

Erforschung der  
Anforderungen an  
eine radiologische  
Charakterisierung zur  
Planung und  
Durchführung von  
Stilllegungsmaßnahmen



## **Erforschung der Anforderungen an eine radiologische Charakterisierung zur Planung und Durchführung von Stilllegungsmaßnahmen**

Matthias Dewald (GRS)  
Björn-A. Dittmann-Schnabel (GRS)  
Richard Spanier (GRS)  
Erik Stub (Universität zu Köln)  
Raphael Margreiter (Universität zu Köln)  
Markus Schiffer (Universität zu Köln)  
Alexander Stolz (Universität zu Köln)  
Gereon Hackenberg (Universität zu Köln)  
Susan Herb (Universität zu Köln)  
Alfred Dewald (Universität zu Köln)

Juni 2020

### **Anmerkung:**

Das diesem Bericht zugrunde liegende Forschungsvorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU) unter dem Kennzeichen 4717R01364 durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Auftragnehmer.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung des Auftragnehmers wieder und muss nicht mit der Meinung des Auftraggebers übereinstimmen.

**Deskriptoren**

Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS), Beton/Schwerbeton, Freigabe, Radiologische Charakterisierung, schwer messbare Radionuklide, Stilllegung

## Kurzfassung

Das durch das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU) geförderte Forschungsprojekt 4717R01364 wurde von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH in Kooperation mit der Universität zu Köln bearbeitet und hatte das Ziel, die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) auf ihre Eignung als effiziente und zuverlässige Messmethode zur radiologischen Charakterisierung schwer messbarer Radionuklide zu prüfen und zu erarbeiten, ob sie einen direkten messtechnischen Zugang zu diesen, bisher konservativ abgeschätzten, Nukliden darstellt.

Als Anwendungsfall wurde hierfür die Charakterisierung im Hinblick auf das schwer messbare Radionuklid  $^{41}\text{Ca}$  im aktivierten Biologischen Schild gewählt, da dies einen erheblichen Teil derjenigen Reststoffe ausmacht, die teils als radioaktive Abfälle entsorgt werden müssen und teils gemäß Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) freigegeben werden können.

Der Bericht gibt zunächst einen Überblick über den aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik im Hinblick auf die radiologische Charakterisierung und die zu diesem Zweck eingesetzten Verfahren bzw. in diesem Zusammenhang untersuchten Radionuklide. Es folgt eine Beschreibung der AMS als verwendete Messmethodik und eine Einordnung des Begriffs „schwerer“ und „leicht“ messbarer Radionuklide.

Für die Messungen wurden definierte Proben am Forschungsreaktor TRIGA Mark II an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz hergestellt. Durch die auf diese Weise definierten Randbedingungen konnte die Aktivierung eindeutig berechnet werden und ließ sich mit den Messungen in diesem Projekt vergleichen.

Außerdem wurden gammaspektrometrische Messungen und eine erste Analyse des  $^{14}\text{C}$  Gehalts von Schwerbetonproben durchgeführt. Die Untersuchungen in diesem Projekt zeigen, dass die AMS ein geeignetes Verfahren zur Charakterisierung darstellt und einen direkten messtechnischen Zugang zu schwer messbaren Radionukliden liefern kann. Ferner konnte gezeigt werden, dass  $^{41}\text{Ca}$  als Schlüsselnuclid für eine erfolgreiche und präzise radiologische Charakterisierung dienen kann.

## Abstract

The research project 4717R01364, funded by the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (BMU), was carried out by the Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH in co-operation with the University of Cologne. Its objective was a testing of Accelerator Mass Spectrometry (AMS) for its suitability as an efficient and reliable measuring technique for the radiological characterisation of hard-to-measure radionuclides in nuclear decommissioning. It was a further goal to work out whether it represents a direct metrological access to these nuclides, which are in most cases estimated conservatively.

As a test case, the characterisation of the hard-to-measure radionuclide  $^{41}\text{Ca}$  in activated heavy concrete was chosen. The biological shielding constitutes a considerable part of those residual materials that partly have to be disposed of as radioactive waste and partly can be cleared in accordance with the Radiation Protection Ordinance (StrlSchV).

The report first provides an overview of the current state of the art in science and technology with regard to radiological characterisation and the processes used for this purpose or radionuclides investigated in this context. This is followed by a description of AMS as the measurement technique used and a classification of the terms "hard" and "easy" to measure radionuclides.

For the measurements defined samples were prepared at the research reactor TRIGA Mark II at the Johannes Gutenberg-University in Mainz. Due to the boundary conditions defined in this way, the activation could be clearly calculated and could be compared with the measurements in this project.

Furthermore, gamma-spectrometric measurements and a first analysis of the  $^{14}\text{C}$  content of heavy concrete samples were carried out. The investigations in this project show that AMS is a suitable method for characterization and can provide direct metrological access to radionuclides that are difficult to measure. Furthermore, it could be shown that  $^{41}\text{Ca}$  can serve as a key nuclide for a successful and precise radiological characterization.

# Inhaltsverzeichnis

	<b>Kurzfassung .....</b>	<b>I</b>
	<b>Abstract.....</b>	<b>II</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation des Forschungsvorhabens .....</b>	<b>1</b>
1.1	Aufbau des vorliegenden Berichtes .....	2
<b>2</b>	<b>Kurzdarstellung des relevanten Standes von Wissenschaft und Technik.....</b>	<b>5</b>
2.1	Anforderungen des kerntechnischen Regelwerks an eine radiologische Charakterisierung.....	5
2.2	Aktuelle Verfahren zur radiologischen Charakterisierung national wie international und deren Anwendungsbereiche sowie Eignungsgrenzen.....	8
<b>3</b>	<b>Messung schwer messbarer Radionuklide.....</b>	<b>15</b>
3.1	Nachweisbarkeit von Radionukliden .....	15
3.1.1	Probennahme und Umgangskonzepte mit schwer messbaren Nukliden..	16
3.1.2	Schlüsselnuklide und deren Einsatz in der Praxis .....	17
3.2	Anwendungsgebiet Schwerbeton – Biologischer Schild .....	21
3.3	Beschleuniger-Massenspektrometrie .....	23
3.3.1	Gas-Injektionssystem.....	29
<b>4</b>	<b>Untersuchungen zur radiologischen Charakterisierung zur Planung und Durchführung von Stilllegungsmaßnahmen und deren Ergebnisse .....</b>	<b>31</b>
4.1	Probenherstellung und Voruntersuchungen.....	31
4.2	Radiologische Charakterisierung mithilfe von <sup>41</sup> Ca .....	36
4.2.1	Probenaufbereitung.....	37
4.2.2	Messungen und Ergebnisse.....	40
4.3	Gammaspektrometrische Untersuchungen.....	44
4.3.1	Vorbereitende Arbeiten .....	44
4.3.2	Gammaspektren der bestrahlten Betonproben .....	46

4.4	Radiologische Charakterisierung mithilfe von $^{14}\text{C}$ .....	49
4.5	Referenzmessung an Proben aus einem Ringversuch .....	52
<b>5</b>	<b>Bewertung und Einordnung der Ergebnisse .....</b>	<b>55</b>
5.1	Betrachtung von $^{41}\text{Ca}$ und $^{14}\text{C}$ als Schlüsselnuklide für einen Nuklidvektor .....	56
<b>6</b>	<b>Nationaler und internationaler Erfahrungsaustausch .....</b>	<b>59</b>
6.1	Austausch und Veranstaltungen national.....	59
6.2	Austausch und besuchte Veranstaltungen international .....	60
<b>7</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>61</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>63</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>67</b>
	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>69</b>
<b>A</b>	<b>Anhang I: Messprotokolle der AMS-Messungen.....</b>	<b>71</b>

# 1 Einleitung und Motivation des Forschungsvorhabens

Die Stilllegung stellt nach Planung, Errichtung und Betrieb die letzte Phase im Lebenszyklus einer kerntechnischen Anlage dar. Sowohl in Deutschland als auch weltweit wird in Zukunft eine große Zahl kerntechnischer Anlagen das Ende ihrer betrieblichen Nutzung erreicht haben. Diese Anlagen müssen zum Schutz von Mensch und Umwelt geordnet stillgelegt werden.

Im Zuge der Stilllegung kommt der radiologischen Charakterisierung der Anlage eine entscheidende Rolle zu. Neben der Planung von Strahlenschutzmaßnahmen werden unter anderem auch für die Auswahl der Abbaureihenfolge und der durchzuführenden Dekontaminations- und Abbaumaßnahmen sowie für die Planung der Reststofflogistik die Daten der radiologischen Charakterisierung benötigt /OECD 13/. Insbesondere dort, wo Radionuklide durch Neutronenaktivierung innerhalb von ausgedehnten Strukturen, wie dem Biologischen Schild, entstanden sind, stoßen Messverfahren, die vor Ort durchgeführt werden, an ihre Anwendungsgrenzen. Über die Messungen von Gammastrahlung, die bestimmte gut messbare Schlüsselnuklide aussenden (z. B.  $^{60}\text{Co}$  oder  $^{152}\text{Eu}$ ) und die Verwendung von Nuklidvektoren lässt sich auch die Aktivität sogenannter schwer messbarer Radionuklide abschätzen. Doch auch dieses Verfahren stößt unter Umständen an Anwendungsgrenzen, wenn z. B. das genutzte Schlüsselnuklid nach einer längeren Dauer der Stilllegung nicht mehr ausreichend vorhanden ist, die genaue Zusammensetzung des Biologischen Schildes nicht hinreichend gut bekannt ist, oder das Schlüsselnuklid über Elemente erzeugt wird, die nur in geringen Spuren vorhanden sind. Da in der Regel aber ein Teil des Biologischen Schildes der Freigabe zugeführt werden soll, ist eine sichere und möglichst präzise Charakterisierung von großem Interesse. Auch wenn moderne Simulationsrechnungen die Aktivierung des Betons gut modellieren können, kann auf validierende Messungen nicht verzichtet werden, da Materialzusammensetzungen, Bestrahlungshistorie und andere Parameter nicht hinreichend gut bekannt sind. Die bisher eingesetzten Labormessungen sind teilweise mit erheblichem Aufwand zur Probenaufbereitung verbunden und daher zeit- und kostenintensiv.

Das durch das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU) geförderte Forschungsprojekt 4717R01364 wurde von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH in Kooperation mit der Universität zu Köln bearbeitet und hatte das Ziel, die Beschleuniger-Massenspektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) auf ihre Eignung als effiziente und zuverlässige

Messmethode zur radiologischen Charakterisierung schwer messbarer Radionuklide zu prüfen und zu erarbeiten, ob sie einen direkten messtechnischen Zugang zu diesen, bisher konservativ abgeschätzten, Nukliden darstellen kann. Das Projekt wurde durch die Kerntechnische Entsorgung Karlsruhe GmbH (KTE) freundlich unterstützt, indem Betonproben aus den Biologischen Schilden der kompakten natriumgekühlten Kernreaktoranlage (KNK-II) und des Mehrzweckforschungsreaktors (MZFR) in Karlsruhe sowie zugehörige Nuklidvektoren zur Verfügung gestellt wurden.

Des Weiteren sollte das Projekt den aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik auf dem Gebiet der radiologischen Charakterisierung untersuchen und mit Hilfe eines geeigneten Messverfahrens eine solche Charakterisierung durchführen. Als Anwendungsfall wurde hierfür die Charakterisierung von aktivierten Betonstrukturen im Biologischen Schild gewählt, da diese einen erheblichen Teil derjenigen Reststoffe ausmachen, die in Teilen als radioaktive Abfälle entsorgt werden müssen. Konkret stand folglich im Fokus, die radiologische Charakterisierung von Schwerbeton mithilfe des schwer zu messenden  $^{41}\text{Ca}$  zu testen und auf Ihre Anwendbarkeit in der Stilllegung hin zu untersuchen und zu bewerten.

Darüber hinaus sollte betrachtet werden, ob schwer messbare Nuklide als Schlüssel-nuklide genutzt werden können und inwieweit auf diese Weise der Problematik kurzer Halbwertszeiten bei bestimmten Schlüssel-nukliden begegnet werden kann, die in der Stilllegung bei Projektlaufzeiten von 20 Jahren und mehr, z. B. bei der Verwendung von  $^{60}\text{Co}$ , auftreten kann.

Forschung und Entwicklung gehören zu den Grundvoraussetzungen für die ständige Verbesserung der Sicherheit in der Kerntechnik. Daher gehört zu den grundlegenden Zielen der GRS, den aktuellen Stand von Wissenschaft und Technik nicht nur zu kennen und jederzeit darstellen zu können, sondern auch die Weiterentwicklung des Standes von Wissenschaft und Technik aktiv zu betreiben.

## **1.1 Aufbau des vorliegenden Berichtes**

Der vorliegende Bericht gibt in Abschnitt 2.1 einen Überblick über die aktuellen Anforderungen des kerntechnischen Regelwerks in Deutschland hinsichtlich der radiologischen Charakterisierung. Neben einschlägigen Dokumenten des deutschen Regelwerks, wird hierbei auch eine Übersicht über international gültige Dokumente der Kernenergie-Agentur der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung

(OECD/NEA) und der Internationalen Atomenergie-Organisation (International Atomic Energy Agency, IAEA) gegeben. Am Ende dieses Abschnitts geht der Bericht außerdem auf die besonderen Anforderungen der Charakterisierung von Betonstrukturen ein. Hierzu wurden die gültigen DIN-Normen analysiert und die wichtigsten Vorschriften und Berechnungsgrundlagen extrahiert.

Im Rahmen dieses Projektes wurde außerdem eine Übersicht über aktuelle Verfahren zur radiologischen Charakterisierung erstellt (Abschnitt 2.2). In diesem Zusammenhang wurden die Anwendungsgebiete sowie die Vor- und Nachteile verschiedener zerstörungsfreier und nicht zerstörungsfreier Methoden analysiert und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit aufbereitet. Hierbei lag ein besonderes Augenmerk auf den zu untersuchenden Radionukliden. Aufgrund der in diesem Vorhaben durchgeführten Untersuchungen mittels AMS wird die Flüssigszintillation als eine der vergleichbaren Charakterisierungstechniken hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit und Präzision ausführlich beschrieben.

Abschnitt 3 behandelt drei wesentlich Punkte des Vorhabens. Zum einen wird in Abschnitt 3.1, die physikalische und technische Nachweisbarkeit von Radionukliden thematisiert. In diesem Zusammenhang steht eine Einordnung der Begriffe „leicht messbare Radionuklide“ und „schwer messbare Radionuklide“, welche besonders im Bereich der Charakterisierung von aktivierten Bauteilen eine große Rolle spielt. In Abschnitt 3.2 geht der Bericht kurz auf die Besonderheiten von Schwerbeton in kerntechnischen Anlagen ein, da dieser im Rahmen des Projektes als Testfall für die Erforschung geeigneter Charakterisierungsmethoden genutzt wurde. Als Messmethode wurde für diese Zwecke die AMS gewählt. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens und des für die durchgeführten Messungen eingesetzten Systems findet sich in Abschnitt 3.3 des Berichts. In diesem Abschnitt werden zum einen die technischen und physikalischen Grundlagen der AMS vorgestellt und zum anderen geht der Abschnitt auf die Besonderheiten hinsichtlich der Charakterisierung von Schwerbeton ein.

Die durchgeführten Messungen und deren Ergebnisse sind in Abschnitt 4 zusammengefasst. Dieser unterteilt sich in mehrere Bereiche: Zunächst wird die im Rahmen des Vorhabens durchgeführte Probenaufbereitung beschrieben (Abschnitt 4.1), bevor auf die Messungen am Kölner 6 MV Teilchenbeschleuniger (AMS-Messungen) zur Bestimmung des  $^{41}\text{Ca}$ -Anteils in Schwerbetonproben (Abschnitt 4.2) eingegangen wird. Es folgt die begleitende gammaspektrometrische Untersuchung ähnlicher Materialproben (Abschnitt 4.3) sowie die Beschreibung zusätzlich durchgeführter AMS-Messungen zur

Bestimmung des  $^{14}\text{C}$ -Anteils in den Schwerbetonproben (Abschnitt 4.4). Im letzten Abschnitt 4.5 werden vorläufige Ergebnisse einer Vergleichsmessung von Referenzproben aus einem Ringversuch vorgestellt.

Eine Einordnung und Bewertung der in diesem Vorhaben erzielten Ergebnisse ist in Abschnitt 5 gegeben. An dieser Stelle wird außerdem auf entscheidende Faktoren für den Einsatz von  $^{41}\text{Ca}$  und  $^{14}\text{C}$  als Schlüsselnuklide in einem Nuklidvektor eingegangen und noch einmal ein direkter Vergleich zur Flüssigszintillationsmethode (Liquid Scintillation Counting, LSC) gezogen.

In Abschnitt 6 dieses Berichts wird außerdem kurz auf den im Projekt erfolgten nationalen sowie internationalen Erfahrungsaustausch eingegangen.

Abschließend gibt Abschnitt 7 einen Ausblick auf Anknüpfungspunkte und weitere nahliegende Überlegungen, die sich im Laufe des Projektes für einen möglichen Anschluss ergeben haben.

Die Messprotokolle der AMS-Messungen, die diesem Projekt zugrunde liegen, sind als Anhang in diesem Bericht enthalten.

## **2 Kurzdarstellung des relevanten Standes von Wissenschaft und Technik**

### **2.1 Anforderungen des kerntechnischen Regelwerks an eine radiologische Charakterisierung**

Gemäß den Voraussetzungen für eine Stilllegungsgenehmigung ist in Deutschland nach § 7 (2) Nr. 3 Atomgesetz (AtG) der Nachweis der erforderlichen Schadensvorsorge zu erbringen. Dazu sind nach § 3 Atomrechtliche Verfahrensverordnung (AtVfV) Unterlagen zur Prüfung der Zulassungsvoraussetzungen sowie nach § 19b AtVfV eine Beschreibung der anfallenden radioaktiven Reststoffe erforderlich, was eine radiologische Charakterisierung impliziert /RIE 16/. Des Weiteren wird eine radiologische Charakterisierung durch die ESK-Leitlinien zur Stilllegung kerntechnischer Anlagen /ESK 15/ sowie implizit auch vom Stilllegungsleitfaden /BMU 16/ gefordert.

Die radiologische Charakterisierung lässt sich in mehrere Schritte unterteilen, die im Verlauf der Stilllegung in der Regel einen zunehmend höheren Grad der Detaillierung erreichen /ESK 15/. Der erste Schritt der Charakterisierung sollte hierbei der Schaffung von Grundlagen für die Stilllegungsplanung dienen. Hierzu ist vorgesehen, dass Aktivitätsinventar in ausreichender Detailtiefe zu erfassen um Aussagen zu Abbaustrategien, Mengengerüsten der verschiedenen Entsorgungswege sowie zur Entlassung des Standortes treffen zu können. In diesem Zusammenhang ist – soweit erforderlich – zu prüfen, ob und wie tief Kontaminationen und Aktivierungen in Gebäudestrukturen eingedrungen sind. Die späteren Schritte der radiologischen Charakterisierung, welche während des Abbaus erfolgen, dienen der Planung konkreter Maßnahmen zum Schutz vor äußerer und innerer Strahlenexposition des Personals sowie der Validierung berechneter Aktivitäten.

Das im Rahmen der Stilllegungsplanung zu erstellende Entsorgungskonzept muss unter anderem eine Beschreibung und Klassifizierung der anfallenden radioaktiven Reststoffe, sowie das zugehörige Abfallmanagement und das Freigabeverfahren für Stoffe und Gegenstände beinhalten.

Weitere Vorgaben hinsichtlich der Probennahme und deren Vermessung sind im Stilllegungsleitfaden /BMU 16/ zu finden. Das Radionuklidgemisch und die relativen Anteile der einzelnen Radionuklide sind an repräsentativen Materialproben mittels spektrometrischer Messverfahren und gegebenenfalls erforderlicher Radionuklidanalysen zu

ermitteln. Außerdem ist die räumliche Aktivitätsverteilung durch Stichproben an Material oder an Oberflächen zu bestimmen. Aus dem ermittelten Radionuklidgemisch sind die Schlüsselnuklide (leicht messbare Radionuklide) festzulegen, über die mit Hilfe des Nuklidvektors bei der Freimessung die Gesamtaktivität sowie die Aktivität der Einzel-nuklide abgeleitet werden kann.

Neben den bereits genannten Empfehlungen und Leitfäden sind auch untersetzende Literatur in Form von DIN-Normen zu beachten. Von besonderer Bedeutung ist an dieser Stelle die DIN 25457-1, „Aktivitätsmessverfahren für die Freigabe von radioaktiven Stoffen und kerntechnischen Anlagenteilen – Teil 1: Grundlagen“, in welcher gängige Messverfahren und grundlegende Modelle zu Messunsicherheiten zusammengefasst sind, /DIN 14/. Bezogen auf dieses Vorhaben ist ebenfalls der Teil 6 der DIN 25457-1, „Bauschutt und Gebäude“, von Bedeutung, /DIN 15/.

Die DIN 25457-1 beschreibt ausführlich die Messunsicherheiten Typ A und Typ B, welche sich nach DIN V ENV 13005 richten. Messunsicherheiten des Typs A können als Standardabweichungen aus mehrfach wiederholten oder zählenden Messungen bestimmt werden. Als Beispiel wird hier die Messunsicherheit der Messeinrichtung selbst genannt. Messunsicherheiten des Typs B können als Standardabweichungen aus Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen auf der Basis von Erfahrung oder anderen Informationen bestimmt werden. An dieser Stelle wird als Beispiel das für die Kalibrierung verwendete Nuklidgemisch genannt.

Als wesentliche Einflüsse zur Messunsicherheit werden die Schwankungsbreite der Geometrie und der Selbstabschirmung des Messgutes, die Schwankungsbreiten der Aktivitätsverteilung im Messgut, des Nulleffekts, der Aktivitätsanteile der Radionuklide im Radionuklidgemisch in Relation zu den festgelegten Anteilen im Nuklidvektor, des Entnahmefaktors bei indirekter Oberflächen-Gesamtaktivitätsmessung, des Gehalts natürlicher Radionuklide im Messgut sowie die Messunsicherheit bei der verwendeten Kalibrierung genannt.

Im Allgemeinen haben sich hinsichtlich der Quantifizierung der Messunsicherheiten zwei Ansätze etabliert: Bei einem realitätsnahen Ansatz müssen Messunsicherheiten des Typs A und des Typs B berücksichtigt werden und die verwendeten Parameter werden möglichst realistisch gewählt. Bei einem konservativen Ansatz können, durch eine ausreichend konservative Abschätzung der Parameter, die Messunsicherheiten des Typs B

vernachlässigt werden. Die DIN 25457-1 geht auf diese beiden Möglichkeiten und die damit verbundenen statistischen Verfahren im Detail ein.

In Übereinstimmung mit der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) unterscheidet die DIN 25457-6, im Hinblick auf die Messung, die Untersuchung und die Freigabe, zwischen Bauschutt und Gebäuden. In diesem Teil der Norm wird noch einmal sehr detailliert auf nötige Voruntersuchungen, durchzuführende Messungen und Nuklidvektoren sowie zugehörige Schlüsselnuclide eingegangen. Die Aktivität  $A_j$  des Radionuklids  $j$  ergibt sich aus der Aktivität  $A_i$  des Schlüsselnuclids  $i$  durch Multiplikation mit dem Hochrechnungsfaktor  $f_{ij}$ , vgl. (2.1).

$$A_j = A_i f_{ij} \quad (2.1)$$

Der Hochrechnungsfaktor  $f_{ij}$  bestimmt sich aus der Untersuchung einer repräsentativen Probe als das Verhältnis der Aktivität des Radionuklids  $j$  zur Aktivität des zugehörigen Schlüsselnuclids  $i$ . Bezogen auf die Aktivität des Schlüsselnuclids in der freizugebenden Materialcharge können Radionuklide mit einem relativen Anteil von weniger als 1 % hierbei unberücksichtigt bleiben. Ferner können weniger relevante Radionuklide gemäß des 10 %-Abschneidekriteriums ebenfalls vernachlässigt werden. In diesem Fall muss der Nuklidvektor jedoch gekennzeichnet und als „abgeschnitten“ bezeichnet werden.

