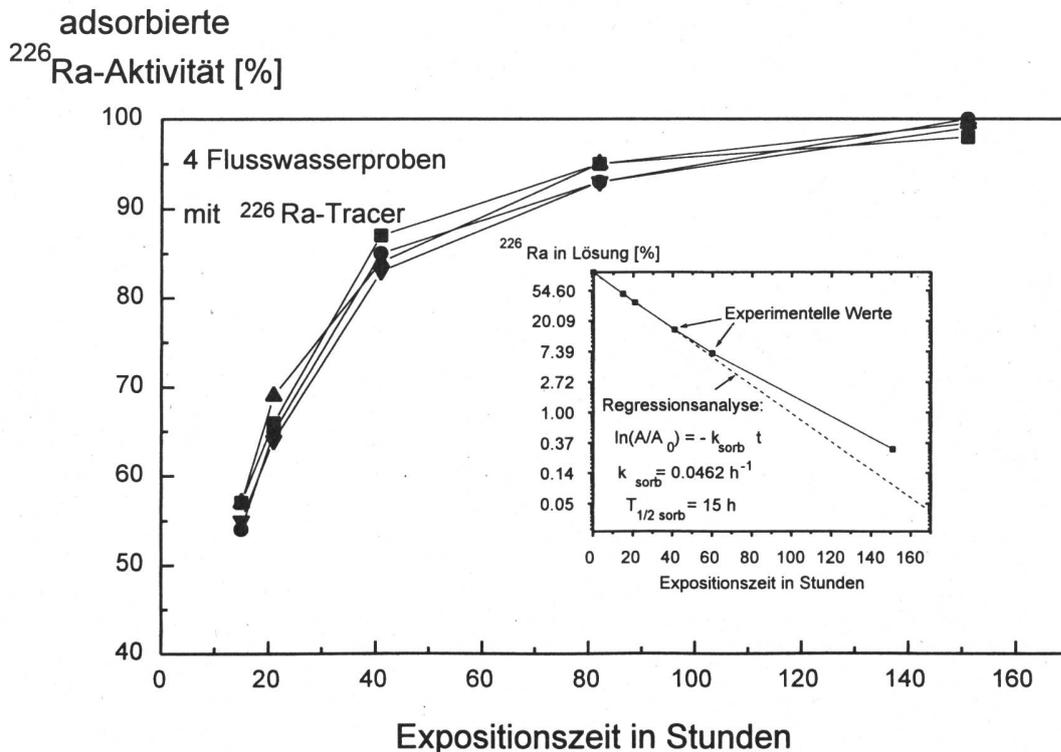


Fig. 1: Adsorptionskurve von Radium auf MnO_2 -beschichtete Polyamidplättchen als Funktion der Zeit. Die eingefügte Figur (halblogarithmischer Darstellung) zeigt graphisch die Ermittlung des Sorptionsexponenten, wobei hier der ^{226}Ra -Konzentrationsverlauf in der wässrigen Phase betrachtet wurde.

Die aus den Mittelwerten der Daten für die wässrige Phase berechneten Restkonzentrationen sind im Semi-Log-Plot in Abhängigkeit der Adsorptionszeit aufgetragen (Ausschnitt in Fig. 1). Wie man sieht, liegen die Datenpunkte auf einer Regressionsgeraden, deren Steigung dem Sorptionsexponenten, oder λ_{sorb} , entspricht. Mit $T_{1/2} = \ln 2 / \lambda$ berechnet sich die „Sorptions-Halbwertszeit“ (unter den gewählten experimentellen Parametern wie Temp. Wassertyp, pH, Mn-Schichtdicke, Rührgeschwindigkeit, Plättchendurchmesser, Probenvolumen, etc.) in diesem Fall mittels einer Regressionsanalyse zu 15 Stunden. Durch Ermittlung von λ_{sorb} lässt sich die Ra-Konzentration auf dem Plättchen auch bei unterschiedlichen Sorptionszeiten exakt berechnen, wenn a) der gleiche Typ Wasser verwendet wird (z.B. CaCO_3 gesättigte Grundwasser) und b) die experimentellen Parameter während der Sorption konstant gehalten werden.

Für die Produktion von ^{228}Th (und ^{224}Ra mit Folgenukliden) auf dem Probenpräparat gilt prinzipiell die Beziehung für ein fortschreitendes Radionuklidgleichgewicht zwischen zwei Radionukliden (Gleichung 3). Unter Berücksichtigung dass kein ^{228}Th auf dem Probenpräparat sorbierte (Prüfung durch Folgemessung nach ca. 4 Wochen, s.o.) reduziert sich Beziehung 3 um den Zerfallsterm des Folgenuklides nach der Präparatherstellung, d.h. $A_{\text{Th}}(T_0) = 0$. Fig. 2 zeigt den Verlauf der Zerfallsbeziehung bis zur Entwicklung eines transienten Gleichgewichtes.

