

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

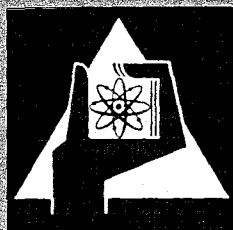
Juli 1972

KFK 1533

Laboratorium für Isotopentechnik

**Praktische Erfahrungen mit der Neutronenaktivierungsanalyse von
Wässern**

J. Schmitz, J. Schneider, H. Vogg



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



Praktische Erfahrungen mit der Neutronenaktivierungsanalyse von Wässern

Von Jürgen SCHMITZ, Jürgen SCHNEIDER und Hubert VOGG, Karlsruhe

Im Sommer 1969 wurde das Laboratorium für Isotopentechnik vom Geologischen Landesamt Baden-Württemberg in Freiburg als koordinierendem Organisator gebeten, bei einer auf internationaler Zusammenarbeit beruhenden Großuntersuchung im Gebiet der Donauversickerung (Baden-Württemberg) mitzuarbeiten. Bei diesen Untersuchungen wurden alle bisher bekannten Markierungsmöglichkeiten unterirdischer Wässer von den verschiedenen Arbeitsgruppen eingesetzt [1]. Dem LIT fiel damals die Aufgabe zu, mit der Methode der aktivierbaren Tracer den Kreis der eingesetzten Markierungsmittel abzurunden. Durch die notwendigen Voruntersuchungen und die Erstellung der Ergebnisse entwickelte sich im LIT eine ausgedehnte Kenntnis und Arbeitsmethodik der Neutronenaktivierungsanalyse natürlicher Wässer, die durch Zusammenarbeit mit den beteiligten Hydrogeologen im Laufe der Zeit ständig an Bedeutung zunahm. Im folgenden sollen auf der Grundlage der Neutronenaktivierungsanalyse natürlicher Wässer aus dem Raum der Donauversickerung und der Aachquelle [2] die Möglichkeiten und die praktische Durchführung dieser Analysemethoden beschrieben werden. Die hieraus resultierende analytische Erfahrung in der Bestimmung von Spurenelementen in Wässern erhält in neuerer Zeit durch das steigende Interesse an der Umweltverschmutzung ihren besonderen Akzent.

1. Einleitung

Die Neutronenaktivierungsanalyse besteht im wesentlichen darin, daß *Atomkerne eines Elements* in geeigneten *Neutronenstrahlungseinrichtungen* (Reaktoren, Neutronengeneratoren und Neutronenquellen) *Neutronen einfangen* und dabei *von einem stabilen in einen instabilen Zustand übergehen*. Handelt es sich beim Beschuß um sog. thermische Neutronen, dann entstehen in der Regel Atomkerne mit gleicher Ordnungszahl wie das Ausgangselement, aber mit um 1 erhöhter Massenzahl (Isotope). Die *Instabilität* des neugebildeten Atomkerns äußert sich darin, daß der Kern mit einer stets gleichbleibenden Zerfallswahrscheinlichkeit (Halbwertszeit) wieder zerfällt und dabei Strahlung aussendet: er ist *radioaktiv*. Emittiert werden vorwiegend α - oder β -Teilchen, die fast immer von einer diskreten und für das betreffende Radionuklid charakteristischen Gammastrahlung begleitet sind.

Die *Aktivität eines erzeugten Radionuklids* ist proportional der Neutronenflußdichte, dem Wirkungsquerschnitt, d. h. der von der Neutronenenergie abhängigen Einfangwahrscheinlichkeit des Ausgangskerns und der Zahl der Ausgangskerne, ferner abhängig von Bestrahlungszeit und Halbwertszeit des gebildeten Radionuklids.

$$A = \Phi \cdot \sigma \cdot N \cdot \left(1 - e^{-0,693 \cdot \frac{t}{T}}\right)$$

$$N = \frac{G \cdot N_L \cdot h}{M}$$

Hierin bedeuten:

- A = Aktivität am Ende der Bestrahlungszeit (Zerfälle/s)
- Φ = Neutronenflußdichte ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
- σ = Wirkungsquerschnitt für die entsprechende Kernreaktion ($\text{barn} = 10^{-24} \text{cm}^2$)
- N = Zahl der Ausgangskerne
- t = Bestrahlungszeit
- T = Halbwertszeit des entstehenden Radionuklids
- G = Gewicht des eingesetzten Ausgangselements
- N_L = Loschmidtsche Zahl
- h = Isotopenhäufigkeit der bestrahlten Ausgangskerne
- M = Atomgewicht des Ausgangselements

Wie obige Aktivierungsformel zeigt, besteht zwischen der gebildeten Aktivität A und dem Gewicht G des eingesetzten

Ausgangselements eine direkte Proportionalität, d. h. man kann durch Messen von A das Gewicht G eines interessierenden Elements bestimmen: h , T und σ variieren für die verschiedenen Elemente in weiten Grenzen bis zu mehreren Zehnerpotenzen, deshalb variieren auch die gebildete Aktivität und damit die Nachweisempfindlichkeit eines Elements um mehrere Zehnerpotenzen.

Bei einem exakt bekannten σ und Φ sowie einer absolut geeichten Meßanordnung für die gebildete Aktivität A wäre die Möglichkeit zur Absolutbestimmung von G gegeben [3]. In der Praxis ist am ehesten noch die Möglichkeit vorhanden, A genau zu bestimmen, während σ eine Funktion des vorliegenden Neutronenspektrums [4] der zur Verfügung stehenden Bestrahlungseinrichtung ist (z. B. Verschiebung von σ durch Resonanzefang) und Φ stark vom kernphysikalischen Zustand der Neutronenquellen (z. B. Abbrand) und der Bestrahlungsanordnung (z. B. Selbstabschirmung durch Probenhalterung und Matrix) abhängt.

Da in der Praxis die einzelnen *Parameter* in der Aktivierungsformel bei einer Aktivierung entweder *nicht genügend konstant* oder nicht genügend bekannt sind, arbeitet man in fast allen Fällen einer quantitativen Aktivierungsanalyse mit *Vergleichsstandards* [5].

Die Neutronenaktivierungsanalyse als analytisches Instrument befaßt sich, wie aus der oben genannten Grundgleichung hervorgeht, nicht mit der Elektronenhülle des Elements, sondern mit dessen Kern, d. h. bei der Neutronenaktivierungsanalyse wird beispielsweise Eisen unabhängig davon nachgewiesen, ob es in Form von Oxidhydrat, als Chelatkomplex, oder als Zentralatom des Hämoglobins vorliegt.