Weitere Informationen hierzu finden sich auch in der internationalen Literatur. Im Folgenden sind in diesem Zusammenhang nur einige der einschlägigen Veröffentlichungen aufgeführt:

- OECD/NEA Radiological Characterisation for Decommissioning of Nuclear Installations, 2013 /OECD 17/
- IAEA Safety Standards, Fundamental Safety Principles SF-1, 2014 /IAEA 06/
- IAEA Safety Standards, Decommissioning of Facilities, GSR Part 6, 2006 /IAEA 14a/
- IAEA Safety Standards, Radiation Protection and Safety of Radiation Sources: International Basic Safety Standards, GSR Part 3, 2014 /IAEA 14b/

## **2.2 Aktuelle Verfahren zur radiologischen Charakterisierung national wie international und deren Anwendungsbereiche sowie Eignungsgrenzen**

Für die Durchführung einer radiologischen Charakterisierung haben sich in den vergangenen Jahren eine Vielzahl von Verfahren etabliert. Hierzu zählen unter anderem zerstörungsfreie Verfahren wie Dosisleistungsmessungen, Oberflächenkontaminationsmessungen oder die Gammaskpektrometrie, welche vor Ort (in-situ) durchgeführt werden können. Eine Übersicht über die in diesem Bereich etablierten Methoden ist in Tab. 2.1 gegeben. Auffällig an dieser Stelle ist, dass die meisten Methoden sich nur auf Gammastrahler oder Neutronenemitter anwenden lassen. Der Grund hierfür liegt in der sehr begrenzten Reichweite von Alpha- und Betastrahlung in Materie, die dafür sorgt, dass tieferliegende Aktivierungsprodukte aufgrund der Selbstabschirmung durch die umgebende Materialmatrix (z. B. Beton oder Metalleinbauten) praktisch mit oberflächennahen Techniken nicht mit ausreichender Signifikanz nachgewiesen werden können.

**Tab. 2.1** Liste der zerstörungsfreien Messmethoden, die damit verbundene Messung und entsprechende Anwendungsgebiete

Vorrangig aufgeführt sind Methoden für Gammastrahler und Neutronenemitter, da diese sich besonders gut für in-situ Messungen eignen

Zerstörungsfreie Messmethoden		Messung	Anwendungen / Anmerkungen
Gammastrahler	Brutto-Gamma-Messung (Gross-Gamma-Counting)	Nicht nuklidspezifisch	Sinnvoll nur für sehr „stabile“ Nuklidvektoren. Schnelle Messung.
	Gammapektrometrie	Nuklidspezifische und quantitative Messung, in Abhängigkeit von der Energieauflösung	Häufig eingesetzt bei Entscheidungsmessungen und bei komplexeren Nuklidvektoren.
	Gamma-Tomographie	Nuklidspezifische und quantitative Messung	Technik mit Raumkorrekturen in drei Dimensionen.
Neutronenemitter (Passive Techniken)	Passive Summenmessung (Passive Total Counting)	Nicht nuklidspezifisch	Probleme entstehen durch Interferenzen mit anderen Neutronenemittern.
	Passive Koinzidenz-Messung (PNCC) (Passive coincidence counting)	Speziell für spontansplattende Actinide	Genutzt zur Direktmessung von <sup>240</sup> Pu und <sup>239</sup> Pu, bei bekanntem Isotopenverhältnis.
Neutronen-Strahler (Aktive Techniken)	Aktive Koinzidenz-Messung (ANCC) (Active coincidence counting)	Geeignet für spaltbare Nuklide ( <sup>235</sup> U, <sup>239</sup> Pu)	Induzierte Spaltung, über die Anwesenheit einer Neutronenquelle.
	Differenzielle Ausstoßung (DDA) (Differential die-away)	Zur Bestimmung des vorhandenen spaltbaren Materials. Nur für nicht moderierende Materialien	Ein kurzer, intensiver Neutronenstrahl induziert die Spaltung im Material. Der zeitliche Verlauf des Strahlungsrückgangs wird gemessen.
Alpha- / Betastrahler	Brutto Alpha/Beta Messung	nicht nuklidspezifisch und relativ zu einer Kalibrierungsquelle	Aufgrund des Abschirmeffektes nur für Oberflächen oder bei homogenverteilten Aktivitäten einsetzbar.

Aus diesem Grund ist es häufig notwendig, für eine umfassende radiologische Charakterisierung Materialproben zu entnehmen und diese in Laborumgebung zu analysieren. Eine Übersicht über die in diesem Bereich etablierten Methoden ist in Tab. 2.2 gegeben. Die verschiedenen Messverfahren können Auskunft über sowohl typische als auch sogenannte einfach und schwierig messbare Radionuklide geben. Hierzu zählen zum einen die aus dem Zerfall des Brennstoffes stammenden Radionuklide und zum andern die durch Neutronenaktivierung während der Betriebszeit der Anlage, entweder im Brennstoff oder in Bauteilen erzeugten Radionuklide.

**Tab. 2.2** Liste der nicht zerstörungsfreien Messmethoden sortiert nach den Strahlungsarten

Aufgeführt sind außerdem die relevanten Radionuklide, die damit verbundene Probenaufbereitung sowie eine entsprechende Messmethode

Strahlungsart	Radionuklid	Proben-Aufbereitung	Messmethode
Alphastrahler	<sup>210</sup> Po, <sup>224</sup> Ra, <sup>226</sup> Ra, <sup>230</sup> Th, <sup>232</sup> Th, <sup>234</sup> U, <sup>235</sup> U, <sup>236</sup> U, <sup>238</sup> U, <sup>237</sup> Np, <sup>238</sup> Pu, <sup>239</sup> Pu, <sup>240</sup> Pu, <sup>241</sup> Am, <sup>242</sup> Cm, <sup>244</sup> Cm, <sup>252</sup> Cf	Säureaufschluss/Oxidation/ gefolgt von: Fällung, Lösungsmittelextraktion, Ionenaustauschchromatographie, Extraktionschromatographie	Brutto- $\alpha$ -Messung  -Alpha-Spektrometrie
Betastrahler	<sup>45</sup> Ca, <sup>63</sup> Ni, <sup>89</sup> Sr, <sup>90</sup> Sr, <sup>99</sup> Tc, <sup>129</sup> I, <sup>241</sup> Pu	Säureaufschluss/Oxidation/ gefolgt von: Fällung, Lösungsmittelextraktion, Ionenaustauschchromatographie, Extraktionschromatographie	Brutto- $\beta$ -Messung  Flüssigszintillation (LSC)
(flüchtige) Betastrahler	<sup>3</sup> H, <sup>14</sup> C	Destillation, Auswaschen, Zersetzung und Gaseinfang	Brutto- $\beta$ -Messung  Flüssigszintillation (LSC)
Elektroneneinfang	<sup>41</sup> Ca, <sup>55</sup> Fe	Säureaufschluss/Oxidation/ gefolgt von: Fällung, Lösungsmittelextraktion, Ionenaustauschchromatographie, Extraktionschromatographie	Flüssigszintillation (LSC)
Gammastrahler	<sup>60</sup> Co, <sup>106</sup> Ru, <sup>134</sup> Cs, <sup>137</sup> Cs, <sup>152</sup> Eu, <sup>154</sup> Eu, <sup>155</sup> Eu, <sup>241</sup> Am	Trocknen, zermahlen und verdunsten	Gamma-spektrometrie

Für diese Untersuchungen ist es in aller Regel nötig die Proben zu zerkleinern, aufzulösen oder anderweitig chemisch aufzubereiten, um störende Effekte, allen voran die Abschirmung durch umliegendes Material, zu minimieren.

Neben Messverfahren wie der Alpha- oder Gammaskpektrometrie, welche auch im Rahmen der in-situ Messungen eingesetzt werden, kommt in der Laboranalyse häufig die Flüssigszintillationszählung (LSC) zum Einsatz, /HOU 18/. Die Wirkungsweise eines Szintillationszählers basiert im Allgemeinen darauf, dass bestimmte anorganische Substanzen oder organische Verbindungen durch Strahlung zur Emission von Licht (meist im UV- oder sichtbarem Bereich) angeregt werden. Ein Szintillationszähler besteht aus

zwei Komponenten, zu einen dem Szintillator und zum anderen dem Photomultiplier. Durch die Wechselwirkung der geladenen Teilchen, welche direkt oder indirekt aus dem Zerfall des zu untersuchenden Radionuklids stammen, werden die Atome des Szintillatormediums angeregt. Diese Anregungsenergie wird kurz darauf in Form von Photonen wieder abgegeben. Der Photomultiplier verstärkt die Intensität der dabei erzeugten Photonen und sorgt für eine Umwandlung in ein messbares elektronisches Signal. Das auf diese Weise erzeugte Signal verhält sich in erster Ordnung proportional zur Energie der einfallenden Strahlung.

Besonders wichtig für die Flüssigszintillationsmethode ist die chemische Aufbereitung der Proben. Hierbei wird die Probe zunächst aufgelöst und schließlich mit dem flüssigen Szintillationsmedium versetzt. Auf diese Weise ist es möglich besonders hohe Effizienzen zu erzielen. Da jeder Kernzerfall und die damit verbundene energetische Strahlung, Photonen im Szintillationsmedium erzeugt, müssen störende Radionuklide, besonders jene mit einem ähnlichen Energiespektrum, vor der Messung abgetrennt werden. Hierbei sind die anfallenden Sekundärabfälle nicht zu vernachlässigen, da die Aufbereitung zum Zwecke der Aktivitätsabtrennung meist mit einer Vielzahl an chemischen Schritten verbunden ist. Dennoch wird die Flüssigszintillation in vielen Fällen eingesetzt, da sie zum einen eine sehr hohe Nachweiseffizienz hat und zum anderen eine hohe Verfügbarkeit an vielen Standorten aufweist, /HOU 18/.

Auch das in diesem Vorhaben zu untersuchende  $^{41}\text{Ca}$  kann mit Hilfe von LSC untersucht werden. Ausgehend von 2 g Beton und einer fünfstündigen Messung kann für das Detektionslimit ein Richtwert von etwa 0,05 Bq/g angegeben werden /HAM 13/. Diese Veröffentlichung zeigt ferner einen direkten Vergleich zwischen LSC- und AMS-Messungen und Messergebnissen von Betonproben. Aus den Werten lässt sich gut erkennen, dass beide Verfahren für Aktivitäten größer 100 Bq/g absolut vergleichbare Ergebnisse und Messunsicherheiten erzielen. Für den Bereich mit einer Aktivität von unter 1 Bq/g zeigt sich jedoch die zunehmende Messungenauigkeit der LSC-Messungen. Auch andere Veröffentlichungen in diesem Bereich zeigen eine ähnliche Limitierung, aber auch an dieser Stelle wurden Aktivitäten von 25 Bq/g nachgewiesen, /WAR 09/ Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine unzureichende Abtrennung interferierender Radionuklide wie etwa  $^{55}\text{Fe}$  und  $^{63}\text{Ni}$ . Hierdurch kommt es zu einer Überlagerung des zu messenden Signals des Radionuklids  $^{41}\text{Ca}$ . Aufgrund der grundlegend verschiedenen Messverfahren stellen diese Radionuklide für eine AMS-Messungen kein Problem dar, siehe Abschnitt 3.3. Hierdurch sind Detektionsgrenzen von  $3\text{E}-9$  Bq/g möglich /HAM 13/.

Mit Hilfe der genannten Methoden werden in den meisten Fällen einzelne Schlüssel-nuklide gemessen. Über solche Schlüssel-nuklide werden mittels Skalierungsverfahren die Anteile von nicht oder schwer messbaren Radionukliden ermittelt.

Bei der radiologischen Charakterisierung treten Simulationsrechnungen aufgrund der in vielen Fällen zur Verfügung stehenden Rechenkapazitäten immer weiter in den Vordergrund<sup>1</sup>, sodass hier eine optimierte Datenbasis eine wichtige Ergänzung darstellt. Moderne Software auf Basis von Monte-Carlo-Simulationen ist zuverlässig in der Lage, Aktivierungen zu berechnen, sofern die physikalischen Eingangsparameter bekannt sind. Zu diesen Eingangsparametern zählen unter anderem

- das energieabhängige Neutronenspektrum,
- die zeitliche Bestrahlungshistorie,
- die Materialzusammensetzung der zu simulierenden Objekte,
- die Wirkungsquerschnitte der relevanten Kernreaktionen.

Die Eingangsparameter sind in der Praxis nicht immer exakt bekannt, sodass die Validierung von Aktivierungsrechnungen über eine belastbare experimentelle Datenbasis von großer Wichtigkeit ist. Anhand der Messwerte aus der radiologischen Charakterisierung werden die Simulationen überprüft und die Eingangsparameter justiert, sodass die Simulation die reale Aktivierungssituation hinreichend gut darstellt.

---

<sup>1</sup> An dieser Stelle sei auf einschlägige Tagungen im Bereich der Stilllegung kerntechnischer Einrichtung verwiesen, bei denen speziell das Thema der Simulationsrechnungen einen wachsenden Stellenwert einnimmt. In Deutschland werden eine große Anzahl dieser Projekte durch die Wissenschaftlich-Technische Ingenieurberatung GmbH (WTI) umgesetzt, /WTI 16/.



### **3 Messung schwer messbarer Radionuklide**

In der Kerntechnik kommen zur Messung schwer messbarer Nuklide in den meisten Fällen die Methoden der Flüssigszintillation oder der Alpha-Spektrometrie zur Anwendung. Diese Verfahren sind etabliert und die Interpretation der resultierenden Ergebnisse aufgrund der bekannten Messungenauigkeiten verlässlich. Insbesondere die Flüssigszintillation wurde aufgrund des beschriebenen Messaufwandes und der existierenden Anwendungsgrenzen in Bezug auf die Sensitivität des Verfahrens in einigen wissenschaftlichen Anwendungen durch die Beschleuniger-Massenspektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) ersetzt. Hier ist z. B. die  $^{14}\text{C}$ -Datierung zu nennen, bei der geringe Aktivitäten sehr genau vermessen werden müssen, sodass die Flüssigszintillation hier in Grenzbereichen eingesetzt wurde und inzwischen durch moderne AMS-Anlagen mit einer vielfach höheren Sensitivität und einer erheblich verkürzten Messzeit nahezu vollständig ersetzt wurde /KUT 16/.

#### **3.1 Nachweisbarkeit von Radionukliden**

Bei der Charakterisierung durch in-situ Messungen muss der radioaktive Untergrund der Umgebung berücksichtigt werden. Dieser stammt von anderen, zum Teil stärker aktivierten Bauteilen. In diesen Fällen ist es nötig mit der Charakterisierung zu warten, bis Teile dieser Aktivität abgeklungen sind oder die Bauteile sind, wenn möglich, im Vorfeld zu entfernen /OECD 17/.

Im Allgemeinen wird zwischen leicht und schwer messbaren Radionukliden unterschieden. Als leicht zu messende Nuklide werden Gammastrahler bezeichnet, welche Halbwertszeiten von wenigen Jahren bis zu einigen Jahrzehnten haben. In diesen Fällen lässt sich die Aktivität des zu untersuchenden Objektes meist vor Ort (in-situ) und mit relativ einfachen Mitteln, wie z. B. tragbaren Gammaskpektrometern vermessen. Aufgrund der hohen Reichweite der Gammastrahlung werden nicht nur Aktivitäten an der Oberfläche, sondern auch in tieferen Schichten detektiert. Als schwer messbare Nuklide bezeichnet man hingegen Nuklide, die entweder sehr lange Halbwertszeiten haben oder deren Zerfall (z. B. in Folge von Selbstabsorption) nur schwer nachzuweisen ist. Dies ist der Fall bei reinen Alphastrahlern, welche aufgrund der kurzen Reichweite der Alphateilchen schwerer nachzuweisen sind. Ebenfalls zu den schwer messbaren Nukliden zählen solche Isotope, die vornehmlich über Elektroneneinfang zerfallen. Hierbei wird ein Elektron aus der Hülle des Atoms zusammen mit einem Proton aus dem Kern desselben Atoms in ein Neutron umgewandelt. Die freiwerdende Energie in diesem Prozess

wird entweder in Form eines weiteren Elektrons (Auger-Elektron) oder als schwache Röntgenstrahlung emittiert. Die zugehörigen Zerfälle und beteiligten Radionuklide sind nur indirekt und daher schwer messbar.

Aufgrund dieser Problematik ist eine Limitierung von zerstörungsfreien Charakterisierungstechniken im Hinblick auf schwer messbare Nuklide, dass sie nur Aktivitäten auf oder dicht unter der Oberfläche von Materialien messen können. Es ist daher von besonderer Bedeutung auch tiefere Schichten zu untersuchen, um möglicherweise abgeschirmte Strahlung zu erkennen. Aus diesem Grund sind hier in der Regel aufwändigere Laboranalysen und eine damit verbundene Probennahme erforderlich.

### **3.1.1 Probennahme und Umgangskonzepte mit schwer messbaren Nukliden**

Für die Probennahme ist entscheidend, dass die Probe repräsentativ für das zu untersuchende Objekt ist. Je nach Messmethodik muss die Probe hierfür zum einen eine ausreichende Größe aufweisen und zum anderen in ihrer stofflichen Zusammensetzung und Homogenität dem zu untersuchenden Objekt entsprechen. Insbesondere dann, wenn Objekte in diesen Parametern unterschiedlich und inhomogen sind, kommen statistische Probennahmen zum Einsatz, bei denen mehrere Proben erforderlich sind, um anschließend eine für das Objekt repräsentative Aussage treffen zu können. Je nach Probennahmeverfahren oder Messmethode variieren folglich Zeit- und Materialaufwand.

Für eine Probennahme steht eine Vielzahl von Werkzeugen zur Verfügung. Die Bandbreite reicht hier von Hämmern, Bohren und Sägen über Laserablation bis hin zu chemischen Verfahren /OECD 17/. Auch an dieser Stelle zeigt sich, dass der zeitliche und technische Aufwand bei der Probennahme stark variieren kann. In allen Fällen ist es wichtig, dass mit entsprechender Sorgfalt vorgegangen und die verwendete Ausrüstung zwischen den einzelnen Entnahmen vollständig gesäubert wird.

Um anhand von Proben schwer messbare Radionuklide bestimmen und somit eine radiologische Charakterisierung durchführen zu können, sind verschiedene Umgangskonzepte erforderlich, die zunächst – ebenfalls unter anderem auf Basis von Probennahmen – entwickelt werden müssen. Diese Umgangskonzepte legen den Umfang und die Verfahren fest, mit denen die radiologische Charakterisierung durchgeführt werden muss. Liegt eine Kontamination oder Aktivierung mit schwer messbaren Nukliden vor, so kann der Grad der Aktivierung oder Kontamination in vielen Fällen über eine bekannte

Korrelation der schwer messbaren Nuklide zu leicht messbaren Nukliden abgeschätzt werden. Die meist über Gammastrahlung detektierten, leicht messbaren Nuklide, werden häufig als Schlüsselnuklide bezeichnet. In einer Messung wird die Aktivität des Schlüsselnuklides gemessen und anschließend über die Korrelation die Aktivität der schwer messbaren Nuklide berechnet. Die Korrelation wird in einem Nuklidvektor festgehalten, in dem z. B. die einzelnen Aktivitätsverhältnisse der relevanten Nuklide zueinander abgebildet sind.

### 3.1.2 Schlüsselnuklide und deren Einsatz in der Praxis

Eines der am häufigsten verwendeten Nuklide für eine radiologische Charakterisierung ist  $^{60}\text{Co}$ , welches über eine Neutroneneinfang-Reaktion an  $^{59}\text{Co}$  produziert wird,  $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$ . Kobalt lässt sich, zumindest als Spurenelement, in allen Edeltählen und Grafitbauteilen nachweisen. Da  $^{59}\text{Co}$  das einzige stabile Kobaltisotop ist, mit einer verhältnismäßig großen Wahrscheinlichkeit Neutronen einzufangen (37 barn für thermische Neutronen<sup>2</sup>), können bis zu einem Drittel des gesamten Kobalts während der Laufzeit eines Reaktors zu  $^{60}\text{Co}$  umgewandelt werden, /IAEA 98/. Aufgrund der sequenziellen Abstrahlung von zwei Gamma-Quanten mit Energien von 1.137 keV und 1.332 keV<sup>3</sup>, ist  $^{60}\text{Co}$  einfach identifizierbar. Hiermit lassen sich auch Korrosions- und andere Schäden an Rohrleitungen feststellen, da Kobalt teilweise mit den eisenhaltigen Bestandteilen der Korrosion ausgeschwemmt wird, /IAEA 98/. Diese Vorteile sind besonders im Betrieb, dem Nachbetrieb und zu Beginn der Stilllegung einer Anlage von großer Bedeutung und machen  $^{60}\text{Co}$  zu einem Schlüsselnuklid. Für längerfristige Stilllegungs- oder Altlastensanierungsprojekte eignet sich  $^{60}\text{Co}$  jedoch nur bedingt, da es aufgrund seiner kurzen Halbwertszeit von 5,3 Jahren<sup>4</sup> schnell an Aktivität und damit an Aussagekraft verliert. So wäre die anfängliche Aktivität, 10 Jahre nach Abschaltung der Anlage, um etwa 75 % gesunken. Mit der reduzierten Aktivität geht bei gleicher Messzeit eine reduzierte Zählrate einher. Auch wenn sich die Aktivität von  $^{60}\text{Co}$  grundsätzlich noch messen lässt, werden die Aussagen, die auf Basis einer solchen Messung getroffen werden können, unsicherer, da die relative Unsicherheit der Zählrate  $N$  durch  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  gegeben ist und somit für kleinere Zählraten steigt. Für einen relativen Fehler in der Größenordnung von 1 %

---

<sup>2</sup> Japan Atomic Energy Agency, Nuclear Data Center, Abgerufen am 05.06.2020, [www.ndc.jaea.go.jp](http://www.ndc.jaea.go.jp)

<sup>3</sup> National Nuclear Data Center, Abgerufen am 18.06.2020, [www.nndc.bnl.gov](http://www.nndc.bnl.gov)

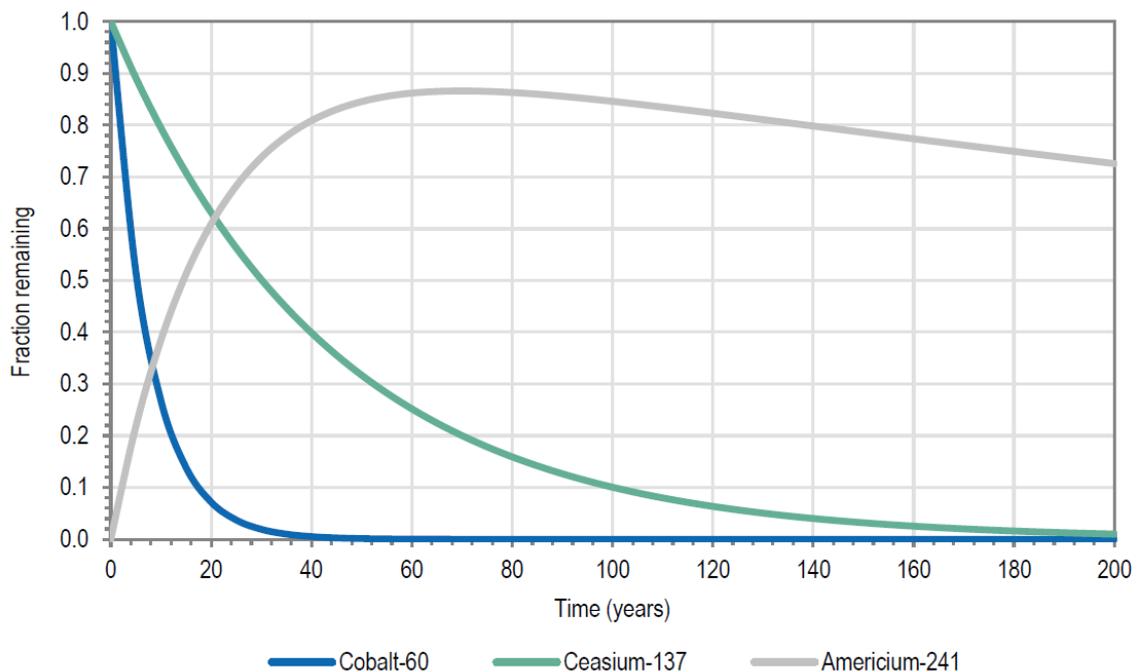
<sup>4</sup> National Nuclear Data Center, Abgerufen am 27.04.2020, [www.nndc.bnl.gov](http://www.nndc.bnl.gov)

sind folglich  $1E4$  detektierte Ereignisse erforderlich. In Abschnitt 3.2, wird auf den Anwendungsfall in Schwerbeton näher eingegangen. Auch hier zeigt sich, dass im Laufe einiger Jahrzehnte  $^{60}\text{Co}$  in der Aktivität von anderen Nukliden wie  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{63}\text{Ni}$  oder das sehr langlebige  $^{41}\text{Ca}$  um Größenordnungen überragt wird.