$$A_{\text{Ra},0} = \frac{A_{\text{Th}}(t)}{(e^{-\lambda_{\text{Ra}}t} - e^{-\lambda_{\text{Th}}t})} \cdot \frac{\lambda_{\text{Th}} - \lambda_{\text{Ra}}}{\lambda_{\text{Th}}} \quad (3)$$

relative Aktivität: $A(t)/A_0$

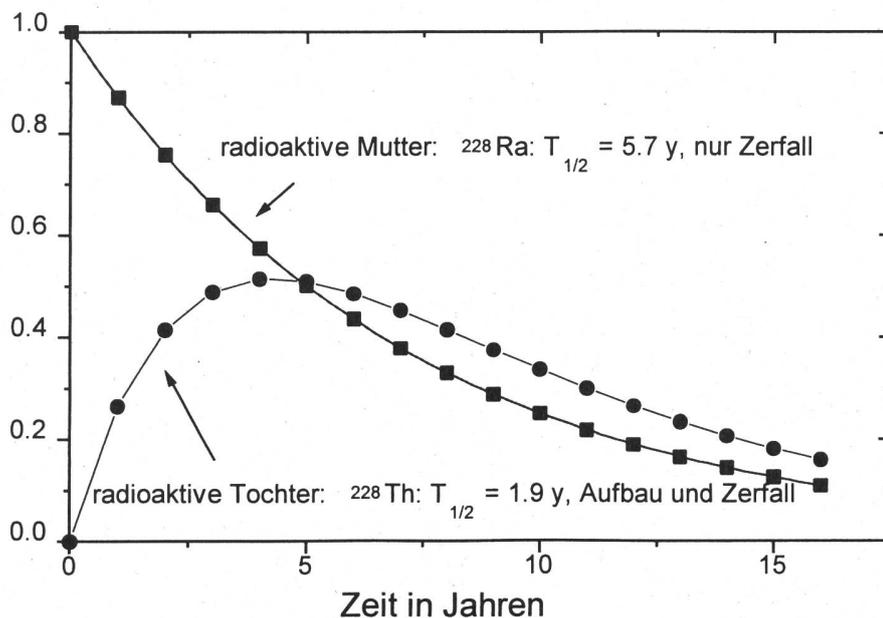


Fig. 2: Zeitlicher Aktivitätsverlauf im System $^{228}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$ für $A_{\text{Th}}(T_0) = 0$.

Die Analyse von ^{238}U , ^{234}U

Typische Grund- und Flusswässer enthalten U-Konzentrationen im Bereich von nur ca. 1mg/L, wodurch für eine präzise Analyse Vorkonzentrationsschritte und in Verbindung mit Zählmethoden ebenfalls die α -Spektrometrie (insbesondere zur genauen Bestimmung des $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Isotopenverhältnisses) unerlässlich werden. Die hier gewählte U-Analyse basiert auf der Retention von U mittels des Anionenaustauscherharzes BIO-RAD 1-X8 (100-200 mesh) aus einem Medium (Vorkonditionierung) in 0.12 M HCl, 0.21 M KSCN und 0.028 M Ascorbinsäure. Unter solchen Bedingungen steigt der Verteilungskoeffizient von U auf bis zu 85000 an. Nachdem die HCl angesäuerte 1L-Wasserprobe über die Säule abgelassen wurde, folgen sukzessive Reinigungsschritte in Tetrahydrofuran-Methyl-Glykol-HCl und 6 M HCl, wodurch praktisch alle co-adsorbierten Elemente eliminiert werden. Dann wird U mit ca. 10 mL 1 M HCl eluiert und das Eluat eingedampft. Der feste Rückstand wird anschliessend in einer NaHSO_4 - Na_2SO_4 -Pufferlösung aufgenommen und direkt aus diesem Medium zur Herstellung eines planaren Präparates elektrolysiert.

Literaturhinweise

Bajo, S. (1994) Calibration of an α -spectrometer with electrodeposited Uranium sources. PSI Technische Mitteilung *TM-23-96-14*, 20 pp.

Eikenberg, J., Rüthi, M., Bajo, S., Tricca, A. und Stille, P. (1996a) U/Th disequilibrium studies in ground and river waters of the Upper Rhine Valley, *Proc. 5th Int. Goldschmidt Conf.* March 31 - April 4, Heidelberg BRD, pp. 155-156.

Eikenberg, J., Rüthi, M., Bajo, S., Tricca, A. und Stille, P. (1996b) Radium isotope systematics in ground and river waters of the Upper Rhine Valley, *PSI Annual Report 1996, Annex II*, pp. 62-64.

Surbeck, H. (1995) Determination of natural radionuclides in drinking water: a tentative protocol. *Proc. 7th Int. Symp. Environ. Radiochem. Anal.*, Sept. 21-23 Bournemouth, U.K

4.4. Cäsium-Radionuklide im Luganersee und in den Wäldern seines Einzugsgebietes

R. Miller¹⁾, J. Drissner¹⁾, E. Klemt¹⁾, T. Klenk¹⁾, G. Zibold¹⁾, M. Burger²⁾, A. Jakob²⁾

1) Fachhochschule Ravensburg-Weingarten, IAF Strahlungsmeßtechnik, Postfach 1261
D-88241 WEINGARTEN, Deutschland

2) GR, AC-Laboratorium Spiez, Sektion Sicherheitsfragen, Zentrale Analytik und Radiochemie,
CH-3700 SPIEZ, Schweiz

Einleitung

Im Jahr 1996 wurden im Südbecken und im Becken von Ponte Tresa weitere Sediment- und Wasserproben entnommen (Abb. 1). Im Gegensatz zu den bisher beprobten 8 Positionen /1,2/ liegen diese nicht im direkten Mündungsbereich von Zuflüssen und vervollständigen somit das bisher gewonnene Bild über das Verhalten von Radionukliden im Luganersee.