Die Entwicklung der Elektronik und der Halbleiterspektrometrie hat es mit sich gebracht, daß die exakte Messung der von den erzeugten Radionukliden ausgesandten radioaktiven Strahlung (speziell der Gamma-Strahlung) zur sog. rein instrumentellen Aktivierungsanalyse ausgebaut werden konnte: in solchen Fällen wird nach der Aktivierung nur noch gemessen, *eine chemische Nachbehandlung des Probenmaterials entfällt* [6]. Im LIT erfolgt die Aktivitätsbestimmung und die Identifizierung der Gammaspекtren über einen(on-line) Computeranschluß direkt mit Hilfe des Telefunken-Rechners TR 86 [7].

Größte Vorsicht ist bei der *Probenvorbereitung* geboten; wegen der hohen Nachweisempfindlichkeit für viele Spurenelemente kann jede Manipulation mit der Probe vor der Bestrahlung zu Kontaminationen und damit zu völlig falschen Ergebnissen führen. Deshalb werden die Proben in speziell vorbehandelten Polyäthylenflaschen gezogen, die mit dem Probenwasser vorgespült werden, um ein Einschleppen von Spurenelementen aus dem Probengefäß zu verhindern. Im Gegensatz dazu muß die gezielte Probenahme für unpolare organische Stoffe, z. B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, wegen der hohen selektiven Adsorption dieser Substanzen an Polyäthylen stets in Glas- oder Aluminiumgefäßen erfolgen [8].

Die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse besteht also im wesentlichen aus 3 Schritten:

1. Probenvorbereitung
2. Aktivierung der Probe (zusammen mit einem Standard)
3. Messung der entstandenen Radioaktivität und dadurch qualitative und quantitative (mit Hilfe der Standards) Bestimmung der Ausgangselemente.

2. Experimentelles

Um die Möglichkeit der Neutronenaktivierungsanalyse für die Wasseranalytik am bekannten *Beispiel der Donauversickerung* [1] zu demonstrieren, wurden im Laboratorium für Isotopentechnik acht verschiedene Wässer aus dem Gebiet analysiert. Die Wässer stammten aus der Probenserie vom August 1969. Da eine direkte Bestrahlung der Wässer wegen der hohen Gamma-Radiolyse im Karlsruher Kernreaktor FR 2 nicht möglich ist, wie sie z. B. bei einem Swimming-pool-Reaktor (allerdings bei wesentlich niedrigerem Neutronenfluß) oder in eingefrorenem Zustand an anderen Stellen durchgeführt wird [9], wurde als Probenvorbereitung nach eingehenden Vorversuchen die *Methode der Gefriertrocknung* gewählt. Die Proben werden dabei aus den Polyäthylenbehältern in vorgekühlte Glaskolben überführt und im „spinfreezing“-Verfahren bei -80°C eingefroren, um die Kontaktzeit in flüssigem Zustand mit den Gefäßwänden möglichst kurz zu halten. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß sowohl beim Eindampfen in normalem Geräteglas als auch im Platintiegel eine nicht unerhebliche Einschleppung von Spurenelementen erfolgt. Andererseits muß mit Ausdampfverlusten besonders von Halogenen und Quecksilber gerechnet werden. Eindampfen in Quarz scheidet ebenfalls aus, da auf diese Weise erhebliche Mengen der seltenen Erden durch Adsorption verloren gehen.

Aber auch bei der Gefriertrocknung sind besondere Vorsichtsmaßnahmen zu beachten, weil die extrem geringe Luftfeuchtigkeit und das hohe Vakuum zu elektrostatischen Aufladungen des Trockenrückstandes führen, die erhebliche Verluste an Trockengut zur Folge haben. Durch Einbau entsprechender Filter und Einregulieren der Ausdampftrate lassen sich solche Fehlerquellen jedoch ausschalten.

Langzeitbestrahlungen werden im LIT in speziell ausgesuchten Quarzampullen durchgeführt, die nach der Bestrahlung durch Abätzen einer evtl. äußerlich anhaftenden Kontamination gereinigt und nicht mehr geöffnet werden. In Zusammenarbeit mit der Firma Heraeus-Schott wird Suprasil®-Blockmaterial in seinem Produktionsgang bis zur fertigen Ampulle aktivierungsanalytisch überwacht, so daß stets ein größerer Vorrat von Ampullenmaterial gleichen Blindwertes zur Verfügung steht. Ausgenommen für die Alkalimetalle liegen die Verunreinigungen bei diesem Material um oder unter der ppb-Grenze. Die Messungen werden mit einem Germanium-Lithium-Detektor und einem 4000-Kanal-Impulshöhenanalysator durchgeführt. Von dem durch die Gefriertrocknung entstandenen pulverförmigen Rückstand wurde jeweils 40 mg Substanz unter verschiedenen Bedingungen bestrahlt. Eine *erste Bestrahlung* erfolgte mit schnellen Neutronen unter Verwendung der *Philips Neutronenröhre PW 5320* (14 MeV , $2 \cdot 10^9\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$), eine *zweite Bestrahlung* kurzzeitig mit *Reaktorneutronen* ($10^{14}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$). In beiden Fällen wurde möglichst rasch nach der Bestrahlung die Aktivitätsmessung durchgeführt. In einer *dritten Bestrahlung*, einer sog. *Langzeitbestrahlung*, wurde der Rückstand 3 Tage im *Isotopenkanal des FR 2* (Neutronenflußdichte $\sim 10^{14}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$) bestrahlt. Die Messung erfolgte nach 10 Tagen Abklingzeit und wurde nach weiteren 10 Tagen wiederholt, um neben der Messung der Gamma-Energien zur Identifizierung der entstandenen Radionuklide auch noch die Halbwertszeit

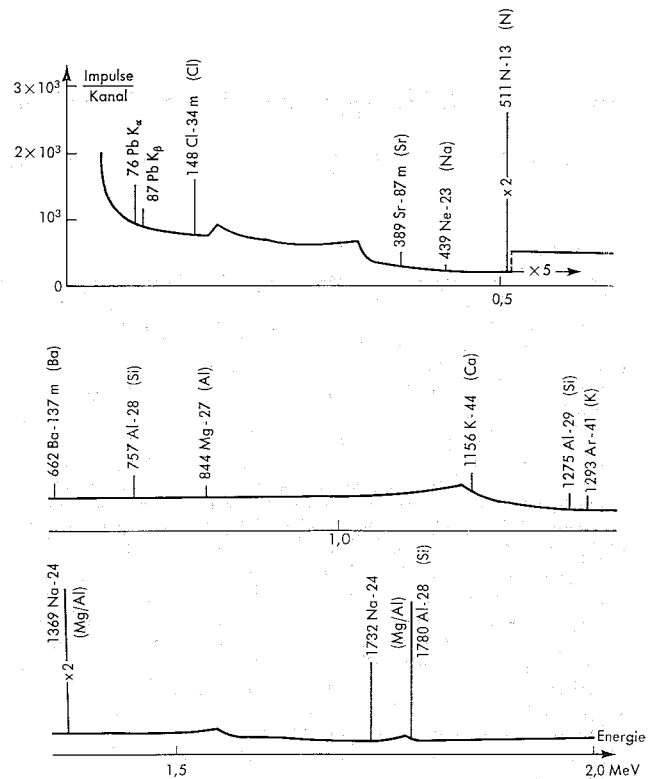


Bild 1. Wasserprobe Eigeltingen. 45 Min. Aktivierung mit schnellen Neutronen

γ -Spektrum 20 s nach Bestrahlung.

heranziehen zu können. In den *Bildern 1 bis 3* sind für die jeweiligen Bestrahlungen am Beispiel des Wassers Eigeltingen die verschiedenen γ -Spektren dargestellt.