Als Beispiel hierfür lässt sich das Kernkraftwerk Rheinsberg (KKR) heranziehen, welches am 1. Juni 1990 endgültig abgeschaltet wurde. Der erstmalige Antrag auf Stilllegung wurde am 26. März 1992 gestellt und die entsprechende Stilllegungsgenehmigung am 28. April 1995 erteilt. Aufgrund der Komplexität der Anlage hinsichtlich ihrer Lage innerhalb eines Naturschutzgebietes und der großen Anzahl an Gebäudeteilen, welche unter anderem zu Forschungszwecken und für Experimente genutzt wurden, verzögerte sich der Fortschritt der Stilllegung stetig. Aus diesem Grund wurde bereits im Jahr 2012 die Verfahrensweise bei der Inkorporationsüberwachung durch die amtliche Messtelle, von  $^{60}\text{Co}$  auf die Messung von  $^{241}\text{Am}$  im Urin der Testgruppe, umgestellt, /EWN 13/. Zu diesem Zeitpunkt waren bereits vier Halbwertszeiten des  $^{60}\text{Co}$  vergangen und die verbleibende Aktivität auf 6,25 % der ursprünglichen Aktivität gesunken. Im Gegensatz dazu steht die Aktivität des Radioisotopes  $^{241}\text{Am}$ , mit einer Halbwertszeit von 432,6 Jahren <sup>5</sup>, welche, durch den Zerfall von  $^{241}\text{Pu}$ , stetig anwächst, vgl. Abb. 3.1.

---

<sup>5</sup> National Nuclear Data Center, Abgerufen am 27.04.2020, [www.nndc.bnl.gov](http://www.nndc.bnl.gov)



**Abb. 3.1** Zerfall und Zuwachs der gängigen Radionuklide, für die Basis von Skalierungsrechnungen /OECD 17/

Ein weiteres, sehr häufig im Rahmen von radiologischen Charakterisierungen herangezogenes Radionuklid ist  $^{137}\text{Cs}$ , ebenfalls in Abb. 3.1 zu sehen. Das Radionuklid  $^{137}\text{Cs}$  wird direkt bei der Kernspaltung von  $^{235}\text{U}$  erzeugt. Da  $^{137}\text{Cs}$  sehr gut wasserlöslich ist, lässt es sich in allen Primärkühlkreisläufen nachweisen, /IAEA 98/. Folglich eignet es sich sehr gut, um Kontaminationen durch Leckagen festzustellen und in Bezug auf Ausbreitung und Eindringtiefe zu untersuchen. Der Nachweis geschieht über die charakteristische Gammastrahlung mit einer Energie von 661 keV<sup>6</sup>. Für die radiologische Charakterisierung in Bezug auf die Aktivierung ist  $^{137}\text{Cs}$  jedoch nur bedingt einsetzbar, da natürliches Uran in Baumaterialien nur in geringsten Spuren enthalten ist.

Die Verwendung von Schlüsselnukliden und Nuklidvektoren ist eine etablierte Methode, die in vielen Anwendungsfällen eine hinreichend präzise radiologische Charakterisierung ermöglicht. Dennoch sind bei derartigen Umgangskonzepten mit schwer messbaren Nukliden an vielen Stellen Annahmen erforderlich, die stets mit Unsicherheiten verbunden sind. Die Unsicherheiten umfassen zum einen statistische Fehler und Messungenauigkeiten, zum anderen aber auch Unsicherheiten in der Kenntnis der physikalischen Parameter bei der Aktivierung, wie Neutronenspektrum und Bestrahlungsdauer,

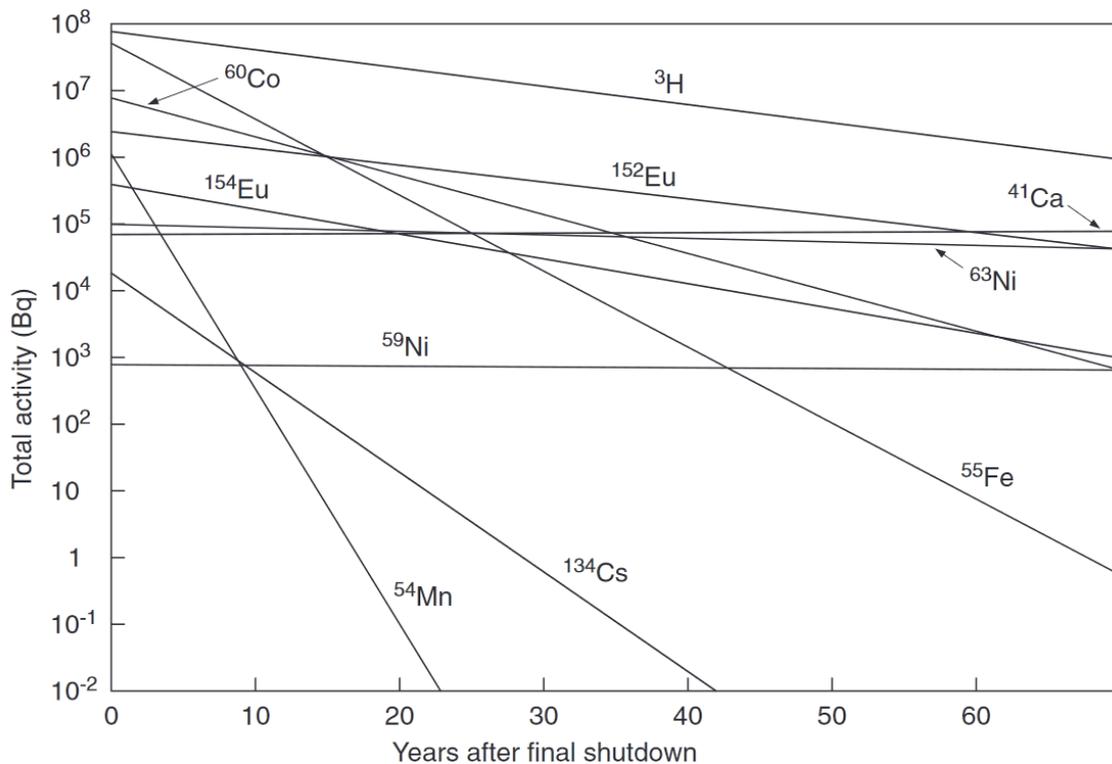
<sup>6</sup> National Nuclear Data Center, Abgerufen am 18.06.2020, [www.nndc.bnl.gov](http://www.nndc.bnl.gov)

Materialzusammensetzungen und Homogenität der Materialverteilung. Insbesondere wenn Spurenelemente als Schlüsselnuklide zum Einsatz kommen, wirken sich kleine Inhomogenitäten oder Unsicherheiten in der exakten Materialzusammensetzung relativ zur absoluten Menge des Spurenelements erheblich aus. Damit diese Fehlerquellen nicht zu einer Unterschätzung der Aktivität der zu untersuchenden Objekte führen, werden Konservativitäten in den Umgangskonzepten vorgesehen, die grundsätzlich radiologisch ungünstige Sachverhalte unterstellen, und somit ein Unterschätzen der radiologischen Bedeutung verhindern. Dennoch sollen die Mengen an radioaktiven Abfällen, die im Zuge der Stilllegung anfallen, möglichst geringgehalten werden. Daher ist das stete Verbessern der Methoden im Sinne der Abfallvermeidung von Interesse. Aber auch im Hinblick auf die Sicherheit bei der Stilllegung ist das Verständnis von Aktivierungsprozessen und das Wissen über schwer messbare Radionuklide von Bedeutung, um etwaige radiologische Risiken berücksichtigen zu können, wie z. B. Inkorporationsrisiken durch Stäube bei Schneidvorgängen.

Aus diesen Gründen ist es wichtig, Methoden für eine verlässliche radiologische Charakterisierung zu entwickeln, welche in der Lage sind auch schwer messbare Radionuklide zuverlässig und präzise zu bestimmen.

### 3.2 Anwendungsgebiet Schwerbeton – Biologischer Schild

Im Rahmen des Projektes wurde als Anwendungsbeispiel die radiologische Charakterisierung von Schwerbeton ausgewählt. Die Gründe für diese Auswahl sind im Wesentlichen, dass zum einen im Beton aufgrund von Neutronenaktivierung unter anderem das schwer messbare  $^{41}\text{Ca}$  produziert wird, das am Ende einer Laufzeit eines Kernkraftwerkes in relevanten Mengen in der Betonmatrix vorliegt. Bereits nach rund 50 Jahren ist  $^{41}\text{Ca}$  das Nuklid mit der zweithöchsten Aktivität nach  $^3\text{H}$  (s. Abb. 3.2). Die Freigrenzen der StrlSchV liegen für  $^{41}\text{Ca}$  jedoch um den Faktor 100 niedriger als bei  $^3\text{H}$ , sodass  $^{41}\text{Ca}$  für die Freigabe eine Rolle spielt. Zum anderen stellt der Abbau des Biologischen Schildes in Stilllegungsprojekten einen wichtigen Arbeitsschritt dar, der mit einem erheblichen Aufkommen an radioaktivem Abfall einhergeht, da große Teile des Schwerbetonkörpers als radioaktiver Abfall entsorgt werden müssen.



**Abb. 3.2** Abklingen der Gesamtaktivität relevanter Nuklide im Biologischen Schild eines WWER-500 mit einer mittleren Leistung von  $1800 \text{ MW}_{\text{th}}$  und einer Laufzeit von 50 Jahren /IAEA 98/

Für den Biologischen Schild wird in der Regel bei allen Reaktortypen in Deutschland Schwerbeton verwendet. Dieser dient zum einen als solider und langlebiger Baustoff und gleichzeitig als Abschirmung gegen die radioaktive Strahlung. Schwerbeton zeichnet sich durch eine besonders hohe Dichte im Vergleich zu herkömmlichen Betonsorten aus.

Die hohe Dichte wird durch Zuschlagsstoffe erreicht, die je nach Schwerbetonsorte variieren kann. In den meisten Fällen handelt es sich um Barytbeton, bei dem Barium ein wesentlicher Bestandteil des Zuschlags ist. Durch die hohe Dichte und Ordnungszahl der Zuschlagsstoffe, schirmt der Beton Neutronen- und Gammastrahlung des Reaktorkerns effektiv ab /AYG 19/. Im Falle des Kernkraftwerks Neckarwestheim 2 hat der Biologische Schild z. B. eine Gesamtmasse von etwa 1.850 Mg, /ENBW 18/. Aufgrund dieser hohen Masse und der zentralen Position im Kernkraftwerk kommt dem Biologischen Schild im Hinblick auf die Entsorgung und den Strahlenschutz nach der Entfernung des Reaktordruckbehälters eine große Relevanz zu.

Aus den Erfahrungen in der Stilllegung in Deutschland zeigt sich, dass insbesondere beim Biologischen Schild das Trennen freigabefähiger Reststoffe von radioaktiven Abfällen nicht nur grundsätzlich durch die Regelungen der Freigabe vorgeschrieben, sondern auch zweckmäßig ist. So wurde bereits in vielen Fällen nur der innere Teil des Biologischen Schildes als radioaktiver Abfall entsorgt. In den äußeren Bereichen ist die Neutronenstrahlung schon so weit abgeschirmt, dass dort nur eine sehr geringe Aktivierung stattgefunden hat und im Beton die Freigabewerte nach StrlSchV eingehalten sind. Eine möglichst genaue Kenntnis über die Grenze zwischen diesen beiden Bereichen trägt maßgeblich zur Vermeidung radioaktiver Abfälle bei.

Aus diesen Gründen ist die radiologische Charakterisierung von Schwerbeton und somit die Nachweisbarkeit von schwer messbaren Radionukliden von großer Bedeutung. Ferner sind die aktivierten Bereiche des Biologischen Schildes erst einige Jahre nach Beginn der Stilllegung zugänglich und können daher vergleichsweise spät charakterisiert und abgebaut werden. Hierdurch können bei der Verwendung kurzlebiger Radionuklide als Schlüsselnuclide große Messfehler auftreten.

Über die Betrachtung des Biologischen Schildes hinaus, ist die radiologische Charakterisierung von Betonstrukturen insbesondere bei der Freigabe von stehenden Strukturen und ganzen Gebäuden erforderlich. In solchen Fällen ist nicht nur eine oberflächennahe Charakterisierung, sondern auch eine systematische Beprobung erforderlich. Nur auf diese Weise lassen sich mögliche Kontaminationen bzw. Aktivierungen im Inneren der Strukturen erkennen.

Die Summe dieser Anforderungen schließt eine Großzahl der in Abschnitt 2.2 genannten Verfahren für eine radiologische Charakterisierung aus, da diese entweder nur auf

oberflächliche Kontaminationen bzw. Aktivierungen anwendbar sind oder sich auf nicht bzw. kaum vorhandene Nuklide beziehen.

Im Falle des Betons wird in der Regel auf das Schlüsselnuklid  $^{152}\text{Eu}$  zurückgegriffen, das über sein charakteristisches Gammaspektrum über Germaniumdetektoren grundsätzlich sehr gut zu identifizieren ist. Da Europium jedoch nur in Spuren im Beton oder Schwerbeton enthalten ist, ist eine erfolgreiche Charakterisierung von Beton auf die Detektion mit entsprechend sensitiven Methoden angewiesen. Die genaue Menge und die Verteilung des Spurenelements im Beton lassen sich aufgrund der geringen absoluten Menge nur mit großen relativen Fehlern abschätzen. Erfolgt auf Basis einer Messung der spezifischen  $^{152}\text{Eu}$ -Aktivität, in die eine Abschätzung des  $^{152}\text{Eu}$ -Gehaltes eingeht, eine Bestimmung des Neutronenflusses zur Berechnung der Aktivierung von schwer messbaren Nukliden, sind die Unsicherheiten vergleichsweise groß (s. hierzu auch Abschnitt 4.3.2). Ein Vorteil des Schlüsselnuklids  $^{152}\text{Eu}$  ist die verglichen mit  $^{60}\text{Co}$  etwas längere Halbwertszeit von etwa 13 Jahren<sup>7</sup>, sodass sich die spezifische Aktivität von  $^{152}\text{Eu}$  langsamer verringert.

### **3.3 Beschleuniger-Massenspektrometrie**

Zu den spektrometrischen Untersuchungs- und Messmethoden zählt, neben denen aus Abschnitt 2.2, auch die Massenspektrometrie. Sie gehört zu den nicht zerstörungsfreien Methoden und erfordert in den meisten Fällen, ähnlich wie die Flüssigszintillation auch, eine Aufbereitung der entnommenen Proben.

Der größte Unterschied zu den gängigen Methoden der radiologischen Charakterisierung besteht darin, dass in diesem Fall nicht die Art des radioaktiven Zerfalls und die damit verbundene emittierte charakteristische Energie gemessen werden, sondern die jeweilige Probe hinsichtlich ihrer massenspezifischen Zusammensetzung untersucht wird. Hierdurch ergibt sich, hinsichtlich der zuvor getroffenen Unterscheidung in leicht und schwer messbare Radionuklide eine neue Ausgangslage. Mit Hilfe der Massenspektrometrie können auch Radionuklide mit sehr langen Halbwertszeiten, und damit verbundenen niedrigen spezifischen Aktivitäten, gemessen werden.

---

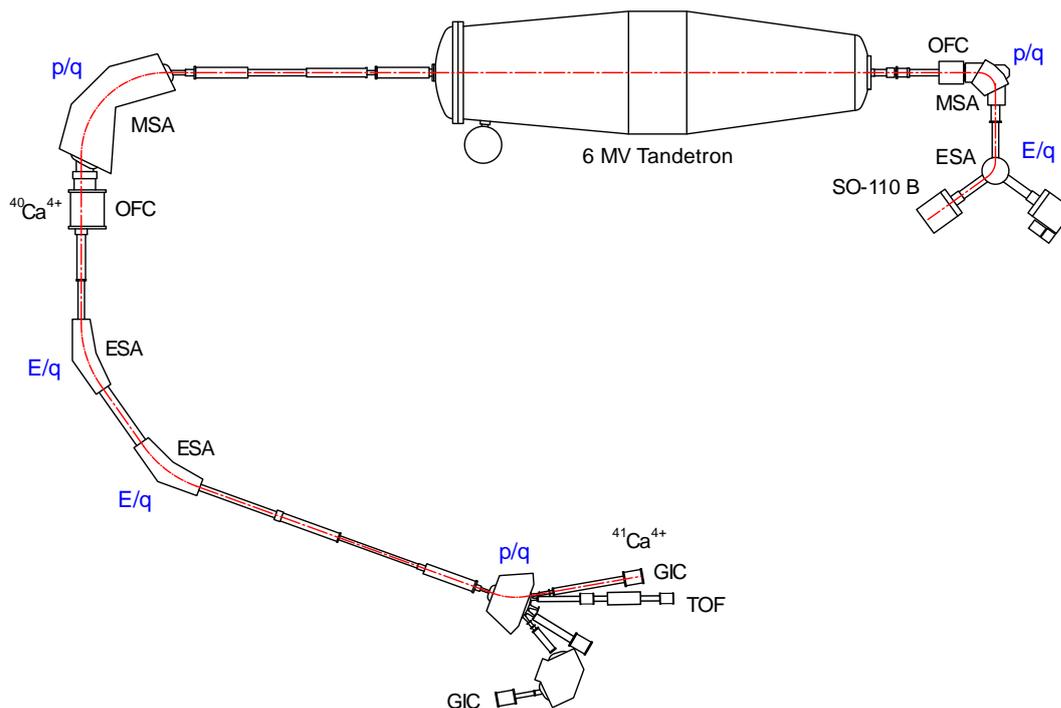
<sup>7</sup> National Nuclear Data Center, Abgerufen am 05.06.2020, [www.nndc.bnl.gov](http://www.nndc.bnl.gov)

Für eine massenspektrometrische Untersuchung werden in der Regel feste oder gasförmige Proben verwendet. Unabhängig davon, werden die Proben zunächst in die Gasphase überführt und anschließend negativ ionisiert. Mittels elektrischer Felder lassen sich diese Ionen beschleunigen, bevor sie einem Analysator zugeführt werden. Ein solcher Analysator besteht aus elektrischen und magnetischen Feldern und trennt den Ionenstrahl nach seinem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis –  $m/q$  – auf, vgl. Abb. 3.3. Dieses Verfahren gehört bereits seit einigen Jahrzehnten zum Stand von Wissenschaft und Technik und wird stetig weiterentwickelt. Anwendung findet es z. B. in der Chemie, der Biochemie, der Materialphysik, der Medizin oder der Umweltanalytik.



**Abb. 3.3** 6 MV AMS-Beschleuniger, wie er für die Messungen im Rahmen des Projektes eingesetzt wurde

In Anwendungsgebieten, in denen die zu untersuchenden Substanzen in makroskopischer Menge vorhanden sind, ist dieses Vorgehen vollkommen ausreichend, um selbst quantitative Aussagen über die Zusammensetzung treffen zu können. Im Rahmen einer radiologischen Charakterisierung sind die zu messenden Radionuklide jedoch oftmals nur in geringsten Mengen vorhanden. Aus diesem Grund ist es erforderlich alle vorhandenen Moleküle im Ionenstrahl zu zerstören, um Verluste auf der einen Seite und Interferenzen auf der anderen Seite zu minimieren.



**Abb. 3.4** Schematische Zeichnung der verwendeten Beschleunigeranlage

Auf der rechten Seite zu sehen die Ionenquelle (SO-110 B), gefolgt vom ersten Analysator, dem 6 MV Tandetron-Beschleuniger, dem zweiten Analysator und dem Teilchendetektor /SPA 19/

Zu diesem Zweck wird in der Beschleuniger-Massenspektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry, AMS), nach der ersten Analysatoreinheit, ein Teilchenbeschleuniger und eine zweite Analysatoreinheit eingesetzt, vgl. Abb. 3.4. Im gesamten System wird ein Hochvakuum von  $1\text{E}-6$  -  $1\text{E}-7$  mbar gehalten, um störende Teilchen und mögliche Wechselwirkungen mit diesen zu minimieren. In Abb. 3.4, auf der rechten Seite, zu sehen ist die Ionenquelle vom Typ SO-110 B. Diese verfügt über ein Probenwechselrad mit insgesamt 200 Plätzen für feste Proben, wodurch eine automatisierte Messung von größeren Probenchargen möglich ist. Gefolgt wird die Ionenquelle vom ersten Analysator. Dieser besteht aus einem  $54^\circ$  elektrostatischen Ablenker (ESA) und einem  $90^\circ$  magnetischen Ablenker (MSA). Der ESA ist aufgrund seines elektrischen Feldes für geladene Teilchen ein Energie-zu-Ladungs-Filter –  $E/q$  –, siehe Gl. (3.1). Wohingegen der Magnet für geladene Teilchen ein Impuls-zu-Ladungs-Filter –  $p/q$  – ist, siehe Gl. (3.2). Schaltet man beide Filter hintereinander so erhält man einen Masse-zu-Ladungs-Filter –  $m/q$  –, siehe Gl. (3.3).

$$\frac{1}{2}mv^2 = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

$$\Rightarrow \frac{E}{q} = |\vec{E}| \quad (\text{für } \vec{B} = 0; \text{ESA}) \quad (3.1)$$

$$\Rightarrow \frac{|\vec{p}|}{q} = 2 \cdot |\vec{B}| \quad (\text{für } \vec{E} = 0, \vec{v} \perp \vec{B}; \text{MSA}) \quad (3.2)$$

$$q|\vec{v}||\vec{B}| = \frac{mv^2}{r} \Rightarrow v = \frac{|\vec{E}|}{|\vec{B}|} \quad \text{mit } \vec{F}_{\text{elektrisch}} = \vec{F}_{\text{magnetisch}}$$

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 r}{E} \quad (3.3)$$

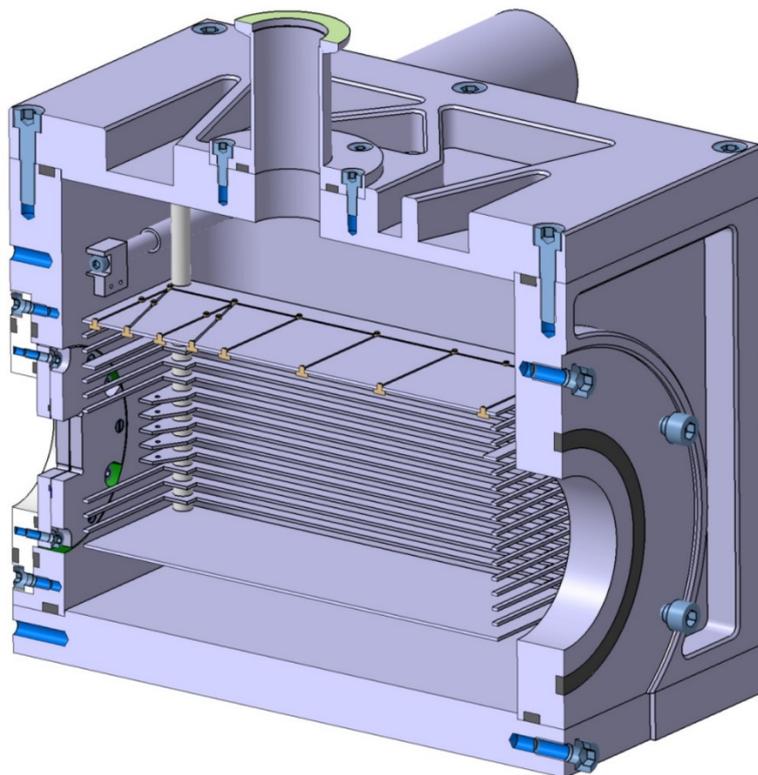
m	Masse
v	Geschwindigkeit
q	Ladung
$\vec{E}$	Elektrisches Feld
$\vec{B}$	Magnetisches Feld
$\vec{p}$	Impuls
E	Energie

Auf diese Weise lassen sich störende Ionen und ionisierte Moleküle bereits vor Eintritt in den Teilchenbeschleuniger aus dem Strahl entfernen, welche zum Teil viele Größenordnungen häufiger im Ionenstrahl enthalten sind als das zu untersuchende Nuklid.

Auf diese erste Massenseparation folgt der Teilchenbeschleuniger, welcher der Methode den Namen gibt. Dieser erfüllt, im Hinblick auf die Spektrometrie, im Wesentlichen zwei Aufgaben: In einem ersten Schritt werden die Ionen von einem positiven Potential in der Mitte des Linearbeschleunigers angezogen und dadurch beschleunigt. Dieses Potential kann, im vorliegenden Beispiel, bis zu sechs Millionen Volt – 6 MV – betragen /DEW 13/. An dieser Stelle durchqueren alle Ionen und Moleküle eine Region mit leicht erhöhtem Gasdruck oder eine sehr dünne Folie (einigen hundert Atomlagen). Das Auftreffen an dieser Stelle mit hoher kinetischer Energie führt zur Desintegration von Molekülen (Coulomb-Explosion). Gleichzeitig werden allen Ionen Elektronen entrissen. Dies führt zu einer Umladung der zuvor negativ geladenen Ionen hin zu positiv geladenen Ionen. Auf diese Weise lässt sich das positive Potential in der Mitte des Beschleunigers ein weiteres Mal nutzen um die, nun positiv geladenen Ionen, abzustößen. Diese Tatsache verleiht dem verwendeten Beschleunigertyp auch seinen Namen, Tandembeschleuniger. Neben dieser ersten Aufgabe des Beschleunigers, Moleküle zu zerstören, ist der Zugewinn an kinetischer Energie seine zweite Aufgabe, welche für die spätere Messung der Ionen von großer Wichtigkeit ist.