Um Aussagen über die Rücklösung von Cäsium aus dem Sediment in das Seewasser und damit auch in die Nahrungskette des Menschen zu erhalten, wurde die Aktivitätskonzentration von Oberflächenwasser, grundnahe Wasser und von Porenwasser des Sedimentes bestimmt. Zusätzlich dazu wurden am Sediment Cäsium-Extraktionsexperimente durchgeführt, die Korngrößenverteilung des Sedimentmaterials gemessen und zum Verständnis des Cäsium-Haushalts wichtige physikalisch-chemische Parameter bestimmt.

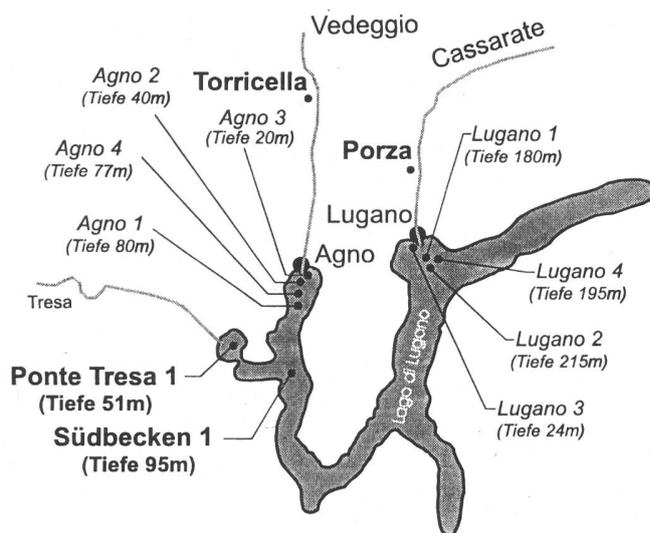


Abb. 1: Beprobungspositionen 1996
(fett gedruckt)

Um die Migration von Cäsium im Waldboden und um den Cäsium-Transfer vom Boden in die Pflanzen im Wasser-Einzugsbereich des Luganersees zu untersuchen, wurden Boden- und Pflanzenproben bei Torricella, in der Nähe des Vedeggio, und bei Porza, in der Nähe des Cassarate, genommen. Neben der Messung der horizontspezifischen Tiefenverteilung des Radiocäsiums wurden auch hier Extraktionsexperimente durchgeführt und weitere physikalisch-chemische Parameter des Bodens bestimmt. Als Maß für die Bioverfügbarkeit des Radiocäsiums dient der aggregierte Transferfaktor (T_{ag}) Boden-Pflanze.

Die in den Jahren 1994 bis 1996 erzielten Meßergebnisse wurden mit Daten anderer Seen, insbesondere des Bodensees und einem typischen Wald seines Einzugsgebietes, dem Eggwald in Oberschwaben, verglichen.

Tiefenverteilung des Radiocäsiums im Sediment des Luganersees

Dem Südbecken vor Monte Caslano und dem Becken von Ponte Tresa vor dem Abfluß des Luganersees wurden Sedimentproben entnommen. Die Tiefenverläufe der Cs-Konzentration (Abb. 2) zeigen zwei voneinander getrennte Maxima, die dem Fallout von Tschernobyl, bzw. dem Fallout der atmosphärischen Kernwaffentests zugeordnet werden können. Das ^{137}Cs -Inventar im Sediment des Südbeckens ist kleiner als das im Mai 1986 direkt über die Wasseroberfläche eingetragene ^{137}Cs -Inventar. Als Grund wird ein Abtransport von Schwebstoffen durch Strömungen vermutet, zumal auch die Sediment-Depositionsraten an dieser Position relativ gering sind. Im Becken von Ponte Tresa übersteigt das ^{137}Cs -Inventar den Wert des direkten Eintrages von 1986. Dieses Becken hat keinen direkten Zufluß, d.h. die höhere Kontamination des Sedimentes erfolgt über Schwebstoffe in der Wassersäule, welche sich in Richtung des Abflusses (Tresa) bewegen. Die hohe spezifische Aktivität in den obersten Sedimentschichten (über 1000 Bq/kg) bestätigen einen immer noch anhaltenden Eintrag von kontaminiertem Material durch die Zuflüsse. Beide Sedimentproben unterscheiden sich von den bisher untersuchten durch niedrigere Depositionsraten. Das liegt daran, daß diese Positionen nicht im Mündungsbereich von Zuflüssen liegen, wo grobes Material mit verhältnismäßig geringer Aktivitätskonzentration eingetragen wird.

