



Bundesamt für Strahlenschutz

Deckblatt

GZ: SW 1.7 - 9A 65161000

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd.Nr.	Rev.	Seite: I
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	65161000	LE	RB	0013	00	Stand: 13.11.2013

Titel der Unterlage:

BEPROBUNG UND ANALYSE VON SALZLÖSUNGEN, SALZEN UND GRUNDWÄSSERN 2013 -
SCHACHTANLAGE ASSE II

Ersteller:



Stempelfeld:

Freigabe durch bergrechtlich verantwortliche Person:



Datum und Unterschrift

Freigabe durch atomrechtlich verantwortliche Person:



Datum und Unterschrift

Freigabe im Projekt/Betrieb:



Datum und Unterschrift

Diese Unterlage unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts sowie der Pflicht zur vertraulichen Behandlung auch bei Beförderung und Vernichtung und darf vom Empfänger nur auftragsbezogen genutzt, vervielfältigt und Dritten zugänglich gemacht werden. Eine andere Verwendung und Weitergabe bedarf der ausdrücklichen Zustimmung des BfS.



Bundesamt für Strahlenschutz

Revisionsblatt

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: II
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	65161000	LE	RB	0013	00	Stand: 13.11.2013

Titel der Unterlage:

BEPROBUNG UND ANALYSE VON SALZLÖSUNGEN, SALZEN UND GRUNDWÄSSERN 2013 -
SCHACHTANLAGE ASSE II

Rev.	Rev.-Stand Datum	UVST	Prüfer (Zeichn.)	Rev. Seite	Kat. (*)	Erläuterung der Revision

*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur
Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung
Kategorie S = substantielle Revision
mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 1 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Fachbereich „Strahlenschutz und Umwelt“



Fachbereich „Sicherheit nuklearer Entsorgung“



Salzgitter, Berlin, 13.11.2013



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 2 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Danksagung

An der Erstellung dieses Gutachtens haben eine Vielzahl von Mitarbeiter/innen der Fachgebiete SW 1.1, SW 1.3, SW 1.5, SW 1.7, SE 4.2, SE 5.3 und AG-NGA des Bundesamtes für Strahlenschutz sowie Mitarbeiter/innen der Universität Regensburg sowie des Vereins für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. mitgewirkt.

Bundesamt für Strahlenschutz:



Zentrales Radionuklidlaboratorium UmweltRadioAktivität, Universität Regensburg:



Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V.:



Bei der Vorbereitung und Durchführung der Probenahme und der Bereitstellung von Messergebnissen erhielten wir Unterstützung durch folgende Mitarbeiter der Asse-GmbH:





Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 3 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

KURZFASSUNG

Verfasser:



Titel: Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Stand: 13.11.2013

Radiologische Charakterisierungsmessungen werden in der Schachtanlage Asse II im Abstand von zwei Jahren durchgeführt, um Veränderungen der Kontaminationssituation während des Offenhaltungsbetriebes der Schachtanlage Asse II rechtzeitig zu erkennen und bei Bedarf in geeigneter Weise, z. B. durch bauliche Maßnahmen oder Neufestlegung von Strahlenschutzbereichen, den Strahlenschutz sicherzustellen.

Die radiologischen Vollanalysen dienen der Überprüfung der Kontaminationssituation. Dabei werden neben den routinemäßig überwachten Leitnukliden Cäsium-137 und Tritium (wobei auch andere Gammastrahler wie z. B. Cobalt-60 bei der routinemäßigen Überwachung identifiziert werden, wenn sie in höheren Aktivitätskonzentrationen vorliegen) alle relevanten künstlichen Radionuklide mit möglichst niedrigen Nachweisgrenzen erfasst. Die Ergebnisse werden benötigt, um u. a. zu belegen, dass die Fokussierung der Routineüberwachung auf Leitnuklide gerechtfertigt ist. Die Informationen werden darüber hinaus auch für Freigaben von Salzlösungen nach § 29 StrlSchV zur Verwertung oder Entsorgung herangezogen. Zur Ermittlung des aktuellen Zustandes der salinaren Lösungen (Salzlösungen) und Salze gehört neben der Bestimmung der künstlichen Radionuklide auch eine umfassende Bestimmung der natürlichen Radionuklide. Änderungen der Aktivitätskonzentration natürlicher Radionuklide in den Zutrittslösungen in Bezug auf vorangegangene Charakterisierungsvorhaben können, neben der Veränderung chemischer Parameter (vorrangig zu betrachten), als Hinweis auf Veränderungen des Lösungszutritts gelten.