Auf den Beschleuniger folgt ein weiterer Massenseparator, siehe Abb. 3.4 linke Seite. Der Grund für diese zweite Separationsstufe liegt in den nun im Ionenstrahl vorhandenen Fragmenten der zerstörten Moleküle, welche ebenfalls abgetrennt werden müssen. Im Anschluss an diese zweite Separationsstufe besteht der Teilchenstrahl ausschließlich aus ionisierten Atomen mit dem gleichen Masse-zu-Ladungszustand-Verhältnis.

Die eigentliche Messung der Ionen findet im Anschluss in einer Gas-Ionisationskammer statt. Dieser Detektor besteht aus einem sehr dünnen Eintrittsfenster (50 nm – 1 µm), welches ein Gasvolumen definiert, sowie mehreren Anoden und einer Kathode, welche ein elektrisches Feld definieren, siehe Abb. 3.5. Innerhalb dieses Volumens werden nun, durch Stöße zwischen den einfallenden Ionen und den Gasmolekülen, Elektronen ausgelöst. Aufgrund des elektrischen Feldes zwischen den Anoden und der Kathode, werden diese Elektronen zu den Anoden hingezogen und können dort detektiert werden. Anhand der Position und der Anzahl an Elektronen im Detektorvolumen, lassen sich Aussagen über die Anzahl und die Art der eintreffenden Teilchen machen.



**Abb. 3.5** Technische Zeichnung eines Gas-Ionisationsdetektors im Querschnitt

Auf der linken Seite in Abb. 3.5 ist das Eintrittsfenster zu sehen, durch das der Ionenstrahl in das Gasvolumen eintritt. Im Inneren des Detektors befinden sich, im oberen Teil, mehrere Anoden in Flugrichtung der Ionen, sowie eine Kathode im unteren Bereich /SPA 19/.

Teilchen mit dem gleichen Masse-zu-Ladungszustand-Verhältnis wie das gesuchte Nuklid nennt man Isobar. Diese lassen sich durch die elektro-magnetischen Filter nicht abtrennen. Im Falle des in diesem Vorhaben untersuchten  $^{41}\text{Ca}$  ist das Isobar  $^{41}\text{K}$ , ein stabiles Kalium-Isotop. Die beiden Elemente unterscheiden sich jedoch in der Kernladungszahl –  $^{41}\text{Ca}$  ( $Z = 20$ ) zu  $^{41}\text{K}$  ( $Z = 19$ ) – und damit auch in ihrem Energieverlust in Materie (Gas). Das beeinflusst wiederum die Anzahl und Position der erzeugten Elektronen im Detektor. Auf diese Weise lassen sich die gesuchten Nuklide von ihren Isobaren unterscheiden. Der Detektor ist damit in der Lage sogar einzelne Atome zu zählen und das, obwohl der Ionenstrahl zunächst eine Vielzahl störender Elemente und Verbindungen enthielt, welche zum Teil  $1\text{E}14$  mal häufiger enthalten sind als das gesuchte Nuklid.

Neben dem gesuchten Radionuklid wird zudem - in der Regel - ein stabiles Isotop des gleichen Nuklids gemessen. In diesem Fall das Isotop  $^{40}\text{Ca}$ . Die Messung erfolgt nach dem magnetischen Ablenker auf der Hochenergieseite des Beschleunigers, in Abb. 3.4 auf der linken Seite zu sehen. Hierbei handelt es sich um einen makroskopisch messbaren Strahlstrom und die Messung erfolgt in einem sogenannten Faraday-Becher.

Auf diese Weise kann für jede Probe ein Verhältnis zwischen den beiden gemessenen Nukliden bestimmt werden,  $R(^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})$ . Dadurch ist die Messung unabhängig von der verwendeten Menge an Probenmaterial und den Verlusten, welche durch den Transport der Teilchen durch das Beschleunigersystem entstehen. So war es im Rahmen dieses Vorhabens möglich Isotopenverhältnisse von  $R = 4,7\text{E}-13$  zu messen. Das bedeutet, dass es möglich war ein  $^{41}\text{Ca}$  Atom aus  $2,1\text{E}12$  Ca Atomen zu separieren und zu messen. Der Blank-Wert dieser Messung betrug  $R_B = 6,3\text{E}-14$ . Dieses Maß gibt Auskunft darüber, welches Isotopenverhältnisse bei einer sogenannten Blank-Probe also einer Probe, welche kein  $^{41}\text{Ca}$  enthalten sollte, gemessen wurde. Diese Falsch-Positiven Ereignisse im Detektor ergeben sich aufgrund von Streuungen und Interferenzen. Da dieser Wert jedoch eine Größenordnung unterhalb des Messwertes liegt, stellt er für die Messung kein Problem dar. So wurden am AMS - Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf ein Isotopenverhältnis von  $1,0\text{E}-12$  bei einem Blank-Wert von  $2,0\text{E}-15$  gemessen. Diese Einrichtung eignet sich besonders gut für Vergleiche, da sie über die gleiche Beschleunigeranlage verfügt wie die Universität zu Köln, /RUG 16/. Eine umfassendere Auflistung zu international vergleichbaren Anlagen und Messergebnissen findet sich in /SPA 19/.

Es gibt jedoch noch eine weitere Grenze für die Messbarkeit von Proben an einer AMS Anlage. Denn auch wenn die zu messenden Verhältnisse zu groß oder untereinander zu verschieden sind, kann es zu Einschränkungen kommen. Ein zu hohes Isotopenverhältniss bedeutet, dass sehr viele Atome des gesuchten Radionuklids in der Probe enthalten sind. Hierdurch kann es zu längerfristigen Verunreinigungen / Kontaminationen der Ionenquelle kommen, wodurch Ergebnisse für nachfolgende Proben verfälscht werden können. In diesem Fall spricht man von Cross-Contamination. Diesem Problem kann entgegengewirkt werden indem das Probenmaterial mit Blank-Material verdünnt wird.

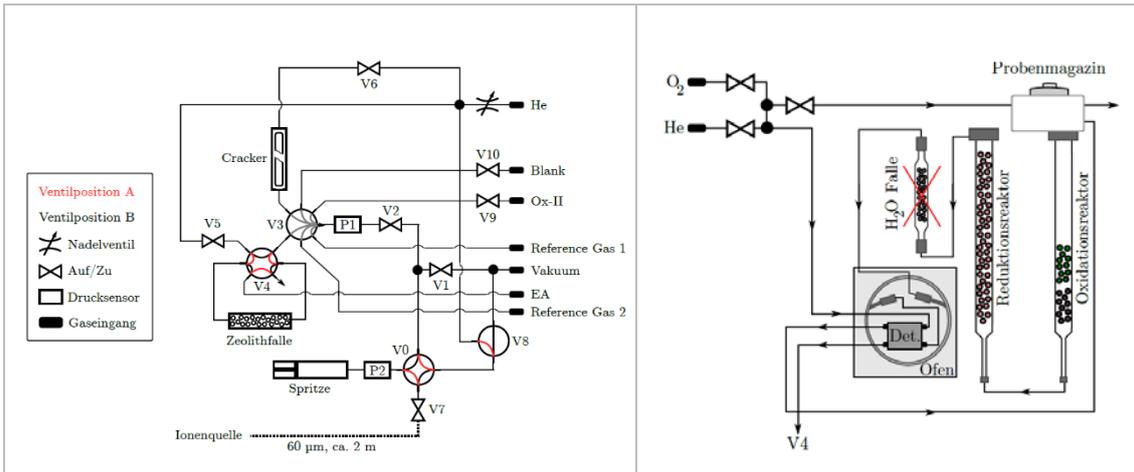
Besonders bei der Messung von  $^{41}\text{Ca}$  wird jedoch die Wichtigkeit der Probenaufbereitung deutlich. Das störende Isobar  $^{41}\text{K}$  ist im Gegensatz zu  $^{41}\text{Ca}$  stabil und bereits zu 6,7 %<sup>8</sup> in der natürlichen Verteilung von Kaliumisotopen enthalten. Hinzu kommt ein Anteil, welcher aus dem zerfallenden  $^{41}\text{Ca}$  entsteht und ein weiterer Anteil, welcher aus der Neutroneneinfangsreaktion an  $^{40}\text{K}(n,\gamma)^{41}\text{K}$  entsteht. Eine detaillierte Beschreibung der Probenaufbereitung ist in Abschnitt 4.2.1 zu finden.

### **3.3.1 Gas-Injektionssystem**

Im Rahmen dieses Vorhabens wurde neben den bereits erwähnten Messungen von  $^{41}\text{Ca}$ -zu- $^{40}\text{Ca}$ -Isotopenverhältnissen ebenfalls damit begonnen das Radionuklid  $^{14}\text{C}$  aus Betonproben zu messen. Zu diesem Zweck wurden neben der AMS-Anlage zwei weitere Bauteile genutzt. Beim ersten Bauteil handelt es sich um ein neu entwickeltes Gas-Injektionssystem, das im Rahmen eines anderen Forschungsvorhabens entwickelt und hier genutzt wurde. Dieses System dient der automatischen Zuführung gasförmiger Materialproben in die Ionenquelle des Beschleunigersystems. Die Gasproben befinden sich hierzu in kleinen Glasampullen. Von diesen passen insgesamt 16 Stück in ein Magazin des Systems. Die Ampullen werden nun aufgebrochen und automatisch mit einer fest definierten und überwachten Menge an Helium-Trägergas vermischt. Dieses Gemisch wird zunächst in eine Metallspritze geleitet, von wo aus es mit einem konstanten Druck und damit konstantem Volumenstrom in die Ionenquelle geleitet werden kann, siehe Abb. 3.1.

---

<sup>8</sup> National Nuclear Data Center, Abgerufen am 27.04.2020, [www.nndc.bnl.gov](http://www.nndc.bnl.gov)



**Abb. 3.6** Gas-Injektionssystem und Elementaranalysator

Auf der linken Seite ist eine schematische Darstellung des Gas-Injektionssystems zu sehen, wie es am Kölner 6-MV-Beschleuniger für die Messung von  $^{14}\text{CO}_2$  Proben zum Einsatz kommt. Auf der rechten Seite ist eine schematische Darstellung des Elementaranalysators zu sehen, siehe /STO 19/.

Das zweite Bauteil ist der Elementaranalysator (EA). Dieser besteht aus einem Oxidationsreaktor, einem Reduktionsreaktor und einer Trennsäule, siehe Abb. 3.1. Die zu untersuchenden Proben werden zunächst in Zinn-Kartuschen gefüllt und anschließend in das Probenmagazin gegeben. Jede Probe wird einzeln im ca. 1.000 °C heißen Oxidationsreaktor unter Zugabe von  $\text{O}_2$  verbrannt. Durch die exotherme Reaktion zwischen  $\text{O}_2$  und Zinn findet die Verbrennung der Probe bei einer Temperatur von ca. 1.800 °C statt. Durch die Katalysatoren  $\text{WO}_3$  und  $\text{CoO}$  entstehen im Oxidationsreaktor die Verbrennungsprodukte  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$ . Die Gase werden im He-Strom durch den Reduktionsreaktor geleitet, in dem  $\text{NO}_x$  an  $\text{Cu}$  zu  $\text{N}_2$  reduziert wird. Anschließend wird das Gasgemisch in der Trennsäule zeitlich getrennt. Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) erzeugt ein Signal, sobald der austretende He-Fluss Verbrennungsgase enthält. Auf diese Weise kann gezielt der  $\text{CO}_2$  Gasstrom in das Gas-Injektionssystem geleitet werden. Dort wird es wie zuvor beschrieben mittels He-Trägergas und einer Metallspritze in die Ionenquelle eingeleitet.

Auf diese Weise ist es möglich feste Proben, ohne eine weitere chemische Aufbereitung und Verarbeitung, in das AMS-System einzuleiten und zu analysieren. Hierdurch können zum einen mögliche Verunreinigungen sowie Verluste von Probenmaterial deutlich reduziert werden. Zum anderen wird durch die kürzere Analysezeit zwischen Probenahme und Messergebnis, eine signifikante Erhöhung des Probendurchsatzes ermöglicht.

## **4 Untersuchungen zur radiologischen Charakterisierung zur Planung und Durchführung von Stilllegungsmaßnahmen und deren Ergebnisse**

Die Untersuchungen hinsichtlich der Anforderungen an eine radiologische Charakterisierung beziehen sich, im vorliegenden Fall, im Wesentlichen auf durchgeführte Untersuchungen an Schwerbeton, wie er häufig in Kernkraftwerken verwendet wird.

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, behandelt das Projekt die radiologische Charakterisierung von neutronenaktiviertem Schwerbeton im Hinblick auf die Messung schwer messbarer Nuklide. Im Folgenden sind die im Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchungen beschrieben, die sich in erster Linie der Messung von  $^{41}\text{Ca}$  widmen. Neben der Betrachtung des  $^{41}\text{Ca}$  wurden ebenfalls Messungen von  $^{14}\text{C}$  durchgeführt.

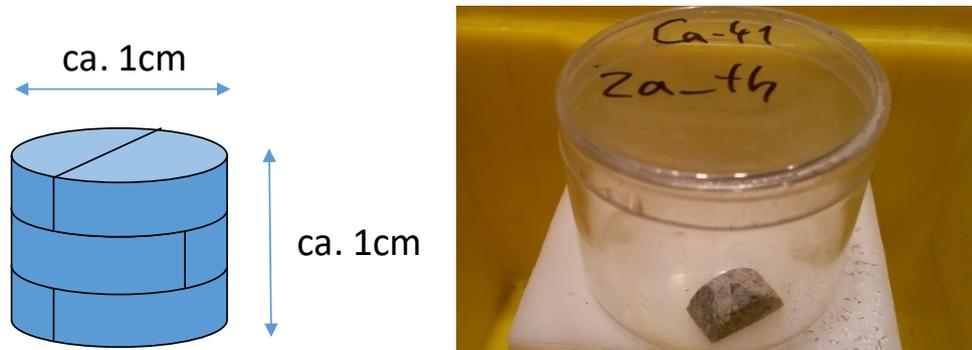
Neben den AMS-Messungen wurden ergänzend gammaspektrometrische Messungen durchgeführt.

### **4.1 Probenherstellung und Voruntersuchungen**

Um zunächst die nötigen Voraussetzungen für eine aussagekräftige Untersuchung der Anwendbarkeit von AMS für die radiologische Charakterisierung von schwer messbaren Nukliden zu schaffen, stand zunächst die Auswahl eines geeigneten Testmaterials für die Messproben im Vordergrund. Um zu gewährleisten, dass das Probenmaterial verschiedene Zielkonzentrationen an  $^{41}\text{Ca}$  enthält, über alle Messungen die gleiche stoffliche Zusammensetzung hat und die Randbedingungen der Bestrahlung (Neutronenfluss und Bestrahlungsdauer) bekannt sind, wurden die Proben am Forschungsreaktor TRIGA Mark II der Johannes Gutenberg Universität Mainz definiert bestrahlt. Diese Vorgehensweise hat des Weiteren die Vorteile, dass man zur Bestimmung des Untergrundes eine unbestrahlte Probe gleicher stofflicher Zusammensetzung messen kann und aufgrund der kleinen Probengröße keine erhöhten Anforderungen an den Strahlenschutz bei Transport und Handhabung stellen muss.

Bei den auf diese Weise hergestellten Proben lassen sich die gemessenen Werte anschließend mit Berechnungen vergleichen und Aussagen hinsichtlich der Aktivität der Proben und der Eignung von  $^{41}\text{Ca}$  als Schlüsselnuclid für Nuklidvektoren treffen.

Durch die Abteilung für Nuklearchemie der Universität zu Köln wurden hierzu gleichförmige Zylinder aus einem Barytbetonblock entnommen, deren Höhe und Durchmesser jeweils 1 cm betragen. Diese Zylinder wurden je in drei gleiche Scheiben und diese wiederum in je zwei Hälften geteilt, sodass aus jedem Zylinder sechs Zylindersegmente entstanden sind, wie in Abb. 4.1 dargestellt.



**Abb. 4.1** Schematische Darstellung der Segmentierung der Barytbetonproben (links). Zylindersegment vor der Bestrahlung (rechts)

Barytbeton ist eine spezielle Form des Schwer- / Strahlenschutzbetons mit einer Rohdichte von  $3.000 - 5.000 \text{ kg/m}^3$ . Festgeschrieben sind die zulässigen Zusätze für Schwerbeton zur Abschirmung von Neutronenstrahlung in DIN 25413-1 (/DIN 13a/) und zur Abschirmung von Gammastrahlung in DIN 25413-2 (/DIN 13b/). Im Allgemeinen wird Beton als Schwerbeton bezeichnet, wenn dieser eine Rohdichte von mehr als  $2.600 \text{ kg/m}^3$  aufweist. Möglichkeiten, um diese hohe Dichte zu erreichen sind unter anderem das Beimischen von nicht wasserhaltigen Eisenerzen – Hämatit oder Magnetit – sowie Bariumsulfat – Baryt. In einigen Prototypreaktoren in Deutschland lassen sich andere Betonzusammensetzungen finden, die ebenfalls als Schwer- oder Schwerstbeton bezeichnet werden. Zu Beginn der Kernenergienutzung wurden diesem Beton ganz unterschiedliche Zuschläge beigemischt, wie z. B. Stahlkugeln oder andere metallische Teile wie Schrauben oder Nägel. Diese Form des Schwerbeton ist hier nicht im Betrachtungsrahmen.

Um neben den Proben, die durch die gezielte Bestrahlung gewonnen wurden, weitere Betonproben als Vergleich heranziehen zu können, hat sich die Kerntechnische Entsorgung Karlsruhe GmbH (KTE) bereit erklärt, Proben aus den in Stilllegung befindlichen Reaktoren MZFR und KNK-II zur Verfügung zu stellen. Somit standen drei unterschiedliche Betonsorten zur Verfügung, die zunächst im Hinblick auf die stoffliche Zusammensetzung untersucht und verglichen wurden. Gemäß der Erwartung stimmt der

Probenbeton, der im Projekt für die Bestrahlung verwendet wurde, mit dem Beton des MZFR sehr gut überein, da es sich in beiden Fällen um Barytbeton handelt.

Die Vergleichbarkeit, der sich ergebenden Betongemische hinsichtlich ihres Kalziumgehaltes, wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF-Analyse) untersucht. Hierbei kann die elementare Zusammensetzung von Materialien ab einem Anteil von wenigen ppm bestimmt werden. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Tab. 4.1 gegeben. Die Messung zeigt zum einen die gute Übereinstimmung des Betons des Mehrzweck-Forschungsreaktors MZFR mit dem Probenbeton des Projektes. Der Beton des Biologischen Schildes des Karlsruher Reaktors KNK-II zeigt einen hohen Anteil an Eisenoxiden wie Hämatit oder Magnetit. Die Messungen zeigen außerdem, dass es kaum Abweichungen im Kalziumgehalt der verwendeten Betonarten gibt, wodurch Kalzium sich als Referenzmaterial für alle untersuchten Schwerbetonsorten eignet.

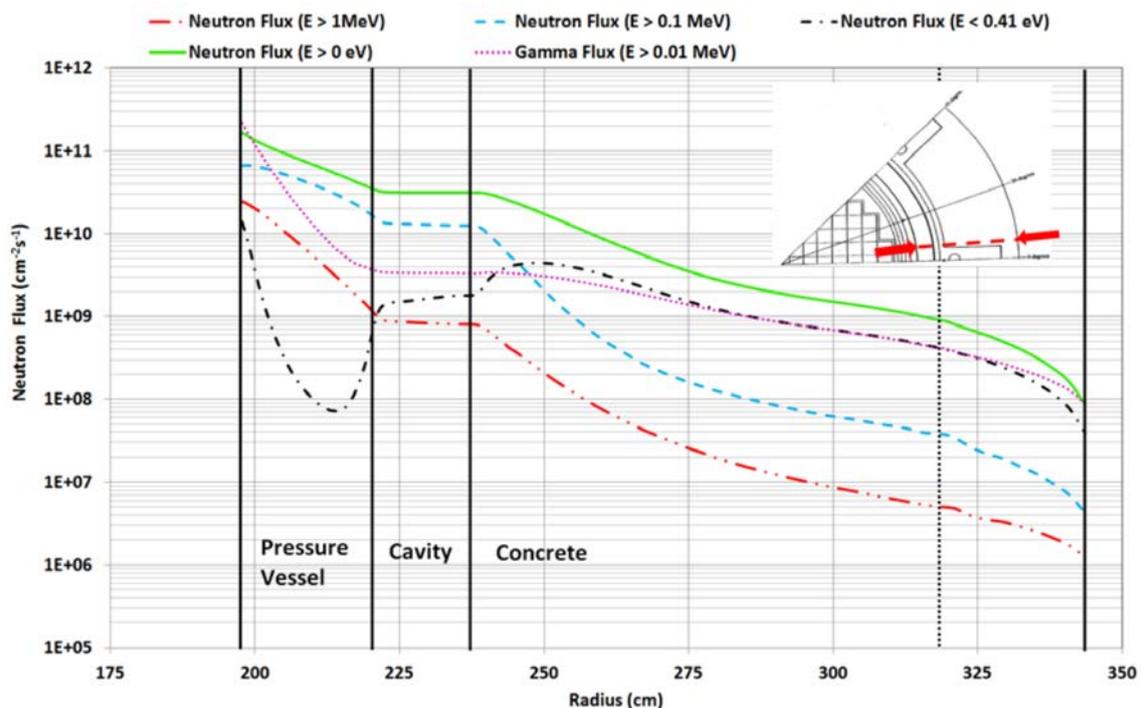
**Tab. 4.1** Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF-Analyse) der betrachteten Betonproben (Angaben in Massenprozent)

Verbindung	KNK-II	MZFR	Baryt
SiO <sub>2</sub> (%)	6,50	5,83	5,21
TiO <sub>2</sub> (%)	0,11	0,27	0,225
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	2,57	1,78	1,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	76,9	0,66	0,955
MnO (%)	0,24	---	---
MgO (%)	0,49	0,17	0,115
CaO (%)	6,97	3,68	8,68
K <sub>2</sub> O (%)	0,17	0,371	0,23
Na <sub>2</sub> O (%)	---	2,46	2,24
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,51	0,03	0,04
SO <sub>3</sub> (%)	---	21,4	21,4
Ba (%)	0,06	55,61	52,05
V (ppm)	130	101	110
Co (ppm)	0	4	7
Ni (ppm)	151	55	60
Sr (ppm)	217	2519	2903
Cu (ppm)	178	110	125
La (ppm)	158	---	---

Die Aktivierung der Betonproben erfolgte am Forschungsreaktor TRIGA Mark II der Johannes Gutenberg-Universität Mainz. Über die Rohrpostanlage können Proben im Reaktor für eine definierte Zeitspanne mit einem Neutronenfluss von  $1,7E12 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  bestrahlt werden. Die Zeit der Bestrahlung wird über eine Lichtschranke in der Rohrpost

gemessen, die das Eintreffen der Probe im Bereich des Reaktors sowie das Verlassen detektiert. Grundsätzlich sind hier Bestrahlungszeiten ab 3 s möglich. Nach der ersten Bestrahlung wurde jedoch auf die Bestrahlungszeit von 3 s verzichtet, da die Unsicherheiten durch den Weg der Probe zwischen der Lichtschranke und der Bestrahlungsposition bereits in der Größenordnung einer Sekunde, also im Bereich der Bestrahlungsdauer liegen. Um diese Unsicherheiten zu minimieren, wurden in der weiteren Betrachtung nur die Bestrahlungszeiten von 30 s, 300 s, 1.000 s und 3.000 s für die Aktivierung gewählt. Diese unterschiedlichen Zeiten orientieren sich an  $^{41}\text{Ca}$  Zielkonzentrationen, die über mehrere Größenordnungen hinweg verteilt liegen und den Bereich der in der Praxis vorkommenden Aktivierung treffen sollten.