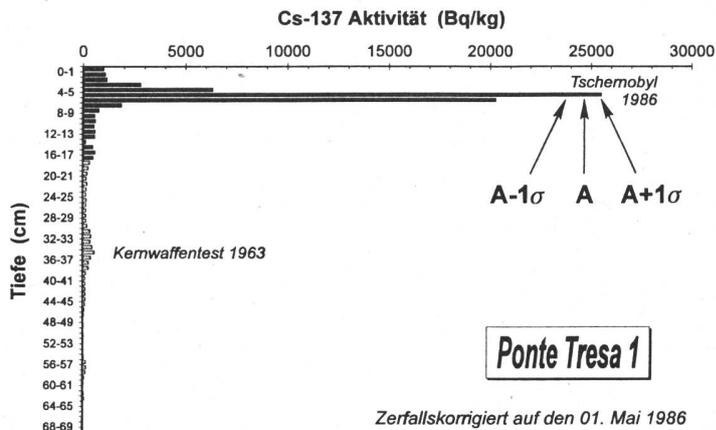
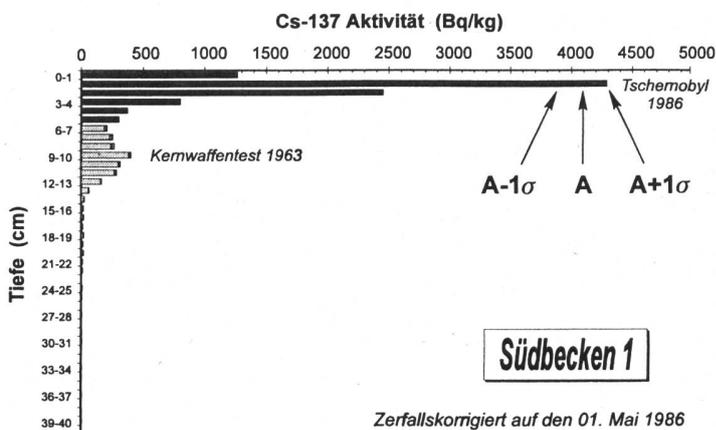


Abb. 2:

Tiefenverteilung des ^{137}Cs im Sediment an den Positionen Ponte Tresa 1 (Tiefe 51 m) und Südbecken 1 (Tiefe 95 m).



Bindung von Radiocäsium an das Sediment und Rücklösung in das Seewasser

Im Oberflächenwasser des Luganersees wurde auch 1996 noch eine Aktivitätskonzentration von 6 mBq/l bis 43 mBq/l gemessen. Im Bodensee lagen die Werte im selben Jahr nur bei etwa 0,2 mBq/l. An beiden Standorten im Luganersee (Ponte Tresa 1, Südbecken 1) zeigen grundnah entnommene Proben leicht erhöhte ^{137}Cs -Konzentrationen gegenüber dem Oberflächenwasser. Deutlich höhere ^{137}Cs Aktivitäten (Faktor 30-100) zeigen die Porenwasserproben. Da auch das Wasser der Zuflüsse Vedeggio und Cassarate nur mit etwa 3 bis 17 mBq/l ^{137}Cs kontaminiert ist, schließen wir, daß Cs-Ionen aus dem Sediment rückgelöst werden.

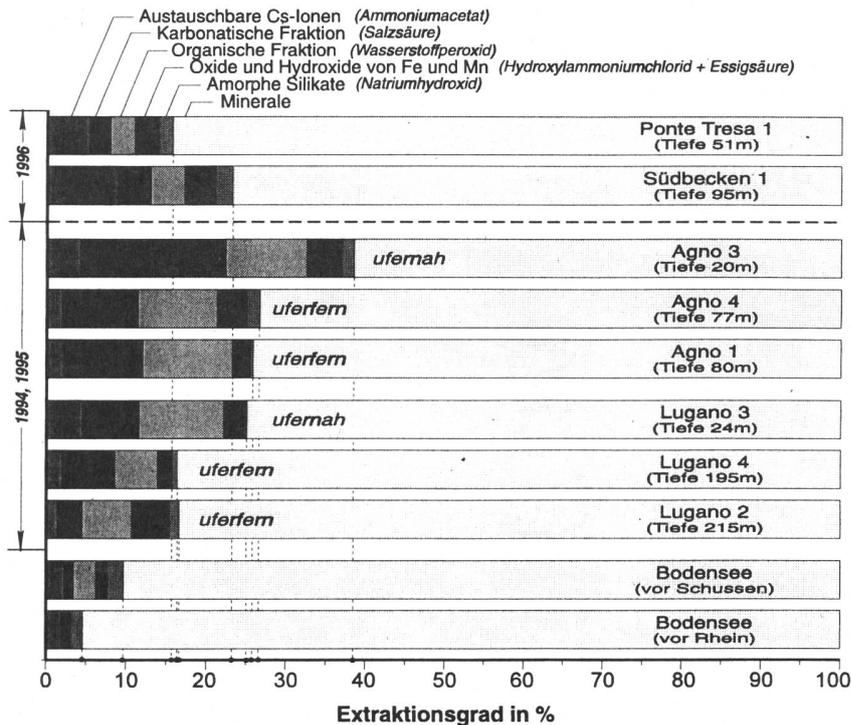


Abb. 3: Vergleich der ^{137}Cs -Extraktionsgrade verschiedener Positionen des Luganersees und des Bodensees

Positionen des Agno- bzw. des Nord-Beckens (Lugano) vergleichbar. Es bestätigte sich wiederum der Befund, daß im Luganersee gegenüber dem Bodensee ein deutlich höheres Rücklösepotential des ^{137}Cs aus dem Sediment vorhanden ist.