3. Ergebnisse

3.1. Gesamtpurenmuster

3.1.1. Bestrahlung mit schnellen Neutronen

Bild 1 zeigt das Spektrum des Eigeltinger Wasserrückstandes nach einer 45-Minuten-Bestrahlung mit schnellen Neutronen und einer Abklingzeit nach der Bestrahlung von 20 Sekunden; die folgende Aufstellung zeigt die nachweisbaren Elemente im Wasserrückstand Eigeltingen, mit steigenden Ordnungszahlen aufgelistet und durch Bestrahlung mit *schnellen Neutronen nachgewiesen*: N, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Sr, Ba. Diese Elementzusammenstellung zeigt, daß durch Bestrahlung mit schnellen Neutronen vor allem Makrokomponenten aus dem Wasserrückstand analysiert werden können. Vergleicht man mit klassischen Analysenmethoden, so dürfte hier die einfach auszuführende Si-Analyse von besonderem Interesse sein. Neben der Bestimmung von Makrokomponenten aus Trockenrückständen ist die Methode auch für Sediment- und Gesteinsanalysen anwendbar. Besondere Beachtung findet die Aktivierung mit schnellen Neutronen in der Fluor-Analytik; für dieses Element liegt die Nachweisgrenze sehr niedrig.

3.1.2. Kurzzeitbestrahlung mit Reaktorneutronen

Bild 2 zeigt das Spektrum des Eigeltinger Wasserrückstandes 20 Minuten nach einer Reaktorbestrahlung von 2 Min. Mit steigender Ordnungszahl sind im folgenden die *Elemente aufgelistet, die auf diese Weise nachgewiesen wurden*: Na, Mg, Cl, K, Mn, Br, Sr, J. Hier zeigen sich im Eigeltinger Wasser neben den bereits aus *Bild 1* bekannten Elementen Natrium,

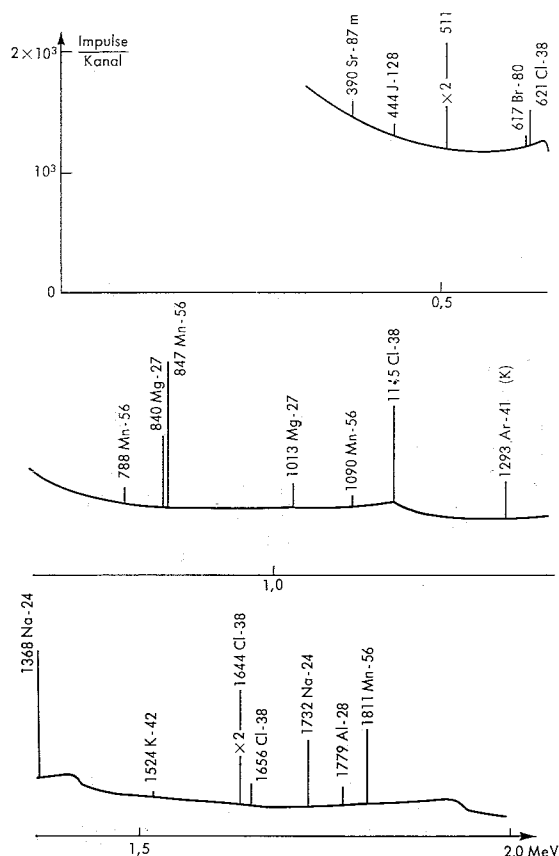


Bild 2. Wasserprobe Eigeltingen. 2 min Aktivierung mit Reaktor-neutronen

γ -Spektrum 20 min nach Bestrahlung.

Magnesium, Chlor, Kalium und Strontium noch die Elemente Mangan, Brom und Jod. Bei letzteren sei jedoch darauf hingewiesen, daß es sich hierbei nicht mehr um Makrokomponenten, sondern bereits um Mikrokomponenten aus dem Wasserrückstand handelt. Der Nachweis dieser Elemente gelingt einmal wegen der hohen Neutronenflußdichte des Reaktors, zum anderen, weil die Wirkungsquerschnitte für die Neutronenaktivierung bei diesen Elementen und außerdem die Halbwertszeiten der entstehenden Radionuklide besonders günstig liegen. Weitere Elemente, die in Wasserrückständen auf gleiche Weise, wenn auch mit kürzeren Abklingzeiten, zu analysieren wären, sind z. B. Ti, S, Al, V, Cu.

3.1.3. Langzeitbestrahlung mit Reaktor-neutronen

Bild 3 zeigt das Spektrum des Eigeltinger Wassers für eine Bestrahlungszeit mit Reaktor-neutronen von 3 Tagen und einer nachgeschalteten Abklingzeit von 10 Tagen. Unter diesen Bestrahlungsbedingungen konnten im Wasserrückstand Eigeltingen folgende 22 Elemente eindeutig nachgewiesen werden: Na, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Se, Br, Rb, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Yb, Hf, Au, Hg, Th, U.

Außer für die Elemente Natrium und Kalzium handelt es sich hierbei jetzt ausschließlich um Spurenelemente. Daneben wurden in den Wässern dieser Versuchsserie oder Wässern anderer Herkunft noch *Eu, Sm, Ag, W, As, Ta, Hf, Zr, Ni und Cd bestimmt*. Unter den Bedingungen einer Langzeitreaktorbestrahlung sind für die rein instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse die Nachweisgrenzen für Spurenelemente aus Wasserrückständen nachfolgend zusammengestellt, die immer wieder bei Wasseranalysen gefunden werden.

Tabelle 1. Nachweisgrenzen für Spurenelemente in natürlichen Wässern (3 d Bestrahlung mit Reaktor-neutronen, Fluß $10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, Abklingzeit 10 d, 250 ml Wasser).

Nachweisgrenze (μg)	Elemente
10^{-5}	Au, Eu, Sm
10^{-4}	Th, Yb
10^{-3}	Ag, Ce, Co, Hg, La, Sb, Sc, Se, U, W
10^{-2}	As, Br, Cs, Cr, Rb, Ta
10^{-1}	Ba, Cu, Fe, Sr, Zn, Zr

Wie man sieht, liegen die Nachweisgrenzen für einige Elemente unter den angegebenen Bedingungen im Bereich von 10^{-10} bis 10^{-11} g, die Mehrzahl der Elemente zeigt Nachweisgrenzen im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-9} g. Einzelne Elemente können durch die Neutronenaktivierungsanalyse üblicherweise nicht nachgewiesen werden, dazu gehört z. B. auch Kohlenstoff und Blei [10].