Zur Auswahl der Zielkonzentrationen wurde zunächst der Neutronenfluss im Biologischen Schild eines Leistungsreaktors betrachtet. In Abb. 4.2 ist die Neutronenflussverteilung über Reaktordruckbehälterwand und Biologischen Schild in Abhängigkeit des radialen Abstands zum Mittelpunkt des Reaktorkerns dargestellt. So ist an der Außenseite des Biologischen Schildes, in einem Abstand von 340 cm zum Kern, ein Neutronenfluss von  $5\text{E}7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  mit einer Energie kleiner 0,41 eV zu erwarten. Hieraus ergibt sich, in diesem Bereich, rechnerisch ein Neutronenfluss von  $1,5\text{E}15 \text{ cm}^{-2}$  pro Jahr. Vergleicht man diesen Wert nun mit der Neutronendosis des experimentellen Aufbaus am Forschungsreaktor TRIGA Mark II /JOH 89/, so sieht man, dass bei einem Neutronenfluss von  $1,7\text{E}12 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , bereits 1.000 s Bestrahlungszeit genügen, um eine ähnlich hohe Neutronendosis zu erreichen.



**Abb. 4.2** Neutronenfluss in Abhängigkeit des radialen Abstandes zum Reaktorkern  
 Zwischen den senkrechten schwarzen Linien befinden sich die angegebenen Bereiche, Reaktordruckbehälterwand, Zwischenraum und Biologischer Schild /REM 16/

Die Anzahl der erzeugten  $^{41}\text{Ca}$  Atome  $N_B$  in Abhängigkeit der Bestrahlungszeit  $t$  lässt sich mit Formel (4.1) berechnen.

$$\frac{dN_B}{dt} = \sigma \cdot \Phi \cdot N_A - \lambda \cdot N_B \quad (4.1)$$

- $N_B$  Anzahl der durch Neutroneneinfang erzeugten Teilchen
- $N_A$  Anzahl der Ausgangsteilchen
- $\sigma$  Neutroneneinfangwirkungsquerschnitt
- $\Phi$  Neutronenfluss
- $\lambda$  Zerfallskonstante

Aus der Anzahl der erzeugten  $^{41}\text{Ca}$  Atome lässt sich eine zu erwartende Ca-Aktivität des Betons mit Formel (4.2) berechnen.

$$A(t) = \sigma \cdot \Phi \cdot N_A \left( 1 - \exp\left(-\frac{\ln(2) t}{T_{1/2}}\right) \right) \quad (4.2)$$

- $A$  Aktivität [Bq]
- $N_A$  Anzahl der Ausgangsteilchen
- $\sigma$  Neutroneneinfangwirkungsquerschnitt

$\Phi$  Neutronenfluss  
 $T_{1/2}$  Halbwertszeit

Die Anzahl der Ausgangsteilchen  $N_A$  lässt sich hierbei anhand der zuvor durchgeführten XRF-Analyse berechnen. Der Neutronenfluss  $\Phi$  und die Halbwertszeit  $T_{1/2}$  sind hinreichend gut bekannt und der Literatur zu entnehmen. Die Herausforderung besteht in der genauen Bestimmung des Neutroneneinfangwirkungsquerschnittes  $\sigma$ . Dieser hängt maßgeblich von der Energie der Neutronen ab und beschreibt die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Neutron vom jeweiligen Atomkern eingefangen wird. Für  $^{40}\text{Ca}$  liegt dieser Wert für thermische Neutronen bei  $\sigma = 0,4$  barn. Berücksichtigt man jedoch das Energiespektrum der im Reaktor erzeugten Neutronen in einem Bereich von 10 – 325 meV, so verringert sich der Wirkungsquerschnitt auf ein Mittel von  $\bar{\sigma} = 0,28$  barn. Die berechneten Werte für alle vier Bestrahlungszeiten sind in Tab. 4.2 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass bereits bei sehr kurzen Bestrahlungszeiten Aktivitäten erzeugt werden, die sich über das Isotopenverhältnis  $R(^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})$  mithilfe von AMS gut bestimmen lassen.

**Tab. 4.2** Berechnete Werte für die Aktivität des erzeugten  $^{41}\text{Ca}$  und die Verhältnisse von  $^{41}\text{Ca}$  zu  $^{40}\text{Ca}$ , in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer

Bestrahlungsdauer [s]	Berechnet		
	$A(^{41}\text{Ca})$ [Bq/g]	$N(^{41}\text{Ca})$	$R(^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})$
30	2,87E-3	1,30E10	1,45E-11
300	2,87E-2	1,30E11	1,45E-10
1000	9,57E-2	4,33E11	4,83E-10
3000	2,87E-1	1,30E12	1,45E-9

#### 4.2 Radiologische Charakterisierung mithilfe von $^{41}\text{Ca}$

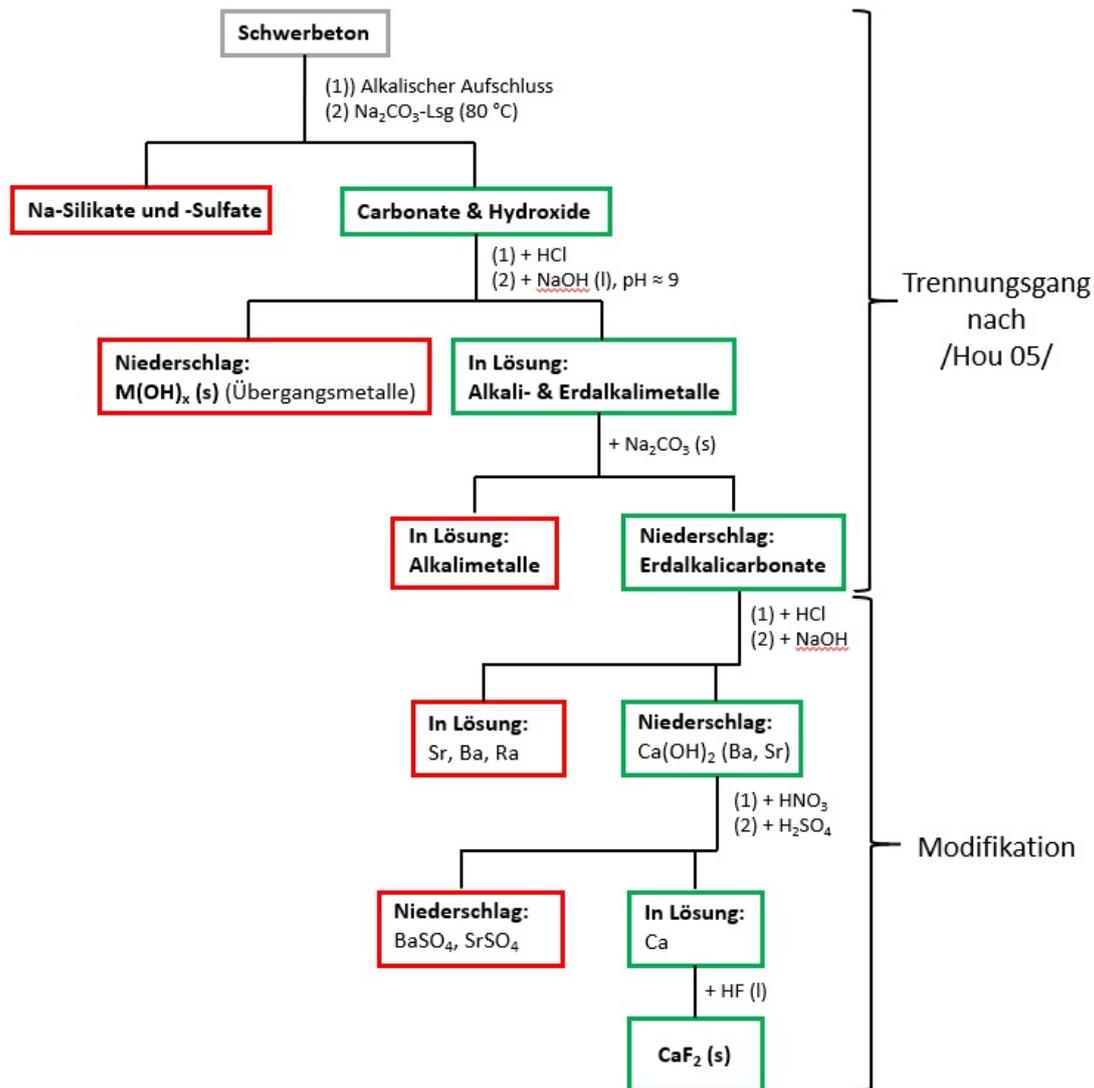
Das Radionuklid  $^{41}\text{Ca}$  wird über den Einfang von Neutronen an stabilem  $^{40}\text{Ca}$  produziert und hat eine Halbwertszeit von 1,04E5 Jahren, [NIS 00]. Da  $^{40}\text{Ca}$  ein maßgeblicher Bestandteil von Beton und somit auch von Schwerbeton ist, eignet es sich aus mehreren Gründen für die radiologische Charakterisierung von Beton. Wie in Abschnitt 3.1.2 und 3.2 beschrieben, geht die radiologische Charakterisierung über Spurenelemente, wie es bei Beton in der Regel der Fall ist, mit vergleichsweise großen Unsicherheiten einher, denen mit konservativen Annahmen Rechnung getragen wird. Da  $^{40}\text{Ca}$  ein substanzieller Bestandteil des Betons ist, lassen sich sehr zuverlässige Aussagen über den

Kalziumgehalt der untersuchten Proben treffen, sodass mithilfe einer genauen Messung der  $^{41}\text{Ca}$ -Aktivität, bzw. des Isotopenverhältnisses von  $^{41}\text{Ca}$  zu  $^{40}\text{Ca}$ , sich der Neutronenfluss und der Aktivierungsprozess zuverlässig bestimmen lässt. Die sehr lange Lebensdauer ermöglicht eine solche Charakterisierung des Betons auch nach Jahrzehnten.

Aufgrund dieser Überlegungen hatte das Projekt zum Ziel, die radiologische Charakterisierung von Schwerbeton mithilfe des schwer zu messenden  $^{41}\text{Ca}$  zu testen und auf Ihre Anwendbarkeit in der Stilllegung hin zu untersuchen und zu bewerten. Zu diesem Zweck wurde eine Kooperation mit der Abteilung für Nuklearchemie und dem Institut für Kernphysik der Universität zu Köln eingegangen. In einem ersten Schritt wurden Betonzyylinder künstlich mit Neutronen bestrahlt, um eine kontrollierte Menge an Radioisotopen zu erzeugen. In einem zweiten Schritt wurde in der Abteilung für Nuklearchemie eine Methodik entwickelt, um die Betonproben chemisch aufzubereiten und anschließend an der 6 MV Beschleunigeranlage des Institutes für Kernphysik zu untersuchen. Die erforderlichen Schritte, die Produktion und die Messung der Proben sowie die Auswertung der Ergebnisse wird im Folgenden näher beschrieben.

#### **4.2.1 Probenaufbereitung**

Ein essenzieller Bestandteil des Vorhabens ist die präzise und reproduzierbare Aufbereitung der Betonproben zur Separation und Aufreinigung von Kalzium. Ein entsprechender Trennungsgang wurde in der Abteilung Nuklearchemie der Universität zu Köln weiterentwickelt und erfolgreich erprobt. In Abb. 4.3 Trennungsgang für  $^{41}\text{Ca}$ , vgl. /MIC 18/ ist eine schematische Darstellung des Trennungsgangs zu sehen.



**Abb. 4.3** Trennungsgang für  $^{41}\text{Ca}$ , vgl. /MIC 18/

Die Probenaufbereitung erfolgt zunächst wie von X. Hou beschrieben, /HOU 05/. Etwa 1 – 2 g des Schwerbetons werden mittels alkalischen Aufschlusses (Soda-Pottasche-Aufschluss) aufgeschlossen, um die im Beton enthaltenen unlöslichen Silikate und Sulfate in lösliche Carbonate und Hydroxide zu überführen. Der dabei entstandene Schmelzkuchen wird mit heißer 0,2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung versetzt und in ein Zentrifugenröhrchen transferiert, um anschließend mittels Zentrifugation eine Phasentrennung durchzuführen. Die flüssige Phase wird verworfen. Die feste Phase enthält im Wesentlichen anorganische Carbonate und Hydroxide, welche im Anschluss durch Zugabe von 4 M HCl in Lösung gebracht werden. Durch Zugabe von NaOH wird ein pH-Wert von ca. 8,5 eingestellt, wodurch die Nebengruppenelemente als Hydroxide gefällt werden. Es folgt eine weitere Phasentrennung mittels Zentrifuge. Die feste Phase wird verworfen.

Durch eine anschließend durchgeführte Karbonatfällung werden die Alkali- von den Erdalkalimetallen separiert. Hierzu wird festes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  der Lösung hinzugefügt. Anschließend folgt eine weitere Phasentrennung mittels Zentrifuge. Die Alkalimetalle verbleiben hierbei in Lösung. Dieser Schritt ist besonders für die spätere Verwendung als AMS-Probe wichtig, da mit der Entfernung der Alkalimetalle auch das dem  $^{41}\text{Ca}$  isobare  $^{41}\text{K}$  abgetrennt wird, vgl. Abschnitt 3.3.

An diesem Punkt wurde, der von X. Hou publizierte Trennungsgang modifiziert, vgl. /MIC 18/ um auf die geänderten Anforderungen hinsichtlich der späteren AMS Messung einzugehen. Die feste Phase, in welcher sich das  $\text{CaCO}_3$  befindet, wird durch Zugabe von 4 M HCl gelöst. Im folgenden Schritt wird so lange verdünnte NaOH-Lösung hinzugegeben, bis keine sichtbare Nachfällung mehr eintritt. Der entstandene Niederschlag besteht im Wesentlichen aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und zu geringeren Teilen aus  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und anderen Erdalkalihydroxiden. Um Kalzium vollständig von den verbliebenen Erdalkalimetallen abzutrennen wird die feste Phase durch Zentrifugation separiert und mit 2 M  $\text{HNO}_3$  versetzt, um sie vollständig in Lösung zu bringen. Anschließend wird tropfenweise 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzugefügt, um die schwerlöslichen Sulfate zu fällen. Entsprechend der Löslichkeitsprodukte wird zuerst  $\text{BaSO}_4$ , dann  $\text{SrSO}_4$  und zuletzt  $\text{CaSO}_4$  gefällt. Aus diesem Grund muss das Hinzufügen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr langsam und kontrolliert erfolgen, um nicht zu viel  $\text{CaSO}_4$  mitzufällen. Ziel in diesem Schritt ist es, dass Kalzium in Lösung zu halten.

Insgesamt kann der Trennungsgang auf diese Weise, gegenüber der für LSC verwendeten Variante, etwas vereinfacht werden, da im Wesentlichen das gut trennbare Kalium abgetrennt werden muss, nicht aber beispielsweise Nuklide des Bariums, die eine LSC-Messung beeinflussen könnten. Weiteres Potenzial für Verbesserungen liegt auch in der möglichen Beschleunigung des Aufschlussverfahrens /MIC 18/: Für LSC muss beim Aufschluss quantitativ gearbeitet werden. Im Falle von AMS ist die Messgröße das Verhältnis  $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ , die sich auch bei unvollständiger Extraktion des Calciums nicht ändert. Das ermöglicht im Prinzip zum Beispiel eine vergleichsweise schnelle Extraktion mit Königswasser, bei der die Ba-Verbindungen nicht vollständig aufgeschlossen werden.

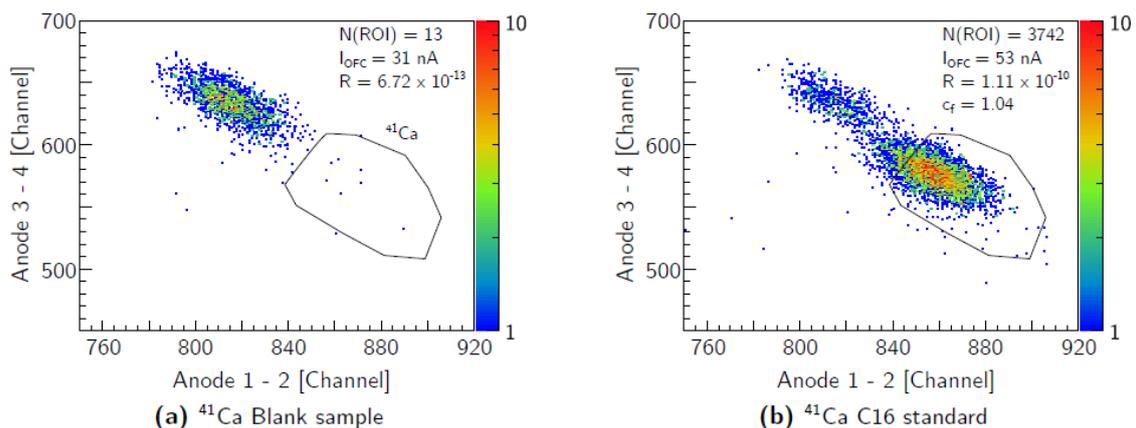
Mittels Zentrifugation erfolgt eine weitere Phasentrennung. Die feste Phase wird verworfen. Die flüssige Phase wird mit HF versetzt um Kalzium als schwerlösliches  $\text{CaF}_2$  zu fällen. Das  $\text{CaF}_2$  wird abgetrennt, mehrfach mit MQ<sup>TM</sup>-Wasser (Reinstwasser Typ 1 mit einem Widerstand von 18,2 M $\Omega$ ) gewaschen und anschließend getrocknet. In diesem

Zustand lässt sich das Material nun in eine AMS-Kathode pressen und in die Ionenquelle am Beschleuniger einsetzen.

#### 4.2.2 Messungen und Ergebnisse

Im Rahmen des Unterauftrages in diesem Vorhaben wurde parallel zu den Arbeiten der Abteilung für Nuklearchemie, am Institut für Kernphysik der Universität zu Köln ein Prozedere zur Messung von  $^{41}\text{Ca}$  mit Hilfe der AMS entwickelt und umgesetzt. Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, werden bei der AMS nicht die Zerfälle der Radioisotope gemessen, sondern einzelne Atome des jeweiligen Radioisotopes gezählt. Da diese Methode massenselektiv ist, ist es besonders wichtig störende Einflüsse von anderen Bestandteilen des Betons zu unterdrücken. Im Falle von  $^{41}\text{Ca}$  ist dies das stabile Kaliumisotop  $^{41}\text{K}$ .

In einem ersten Schritt wurden hierzu sogenannte Referenzstandards und Blanks gemessen. Bei Referenzstandards handelt es sich um Material, bei dem das Verhältnis von  $^{41}\text{Ca}$  zu  $^{40}\text{Ca}$  bereits sehr genau bekannt ist, wohingegen eine Blank Probe frei von dem gesuchten Radionuklid ist. Bei den verwendeten Referenzstandards handelt es sich um die Standards C16 ( $R = 1,155\text{E-}10$ ), C18 ( $R = 5,139\text{E-}12$ ) und C20 ( $R = 5,884\text{E-}13$ ) von K. Nishiizumi /NIS 00/. Durch dieses Vorgehen ist es möglich zu bestimmen wie gut und wie effizient die Messung an der Anlage abläuft und mit welchem Messfehler zu rechnen ist.



**Abb. 4.4** Messungen von Standard und Blank Proben zur Bestimmung von Messverlusten und nötigen Korrekturfaktoren

Das Ergebnis einer Blank Probe ist in Abb. 4.4(a) zu sehen und das Ergebnis eines Referenzstandards ist in Abb. 4.4(b) gezeigt. Bei dem umrandeten Bereich handelt es

sich um die Region, in der das gesuchte  $^{41}\text{Ca}$  erwartet wird, die Region of Interest (ROI). Schräg oberhalb dieser Region ist das Isobar  $^{41}\text{K}$  zu finden. Auf den Achsen dargestellt sind die Signale der ersten beiden Anoden des Detektors (x-Achse) gegen die Signale der hinteren beiden Anoden des Detektors (y-Achse). Auf diese Weise ergibt sich eine Darstellung, welche den Energieverlust der einfallenden Teilchen im Detektorgas widerspiegelt. Das Isotop  $^{41}\text{Ca}$  hat eine höhere Kernladungszahl als  $^{41}\text{K}$  und verliert daher mehr Energie im Bereich der vorderen Anoden (1 und 2), was zu höheren Werten auf der x-Achse führt. Dieser Zusammenhang wird durch die Bethe-Bloch-Gleichung beschrieben. Um sicherzustellen, dass es sich bei den gemessenen Teilchen um Kalzium und Kalium handelt, werden die Positionen im Spektrum mit Hilfe eines weiteren Elements validiert. Zu diesem Zweck wurde ein Ionenstrahl aus Titan aus der Ionenquelle extrahiert und mit derselben Energie im Detektor vermessen. Da  $^{48}\text{Ti}$  eine Kernladung von  $Z = 22$  hat, ist dieses noch etwas weiter rechts-unten im Spektrum zu vermuten, wo es auch nachgewiesen werden konnte.

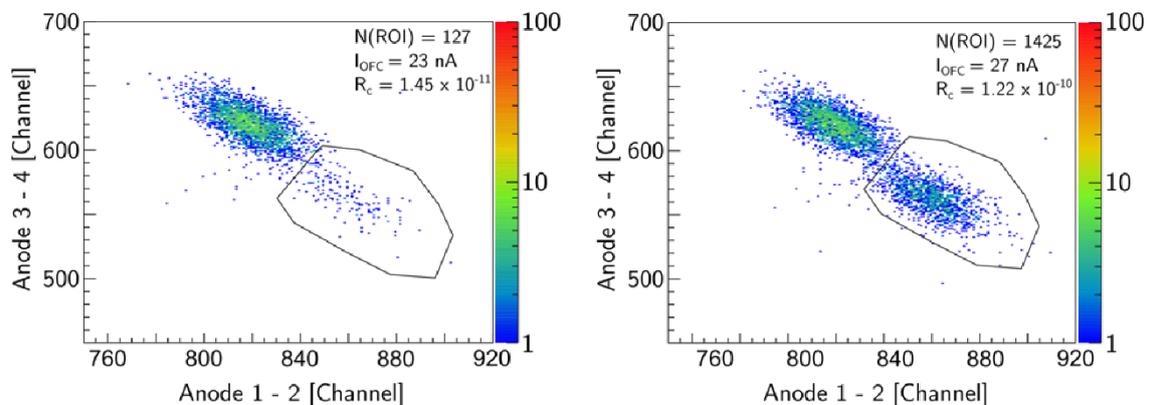
Bei den Messungen mit Standard und Blank Proben konnte ein Korrekturfaktor  $c_f = 1,04$  erreicht werden. Dieser Faktor beschreibt die Abweichung des gemessenen  $^{41}\text{Ca}$  zu  $^{40}\text{Ca}$  Verhältnis zum nominell vorhandenen, also den Verlust von  $^{41}\text{Ca}$  Atomen auf dem Weg zum Detektor. Je näher dieser Wert an 1 liegt, desto höher ist die Transmission durch das System.

Auf die in Abschnitt 4.1 beschriebene Weise wurden insgesamt 84 Proben hergestellt und im Anschluss an die Aufbereitung durch die Abteilung für Nuklearchemie am Institut für Kernphysik der Universität zu Köln, beschrieben in Abschnitt 4.2.1, gemessen. Um systematische Fehler zu minimieren wurden die drei Proben eines Zylindersegmentes jeweils an unabhängigen Messtagen gemessen. Das bedeutet, dass alle Parameter des Beschleuniger-Systems und des Detektor-Systems für jede dieser Messdurchläufe neu konfiguriert wurden.

Jede Probe wird immer für fünf Minuten am Stück gemessen, bevor die nächste Probe in die Ionenquelle geladen wird. Dieser Vorgang wird solange iterativ wiederholt, bis jede Probe insgesamt 60 Minuten gemessen wurde. Auf diese Weise können Schwankungen im System ausgeglichen oder Änderungen am Detektorverhalten frühzeitig erkannt werden. Insgesamt wurden 170 Proben gemessen. Dies beinhaltet neben den bestrahlten Proben auch die verwendeten Referenzstandards und Blanks, welche bei jeder Routinemessung mitgemessen werden, um kontinuierlich die Einstellungen des Systems und die Detektoreffizienz zu überprüfen. Aus diesen Messungen resultierten

insgesamt 2308 einzelne Messreihen, welche im Rahmen des Vorhabens ausgewertet wurden.

Exemplarisch für die gemessenen Spektren sind in Abb. 4.5 zwei Einzelmessungen dargestellt. Auf der linken Seite zu sehen, das Ergebnis einer Probe, welche zuvor für 30 s bestrahlt wurde und auf der rechten Seite das Ergebnis einer Probe, welche für 300 s bestrahlt wurde. Beide Messungen zeigen einen gleichbleibenden Untergrund an  $^{41}\text{K}$ , welcher sich aber weitestgehend von dem zu messenden  $^{41}\text{Ca}$  abtrennen lässt. Auf diese Weise sind saubere und reproduzierbare Messungen des Radionuklids  $^{41}\text{Ca}$  möglich.