Korngrößenverteilung und spezifische Aktivität des Sedimentes

Um die Bedeutung der Tonminerale für die Bindung des Cäsiums zu untersuchen, wurden verschiedene Korngrößenfraktionen des Sedimentes in einem „Atterberg-Zylinder“ getrennt. Die Messungen ergaben, daß bei kleinen Mineralpartikeln ($\phi < 2 \mu\text{m}$), zu denen die Tone gehören, die größte spezifische Aktivität vorhanden ist (Abb. 4) und daß mit zunehmender Korngröße die spezifische Aktivität fällt. Allerdings hat die Korngrößenfraktion $\phi < 2 \mu\text{m}$ nur einen Masseanteil am Sediment von 7 %. 54 % der Sedimentmasse besteht aus Körnern der Größe $\phi < 30 \mu\text{m}$, welche trotz Vorsichtsmaßnahmen teilweise aus Verklumpungen von kleineren Tonmineralpartikeln bestehen könnten.

Ein modifiziertes 5-stufiges Cs-Extraktionsverfahren nach Robbins /3/ wurde auf die Sedimente der Beprobungspositionen angewandt (Abb. 3), um die Bindungsverhältnisse des Radiocäsiums zu untersuchen und damit ein Maß für das Rücklösepotential des Cäsiums zu finden. Der Gesamtextraktionsgrad aller 5 aufeinanderfolgender Schritte liegt bei Proben aus dem Südbecken bei 23 %. Im Becken von Ponte Tresa konnten nur 16 % des Cäsiums extrahiert werden. Diese Positionen sind damit mit uferfernen

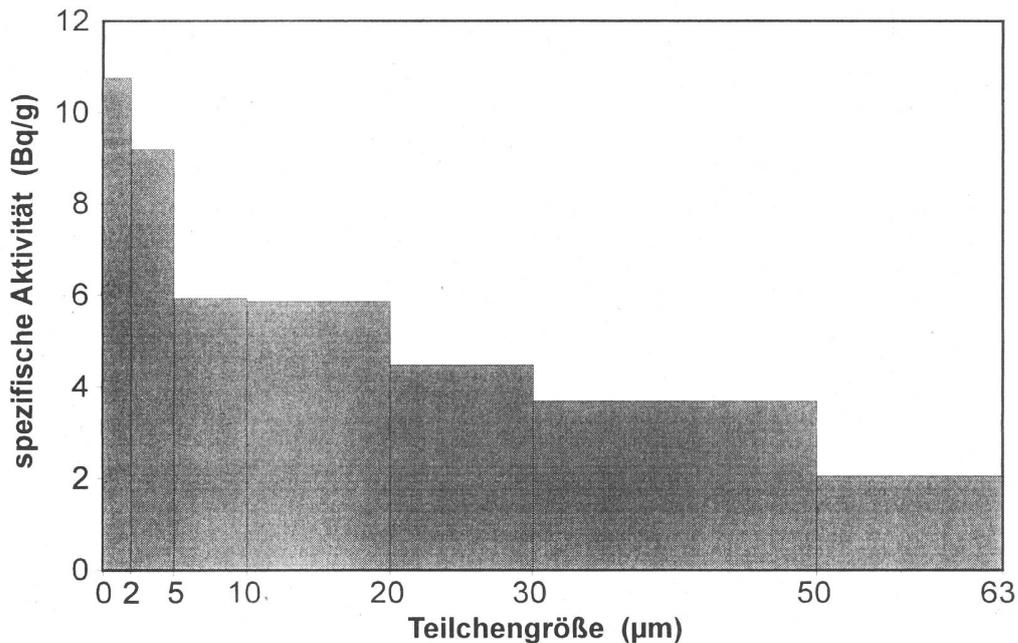


Abb. 4: Verteilung von ^{137}Cs auf verschiedene Korngrößenfraktionen des Sedimentes der Position "Lugano 3"

Unterschiedliche Minerale im Sediment wurden mit einem Röntgendiffraktometer bestimmt. In der Korngrößenfraktion $\phi < 5 \mu\text{m}$ der Probe "Lugano 3" (Abb. 1) konnten die fünf Minerale Quarz, Muskovit, Chlorit, Anorthit und Dolomit nachgewiesen werden, wobei Quarz und das Mineral Muskovit überwiegen. Da Tonminerale Cäsiumionen praktisch irreversibel in ihren Zwischenschichten binden können, muß geschlossen werden, daß über 10 Jahre nach dem Unfall von Tschernobyl an dieser Position ein deutlicher Anteil des ^{137}Cs im Sediment fest im Muskovit eingeschlossen ist.