Es wurden Salzlösungen aus 28 Messstellen und Salze aus sechs Messstellen der Schachtanlage Asse II untersucht. Die Aktivitätskonzentrationen der Salzlösungen aus den Messstellen oberhalb der 750-m-Sohle waren vergleichbar mit den Ergebnissen der vorangegangenen Jahre. Dagegen ergab der Vergleich von Messstellen auf der 750-m-Sohle, deren Salzlösungen in Kontakt mit den Einlagerungskammern stehen, in Bezug auf vorangegangene Charakterisierungsvorhaben mehrheitlich höhere Kontaminationen der Salzlösungen mit dem Leitnuklid Cäsium-137.

Des Weiteren wurden drei Grundwasserproben aus der bestehenden hydrogeologischen Überwachung zur Beweissicherung in die Untersuchung einbezogen.




Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 4 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

INHALTSVERZEICHNIS

KURZFASSUNG	3
INHALTSVERZEICHNIS	4
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	5
TABELLENVERZEICHNIS.....	6
ANHANGSVERZEICHNIS.....	6
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	7
1 EINLEITUNG	9
2 ZIELSTELLUNG.....	12
3 PROBENAHE- UND MESSPROGRAMM.....	14
4 DURCHFÜHRUNG DER PROBENAHE	27
5 MESSVERFAHREN	30
5.1 VERFAHREN ZUR GAMMASPEKTROMETRISCHEN BESTIMMUNG	30
5.2 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON RADON-222.....	30
5.3 RADIOCHEMISCHE MESSVERFAHREN	31
5.4 QUALITÄTSSICHERUNG.....	32
6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER LABORANALYSEN	33
6.1 ERLÄUTERUNG ZU DEN RADIOLOGISCHEN MESSWERTEN.....	33
6.2 DARSTELLUNG DER RADIOLOGISCHEN MESSWERTE.....	34
6.3 DARSTELLUNG DER CHEMISCHEN ANALYSEN	40
6.4 UNTERSUCHUNGEN ZU KOHLENSTOFF-14	41
6.5 UNTERSUCHUNGEN ZU TECHNETIUM-99	42
6.6 UNTERSUCHUNGEN ZU DEN GRUNDWASSERPROBEN.....	43
6.7 VERGLEICH DER ERGEBNISSE DER RADIOLOGISCHEN MESSUNGEN AUS DEN JAHREN 2008, 2009, 2011 UND 2013	45
7 SCHLUSSFOLGERUNGEN	54
LITERATURVERZEICHNIS.....	56
GLOSSAR [1], [17]	58

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 5 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Gesamtseitenzahl: 63

Stichworte: Beweissicherung, Schachtanlage Asse II, radiologische Messungen, Betreibermessprogramm, Charakterisierung, Salzlösungen

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1:	Grundrissausschnitt der 490-m-Sohle mit den Messstellen für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffen.	19
Abbildung 2:	Grundrissausschnitt der 553-m-Sohle mit den Messstellen für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffen.	20
Abbildung 3:	Grundrissausschnitt der 574-m-Sohle mit den Messstellen für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffen.	21
Abbildung 4:	Grundrissausschnitt der 658-m-Sohle mit den Messstellen für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffen.	22
Abbildung 5:	Grundrissausschnitt der 725-m-Sohle mit den Messstellen für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffen.	23
Abbildung 6:	Grundrissausschnitt der 750-m-Sohle mit den Messstellen (Süd) für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffen.	24
Abbildung 7:	Grundrissausschnitt der 750-m-Sohle mit den Messstellen (Nord) für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffen.	25
Abbildung 8:	Topographische Karte der Grundwassermessstellen.	26
Abbildung 9:	Probenahme an der Messstelle P 750041 vor dem östlichen Zugang zu der Einlagerungskammer 4 auf der 750-m-Sohle.	27
Abbildung 10:	Probenahme an der Grundwassermessstelle GW-012 zwischen Wittmar und der Schachtanlage Asse II.	29
Abbildung 11:	Schematische Darstellung der Berechnung der Nachweisgrenze (vgl. Anhang C).	33
Abbildung 12:	Zeitlicher Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an der Messstelle P 750042.	51
Abbildung 13:	Zeitlicher Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an der Messstelle P 750043.	52


 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 6 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an der Messstelle P 750044.