**Abb. 4.5** Messung einer Betonprobe nach einer Bestrahlungsdauer von 30 s (links) und 300 s (rechts)

Deutlich zu erkennen ist der um den Faktor zehn erhöhte Anteil an  $^{41}\text{Ca}$  im Spektrum

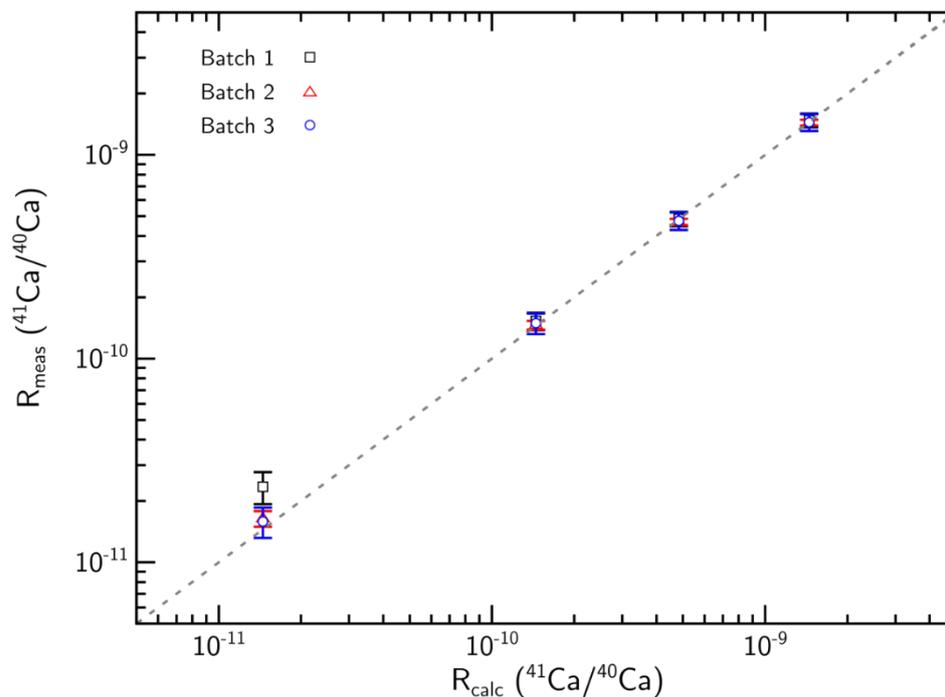
Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 4.3 zusammenfassend dargestellt. Hierzu wurden die gemessenen Isotopenverhältnisse von  $^{41}\text{Ca}$  zu  $^{40}\text{Ca}$  in Abhängigkeit ihrer jeweiligen Bestrahlungsdauer gemittelt, um eine direkte Vergleichbarkeit mit den berechneten Werten zu ermöglichen. Die Messungen zeigen im Allgemeinen eine sehr gute Übereinstimmung zu den berechneten Werten. Die Messreihen zwei und drei zeigen auch untereinander kaum Abweichungen. Lediglich die erste Messreihe zeigt geringe Abweichungen, was an systematischen Fehlern oder einer Verunreinigung der Proben liegen kann.

**Tab. 4.3** Gemessene Isotopenverhältnisse  $R(^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})$ , im Vergleich zu den berechneten Werten

Angegeben sind die gemittelten Werte, inklusive Messfehler, der verschiedenen Bestrahlungsdauern und der unterschiedlichen Proben jedes Zylindersegments (1-3)

Bestrahlungsdauer [s]	$R(^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})$ 1	$R(^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})$ 2	$R(^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})$ 3	$R(^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})$ berechnet
30 (a)	2,35(25)E-11	1,64(10)E-11	1,59(13)E-11	1,45(2)E-11
30 (b)	2,39(20)E-11	1,84(12)E-11	1,83(15)E-11	1,45(2)E-11
300	1,53(3)E-10	1,46(3)E-10	1,49(4)E-11	1,45(2)E-10
1000	4,85(5)E-10	4,69(4)E-10	4,75(6)E-10	4,83(7)E-10
3000	1,48(1)E-9	1,44(1)E-9	1,45(1)E-9	1,45(2)E-9

Trägt man die gemessenen Werte gegen die berechneten auf, erhält man das in Abb. 4.6 dargestellte Ergebnis. Sehr gut zu erkennen ist der lineare Zusammenhang zwischen den erwarteten und den gemessenen Werten. Dieser Zusammenhang basiert auf der Linearität der Aktivierungsgleichung (4.1) und zeigt deutlich die sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den Berechneten.



**Abb. 4.6** Vergleich der gemessenen und der berechneten Isotopenverhältnisse von  $^{41}\text{Ca}$  zu  $^{40}\text{Ca}$  in bestrahlten Betonproben

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass sich  $^{41}\text{Ca}$  in Betonproben mithilfe von AMS über mehrere Größenordnungen akkurat und präzise bestimmen lässt.

**Tab. 4.4** Vergleich der berechneten und der aus den gemessenen Werten ermittelten  $^{41}\text{Ca}$  Aktivitäten in den untersuchten Barytbetonproben

Bestrahlungsdauer [s]	A [Bq/g] (berechnet)	A [Bq/g] (gemessen)
30	2,87E-3	3,67E-3
300	2,87E-2	2,83E-2
1000	9,57E-2	9,03E-2
3000	2,87E-1	2,76E-1

### 4.3 Gammaspektrometrische Untersuchungen

Im Rahmen des Projektes wurden neben den AMS-Messungen auch parallel gamma-spektrometrische Untersuchungen an verschiedenen bestrahlten Schwerbetonproben durchgeführt. Dies diente zunächst dem grundsätzlichen Verständnis und der Kontrolle des Aktivierungsprozesses sowie im Verlauf des Projektes auch der Beurteilung der Ergebnisse aus den AMS-Messungen. Aus den aufgenommenen Gammaspektren wurde die jeweilige Aktivierung der Proben abgeleitet, sodass ein unabhängiger Vergleich mit der AMS-Messung möglich ist.

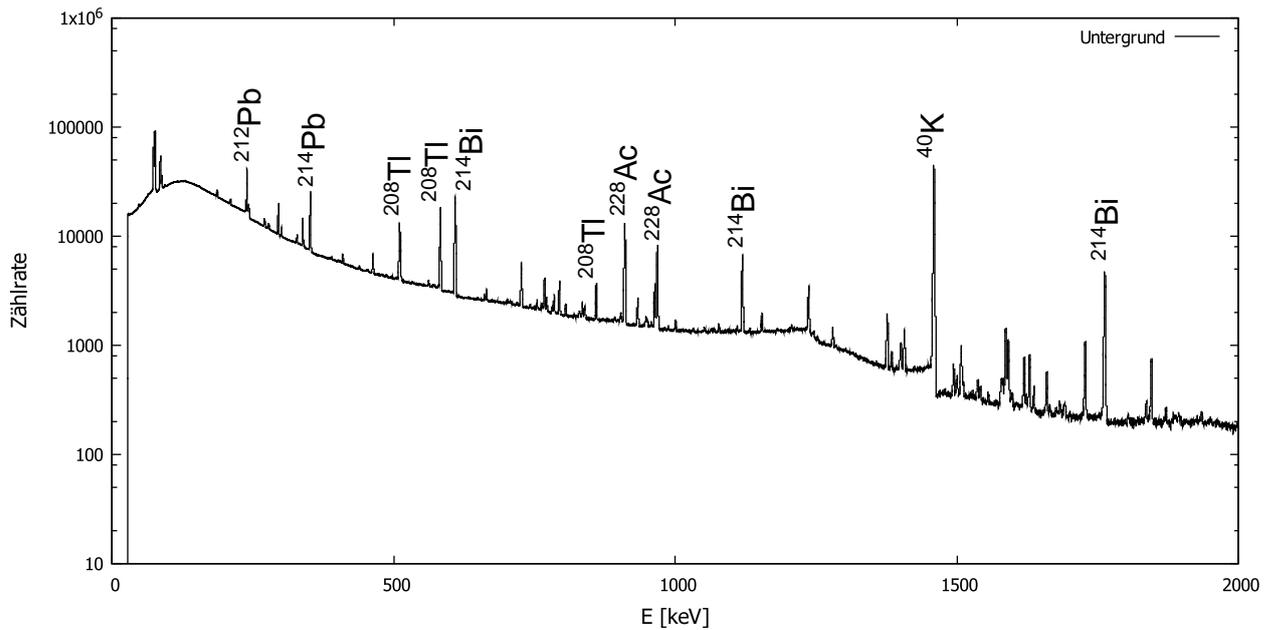
#### 4.3.1 Vorbereitende Arbeiten

Zur Durchführung der Gammaspektrometrie wurde zunächst ein mit Bleiziegeln abgeschirmter Messplatz errichtet, sodass der Umgebungsuntergrund reduziert wird, siehe Abb. 4.7. An diesem Messplatz ist die Position der Probensegmente vor einem elektrisch gekühlten HPGe-Detektor fest vorgegeben, um die Geometrieeffekte für alle Messungen gleich zu halten.



**Abb. 4.7** Messplatz für gammaspektrometrische Untersuchungen der Betonproben  
Vor der Messung wird ebenfalls eine Bleiabschirmung von oben aufgesetzt

Nach erfolgter Energiekalibrierung und Kalibrierung der Nachweiseffizienz wurde das Gammaspektrum eines Segmentes einer unbestrahlten Barytbetonprobe in einer Langzeitmessung aufgenommen, um den natürlichen Untergrund der Probe sowie den Umgebungsuntergrund zu bestimmen. Dies erlaubt einen späteren Untergrundabzug bei der Untersuchung der aktivierten Betonproben und verbessert das Peak-to-Background Verhältnis. Das Untergrundspektrum ist beispielhaft in Abb. 4.8 dargestellt und zeigt die typischen Linien der natürlichen Zerfallsreihen.



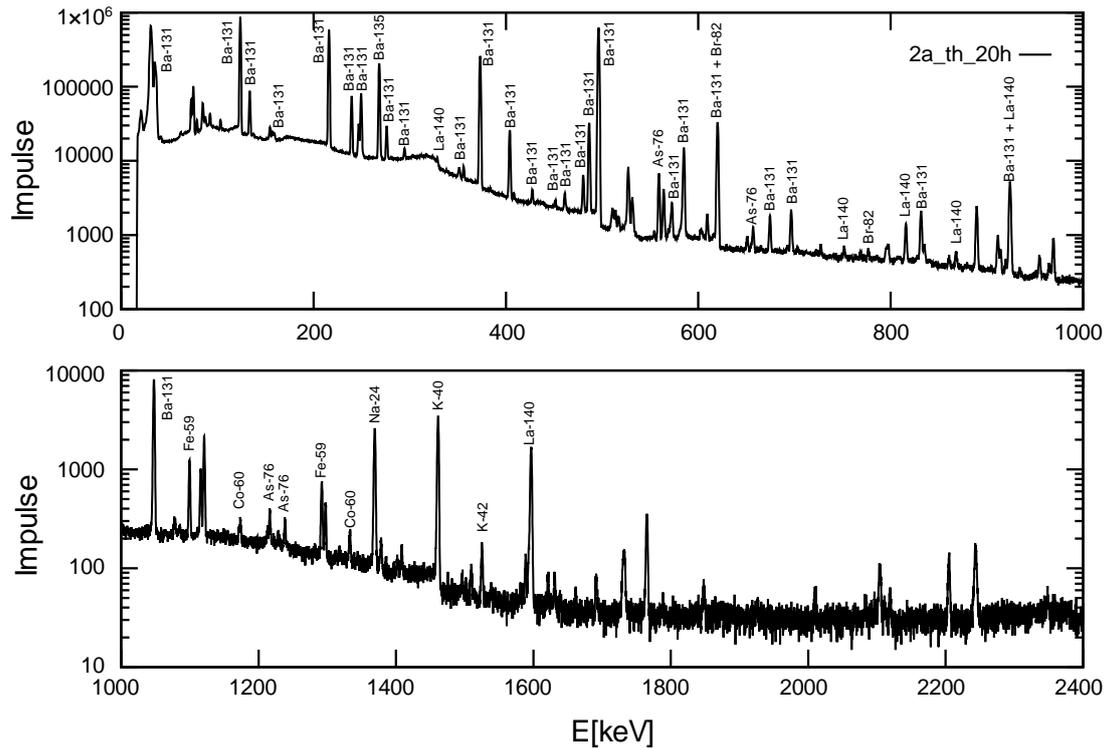
**Abb. 4.8** Aufgenommenes Gammасpectrum (Untergrundсpectrum) einer unbestrahlten Barytбетonprobe

#### 4.3.2 Gammасpectren der bestrahlten Betonproben

Nachdem die bestrahlten Proben aus Mainz in Köln eingetroffen waren, wurden sie – je nach Aktivität – vor der Messung entweder zum Abklingen einige Zeit gelagert oder es wurden direkt im Anschluss Gammасpectren aufgenommen, sofern die Zählrate nicht in einem für den Messaufbau und die zugehörige Elektronik zu hohen Bereich lag.

Wie erwartet, zeigen die Gammасpectren der Betonproben wenige Stunden bis hin zu einigen Tagen nach der Bestrahlung insbesondere die Aktivierung verschiedener Bariumisotope, die in großer Menge im Barytzuschlag des Schwerbetons enthalten sind und deren Halbwertszeit mehrere Stunden bis Tage beträgt. Für die Radiologie des Schwerbetons bei der Stilllegung spielen diese Aktivierungen des Bariums keine große Rolle, da sie nach Wochen oder Monaten hinreichend abgeklungen sind. Ausgenommen ist hier <sup>133</sup>Ba, das eine Halbwertszeit von rund 10 Jahren hat, jedoch nur in sehr geringen Mengen vorkommt.

Folgend ist exemplarisch ein Gammасpectrum einer bestrahlten Probe gezeigt, die für 300 s bestrahlt wurde. Im Spectrum sind die stärksten Gammastrahler identifiziert. Die Messdauer betrug 20 Stunden und erfolgte einige Tage nach der Bestrahlung, da die Proben vor dem Transport zur Universität zu Köln 3 Tage zum Abklingen am Forschungsreaktor TRIGA Mark II in Mainz gelagert wurden.



**Abb. 4.9** Gammaspektrum der Probe 2a\_th, aufgenommen für 20 Stunden

Energielinien, welche im Rahmen des Vorhabens identifiziert wurden, sind entsprechend beschriftet

Mithilfe der Gammaspektren und der Kenntnis von Probenzusammensetzung und -masse, wurde die spezifische Aktivität verschiedener Isotope in der Probe bestimmt. Anhand dieser spezifischen Aktivität lässt sich bei bekanntem Wirkungsquerschnitt der Neutronenfluss berechnen.

Die Ergebnisse dieser Berechnung für die Radionuklide  $^{131}\text{Ba}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{60}\text{Co}$  und  $^{140}\text{La}$  finden sich in Tab. 4.5. Diese Nuklide sind zum einen im Rahmen der durchgeführten Gamma-Messungen dominierend und zum anderen liegen zu diesen Nukliden auch Informationen hinsichtlich ihrer Häufigkeit in den verwendeten Proben vor, vgl. XRF-Analyse Tab. 4.1. Da das im Barytbeton nur in Spuren vorkommende Radionuklid  $^{140}\text{La}$  nicht über die XRF-Analyse nachgewiesen wurde, wurde hierfür als Abschätzung die Häufigkeit gemäß den vorliegenden Angaben zum KNK-II-Beton herangezogen. Hierdurch sind die Ergebnisse für dieses Nuklid nur bedingt vergleichbar.

Die nachfolgende Tabelle enthält in der ersten Spalte den Massenanteil des Isotops, aus dem durch Neutroneneinfang das entsprechende Radionuklid erzeugt wird. Dieser Anteil errechnet sich aus der Häufigkeit des Elements in der Probe und der Häufigkeitsverteilung der bei diesem Element vorkommenden Isotope. Die Auswertung aller

Gamma-Linien eines Nuklids hinsichtlich ihrer Intensität, Energie und Volumen erlaubt, die Aktivität dieses Radionuklids zu bestimmen, s. dritte Spalte „A [Bq] (gemessen)“. In der vierten Spalte der Tabelle sind die berechneten Werte für die Aktivitäten aufgetragen. Hierbei wurden die Massen, die Bestrahlungszeit von 300 s, der Neutronenfluss und der spezifische Einfangswirkungsquerschnitt berücksichtigt. In den letzten beiden Spalten sind zum einen der berechnete Neutronenfluss angegeben sowie zum Vergleich der nominelle Neutronenfluss in der Rohrpost des TRIGA Mark II Reaktors in Mainz.

**Tab. 4.5** Aus dem Gammaskpektrum ermittelte Aktivitäten für die vorrangigen Isotope  $^{131}\text{Ba}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{140}\text{La}$  sowie  $^{60}\text{Co}$

Hieraus ergibt sich ein Vergleich zwischen den berechneten Werten für den Neutronenfluss  $\phi$  und dem tatsächlichen Neutronenfluss /JOH 89/

Nuklid	Anteil Mutternuklid [g/1g]	A [Bq] (gemessen)	A [Bq] (berechnet)	$\Phi$ [1/cm <sup>2</sup> s] (berechnet)	$\Phi$ [1/cm <sup>2</sup> s] /JOH 89/
$^{131}\text{Ba}$	2,23E-4	2,63E3	7,87E3	8,61E11	1,70E12
$^{133}\text{Ba}$	2,12E-4	1,06E1	2,24E1	1,51E12	
$^{140}\text{La}$	(1,75E-7)	(4,89)	(1,15E1)	(7,23E11)	
$^{60}\text{Co}$	7,79E-9	7,85E-1	4,37E-3	3,05E14	

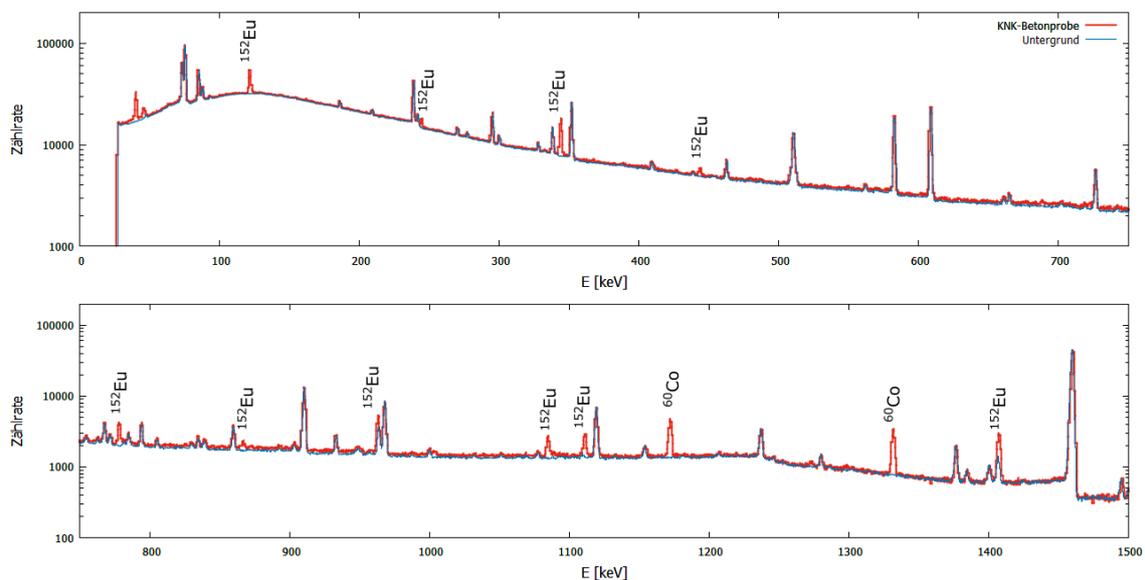
Besonders die möglichst präzise Bestimmung des Neutronenflusses ist für die Ermittlung eines Nuklidvektors von großer Bedeutung. Der Vergleich zwischen den berechneten Werten aus der Gamma-Messung mit den angegebenen Werten des Forschungsreaktors TRIGA Mark II zeigt, dass das häufig vorkommende Radionuklid Barium eine gute Übereinstimmung liefert. Für das Spurenelement Cobalt zeigen die Ergebnisse jedoch eine deutliche Abweichung. Der berechnete Wert für den Neutronenfluss überschätzt den tatsächlichen Wert um zwei Größenordnungen. Ein auf dieser Grundlage berechneter Nuklidvektor würde die gesamte Aktivität entsprechend überschätzen.

Neben den bestrahlten Barytbetonproben wurden ebenfalls die Betonproben des KNK-II gammaskpektrometrisch untersucht. Aus den Spektren konnte die spezifische Aktivität von  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{154}\text{Eu}$  sowie von  $^{60}\text{Co}$  bestimmt werden. In der folgenden Tabelle findet sich ein vorläufiger Vergleich der anhand des Gammaskpektrums ermittelten spezifischen Aktivitäten mit denen aus dem vorliegenden Nuklidvektor des KNK-II. Abb. 4.10 zeigt das zugehörige Gammaskpektrum, in dem sich die Linien von  $^{152}\text{Eu}$  und  $^{60}\text{Co}$  deutlich erkennbar vom Untergrund abheben.

**Tab. 4.6** Aus dem Gammasktrum ermittelte Aktivitäten für die Isotope  $^{152}\text{Eu}$  und  $^{60}\text{Co}$  und vorläufiger Vergleich mit dem durch die KTE zur Verfügung gestellten Nuklidvektor

Nuklid	Halbwertszeit [a]	Gammasktrum [Bq/g]	Nuklidvektor KNK-II [Bq/g]
$^{60}\text{Co}$	5,2	1,86	3,66
$^{152}\text{Eu}$	13,3	5,69	7,03
$^{154}\text{Eu}$	8,8	0,17	2,22

Mit den Ergebnissen konnte bestätigt werden, dass die im Nuklidvektor des KNK-II enthaltenen Werte für diese beiden Isotope die gemessene spezifische Aktivität qualitativ überschätzen.



**Abb. 4.10** Gammasktrum der Betonproben des KNK-II überlagert mit dem entsprechenden Untergrundspektrum

Da radiologisch dominierende Linien bereits abgeklungen sind, lassen sich hier die häufig genutzten Schlüsselnuclide  $^{152}\text{Eu}$  und  $^{60}\text{Co}$  gut identifizieren

#### 4.4 Radiologische Charakterisierung mithilfe von $^{14}\text{C}$

Ergänzend zur Bestimmung von  $^{41}\text{Ca}$ , wurden ebenfalls Messungen zur Untersuchung von  $^{14}\text{C}$  durchgeführt, das ebenfalls als schwer messbares Radionuklid gilt und in nahezu allen Reststoffen vorkommt.

Das Radionuklid  $^{14}\text{C}$  wird im Wesentlichen auf drei verschiedene Arten produziert. Der Produktionspfad, welcher in der Natur am häufigsten vorkommt, ist über den Einfang von

Neutronen an stabilem  $^{14}\text{N}$  unter Abgabe eines Protons,  $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ . Ebenfalls, in nicht unerheblichem Maße, in der Natur zu finden ist die Reaktion  $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$ , also der Einfang eines Neutrons am Sauerstoffisotop  $^{17}\text{O}$  unter der Aussendung eines  $\alpha$ -Teilchens. Der dritte Produktionspfad führt über den Einfang von Neutronen am Kohlenstoffisotop  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$ . Das Radionuklid  $^{14}\text{C}$  hat eine Halbwertszeit von 5700 Jahren<sup>9</sup>. Da  $^{13}\text{C}$  ein Bestandteil vieler Edelmehle ist und  $^{14}\text{N}$  einen signifikanten Anteil in Schwerbeton hat, eignet sich  $^{14}\text{C}$  ebenfalls für radiologische Charakterisierungen. Aufgrund der vergleichsweise langen Halbwertszeit von  $^{14}\text{C}$  besteht diese Eignung auch noch nach mehreren Jahren und Jahrzehnten.

Im Rahmen dieses Vorhabens wurden die beschriebenen Betonproben ebenfalls auf ihren  $^{14}\text{C}$ -Anteil hin untersucht. Diese Messungen wurden ebenfalls mittels AMS am Institut für Kernphysik der Universität zu Köln durchgeführt. Das Radionuklid  $^{14}\text{C}$  war das erste Radionuklid mit dem AMS-Messungen in großem Maßstab durchgeführt wurden und ist daher eines der am häufigsten untersuchten Nuklide im Bereich der AMS. Im Gegensatz zu  $^{41}\text{Ca}$  muss bei Messungen mit  $^{14}\text{C}$  zudem kein störendes Isobar im Detektor eliminiert werden. Das gleich schwere  $^{14}\text{N}$  bildet bereits in der Ionenquelle keine negativen Ionen und befindet sich daher nicht im Teilchenstrahl. Die störenden Molekülverbindungen  $^{12}\text{CH}_2^-$ ,  $^{13}\text{CH}^-$  und  $^7\text{Li}_2^-$  werden wie in Abschnitt 3.3 beschrieben im Beschleuniger aufgebrochen und anschließend abgetrennt.