Vergleich des Luganersees mit anderen Gewässern

In Tab. 1 sind die bisher verfügbaren für den Cäsium-Haushalt relevanten Daten der verschiedenen Beprobungspositionen des Luganersees zusammengestellt. Diese Daten erlauben einen Vergleich des Luganersees mit mesotrophen kalkreichen Seen mit einem hohen Eintrag an Tonmineralen durch die Zuflüsse, wie dem Bodensee und dem Kiev Reservoir, und mit eutrophen Seen mit organischen Sedimenten, die ihr Einzugsgebiet in Mooregebieten haben, wie Devoké Water (UK) und Vorsee (Oberschwaben). Die limnologischen Eigenschaften von Bodensee und Kiev Reservoir bedingen eine große Selbstreinigungskraft der Seen und führen zu fester Bindung des Cäsiums im Sediment. Aus dem Sediment von Devoké Water und Vorsee kann Radiocäsium leicht rückgelöst werden. Das Wasser dieser Seen ist dadurch vergleichsweise hoch kontaminiert. Der Luganersee nimmt, verglichen mit diesen Seen, eine Zwischenstellung ein.

Tab. 1: Daten des Luganersees und anderer Gewässer

Position	Tiefe (m)	Inventar (kBq/m ²)		extrah. Cs (%)	austauschb. Cs (%)	KAK (mval/kg)	K _d ^{tot} (Cs) (ltr./kg)	gel. Cs in Wasser (mBq/ltr.)		
		Tsch-Cs	KWT-Cs					grundnah	Oberfl.	Porenw.
/4/, /5/ Bodensee	240	7	4	10	2-4	230	5·10 ⁴ -5·10 ⁵	0,2	0,24	6
/4/ Kiev Res	15					400-700		74- 106		
(1996)										
SB1	95	10	2	23	9	359	550	43	6	588
PT1	51	47	16	16	5	397	1560	26	19	515
/1/, /2/ AN1	80	24	11	26						
AN2	40	110								
AN3	20	106	19	38	4	553 *)	3280	8	8	377
AN4	77	22	12	26						
LU1	180	60								
LU2	215	30	18	17						
LU3	24	72	37	25						
LU4	195	54	13	17				34	3	
/4/ Devoke	12	/6/ 10			24	243	/7/ 4·10 ⁴ -8·10 ⁴	/8/ 477		
/9/ Vorsee	0,6		3 0	> 41	11	1072	10 ² -10 ⁴	80-130		500-1300

*) korrigiert gegenüber Bericht 1995 /2/

Tiefenverteilung des Radiocäsiums im Waldboden

1996 wurden im Tessin an Standorten im unmittelbaren Wassereinzugsgebiet der Zuflüsse Cassarate und Vedeggio Bodenprofile entnommen. Es handelt sich hierbei ausschließlich um Laubwaldstandorte.

Die Maxima der Aktivitätskonzentration befinden sich in den oberen Bereichen des A_h-Horizontes (oberster mineralischer Horizont mit bis zu 30% Humusanteilen). Dies entspricht Tiefen zwischen 3,8 cm und 6,6 cm. Die Auftrennung der ¹³⁷Cs-Gesamtaktivitätskonzentration in Tschernobyl- bzw. Kernwaffentestcäsium zeigt, daß das Maximum des Kernwaffentestcäsiums nur wenige cm tiefer zu finden ist als das Maximum des Tschernobylcäsiums. Diese Tatsache deutet auf sehr geringe Migrationsgeschwindigkeiten des Cäsiums (< 1 mm/a)

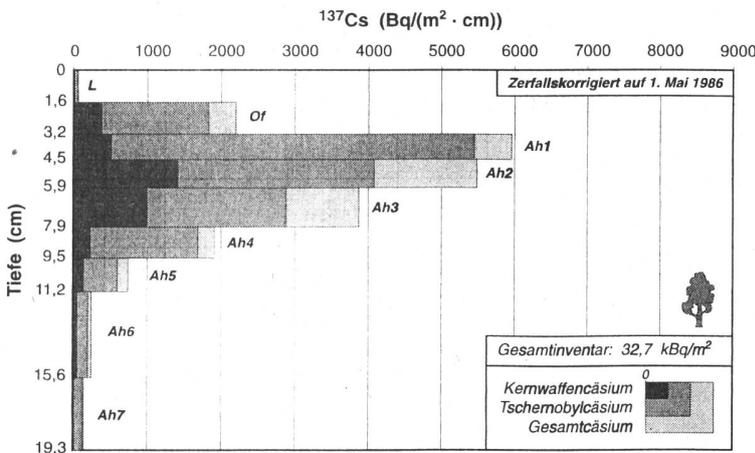


Abb. 5: Typische Tiefenverteilung der ¹³⁷Cs-Aktivitätskonzentration im Laubwald bei Porza

in diesen Horizonten hin. Ähnliche Verhältnisse wurden auch an anderen Laubwaldstandorten im Tessin beobachtet.