Um von den in Tabelle 1 angegebenen Nachweisgrenzen zu den in der Hydrologie üblichen Konzentrationen in $\mu\text{g/l}$ zu gelangen, ist noch die hier verwendete Wassermenge von 250 ml zu berücksichtigen; d. h. die Zahlenwerte erniedrigen sich noch einmal um den Faktor 4.

Zu berücksichtigen ist, daß die Nachweisgrenzen einzelner Elemente von den übrigen vorhandenen Elementen beeinflusst werden. So wird z. B. der Arsennachweis erheblich vom evtl. vorhandenen Brom und Antimon gestört und wenig Zink ist neben viel Scandium schlecht nachzuweisen.

Durch Optimierung der Bestrahlungs- und Abklingzeiten läßt sich in Einzelfällen eine zusätzliche Verbesserung der Erfassungsgrenze erreichen. Eine solche ist auch dort möglich, wo eine radiochemische Abtrennung von Einzelementen, z. B. durch Ionenaustausch, Extraktion oder Mitfällung, angewandt werden kann. Trennverfahren sind jedoch normalerweise zeitaufwendig. Für die Durchführung von Serienanalysen, die gerade bei Wässern häufig notwendig werden, kommt daher letztlich doch nur die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse in Frage.

3.2. Schwermetallspurenanalyse

Das Auffinden einer Großzahl von Spurenelementen in Wässern durch Neutronenaktivierungsanalyse mit der Möglichkeit qualitativer wie quantitativer Nachweise dürfte in nächster Zeit vor allem im Hinblick auf eine gezielte Trinkwasserüberwachung und auf die heute so aktuellen Fragen der Umweltverschmutzung zu hervorragender Bedeutung gelangen [11], [12]. Die Methode wird wegen günstiger Nachweisgrenzen für einige Schwermetalle und Gifte, z. B. Quecksilber und Arsen, zu Routineuntersuchungen herangezogen werden müssen.

Uns bekannte Zahlen aus Schweden zeigen, daß dort von einem einzigen isotopentechnischen Laboratorium aus Gründen der Wasserüberwachung bereits heute regelmäßig bis zu 5000 Quecksilber- und Arsenanalysen pro Jahr aktivierungsanalytisch durchgeführt werden [13]. Eingehend hat sich das LIT damit beschäftigt, die MZK-Werte der Elemente As, Cd, Cr, Cu, Se und Hg in Trinkwasser mit Hilfe von schnellen Neutronen direkt nachzuweisen. Im Interesse einer schnellen Routineanalyse wäre es erstrebenswert, die MZK-Werte dieser Metalle – sie liegen alle unter $100 \mu\text{g/l}$ – durch eine einmalige, kurze Bestrahlung der Original-Wasserprobe zu ermitteln. Bestrahlungszeiten von 10 min/1 l Probe wurden zugrunde gelegt. Dabei zeigte sich, daß die Quellstärke der Neutronenröhre PW 5320 um ca. 1 Zehnerpotenz zu niedrig

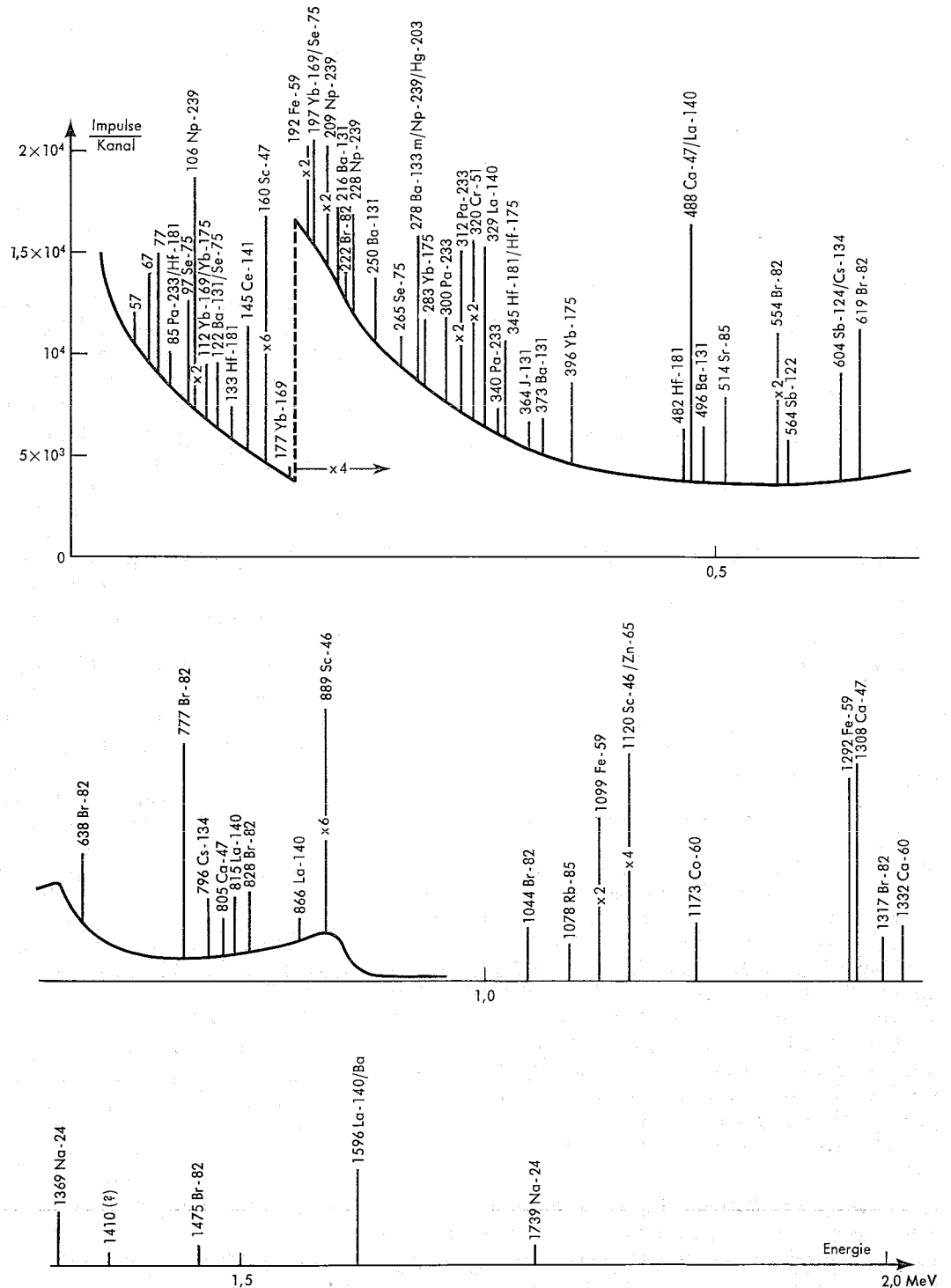


Bild 3. Wasserprobe Eigeltingen. 3d Aktivierung mit Reaktor neutronen γ -Spektrum 10d nach Bestrahlung.