Im Falle des hier untersuchten Reaktorbetons ist es zudem nicht zwingend erforderlich, dass eine vollständige Probenaufbereitung durchgeführt wird. Das bedeutet, dass der Beton in kleinen Mengen – einige Gramm – direkt gemessen werden kann. Hierzu wird die Probe verbrannt und das auf diese Weise erzeugte  $\text{CO}_2$  in die Ionenquelle eingeleitet. Auf diese Weise kann zum einen Sekundärabfall vermieden werden und zum anderen wird die Bearbeitungszeit für eine Probe, von der Entnahme bis zum Ergebnis der Messung, deutlich verkürzt.

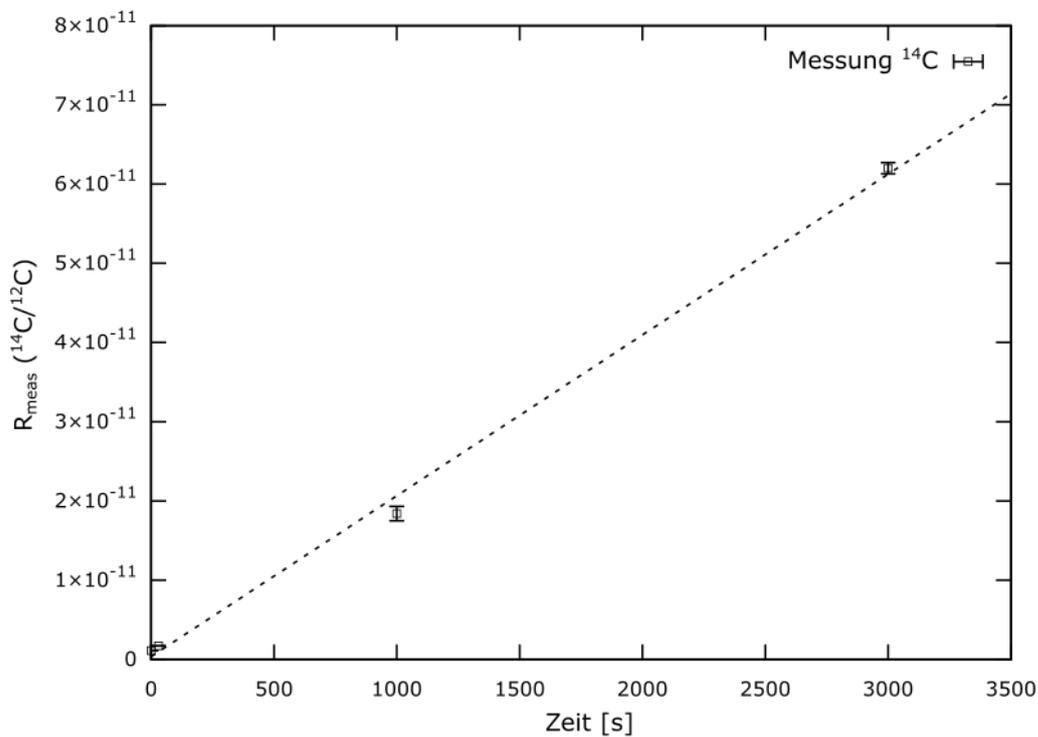
Es gibt jedoch, besonders im Hinblick auf die Charakterisierung von Reaktorbeton, auch einige Hürden bei der Verwendung von  $^{14}\text{C}$  als potenzielles Schlüsselnuklid. Zum einen liegt die Grenze für eine uneingeschränkte Freigabe von  $^{14}\text{C}$  bei nur 1 Bq/g, nach StrlSchV Anlage 4 Tabelle 1. Dieser Wert entspricht für reinen Kohlenstoff einem zu

---

<sup>9</sup> National Nuclear Data Center, Abgerufen am 18.05.2020, [www.nndc.bnl.gov](http://www.nndc.bnl.gov)

messenden Verhältnis von  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  von etwa  $5\text{E-}12$  was jedoch sehr nahe an dem natürlichen Untergrund liegt und damit einer sehr präzisen Messung bedarf. Hinsichtlich der Nutzung von  $^{14}\text{C}$  als Schlüsselnuclid ist es zudem nötig die genaue Menge der Ausgangselemente  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$  und vor allem  $^{14}\text{N}$  zu kennen, um nach der Messung auf einen tatsächlichen Neutronenfluss zurückrechnen und damit andere Radionuklide abschätzen zu können. Die größte Schwierigkeit bereitet hierbei der Stickstoffanteil, da Stickstoff in aller Regel nicht an das Ionengitter im Beton gebunden ist, sondern als Gas in den Poren des Betons vorliegt. Bereits das Zerkleinern des Betons genügt, um den Anteil des  $^{14}\text{N}$  zu ändern. Auf diese besonderen Herausforderungen soll daher in einem gesonderten Projekt eingegangen werden (s. hierzu auch Abschnitt 7).

Im Rahmen dieses Projektes konnte anhand der vorhandenen Proben jedoch bereits gezeigt werden, dass die Messung von  $^{14}\text{C}$  in bestrahlten Schwerbeton mit Hilfe der AMS möglich ist und das selbst sehr geringe Isotopenverhältnisse nachgewiesen werden können, vgl. Abb. 4.11.



**Abb. 4.11** Ergebnisse der AMS Messung des Radionuklids  $^{14}\text{C}$  in bestrahlten Baryt-betonproben. Die Bestahlungsdauern waren 30 s, 1.000 s und 3.000 s

#### 4.5 Referenzmessung an Proben aus einem Ringversuch

Zum Ende der Projektlaufzeit ergab sich die Möglichkeit, zusätzlich zu den ursprünglich geplanten Messungen der Barytbetonproben eine Vergleichsmessung mithilfe bereits charakterisierter Referenzproben durchzuführen. Bei den durch den VKTA – Strahlenschutz, Analytik und Entsorgung Rossendorf e. V. – zur Verfügung gestellten Proben handelt es sich um Aliquote eines 1,4 kg schweren Bohrkern aus dem Biologischen Schild eines Reaktors in Stilllegung /WAL 17/. Vier Labors haben die  $^{41}\text{Ca}$ -Aktivität in einem Ringversuch mittels LSC bestimmt, während ein Labor eine AMS-Messung durchgeführt hat, sodass hierdurch ein unabhängiger Vergleich der  $^{41}\text{Ca}$ -Messungen im Rahmen dieses Projektes ermöglicht wurde.

In einem ersten Ansatz zur Messung der Proben aus dem Ringversuch stellte sich nach kurzer Zeit der AMS-Messung heraus, dass die Zählraten bei den Proben zu hoch waren sodass die AMS-Messung vorsorglich abgebrochen wurde. Erste Ergebnisse, die aus dieser Messung stammen, sind als nicht belastbar einzustufen, da durch die hohe Zählrate verschiedene Effekte, wie die z. B. die Totzeit des Ionisationsdetektors, das Ergebnis stark beeinflussen können. Im Nachgang wurden die Proben über die chemische Probenaufbereitung um den Faktor 100 und 10.000 verdünnt und die Messungen nachgeholt. Die aus den gemessenen Isotopenverhältnissen berechneten  $^{41}\text{Ca}$ -Aktivitäten sind zusammen mit den entsprechenden Ergebnissen aus dem Ringversuch in der folgenden Tabelle dargestellt.

Aufgrund der Einschränkungen im Zuge der zu diesem Zeitpunkt beginnenden Covid-19 Pandemie, konnten die Proben nicht wie geplant mit ausreichendem Vorlauf zum Projektende gemessen werden, sodass die folgenden Messwerte und resultierenden Interpretationen als vorläufig einzustufen sind.

**Tab. 4.6** Vergleich der Messergebnisse mit der Referenzmessung aus einem Ringversuch

Die angegebenen Werte des Ringversuches stammen aus /WAL 17/

	Proben-Nummer	Messtechnik	<sup>41</sup> Ca-Aktivität [Bq/g]
Ringversuch	01	LSC	56,0
	02	LSC	89,0
	03/1	AMS	60,1
	03/2	AMS	59,8
	03/3	AMS	60,0
	08	LSC	59,0
	19/1	LSC	60,0
	19/2	LSC	77,0
GRS	2	AMS	82,3
	3	AMS	108,6

Die vorläufigen Ergebnisse zeigen grundsätzlich, dass die spezifischen <sup>41</sup>Ca-Aktivitäten durchaus mit den Referenzmessungen aus dem Ringversuch vergleichbar sind und die Größenordnungen übereinstimmen. Ein Wert befindet sich jedoch nicht innerhalb der Streuung der im Ringversuch gemessenen Werte. Ferner sind die Abweichungen zu der im Ringversuch durchgeführten AMS-Messung signifikant und spiegeln nicht wie erwartet die hohe Präzision der AMS-Messungen wider. Dies kann verschiedene Ursachen in mehreren Prozessschritten haben, die im Rahmen der Projektlaufzeit nicht abschließend geklärt werden konnten. Auch bei dieser AMS-Messung wurden bekannte Standards und Blank-Proben korrekt mitgemessen, sodass die eigentliche Messung nicht als Fehlerquelle in Betracht gezogen wurde, sondern ein systematischer Fehler in einem anderen Prozess vermutet wird. Zur weiteren Analyse der Differenzen würde eine weitere Vergleichsmessung durch eine unabhängige AMS-Einrichtung eine gute Ergänzung darstellen. Eine genauere Analyse der Ergebnisse aus dem Ringversuch steht noch aus.

Grundsätzlich bestätigen die Ergebnisse jedoch die Eignung von AMS für den Einsatz zur radiologischen Charakterisierung von Beton im Hinblick auf das schwer messbare Radionuklid <sup>41</sup>Ca.



## 5 Bewertung und Einordnung der Ergebnisse

In diesem Projekt wurde unter anderem untersucht, inwieweit die AMS für die radiologische Charakterisierung in der Stilllegung kerntechnischer Anlagen Anwendung finden kann und ob es möglich ist, schwer messbare Radionuklide zum einen zuverlässig zu messen und zum anderen diese Nuklide auch als Schlüsselnuclide einsetzen zu können. Aus den in Abschnitt 4 beschriebenen Messungen wird deutlich, dass AMS für die quantitative Bestimmung der hier beispielhaft betrachteten schwer messbaren Nuklide  $^{41}\text{Ca}$  und  $^{14}\text{C}$  eingesetzt werden kann. Somit hat sich zunächst die grundsätzliche Eignung von AMS zur radiologischen Charakterisierung bestätigt.

Im hier untersuchten Testszenario, der Charakterisierung von bestrahltem Schwerbeton im Hinblick auf  $^{41}\text{Ca}$  zeigen die gemessenen Werte des  $^{41}\text{Ca}$ -Gehaltes eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten aus den definierten Randbedingungen der Bestrahlung und der bekannten Materialzusammensetzung. Die  $^{41}\text{Ca}$ -Aktivität konnte somit über mehrere Größenordnungen hinweg zuverlässig bestimmt werden, sodass alle Bereiche, die man über den radialen Verlauf des Biologischen Schildes eines Leistungsreaktors nach Ende der Betriebszeit erwartet, auf diese Weise charakterisiert werden können.

Ferner kann die Kenntnis über das genaue Isotopenverhältnis von  $^{41}\text{Ca}$  zu  $^{40}\text{Ca}$  als Referenzpunkt für Simulationsrechnungen dienen, da sich der Neutronenfluss hieraus ableiten lässt. Somit lassen sich Simulationen in Bezug auf die Eingangsparameter optimieren, sodass eine verlässlichere und genauere Aussage erzielt werden kann. Simulationsrechnungen nehmen eine immer größere Bedeutung bei der Charakterisierung ein, sodass hier eine optimierte Datenbasis eine wichtige Ergänzung darstellt.

Insbesondere beim Biologischen Schild kann eine radiale Charakterisierung, z. B. mithilfe eines Bohrkerns, für die Stilllegungs- und Entsorgungsplanung wichtig sein. Da die inneren Teile in der Regel als radioaktiver Abfall entsorgt werden müssen und die äußeren Teile über eine Freigabe nach StrlSchV aus der Überwachung entlassen werden können, sollte die Grenzschicht, die diese beiden Teile trennt, möglichst gut bekannt sein, um kein freigebares Material als radioaktiven Abfall behandeln zu müssen. Eine Charakterisierung über  $^{41}\text{Ca}$ , wie sie in diesem Projekt durchgeführt wurde, kann hierfür eingesetzt werden. Die Gesamtaktivität von aktiviertem Beton kann nach einigen Jahrzehnten durch  $^3\text{H}$  und  $^{41}\text{Ca}$  dominiert werden. Die spezifische Aktivität für eine Freigabe zur Beseitigung auf einer Deponie ist jedoch für  $^{41}\text{Ca}$  um den Faktor 300 geringer als bei

$^3\text{H}$ , sodass  $^{41}\text{Ca}$  eine direkte Relevanz haben kann. AMS-Messungen könnten hier Modellrechnungen unterstützen und so zur Optimierung der Freigabe nach StrlSchV beitragen.

Die vorläufigen Ergebnisse der Referenzmessung an Proben aus einem Ringversuch werfen Fragen auf, die im Rahmen des Projektes nicht abschließend geklärt werden konnten. Zwar bestätigt sich auch hier die grundsätzliche Eignung der AMS-Messungen zur radiologischen Charakterisierung, jedoch entspricht insbesondere die Abweichung der Messwerte dieses Projektes im Vergleich zur der im Ringversuch durchgeführten AMS-Messung nicht den Erwartungen. Die Abweichungen der reinen Isotopenverhältnisse, die durch die beiden AMS-Anlagen gemessen wurde, wird nur in geringerem Maße erwartet. Eine Wiederholung einer Vergleichsmessung unter Hinzunahme einer dritten AMS-Einrichtung könnte hier Aufschluss geben.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse dieses Projektes aus Sicht der GRS, dass AMS-Messungen in der Stilllegung unter bestimmten Voraussetzungen dem Stand von Wissenschaft entsprechen können. Die Berücksichtigung von AMS, einer Technik, die zwar in vielen wissenschaftlichen Bereichen bereits etabliert ist, in der Kerntechnik in Deutschland jedoch nicht eingesetzt wird, kann bei der radiologischen Charakterisierung sinnvoll sein. Optimierungen im Rahmen der radiologischen Charakterisierung sind im Hinblick auf die Sicherheit und das Reststoffmanagement von großer Bedeutung.

### **5.1 Betrachtung von $^{41}\text{Ca}$ und $^{14}\text{C}$ als Schlüsselnuklide für einen Nuklidvektor**

Die Resultate der im Rahmen des Projektes durchgeführten gammaspektrometischen Betrachtungen unterstützen die Annahme, dass eine Bestimmung der Aktivierung immer dann größere Unsicherheiten birgt, wenn die untersuchten Nuklide in Spurenanteilen vorkommen. So haben die kurzlebigeren Bariumisotope, die die Aktivität der bestrahlten Proben anfangs dominieren, den nominellen Wert des Neutronenflusses des Forschungsreaktors TRIGA Mark II deutlich besser getroffen als z. B.  $^{60}\text{Co}$ , da sie – wie auch das  $^{41}\text{Ca}$  – eine aktivierte Hauptkomponente des Betons darstellen. Unter den Bariumisotopen findet sich auch  $^{133}\text{Ba}$ , das prinzipiell ebenfalls als Schlüsselnuklid in Frage kommen könnte, da es mit einer Halbwertszeit von rund 10 Jahren nicht schnell wieder abklingt. Jedoch macht das Mutternuklid  $^{132}\text{Ba}$  nur 0,1 % des stabilen Bariums aus, sodass auch hier das  $^{41}\text{Ca}$  geeigneter erscheint.

Da Kalzium eine Hauptkomponente von Beton ist, die homogen und immobil in der Betonmatrix verteilt ist, eignet es sich grundsätzlich als Schlüsselnuklid. Mit der Möglichkeit der zuverlässigen Bestimmung des Isotopenverhältnisses, wie es mithilfe einer AMS-Anlage möglich ist, lässt sich die Aktivierung des Betons sehr genau bestimmen. Die Praxistauglichkeit von  $^{41}\text{Ca}$  als Schlüsselnuklid wird maßgeblich durch den Messaufwand bestimmt. Da kommerzielle AMS-Systeme für Radionuklidlabors auf dem Markt verfügbar sind<sup>10</sup> und inzwischen verschiedene Labors diese Technik anbieten<sup>11</sup>, können die eigentlichen AMS-Messungen teilautomatisiert in kurzer Zeit durchgeführt werden, /KUT 16/. In diesem Projekt wurden die Proben 12 Mal für 5 Minuten gemessen, sodass pro Probe eine reine Messdauer von 60 Minuten resultiert. Die verwendete Ionenquelle kann 200 Proben automatisiert in einer Messreihe verarbeiten. Aus der reinen AMS-Messung ergibt sich gegenüber alternativen Methoden wie der LSC folglich keine Erhöhung des Messaufwandes.

Ein entscheidender Faktor bei der Gesamtbetrachtung des Messaufwandes ist die Probenaufbereitung, die derzeit einen höheren Personalaufwand erfordert als die AMS-Messung selbst. Der Aufwand für die Probenaufbereitung ist ähnlich hoch wie für LSC, wobei beim Prozess zur Herstellung der AMS-Proben nahezu kein Sekundärabfall anfällt, wie es aufgrund der Szintillationslösungen bei LSC der Fall ist. Andererseits konnte der AMS-Trennungsgang gegenüber dem LSC-Trennungsgang schon an einigen Stellen vereinfacht werden und gezeigt werden, dass noch weiteres Optimierungspotenzial besteht.

In Bezug auf die Probenaufbereitung stellte sich in diesem Projekt die Messung von  $^{14}\text{C}$  als deutlich weniger aufwändig heraus. Mithilfe eines Elementaranalysators kann eine Betonprobe direkt verbrannt und das freiwerdende  $\text{CO}_2$ -Gas über das Gas-Injektionsystem automatisiert in die Ionenquelle der AMS-Anlage eingeleitet werden, siehe Abschnitt 3.3.1. Da die Messung des Isotopenverhältnisses von  $^{14}\text{C}$  zu  $^{12}\text{C}$  zu den Standardanwendungen von AMS zählt, wäre im Hinblick auf den Messaufwand die Verwendung von  $^{14}\text{C}$  als Schlüsselnuklid eine zusätzliche Verbesserung gegenüber der Verwendung von  $^{41}\text{Ca}$ . Hierbei stellen jedoch die in Abschnitt 4.4 beschriebenen Reaktionskanäle zur Produktion von  $^{14}\text{C}$  eine Herausforderung dar, da sich die Aktivierungsprozesse hier deutlich komplexer verhalten und insbesondere die Menge des

---

<sup>10</sup> Siehe z. B. <https://www.ionplus.ch/micadas>

<sup>11</sup> Siehe z.B. <http://www.isotopech.com/en/radiocarbonlaboratory.html>

Stickstoffes in den Poren der Betonmatrix, über den  $^{14}\text{C}$  produziert wird, in der Regel nicht hinreichend bekannt ist. Somit enthalten Interpretationen der gemessenen Kohlenstoffverhältnisse deutlich mehr Unsicherheiten. Um dennoch den geringeren messtechnischen Aufwand nutzen zu können, wurde im Rahmen dieses Vorhabens ein Ansatz entwickelt, der im Ausblick (Abschnitt 7) kurz erläutert wird.

Die Betrachtungen in diesem Abschnitt beziehen sich auf aktivierte Bauteile. Bei Kontaminationen besteht die Problematik, dass grundsätzlich nicht von einer homogenen Kontaminationsverteilung ausgegangen werden kann. Aus diesem Grunde eignen sich Verfahren wie AMS, die auf der Auswertung einzelner Proben basieren, nur in solchen Fällen, in denen z. B. zum Nachweis über einzelne Stichproben bestimmte Radionuklide nachgewiesen oder ausgeschlossen werden sollen.

## 6 Nationaler und internationaler Erfahrungsaustausch

Neben den Voruntersuchungen und der eigentlichen Charakterisierung des Schwerbetons, wurde im Rahmen des Projektes ebenfalls ein Augenmerk auf den nationalen und internationalen Erfahrungsaustausch gelegt. So wurden verschiedene Veranstaltungen besucht und Gespräche geführt. In einigen Fällen fand die Teilnahme über andere Forschungsprojekte der GRS statt, jedoch wurden Thema und wesentliche Inhalte dieses Projektes präsentiert.

Auch die Universität zu Köln hat die Ergebnisse, die im Rahmen des Unterauftrages erarbeitet wurden, auf Fachveranstaltungen in Vorträgen oder über Posterbeiträge präsentiert.

Neben dem Austausch über das Projekt und die gewonnenen Erkenntnisse im Rahmen von Fachkonferenzen, wurden die Arbeiten ebenfalls von der internationalen Fachpresse aufgenommen und darüber berichtet.

### 6.1 Austausch und Veranstaltungen national

Nachfolgend sind die nationalen Veranstaltungen aufgeführt, an denen über die Projektlaufzeit teilgenommen wurde und in denen Ergebnisse oder Teilergebnisse des laufenden Vorhabens präsentiert wurden.

- Forum Kerntechnik 2020, 02. - 03. März 2020  
*Radiologische Charakterisierung schwer messbarer Radionuklide mithilfe von Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)*
- TÜV SÜD Seminar „Neue Entwicklungen im Strahlenschutz und ihre Anwendung in der Praxis“, München, 04. - 05. Juli 2019  
*Radiologische Charakterisierung schwer messbarer Radionuklide mithilfe von Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)*
- KONTEC 2019, Dresden, 27. - 29. März 2019  
*Radiologische Charakterisierung schwer messbarer Radionuklide mithilfe von Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)*

- Jahrestagung der Fachgruppe Nuklearchemie 2019 Dresden, 25. - 27. September 2019  
*Separation procedure for  $^{41}\text{Ca}$  AMS samples from heavy concrete*
- Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Rostock, 10. - 15. März 2019  
*Proof of suitability of  $^{41}\text{Ca}$  as a reference isotope for the characterization of reactor concrete*

## 6.2 Austausch und besuchte Veranstaltungen international

Nachfolgend sind die internationalen Veranstaltungen aufgeführt, an denen über die Projektlaufzeit teilgenommen wurde.

- WM2020, Waste Management Conference 2020  
Phoenix, Arizona, 08. - 12. März 2020  
*Radiological Characterization of Hard to Measure Nuclides Using Accelerator Mass Spectrometry (AMS)*
- EUROSAFE 2019, Köln, 04. - 05. November 2019  
*Radiological Characterization of Hard to Measure Nuclides Using Accelerator Mass Spectrometry (AMS)*
- Technical Meeting der IAEA „Achieving the Site End State: Characterisation Strategies and Instrumentation for Land Contamination“,  
Dounreay, 07. - 11. Oktober 2019  
*Radiological Characterization of Hard to Measure Nuclides Using Accelerator Mass Spectrometry (AMS)*
- INGSM-2019 „The 20th International Nuclear Graphite Specialist Meeting“,  
Brügge, 16. - 19. September 2019  
*Radiological Characterization of Irradiated Graphite using Accelerator Mass Spectrometry (AMS)*
- Technical Meeting der IAEA „Characterization Methods and Technologies“ (LABONET), Wien, 14. - 17. Mai 2019  
*Radiological Characterization of Reactor Concrete using Accelerator Mass Spectrometry (AMS)*

## 7 Ausblick

Im Folgenden werden einige Aspekte beleuchtet, die zukünftig im Zusammenhang mit der Thematik der radiologischen Charakterisierung mithilfe von AMS bearbeitet werden sollten, oder als Ansatz für mögliche Anknüpfungspunkte weiterer Forschungsvorhaben dienen können.