Aggregierter Transferfaktor und Kationenaustauschkapazität

Der aggregierte ^{137}Cs -Transferfaktor Boden-Pflanze wurde an den beprobten Positionen ermittelt. Die Transferfaktoren der einzelnen Pflanzen (Adlerfarn, Brombeere, Himbeere, Heidelbeere, Gabelzahnmoos, Salomonsiegel, Efeu und Marone) variieren um nur eine

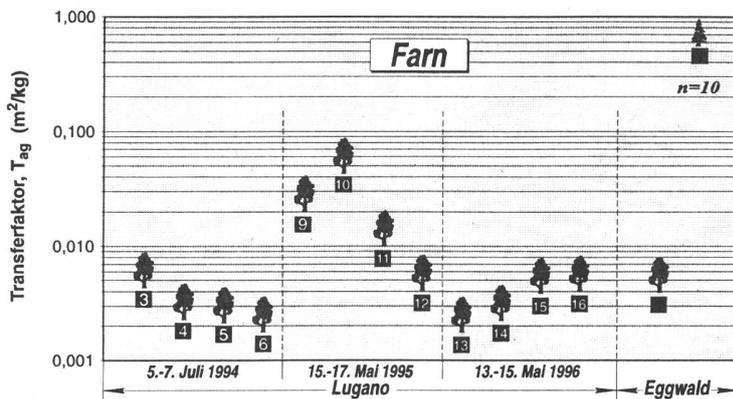


Abb. 6: Radiocäsium-Transferfaktoren Boden-Pflanze bei Dornfarn (3-6, Eggwald), Wurmfarn (11-12) und Adlerfarn (9-10, 13-16)

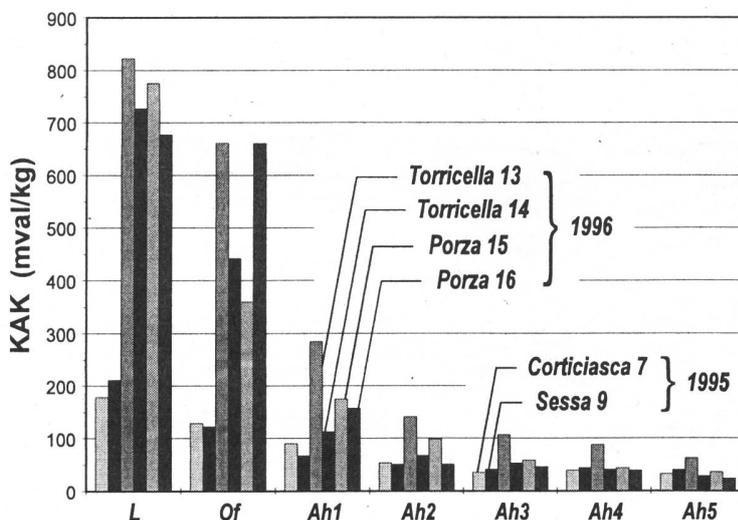


Abb. 7: Horizontspezifische Kationenaustauschkapazität (KAK) an den Standorten Torricella und Porza (1996) und Corticiasca und Sessa (1995)

Größenordnung. Der höchste Wert wurde mit $T_{ag} = 6,4 \cdot 10^{-3}$ m^2/kg für den jungen Trieb einer Marone gemessen. Obwohl die diesjährige- und die letztjährige Beprobung in der gleichen Kalenderwoche stattgefunden hat, sind 1996 die Transferfaktoren für Farn (Abb. 6) im Vergleich zu den Werten aus dem Jahr 1995 um bis zu einer Größenordnung kleiner.

Die Kationenaustauschkapazität (KAK) ist ein Maß für die Verfügbarkeit von Kationen in der Bodenlösung.. Sie bestimmt sich aus der Konzentration der Konkurrenzionen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} in der Bodenlösung. Es stellte sich heraus (Abb. 7), daß die KAK in den organischen Horizonten am größten ist und mit zunehmender Mineralisierung sinkt. In den organischen Horizonten ist die KAK stark vom pH-Wert beeinflusst, wohingegen sie in den mineralischen Horizonten unterhalb von $\text{pH} \approx 5$ nahezu unbeeinflusst vom pH-Wert ist. Die mittlere KAK ist in den Böden der diesjährigen Beprobung aufgrund der hohen pH-Werte etwa doppelt so hoch wie bei den 1995 beprobten Standorten.

Mit zunehmender KAK sinkt die Cs-Ionenkonzentration in der Bodenlösung. Deswegen nimmt der Cäsium-Transfer in die Pflanze ab. Die 1996 für Farn gemessene Abnahme des Transferfaktors um etwa eine Größenordnung wird mit der 1996 um den Faktor 4 höheren KAK in der organischen Auflage qualitativ richtig beschrieben.