liegt und daß die aus der sekundären Kernreaktion $0-16$ (p, α) N-13 entstehende Aktivität bei den meisten Elementen eine nachträgliche einfache chemische Trennung von der Wassermatrix notwendig macht, z. B. durch eine Sulfidfällung. Auch für den Einsatz der in Kürze im LIT eintreffenden Cf-252-Neutronenquelle (1 mg) dürften die geforderten Nachweisgrenzen nicht erreichbar sein [14]. So scheint die Langzeitaktivierung mit Reaktor neutronen mit anschließender instrumenteller Auswertung z. Z. noch der einzige Weg zur Erfassung dieses extremen Spurenbereichs zu sein.

3.3. Wässervergleich

Die in der Langzeitbestrahlung mit Reaktor neutronen gefundenen Spurenelemente sind nicht nur vom analytischen Nachweis allein her interessant. Vielmehr zeigen die *Gamma-Spektren* der von uns untersuchten acht Wasserrückstände aus dem Gebiet der *Donauversickerung* im Spurenmuster *wesentliche Abweichungen*, d. h. es eröffnet sich auf diese Weise eine Möglichkeit, *charakteristische Eigenschaften für Wasser verschiedener Herkunft* zu ermitteln. Bei Überein-

stimmung des Spurenusters ist evtl. das Erkennen genetischer Zusammenhänge wasserführender Schichten möglich [15]. Damit sollte also die Voraussetzung geschaffen sein, *Wässer durch die Spurenelemente zu charakterisieren* und notfalls auch *zu identifizieren* (chemical fingerprints). Wenn nachfolgend durch Vergleich der Wässer Aach, Beuren, Eigeltingen, Bronner Mühle, Beuron, Welschingen, Eigeltingen, Volkertshausen, ein solcher Versuch unternommen wird, so muß dies selbstverständlich mit allem Vorbehalt geschehen. Zur genauen Untersuchung der Spurenzusammensetzung eines Wassers müssen notwendigerweise Proben über einen *längeren Zeitraum hinweg kontinuierlich untersucht* werden, um statistische oder analytische Schwankungen kennenzulernen. Erst dann kann man zu echten Schlußfolgerungen kommen. Dies gilt besonders dann, wenn durch Umwelteinflüsse die untersuchten Gewässer stärkeren Schwankungen in ihrem Spurengehalt unterworfen sind. Da es sich bei unseren Untersuchungen im wesentlichen um Einzelanalysen handelt, kann nachfolgend also nur das Prinzip der Methode dargestellt werden.

Die *praktische Auswertung* der verschiedenen *Gamma-Spektren* erfolgt so, daß zunächst alle charakteristischen Gamma-Linien einzeln bestimmt werden. Sie müssen in ihren Linienintensitäten mit den bekannten kernphysikalischen Daten [16], [17] der Radionuklide übereinstimmen, um eventuelle Überdeckungen und Störungen zu erkennen. Auf diese Weise wurden im vorliegenden Fall ca. 600 Werte erhalten, aus denen die nachfolgende *Tabelle 2* einen Auszug zeigt. In dieser Tabelle wurde bewußt auf Zahlenangaben verzichtet und lediglich ein Hinweis darauf gegeben, mit Hilfe welcher Linien eine ungestörte Analyse möglich war. Die Kreuzchen in der Tabelle geben an, wie gut die Elemente in den verschiedenen Wässern nachweisbar waren. 1 Kreuzchen bedeutet: noch mit Sicherheit nachweisbar, 2 Kreuzchen bedeuten: gut nachweisbar und 3 Kreuzchen bedeuten: hervorragend nachweisbar. In dieser Form stellen die Kreuzchen also auch ein ungefähres Maß für die vorhandene Menge des entsprechenden Elements dar, gültig jedoch nur für einen horizontalen Vergleich innerhalb desselben Elements. Ein Mengenvergleich vertikal zwischen den einzelnen Elementen ist nicht möglich (vgl. *Tabelle 1*).

Die Wässer Nr. 1 und Nr. 5 zeichnen sich durch hohen Gehalt an seltenen Erden, Thorium und Caesium aus, wie stets die Gruppe Thorium, Hafnium, Ytterbium, Caesium vergesellschaftet vorkommt oder fehlt. Unter Einschränkung könnte man zu dieser Gruppe das Rubidium noch hinzurechnen. Außerdem fallen in den Wässern 1 und 5 noch hohe Scandium-Werte auf. Nr. 5 enthält zusätzlich noch viel Kalzium, Eisen und Uran, aber kein Gold. In 1 wurde dagegen kein Quecksilber und kein Selen gefunden. Die Wasserprobe Nr. 2 zeigt einen hohen Selen-Wert und enthält dazu noch viel Strontium und Barium. Cobalt, Chrom und Eisen haben hier besonders niedrige Werte. In Wasser Nr. 7 fällt der hohe Gold- und Zinkgehalt auf. Die Wässer 3, 4 und 6 enthalten auffällig viel Chrom und Quecksilber. Außerdem enthält Nr. 6 genau wie Nr. 5 Selen. Das Wasser Nr. 8 erscheint uns im Vergleich zu allen übrigen Wässern als „normal“, d. h. es zeichnet sich weder durch Anwesenheit seltener Elemente, noch durch Herausragen eines einzelnen Elements besonders aus.

3.4 Möglichkeiten zur Wassermarkierung (aktivierbare Tracer)

Kann man bei der *Markierung von Wässern* aus Strahlenschutz- oder gesundheitlichen Gründen nicht zu radioaktiven Isotopen oder größeren Mengen organischer Substanzen greifen, ist dem Hydrologen und Geologen in der *Methode der aktivierbaren Tracer* eine wichtige Hilfe gegeben. Die Methode besteht darin, daß dem zu untersuchenden System ein ungiftiger, nach Möglichkeit billiger inaktiver Stoff zugegeben wird, der so wenig wie möglich von vornherein in diesem System vorhanden ist und nachher in Proben aus dem System aktivierungsanalytisch einfach nachgewiesen werden kann [18]. Die chemische Verbindung, in der die Eingabe dieser Elemente erfolgt, läßt die Möglichkeit offen, ob der Tracer am Schwebstoff gebunden oder gelöst mitlaufen soll. Auch in der Sedimentologie [19] können die aktivierbaren Tracer daher ein wichtiges Hilfsmittel sein, da durch sie — aufgezogen auf Originalsedimente — keine Störung der kinetischen Vorgänge zu erwarten ist.