Wie in Abschnitt 5.1 erläutert, ist im Rahmen dieses Projektes die Idee entstanden, die unterschiedlichen Vorteile der  $^{41}\text{Ca}$ - und der  $^{14}\text{C}$ -Messung zu kombinieren. Mithilfe weniger  $^{41}\text{Ca}$ -Messungen kann in Kombination mit einer Vielzahl an  $^{14}\text{C}$ -Messungen ein umfangreiches Charakterisierungsprogramm durchgeführt werden. Auf diese Weise nutzt man die weniger aufwändigeren  $^{14}\text{C}$ -Messungen und die Aussagekraft der aufwändigeren  $^{41}\text{Ca}$ -Messung. Hierfür könnten über einen Probensatz hinweg die Resultate der  $^{41}\text{Ca}$ -Messung mit denen der  $^{14}\text{C}$ -Messung korreliert werden, sodass ein Rückschluss vom  $^{14}\text{C}$ -Gehalt auf den  $^{41}\text{Ca}$ -Gehalt im Beton möglich wird. Unter der Annahme, dass ein zweiter Probensatz die gleiche Zusammensetzung vorweist, kann somit über die messtechnisch einfachere  $^{14}\text{C}$ -Messung der  $^{41}\text{Ca}$ -Gehalt indirekt bestimmt und die Aktivierung daraus berechnet werden.

Ein weiterer Anknüpfungspunkt, der die Charakterisierung mithilfe von  $^{14}\text{C}$  betrifft, besteht in der Bestimmung des Stickstoffgehaltes einer Probe. Die Entwicklung eines Messsystems, das über die Messung des Stickstoffgehaltes und des  $^{14}\text{C}$ -Anteils einer Probe eine präzise Aussage über den Neutronenfluss ermöglicht, erlaubt in sehr kurzer Zeit eine sehr genaue Analyse der Aktivierung. Die auf diese Weise abgeleitete radiologische Charakterisierung lässt sich anhand von Stichproben an Nukliden wie  $^{41}\text{Ca}$  oder  $^{63}\text{Ni}$  zuverlässig nachweisen.

Ferner zeigt das Vorhaben, dass AMS in Spezialfällen eine gute Option sein kann, wenn andere Messverfahren an ihre Grenzen stoßen. Neben den hier betrachteten Nukliden fallen auch weitere in der Kerntechnik relevante Nuklide in das Anwendungsspektrum. So wäre z. B. auch der Einsatz zur Charakterisierung von  $^3\text{H}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Ni}$  oder  $^{90}\text{Sr}$  über die in diesem Vorhaben betrachteten Nuklide hinaus denkbar. Insbesondere  $^{90}\text{Sr}$  kann beispielsweise für die Charakterisierung von Bodenflächen eine messtechnische Herausforderung darstellen, die sich mithilfe von AMS bewältigen lassen könnte.

Im Rahmen des durch das BMBF geförderten Forschungsvorhabens 15S9410A wird aktuell an einem Prototyp für die radiologische Charakterisierung von bestrahltem

Reaktorgrafit mithilfe von AMS gearbeitet. Hier werden ebenfalls schwer messbare Radionuklide wie  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  oder  $^{36}\text{Cl}$  über eine AMS-Messung bestimmt, nachdem die Grafitproben über ein speziell für diesen Zweck entwickeltes Gassystem verbrannt werden, sodass das entstehende Gas fraktionsweise aufgefangen, zur Kontaminationsvermeidung herunterverdünnt und in das AMS-System eingespeist werden kann. Da dieser Vorgang vollständig automatisiert ablaufen soll, ergeben sich hieraus ebenfalls Synergien und Anknüpfungspunkte für weitere Forschungsvorhaben auf dem Gebiet der radiologischen Charakterisierung von schwer messbaren Nukliden mithilfe von AMS.

## Literaturverzeichnis

- /AYG 19/ Aygün, B.: Neutron and gamma radiation shielding properties of high-temperature-resistant heavy concretes including chromite and wolframite. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, Bd. 12, Nr. 1, S. 352–359, DOI 10.1080/16878507.2019.1672312, 2019.
- /BMU 16/ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB): Leitfaden zur Stilllegung, zum sicheren Einschluss und zum Abbau von Anlagen oder Anlagenteilen nach §7 des Atomgesetzes. BAnz AT 19.07.2016 B7, 23. Juni 2016.
- /DEW 13/ Dewald, A., Heinze, S., Jolie, J., Zilges, A., Dunai, T., Rethemeyer, J., Melles, M., Staubwasser, M., Kuczewski, B., Richter, J., Radtke, U., Blanckenburg, F. von, Klein, M.: CologneAMS, a dedicated center for accelerator mass spectrometry in Germany. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Bd. 294, S. 18–23, DOI 10.1016/j.nimb.2012.04.030, 2013.
- /DIN 13a/ Deutsches Institut für Normung (DIN) e.V.: Klassifikation von Abschirmbetonen nach Elementanteilen - Teil 1: Abschirmung von Neutronenstrahlung. DIN 25413-1:2013-04, DOI 10.31030/1943606, Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2013.
- /DIN 13b/ Deutsches Institut für Normung (DIN) e.V.: Klassifikation von Abschirmbetonen nach Elementanteilen - Teil2: Abschirmung von Gammastrahlung. DIN 25413-2:2013-04, DOI 10.31030/1943326, Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2013.
- /DIN 14/ Deutsches Institut für Normung (DIN) e.V.: Aktivitätsmessverfahren für die Freigabe von radioaktiven Stoffen und kerntechnischen Anlagenteilen\_ - Teil\_1: Grundlagen. DIN 25457-1:2014-12, DOI 10.31030/2251963, Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2014.

- /DIN 15/ Deutsches Institut für Normung (DIN) e.V.: Aktivitätsmessverfahren für die Freigabe von radioaktiven Stoffen und kerntechnischen Anlagenteilen\_ - Teil\_6: Bauschutt und Gebäude. DIN 25457-6:2015-11, Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2015.
- /ENBW 18/ EnBW Kernkraft GmbH: Stilllegung und Abbau von Anlagenteilen des Kernkraftwerks Neckarwestheim Block II (GKN II), Sicherheitsbericht. 2018.
- /ESK 15/ Entsorgungskommission (ESK): Empfehlung der Entsorgungskommission, Leitlinien zur Stilllegung kerntechnischer Anlagen. 16. März 2015.
- /EWN 13/ EWN Entsorgungswerk für Nuklearanlagen: Technischer Jahresbericht 2012. 17777/13, 13. März 2013.
- /HAM 13/ Hampe, D., Gleisberg, B., Akhmadaliev, S., Rugel, G., Merchel, S.: Determination of <sup>41</sup>Ca with LSC and AMS: method development, modifications and applications. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Bd. 296, Nr. 2, S. 617–624, DOI 10.1007/s10967-012-2145-8, 2013.
- /HOU 18/ Hou, X.: Liquid scintillation counting for determination of radionuclides in environmental and nuclear application. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Bd. 318, Nr. 3, S. 1597–1628, DOI 10.1007/s10967-018-6258-6, 2018.
- /IAEA 98/ International Atomic Energy Agency (IAEA): Radiological Characterization of Shut Down Nuclear Reactors for Decommissioning Purposes. Technical Reports Series, Nr. 389, 192 S.: Wien, Oktober 1998.
- /IAEA 06/ IAEA - International Atomic Energy Agency: Fundamental safety principles, Safety fundamentals. Europäische Atomgemeinschaft, STI-PUB, Bd. 1273, 21 S., ISBN 9201107064, IAEA: Vienna, 2006.
- /IAEA 14a/ Internat. Atomic Energy Agency: Decommissioning of facilities, General Safety Requirements Part 6 No. GSR Part 6. IAEA Safety standards series, GSR, 6, 23 S., ISBN 978-92-0-102614-9: Vienna, 2014.

- /IAEA 14b/ IAEA - International Atomic Energy Agency: Radiation protection and safety of radiation sources, International basic safety standards ; general safety requirements. IAEA Safety standards series, 436 S., ISBN 9789201353108, 2014.
- /KUT 16/ Kutschera, W.: Accelerator mass spectrometry: state of the art and perspectives. *Advances in Physics: X*, Bd. 1, Nr. 4, S. 570–595, DOI 10.1080/23746149.2016.1224603, 2016.
- /MIC 18/ Michel, M.: Verbesserung des Ca-41 Trennungsgangs für AMS-Messungen. Bachelorarbeit, Abteilung für Nuclearchemie, Universität zu Köln: Köln, 2018.
- /NIS 00/ Nishiizumi, K., Caffee, M. W., DePaolo, D. J.: Preparation of <sup>41</sup>Ca AMS standards. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Bd. 172, 1-4, S. 399–403, DOI 10.1016/S0168-583X(00)00150-6, 2000.
- /OECD 13/ OECD/NEA: Radiological Characterisation for Decommissioning of Nuclear Installations, Final Report of the Task Group on Radiological Characterisation and Decommissioning (RCD) of the Working Party on Decommissioning and Dismantling (WPDD). 2013.
- /OECD 17/ OECD/NEA: Radiological Characterisation from a Waste and Materials End-State Perspective: Practices and Experience. *Radioactive Waste Management*, NEA No. 7373, 2017.
- /REM 16/ Remec, I., Field, K. G., Rosseel, T. M., Le Pape, Y.: Characterization of Radiation Fields in Biological Shields of Nuclear Power Plants for Assessing Concrete Degradation. *EPJ Web of Conferences*, Bd. 106, S. 2002, DOI 10.1051/epjconf/201610602002, 2016.
- /RIE 16/ Riemann, T.: Radiologische Charakterisierung der Anlage in unterschiedlichen Phasen der Stilllegung. Präsentation, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH, Stilllegung kerntechnischer Anlagen: Genehmigung und Sicherheitsaspekte, 20. Juni 2016.

- /RUG 16/ Rugel, G., Pavetich, S., Akhmadaliev, S., Enamorado Baez, S. M., Scharf, A., Ziegenrucker, R., Merchel, S.: The first four years of the AMS-facility DREAMS: Status and developments for more accurate radionuclide data. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Bd. 370, S. 94–100, DOI 10.1016/j.nimb.2016.01.012, 2016.
- /SPA 19/ Spanier, R.: A 135° Gas-Filled Magnet at the Cologne 10 MV AMS FN-Tandem Accelerator Setup and the use of  $^{41}\text{Ca}$  as a Reference Nuclide for Nuclear Waste Management. Dissertation, Institut für Kern- und Teilchenphysik, Universität zu Köln: Köln, 2. Juli 2019.
- /STO 19/ Stolz, A. M.: Einrichtung und Weiterentwicklung eines  $^{14}\text{CO}_2$ -Systems am 6 MV TANDETRON Beschleuniger des CologneAMS. Institut für Kern- und Teilchenphysik, Universität zu Köln: Köln, 1. Februar 2019.
- /WAL 17/ Walther, D.: Laboratory Comparison on the Determination of  $^{41}\text{Ca}$  in Concrete 2016. 2017.
- /WAR 09/ Warwick, P. E., Croudace, I. W., Hillegonds, D. J.: Effective determination of the long-lived nuclide  $^{41}\text{Ca}$  in nuclear reactor bioshield concretes: comparison of liquid scintillation counting and accelerator mass spectrometry. Analytical chemistry, Bd. 81, Nr. 5, S. 1901–1906, DOI 10.1021/ac802225a, 2009.
- /WTI 16/ WTI Wissenschaftlich-Technische Ingenieurberatung GmbH: Referenzen Berechnungsprojekte. 2016.

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1	Zerfall und Zuwachs der gängigen Radionuklide, für die Basis von Skalierungsrechnungen, /OECD 17/.....	19
Abb. 3.2	Abklingen der Gesamtaktivität relevanter Nuklide im Biologischen Schild eines WWER-500 mit einer mittleren Leistung von 1800 MW <sub>th</sub> und einer Laufzeit von 50 Jahren, /IAEA 98/.....	21
Abb. 3.3	6 MV AMS-Beschleuniger, wie er für die Messungen im Rahmen des Projektes eingesetzt wurde. ....	24
Abb. 3.4	Schematische Zeichnung der verwendeten Beschleunigeranlage. Auf der rechten Seite zu sehen die Ionenquelle (SO-110 B), gefolgt vom ersten Analysator, dem 6 MV Tandetron-Beschleuniger, dem zweiten Analysator und dem Teilchendetektor, /SPA 19/.....	25
Abb. 3.5	Technische Zeichnung eines Gas-Ionisationsdetektors im Querschnitt. Auf der linken Seite zu sehen ist das Eintrittsfenster, durch das der Ionenstrahl in das Gasvolumen eintritt. Im Inneren des Detektors befinden sich, im oberen Teil, mehrere Anoden in Flugrichtung der Ionen, sowie eine Kathode im unteren Bereich, /SPA 19/.....	27
Abb. 3.6	Auf der linken Seite ist eine schematische Darstellung des Gas-Injektionssystems zu sehen, wie es am Kölner 6-MV-Beschleuniger für die Messung von <sup>14</sup> CO <sub>2</sub> Proben zum Einsatz kommt. Auf der rechten Seite ist eine schematische Darstellung des Elementaranalysators zu sehen, siehe /STO 19/.....	30
Abb. 4.1	Schematische Darstellung der Segmentierung der Barytbetonproben (links). Zylindersegment vor der Bestrahlung (rechts).....	32
Abb. 4.2	Aufgetragen in diesem Schaubild sind die Entfernung vom Reaktorkern auf der x-Achse, gegen den Neutronenfluss auf der y-Achse. Zwischen den senkrechten schwarzen Linien befinden sich die angegebenen Bereiche, Reaktordruckbehälterwand, Zwischenraum und Biologischer Schild, /REM 16/.....	35
Abb. 4.3	Trennungsgang für <sup>41</sup> Ca, vgl. /MIC 18/.....	38
Abb. 4.4	Messungen von Standard und Blank Proben zur Bestimmung von Messverlusten und nötigen Korrekturfaktoren.....	40
Abb. 4.5	Messung einer Betonprobe nach einer Bestrahlungsdauer von 30 s (links) und 300 s (rechts). Deutlich zu erkennen ist der um den Faktor zehn erhöhte Anteil an <sup>41</sup> Ca im Spektrum.....	42

Abb. 4.6	Vergleich der gemessenen und der berechneten Isotopenverhältnisse von $^{41}\text{Ca}$ zu $^{40}\text{Ca}$ in bestrahlten Betonproben .....	43
Abb. 4.7	Messplatzes für die gammaspektrometrische Untersuchungen der Betonproben. Vor der Messung wird ebenfalls eine Bleiabschirmung von oben aufgesetzt.....	45
Abb. 4.8	Aufgenommenes Gamma-Spektrum (Untergrundspektrum) einer unbestrahlten Barytbetonprobe .....	46
Abb. 4.9	Gammaspektrum der Probe 2a_th aufgenommen für 20 Stunden. Energielinien, welche im Rahmen des Vorhabens identifiziert wurden, sind entsprechend beschriftet. ....	47
Abb. 4.10	Gammaspektrum der Betonproben des KNK-II überlagert mit dem entsprechenden Untergrundspektrum. Da radiologisch dominierende Linien bereits abgeklungen sind, lassen sich hier die häufig genutzten Schlüsselnuklide $^{152}\text{Eu}$ und $^{60}\text{Co}$ gut identifizieren. ....	49
Abb. 4.11	Ergebnisse der AMS Messung des Radionuklids $^{14}\text{C}$ in bestrahlten Barytbetonproben. Die Bestrahlungsdauern waren 30 s, 1000 s und 3000 s. ....	51

## Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Liste der zerstörungsfreien Messmethoden, die damit verbundene Messung und entsprechende Anwendungsgebiete. Vorrangig aufgeführt sind Methoden für Gammastrahler und Neutronenemitter, da diese sich besonders gut für in-situ Messungen eignen	9
Tab. 2.2	Liste der nicht zerstörungsfreien Messmethoden sortiert nach den Strahlungsarten. Aufgeführt sind außerdem die relevanten Radionuklide, die damit verbundene Probenaufbereitung sowie eine entsprechende Messmethode	11
Tab. 4.1	Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF-Analyse) der betrachteten Betonproben (Angaben in Massenprozent)	33
Tab. 4.2	Berechnete Werte für die Aktivität des erzeugten $^{41}\text{Ca}$ und die Verhältnisse von $^{41}\text{Ca}$ zu $^{40}\text{Ca}$ , in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer	36
Tab. 4.3	Gemessene Isotopenverhältnisse $R(^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca})$ , im Vergleich zu den berechneten Werten. Angegeben sind die gemittelten Werte, inklusive Messfehler, der verschiedenen Bestrahlungsdauern und der unterschiedlichen Proben jedes Zylindersegments (1-3)	43
Tab. 4.4	Vergleich der berechneten und der aus den gemessenen Werten ermittelten $^{41}\text{Ca}$ Aktivitäten in den Untersuchten Barytbetonproben	44
Tab. 4.5	Aus dem Gammaspektrum ermittelte Aktivitäten für die vorrangigen Isotope $^{131}\text{Ba}$ , $^{133}\text{Ba}$ , $^{140}\text{La}$ sowie $^{60}\text{Co}$ . Hieraus ergibt sich ein Vergleich zwischen den Berechneten Werten für den Neutronenfluss $\phi$ und dem tatsächlichen Neutronenfluss /JOH 89/	48
Tab. 4.6	Vergleich der Messergebnisse mit der Referenzmessung aus einem Ringversuch. Die angegebenen Werte des Ringversuches stammen aus /WAL 17/	53
Tab. 7.1	Messergebnisse für die erste Batchmessung der bestrahlten Betonproben	71
Tab. 7.2	Messergebnisse für die zweite Batchmessung der bestrahlten Betonproben	72
Tab. 7.3	Messergebnisse für die dritte Batchmessung der bestrahlten Betonproben	73



## A Anhang I: Messprotokolle der AMS-Messungen

Tab. 7.1 Messergebnisse für die erste Batchmessung der bestrahlten Betonproben

Bestrahlungszeit [s]	Proben ID	Anzahl <sup>41</sup> Ca Atome	Mittelwert <sup>40</sup> Ca Strom [nA]	Mittelwert R( <sup>41</sup> Ca/ <sup>40</sup> Ca)
30	1bth1	1649	31,70	2,38(29)E-11
30	1cth1	5561	108,49	2,35(20)E-11
30	1dth1	8760	161,91	2,49(31)E-11
30	1fth1	1950	40,99	2,18(22)E-11
300	2ath1	16645	50,62	1,51(3)E-10
300	2bth1	26080	83,31	1,43(3)E-10
300	2cth1	26412	82,02	1,47(3)E-10
300	2dth1	21232	63,16	1,54(3)E-10
300	2eth1	13736	37,04	1,70(5)E-10
300	2fth1	14065	42,19	1,53(3)E-10
30	3ath1	2611	57,70	2,07(10)E-11
30	3bth1	1490	36,96	1,85(17)E-11
30	3cth1	1493	34,09	2,00(15)E-11
30	3dth1	1922	50,66	1,74(11)E-11
30	3eth1	3444	32,79	4,82(54)E-11
30	3fth1	2164	53,43	1,85(12)E-11
1000	4ath1	80028	76,48	4,79(4)E-10
1000	4bth1	77393	73,26	4,84(4)E-10
1000	4cth1	73506	69,20	4,86(5)E-10
1000	4dth1	104186	98,58	4,85(5)E-10
1000	4eth1	59465	55,68	4,89(5)E-10
1000	4fth1	49282	46,17	4,89(6)E-10
3000	5ath1	126220	38,45	1,51(1)E-9
3000	5bth1	242731	110,47	1,49(1)E-9
3000	5cth1	134753	41,93	1,47(1)E-9
3000	5dth1	181274	57,65	1,48(1)E-9
3000	5eth1	226749	82,67	1,46()E-9
3000	5fth1	178801	55,91	1,46()E-9
	Blank	1236	123,36	9,69(397)E-13
	Standard (C16)	189682	188,10	9,80(15)E-11
	Standard (C20)	1345	164,38	8,16(225)E-13

**Tab. 7.2** Messergebnisse für die zweite Batchmessung der bestrahlten Betonproben

Bestrahlungszeit [s]	Proben ID	Anzahl <sup>41</sup> Ca Atome	Mittelwert <sup>40</sup> Ca Strom [nA]	Mittelwert R( <sup>41</sup> Ca/ <sup>40</sup> Ca)
30	1bth2	1421	29,82	1,24(10)E-11
30	1cth2	2180	29,29	1,94(12)E-11
30	1dth2	5463	84,82	1,68(7)E-11
30	1fth2	1367	20,98	1,69(12)E-11
300	2ath2	10089	17,15	1,53(4)E-10
300	2bth2	13982	28,57	1,41(3)E-10
300	2cth2	20426	41,42	1,43(2)E-10
300	2dth2	14080	27,98	1,45(3)E-10
300	2eth2	10545	20,82	1,46(4)E-10
300	2fth2	16082	31,57	1,47(3)E-10
30	3ath2	1561	27,77	1,72(12)E-11
30	3bth2	1906	32,61	1,69(13)E-11
30	3cth2	1987	34,43	1,67(12)E-11
30	3dth2	1952	37,75	1,49(10)E-11
30	3eth2	2334	24,43	2,76(13)E-11
30	3fth2	2214	37,75	1,70(10)E-11
1000	4ath2	81311	51,11	4,60(4)E-10
1000	4bth2	68726	42,54	4,67(6)E-10
1000	4cth2	79090	48,78	4,68(4)E-10
1000	4dth2	107367	65,85	4,71(4)E-10
1000	4eth2	62981	38,27	4,76(5)E-10
1000	4fth2	56614	34,74	4,71(5)E-10
3000	5ath2	109622	21,32	1,49(1)E-9
3000	5bth2	323168	64,54	1,45()E-9
3000	5cth2	165235	33,60	1,42(1)E-9
3000	5dth2	205736	41,68	1,43()E-9
3000	5eth2	243452	49,52	1,42()E-9
3000	5fth2	215210	43,32	1,44()E-9
	Unbestrahlt	611	40,29	1,45(31)E-12
	Blank	813	126,35	3,75(82)E-13
	Standard (C16)	114857	129,24	1,03(1)E-10
	Standard (C20)	1091	124,71	1,02(14)E-12

**Tab. 7.3** Messergebnisse für die dritte Batchmessung der bestrahlten Betonproben

Bestrahlungszeit [s]	Proben ID	Anzahl <sup>41</sup> Ca Atome	Mittelwert <sup>40</sup> Ca Strom [nA]	Mittelwert R( <sup>41</sup> Ca/ <sup>40</sup> Ca)
30	1bth3	821	29,43	1,20(15)E-11
30	1cth3	3595	96,94	1,60(8)E-11
30	1dth3	3249	75,44	1,86(9)E-11
30	1fth3	891	22,91	1,68(20)E-11
300	2ath3	4830	12,56	1,66(6)E-10
300	2bth3	8639	26,43	1,41(4)E-10
300	2cth3	14006	41,90	1,44(3)E-10
300	2dth3	9864	28,52	1,49(4)E-10
300	2eth3	5004	14,71	1,47(5)E-10
300	2fth3	10484	30,40	1,49(3)E-10
30	3ath3	1164	26,09	1,92(14)E-11
30	3bth3	1197	29,55	1,75(16)E-11
30	3cth3	1195	29,82	1,73(13)E-11
30	3dth3	1218	34,16	1,54(14)E-11
30	3eth3	1646	31,52	2,25(18)E-11
30	3fth3	1549	37,36	1,79(15)E-11
1000	4ath3	52485	48,71	4,65(5)E-10
1000	4bth3	43244	39,61	4,71(7)E-10
1000	4cth3	48258	44,15	4,71(6)E-10
1000	4dth3	69991	64,12	4,71(4)E-10
1000	4eth3	36405	32,40	4,85(7)E-10
1000	4fth3	36827	32,72	4,85(7)E-10
3000	5ath3	59756	17,34	1,49(1)E-9
3000	5bth3	214656	63,94	1,45(1)E-9
3000	5cth3	112718	34,03	1,43(1)E-9
3000	5dth3	139830	41,67	1,45(1)E-9
3000	5eth3	157472	47,51	1,43(1)E-9
3000	5fth3	137431	41,29	1,44(1)E-9
	Blank	389	113,36	6,70(681)E-13
	Standard (C16)	58974	110,08	1,04(2)E-10
	Standard (C20)	642	114,82	1,08(21)E-12

**Gesellschaft für Anlagen-  
und Reaktorsicherheit  
(GRS) gGmbH**

Schwertnergasse 1  
**50667 Köln**  
Telefon +49 221 2068-0  
Telefax +49 221 2068-888

Boltzmannstraße 14  
**85748 Garching b. München**  
Telefon +49 89 32004-0  
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200  
**10719 Berlin**  
Telefon +49 30 88589-0  
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4  
**38122 Braunschweig**  
Telefon +49 531 8012-0  
Telefax +49 531 8012-200

[www.grs.de](http://www.grs.de)

**Universität zu Köln  
Institut für Kernphysik (IKP) -  
AMS Operation**  
Zülpicher Straße 77  
50937 Köln

**Universität zu Köln  
Abteilung Nuklearchemie  
Arbeitsgruppe Analytik und  
kerntechnische Grundlagen**  
Zülpicher Straße 45  
50674 Köln