Bindung von Radiocäsium an den Waldboden

Cäsium-Extraktionsversuche an Waldbodenproben von Porza und Torricella wurden mit Hilfe eines vierstufigen sequentiellen Extraktionsverfahrens durchgeführt (I. Austauschbare Cs-Ionen, II. Karbonatische Fraktion, III. organische Fraktion, IV. Oxide und Hydroxide von Fe und Mn, Rest: feste Bindung an Minerale). Die Untersuchungen ergaben, daß die Gesamtextraktionsgrade zwischen 10 % und 15 % liegen. Sie sind damit vergleichbar mit den Werten des Standortes Sessa im Tessin, aber im Mittel etwas kleiner als die Extraktionsgrade im Fichtenwald Oberschwabens. Damit kann für den anhaltenden Eintrag von Cäsium-Radionukliden über die Zuflüsse in den Luganersee eine lockere Bindung des Cäsiums im Waldboden des Wassereinzugsgebietes nicht allein verantwortlich gemacht werden.

Zusammenfassung

In den Luganersee wird weiterhin mit Radiocäsium kontaminiertes Material eingetragen und im Sediment deponiert. Außerdem besteht ein deutliches Rücklösepotential von Cäsium aus dem Sediment in das Seewasser, so daß das Wasser auch 1996 noch mit 6 - 43 mBq/l kontaminiert war. Damit nimmt der Luganersee eine Zwischenstellung ein zwischen Seen mit hoher Selbstreinigungskraft, wie Bodensee und Kiev Reservoir auf der einen Seite, und hoch kontaminierten eutrophen Seen mit geringer Tonmineralzufuhr wie Devoke Water und Vorsee. Die physikalisch-chemischen Parameter, die für den Cäsium-Haushalt des Luganersees verantwortlich sind, können als Grundlage für Modellierungen dienen.

Danksagung

Wir bedanken uns bei Dr. A. Barbieri und dem Laboratorio Studi Ambientali, Sezione Protezione Aria e Acqua, die uns die Sedimentkernentnahme mit dem Forschungsschiff „Cyclope“ ermöglichten, bei Dr. O.V. Voitsekovitch, Ukrainian Hydrometeorological Institute, Kiev, für die Unterstützung mit dem „Large Volume Water Sampler“, bei Dr. G. Schröder, Institut für Seenforschung, Langenargen, und Dr. A.V. Konoplev, Weingarten, für hilfreiche Diskussionen.

Literaturverzeichnis

- /1/ R. MILLER, E. KLEMT, T. KLENK, G. ZIBOLD, M. BURGER, A. JAKOB: Tiefenverteilung und Transfer Boden-Pflanze von Cäsium-Radionukliden in Waldgebieten im südlichen Voralpengebiet und Vergleich zum nördlichen Voralpengebiet, Bundesamt für Gesundheitswesen (CH), Jahresbericht 1994, Fribourg, 1995, B.3.16.
T. Klenk, E. Klemt, R. Miller, G. Zibold, M. Burger, A. Jakob: Einschwemmung von Cäsium-Radionukliden in den Luganer See und Vergleich zum Bodensee, Bundesamt für Gesundheitswesen (CH), Jahresbericht 1994, Fribourg, 1995, B.3.10.
- /2/ R. Miller, E. Klemt, T. Klenk, G. Zibold, M. Burger, A. Jakob: Vergleichende Untersuchungen über die Verteilung von Cäsium-Radionukliden in Waldgebieten im südlichen- und nördlichen Voralpengebiet, Bundesamt für Gesundheitswesen (CH), Jahresbericht 1995, Fribourg, 1996, B.3.13.
T. Klenk, E. Klemt, R. Miller, G. Zibold, M. Burger, A. Jakob: Vergleichende Untersuchungen der Einschwemmung von Cäsium-Radionukliden in den Luganer See und den Bodensee, Bundesamt für Gesundheitswesen (CH), Jahresbericht 1995, Fribourg, 1996, B.3.9.
- /3/ J.A. Robbins, G. Lindner, W. Pfeiffer, J. Kleiner, H. H. Stabel, P. Frenzel: Epilimnetic scavenging and fate of Chernobyl radionuclides in Lake Constance, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, p. 2339-2361, 1992.
- /4/ A. Konoplev: Institute of Experimental Meteorology, Obninsk, Russia, Persönliche Mitteilung, Weingarten, 1996.
- /5/ S. Kaminski, A. Konoplev, G. Lindner, H.G. Schröder: The fate of artificial cesium radionuclides in Lake Constance, *J. Hydrobiology*, 1997, (submitted for publication).
- /6/ S.J. Baker, P.A. Cawse: A survey of radioactive caesium in soils of Cumbria and North Lancashire: comparison of accumulations pre- and post-Chernobyl, UK Atomic Energy Report AEA-EE-0047, London, 1990.
- /7/ J.T. Smith, D.R.P. Leonard, J. Hilton, P.G. Appleby: Towards a generalized model for the primary and secondary contamination of lakes by Chernobyl-derived radiocesium, *Health Physics*, (in press).
- /8/ W.C. Camplin, D.R.P. Leonard, J.R. Tipple, L. Duckett: Radioactivity in freshwater systems in Cumbria (UK) following the Chernobyl accident, MAFF Fisheries Research Data Report No. 18, 1989.
- /9/ A. Förschner: Mobilität von Radiocäsium im Sediment des Vorsees, Diplomarbeit, Fachhochschule Ravensburg-Weingarten, 1995.