3.4.1. Praktische Versuchsdurchführung

Das LIT hat bei den Versuchen zur *Donauversickerung* im Herbst 1969 unter Anwendung dieser Methode vor allem

Tabelle 2. Elementvergleich von 8 verschiedenen Wässern durch γ -Spektroskopie nach Reaktorbestrahlung von 3 Tagen und 10 Tagen Abklingzeit.

Element	γ -Linie keV	Aachquelle 1	Beuren 2	Beuron 3	Bronner Mühle 4	Eigeltingen 5	Eigeltingen 6	Volkertshausen 7	Welschingen 8
Au	412	++	++	+	—	—	+	+++	—
Ba	496	++	+++	+	+	+	+	++	++
Br	777	++	++	+	++	+	++	++	++
Ca/Sc . . .	160	++	+	++	++	+	+	+	+
Ce	145	+	+	+	—	++	+	+	+
Co	1173	+	—	++	++	++	++	+	+
Cr	320	+	+	+++	+++	++	+++	++	++
Cs	796	+	—	—	—	+	—	—	—
Fe	1099	++	+	++	++	+++	++	+	+
Hf	345	+	—	—	—	++	++	—	—
Hg	279	—	+	+++	++	+	++	+	+
La	1596	+	+	+	+	++	+	+	+
Na	1369	++	+	+	+	+	+	++	+
Rb	1078	++	—	+	—	++	—	—	—
Sb	564	+	+	+	++	+	+	+	+
Sc	889	++	—	—	+	+++	+	—	+
Se	265	—	+++	—	—	++	++	—	+
Sr	514	++	+++	+	+	++	++	++	++
Th/Pa . . .	312	+	—	—	—	++	—	—	—
U/Np . . .	106	++	++	+	+	+++	++	+	++
Yb	283	+	—	—	—	++	—	—	—
Zn	1115	+	+	++	++	+	+	+++	+

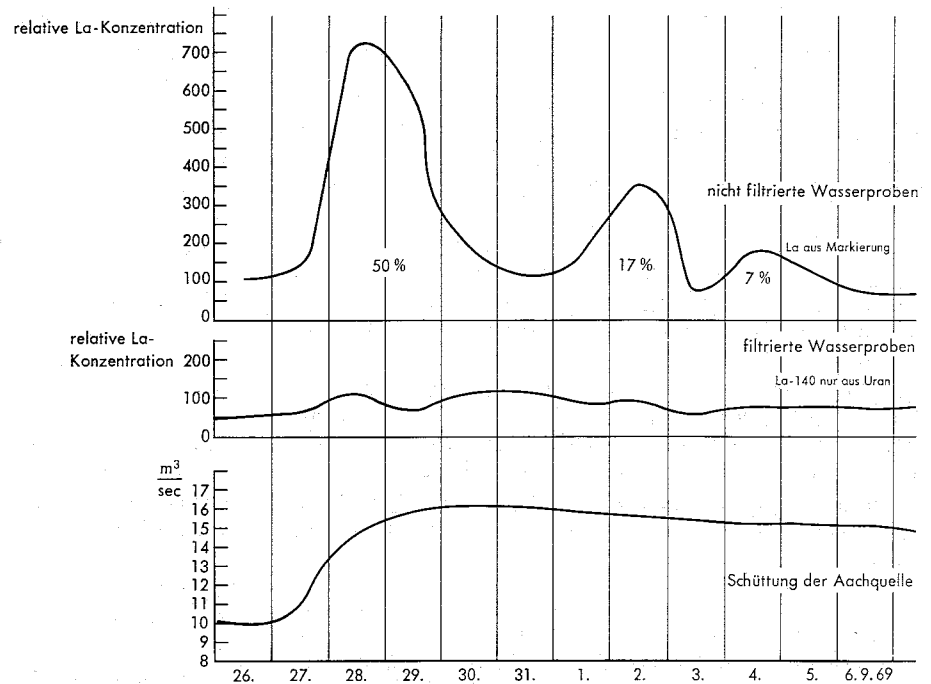


Bild 4. Lanthan-Durchgangskurve in der Aachquelle (Markierungsversuch vom 26. August 1969).

für die *Aachquelle* mitgewirkt und dabei *Lanthan als aktivierbare Markierungssubstanz* erfolgreich eingesetzt [1]. Eine Kenntnis über das Spurenmuster der einzelnen Wässer, wie sie jetzt in Form der *Tabelle 2* vorliegt, gab es damals nicht und konnte aus Zeitgründen auch nicht beschafft werden. Betrachtet man die Sachlage heute bei Kenntnis des kompletten Spurenusters im Hinblick auf aktivierbare Tracer erneut, so muß festgestellt werden, daß wir besonders bezüglich der *Aachquelle* eine gute Wahl getroffen haben. Lanthan kommt nur sehr wenig in der *Aach* vor, so daß die Markierung zu deutlich unterscheidbaren Lanthankonzentrationen führte.

Im vorliegenden Fall sollte die Methode der aktivierbaren Tracer als Ergänzung zu den bereits festgelegten Markierungsmitteln anderer an den Versuchen zur Donauversickerung beteiligter Arbeitsgruppen dienen. Ferner war zu berücksichtigen, daß die anderen Markierungsmittel z. T. aus erheblichen Mengen anorganischer Salze (Steinsalz, Kalisalz, Ammoniumbromid) bestanden und durch diese die Auswertung des aktivierbaren Tracers nach der Reaktoraktivierung nicht gestört werden sollte [20]. Wir entschlossen uns zur Markierung mit Lanthan, das mit Versene (Na-EDTA) komplexiert wurde. 20 kg $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden zusammen mit 30 kg Versene in ca. 1 m^3 Donauwasser gelöst und bei Friedingen in eine ausgebaute Donauschwinge eingespeist. Die an der *Aachquelle* und anderen mutmaßlichen Austrittsstellen gezogenen Wasserproben wurden, wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, aktiviert und ausgemessen. Daß durch das ebenfalls im *Aachwasser* vorhandene Uran der Lanthan-Nachweis gestört wurde, brachte einige, jedoch mit etwas mehr Zeitaufwand zu meistern Schwierigkeiten. Die konkurrierenden Kernreaktionen $\text{U-235}(\text{n}, \text{f}) \text{Ba-140/La-140}$ und $\text{La-139}(\text{n}, \gamma) \text{La-140}$ führen zwar zum gleichen radioaktiven Isotop La-140 , jedoch zeigt das aus der Kernspaltung über Ba-140 erhaltene La-140 wegen des Mutter/Tochter-Verhältnisses eine andere effektive Halbwertszeit. Durch Halbwertszeitanalyse lassen sich die beiden Ausgangselemente getrennt bestimmen. Die Nachweisgrenze, die in einer normalen Wassermatrix bei einigen Nanogramm/l liegt,

wurde durch die Anwesenheit von Uran auf ca. $0,3 \mu\text{g/l}$ verschlechtert.

3.4.2. Ergebnisse der Markierung

Untersucht wurden die drei Entnahmestellen *Aachquelle*, *Eigeltingen* und *Beuren* über einen längeren Zeitraum. In *Bild 4* sind die Versuchsergebnisse für die *Aachquelle* zusammengefaßt. Es stellte sich bei der Lanthan-Bestimmung heraus, daß das gesamte Markierungslanthan bei der Filtration der Wasserproben im Mikrofilter zurückgehalten wurde, d. h. *das Lanthan war bei seinem Wiederauftreten in der Aachquelle an den Schwebstoff gebunden*. Das Lanthan-140 aus Uran fand sich stets im Filtrat. Der mittlere Urangehalt des *Aachwassers* lag bei $0,6 \mu\text{g/l}$.

Das Markierungslanthan trat in der *Aachquelle* in mehreren Perioden aus und legte die 18 km von der Schwinge Friedingen bis zum Quellaustritt mit einer Geschwindigkeit von ca. 300 m/h zurück. Die Mengenbilanz für das angegebene Lanthan (integrale Quellschüttung \times integrale Konzentration) ergab ein Wiederaustreten von ca. 75% in den ersten drei Hauptperioden; ca. $10^{-8}\%$ des eingegebenen Markierungsmittels konnten leicht nachgewiesen werden.

Das nichtfiltrierte Wasser der Beobachtungsstelle „*Kressenlochquelle Eigeltingen*“ zeigte deutlich zwei Durchgänge des Markierungslanthans mit dem ca. sieben- und zwölfmaligen Null-Wert von $0,3 \mu\text{g/l}$. Die hier auftretenden Durchfließgeschwindigkeiten von ca. 600 m/h wurde an keiner anderen Stelle beobachtet.

Das Wasser des Tiefbrunnens *Beuren* zeigte, wie aus vorangegangenen C-14/H-3-Messungen zu erwarten war, kein Markierungslanthan. Der Uranuntergrund lag hier bei $0,4 \mu\text{g/l}$.

3.4.3. Diskussion

Das Verhalten des La-EDTA -Komplexes im Verlauf seines Durchgangs durch den Karst von Friedingen zur *Aachquelle* bzw. nach *Eigeltingen* zeigte wesentliche Unterschiede zu dem gleichzeitig bei Friedingen eingespeisten $\text{Cr-51 EDTA-Komplex}$ [21]. Während das Chrom vollständig in Lösung

blieb, wurde das Lanthan wahrscheinlich aus seiner Komplexbindung vom Kalzium verdrängt (die Komplexbildungskonstanten unterscheiden sich nur um ca. 6 Größenordnungen) und war dann als Hydroxid an den Schwebstoff gebunden. Zur Zeit des Durchgangs durch den Karst herrschten im Untersuchungsgebiet durch starke Regenfälle gestörte hydrologische Verhältnisse (s. Bild 4). Die Wasserführung der Donau erhöhte sich unmittelbar nach der Eingabe um mehr als 100%, die Schüttung der Aachquelle um ca. 50%. Der mit dem Cr-Durchgang nicht korrelierbare Lanthan-Durchgang fällt aber in seiner max. Anstiegsrate zeitlich mit der größten Zunahme der Aachquellschüttung zusammen. Gleichzeitig steigt der Feststoffgehalt des Aachwassers deutlich an. Das an den Schwebstoff gebundene Lanthan zeigt offensichtlich ähnliche Eigenschaften, wie als Markierungsmittel eingesetzte Triftkörper (Sporen) [22], die im allgemeinen gelösten Stoffen vorausziehen. Das gilt besonders beim Auftreten von Flutwellen (surfboard-effect).

Das *alternierende Wiederauftreten des Tracers* wurde vor allem im Karst auch an anderen Stellen beobachtet [23] und ist mit Verzweigung der wasserführenden Spalten unterschiedlicher Durchflußkapazitäten (und damit unterschiedlicher Verweilzeiten) leicht zu erklären.

Betrachtet man die Tabelle 2 (Abschnitt 3.2) im Hinblick auf *aktivierbare Tracer* für die verschiedenen Wässer, so bieten sich, wie man sieht, vor allem noch die Elemente *Thorium* und *Rubidium* an. Daneben kommen z. B. noch die Elemente *Silber*, *Iridium*, *Indium*, *Tantal*, *Samarium*, *Europium*, *Neodym* in Frage, also Elemente, die wir bisher in den Wässern nicht gefunden haben [24] bis [26]. Allerdings könnte sich bei diesen Elementen die Kostenfrage nachteilig auswirken. Brom, so bestätigt der gefundene hohe Brom-Gehalt aller untersuchten Wässer im Bereich der Donauversickerung, war nach unserer Auffassung als aktivierbarer Tracer hier wenig geeignet.

4. Zusammenfassung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte es sein, die verschiedenen Möglichkeiten der Neutronenaktivierungsanalyse als analytisches Hilfsmittel in der Wasseranalytik darzulegen.

Sowohl durch Aktivierung mit schnellen Neutronen als auch durch Aktivierung mit Reaktorneutronen ist ein ganzer Katalog von Elementen ohne radiochemische Trennung analysierbar. Bei den Makrokomponenten dürfte besonders die Silizium-Analytik eine brauchbare Unterstützung in der Neutronenaktivierungsanalyse finden.

Darüber hinaus scheint das Spurenmuster zur Charakterisierung und Identifizierung von Wässern wichtige Grundlagen beizusteuern. Die Bestimmung von Spurenelementen mit Reaktorneutronen, vor allem durch Langzeitbestrahlung, kann einen echten Beitrag für den breitgesteckten Rahmen der Wasserverschmutzung liefern. Nicht zuletzt eröffnen sich aus der Kenntnis des Spurenusters heraus Möglichkeiten der aktivierbaren Tracer. Der besondere Vorteil der Neutronenaktivierungsanalyse mit ihrer hohen Nachweispflichtigkeit für eine ganze Auswahl von Elementen kommt hier ebenfalls wieder hervorragend zur Geltung.

Es wäre falsch, aus dem oben Gesagten den Schluß zu ziehen, zur Spurenelementbestimmung in Wässern sei nur die Neutronenaktivierungsanalyse geeignet. Sie tritt, sinnvoll an-

gewendet, neben andere physikalisch-chemische Methoden wie Spektralphotometrie, Atomabsorption, Polarographie und Röntgenfluoreszenz [27], [28]. Für viele Elemente, nicht für alle, liegt der besondere Vorteil der instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse jedoch in einer hervorragenden Empfindlichkeit und guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Die gleichzeitige Analyse einer Vielzahl von Einzelkomponenten nebeneinander befähigt sie außerdem zur Durchführung von Serienanalysen mit einem wirtschaftlich vertretbaren Aufwand.

Literatur

- [1] Kombinierte Karstwasseruntersuchungen im Gebiet der Donauversickerung. Steir. Beitr. Hydrogeologie, Graz 1970.
- [2] Schmitz, J., und Vogg, H.: Die Anwendung der Neutronenaktivierungsanalyse in der Hydrologie. Vortrag gehalten auf der 2. Internationalen Fachtagung zur Untersuchung unterirdischer Wasserwege, Freiburg, Oktober 1970.
- [3] Girardi, F., et al.: Data handbook for sensitivity calculations in neutron activation analysis. EUR 1898e, 1965.
- [4] Schmidt, J. J.: Neutron cross sections for fast reactor materials KFK 120, 1962.
- [5] Lenihan, J. M. A., und Thomson, S. J.: Advances in activation analysis Vol. 1 (1969) Academic Press, London, New York.
- [6] Perdijon, J.: L'analyse par activation. Collection de Monographies de Chimie (1969) Masson & Cie Editeurs, Paris.
- [7] Wilmot, P. J., und Schmitz, J.: ISINA, Computer Programm für die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse. KFK (in Vorbereitung).
- [8] Quentin, K. E.: Das Pestizidproblem in der Gewässerverunreinigung. Vortrag gehalten auf der GDC-Hauptversammlung, Karlsruhe 1971.
- [9] Brune, D., und Landström, O.: Freezing technique in neutron activation analysis. Radiochim. Acta 5, 228 (1966).
- [10] Schweikert, E. A.: Trace determination of lead using p- and d-activation. Trans. Amer. Nucl. Soc. 13.1, 58 (1970).
- [11] Haberer, K., und Normann, S.: Metallspuren im Wasser. Jahrbuch Vom Wasser 38, 157 (1971).
- [12] Piper, D. Z., und Goles, G. G.: Determination of trace elements in seawater by neutron activation analysis. Anal. Chim. Acta, 47, 560 (1969).
- [13] Isotoptekniska Laboratoriet Stockholm. Verksamheten 1969, S.9.
- [14] John, J.: Californium based system for the automated detection of heavy metals in inland waters. AED-Conf. 71-331, Columbia (1971).
- [15] Landström, O., und Wenner, C. G.: Neutron activation analysis applied to Hydrogeology. Swed. Rep. AE 204 (1965).
- [16] Vogg, H.: Halbleiter-Gammasppektren zur Neutronen-Aktivierungsanalyse. Buchreihe der Atomkernenergie, Band 6, Verlag Karl Thiemig, München 1971.
- [17] Lederer, C. M., et al.: Table of Isotopes, 6th Edition. John Wiley & Sons inc., New York.
- [18] Greene, E. R.: Tracing with activable tracers. Isotop. Radiat. Technol. 6.1, 70 (1968).
- [19] de Groot, A. J., et al.: The use of Cobalt and Tantalum as activable Tracers for sediment transportation studies IAEA Use of Isotopes in Hydrology, Wien 1970.
- [20] Behrens, H.: Tracermethoden in Oberflächenwässern. GSF-Bericht R 38 (1971).
- [21] Behrens, H., in [1]: S. 100.
- [22] Zötl, J. in [1]: S. 139.
- [23] Dimitroulas, C., und Leontiadis, J.: The use of radioisotopes in tracing Karst-groundwater in Greece. DEMO 71/14 E (1971).
- [24] Bondy, C.: Etude sur l'application des traceurs activables EUR 3128 f (1966).
- [25] Bibliographie comparee de l'analyse par activation. EUR 1886 f (1964).
- [26] Kruger, P., und Chanell, J. K.: The use of rare-earth elements as tracers in estuaries. IAEA Use of Isotopes in Hydrology, Wien 1970.
- [27] Fishman, M. J., et al.: Water analysis. Anal. Chem. 39, 261 R (1967).
- [28] Kölle, W., et al.: Aspekte der Belastung des Rheins mit Schwermetallen. Jahrbuch vom Wasser 38, 183 (1971).

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions.

2. It then outlines the various methods used to collect and analyze data, including surveys and interviews.

3. The next section describes the results of the study, showing a clear trend towards increased participation.

4. Finally, the document concludes with a series of recommendations for future research and implementation.

5. The overall goal of this study is to provide a comprehensive overview of the current state of affairs.

6. This information is crucial for understanding the underlying causes of the observed trends.

7. The data collected over the past several years has been carefully reviewed and analyzed.

8. The findings indicate that there has been a significant increase in the number of participants.

9. This increase is likely due to a combination of factors, including improved outreach efforts.

10. The study also identified several key areas where further research is needed to fully understand the phenomenon.

11. In conclusion, the results of this study are promising and suggest that the current approach is effective.

12. However, continued monitoring and evaluation are necessary to ensure long-term success.

13. The authors hope that these findings will be useful to other organizations in similar situations.

14. Further research should focus on identifying the most effective strategies for increasing participation.

15. The study also highlights the need for ongoing communication and feedback from participants.

16. By addressing these areas, we can continue to improve the quality and quantity of our data.

17. The authors would like to thank the many individuals and organizations that supported this research.

18. Their contributions were essential to the success of this project.

19. We look forward to continuing our work and exploring new ways to enhance our data collection process.

20. The information provided in this document is intended to be a helpful resource for all stakeholders.

21. It is our hope that it will facilitate a better understanding of the current situation and inform future decisions.

22. The study was conducted over a period of six months, during which time a large amount of data was collected.

23. This data was then analyzed using a variety of statistical techniques to identify patterns and trends.

24. The results of this analysis are presented in the following sections of the report.

25. It is important to note that the data is preliminary and subject to change as more information becomes available.

26. The authors will continue to monitor the situation and update the report as needed.

27. The findings of this study are consistent with previous research in this area, suggesting that the current approach is sound.

28. However, there are still some questions that need to be answered, and further research is warranted.

29. The study also identified several areas where the current process could be improved, such as streamlining data collection.

30. These improvements are being implemented as a matter of priority to ensure the highest quality of data.

31. The authors would like to express their appreciation to the staff who assisted with the data collection and analysis.

32. Their dedication and hard work were instrumental in the completion of this study.

33. We are confident that the findings of this study will be valuable to all those who are interested in the topic.

34. The study was funded by the Department of Research and Development, and we are grateful for their support.

35. The authors would like to reserve the right to use the findings of this study in future publications.

36. The information in this document is confidential and should not be distributed outside of the organization.