52

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1:	Überblick bezüglich der durchgeführten Analysen der beteiligten Institutionen.	15
Tabelle 2:	Mengengerüst für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen, Feststoffen und Grundwasserproben im Jahr 2013.	17
Tabelle 3:	Zusammenfassende Darstellung der angewandten radiochemischen Verfahren zur Analyse von Salzlösungen im Rahmen der Charakterisierung 2013.	31
Tabelle 4:	Übersicht der Messergebnisse der Aktivitätskonzentration in Salzlösungen in Bq/l.	36
Tabelle 5:	Aktivitätskonzentrationen von Gesamt-C-14 in Bq/l.	41
Tabelle 6:	Aktivitätskonzentrationen von anorganisch gebundenem C-14 in Bq/l.	42
Tabelle 7:	Aktivitätskonzentrationen von Tc-99 in Bq/l.	42
Tabelle 8:	Vergleich der radiologischen Messwerte für die Grundwassermessstelle GW-021 (R8) aus den Jahren 2008 und 2013, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l.	44
Tabelle 9:	Vergleich der radiologischen Messwerte für die Grundwassermessstelle GW-012 (H24b) aus den Jahren 2008, 2010 und 2013, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l.	45
Tabelle 10:	Vergleich der Ergebnisse der K-40-Messung aus den Jahren 2008, 2009, 2011 und 2013, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l.	47
Tabelle 11:	Vergleich der Ergebnisse der H-3-Messung aus den Jahren 2008, 2009, 2011 und 2013, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l.	48
Tabelle 12:	Vergleich der Ergebnisse der Cs-137-Messung aus den Jahren 2008, 2009, 2011 und 2013, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l.	49

ANHANGSVERZEICHNIS

Anhang A:	Fotodokumentation Probenahme
Anhang B:	Radiologische Messwerte
Anhang C:	Methoden zur Bestimmung ausgewählter Radionuklide in Salzlösungen aus der Schachtanlage Asse II
Anhang D:	Ergebnisse des Zentralen Radionuklidlaboratoriums UmweltRadioAktivität (URA) der Universität Regensburg



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 7 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Anhang E: Ergebnisse des Vereins für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V., Prüfbericht 2532.1

Anhang F: Ergebnisse der chemisch-physikalischen Analytik, Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V., Prüfbericht 2405.7

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AtG	Atomgesetz
BfS	Bundesamt für Strahlenschutz
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BS	Blindschacht
EG	Erkennungsgrenze
ELK	Einlagerungskammer
FP	Folgeprodukte
GOK	Geländeoberkante
GW	Grundwassermessstelle
HMGU	Helmholtz Zentrum München, Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt GmbH
IB	Ionenbilanz
IC	Ionenchromatographie
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (deutsch: Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
ICP-OES	Inductively Coupled Optical Mass Spectrometry (deutsch: Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
LAW	Low Active Waste (deutsch: schwachradioaktive Abfälle)
LBEG	Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, Niedersachsen
LS	Lösungssumpf
LSC	Liquid Scintillation Counter (deutsch: Flüssigkeitsszintillationszähler)
MAW	Medium Active Waste (deutsch: mittelradioaktive Abfälle)
MP	Messpunkt



Bundesaamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 8 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

NMU Niedersächsisches Ministerium für Umwelt und Klimaschutz

n. b. nicht bestimmt

NWG Nachweisgrenze

QS Querschlag


RS Richtstrecke

StrISchV Strahlenschutzverordnung

TM Trockenmasse

URA Zentrales Radionuklidlaboratorium UmweltRadioAktivität, Universität Regensburg

VKTA Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 9 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

1 EINLEITUNG

Die Schachtanlage Asse II ist ein ehemaliges Salzbergwerk in Niedersachsen, in dem in den Jahren 1909 bis 1964 Kali- und Steinsalze abgebaut wurden. Das Bergwerk liegt im gleichnamigen Höhenzug Asse zehn Kilometer südöstlich von Wolfenbüttel.

In den Jahren 1965 bis 1967 wurde die Schachtanlage Asse II zur Erforschung der Einlagerung radioaktiver Abfälle umgebaut. Die als Forschung deklarierte Einlagerung erfolgte im Zeitraum zwischen 1967 und 1978. Im genannten Zeitraum wurden 125.787 Fässer und Gebinde (ca. 47.000 m³) mit schwach- und mittelradioaktiven Abfällen (LAW und MAW) eingelagert [1].

Zwischen 1978 und 1995 wurden Forschungsarbeiten zur Einlagerung durchgeführt, die 1995 ihren Abschluss fanden. Ab dem Jahre 1995 begann man, verbliebene Hohlräume aus dem ehemaligen Salzabbau zu verfüllen. Die Arbeiten konzentrierten sich auf die systematische Verfüllung der Abbaue der Südflanke der Schachtanlage Asse II mit Steinsalz der Halde Ronnenberg. Nach Beendigung dieser Arbeiten schloss sich ab dem Jahre 2004 die Verfüllung des sogenannten Tiefenaufschlusses unterhalb der 775-m-Sohle an [1].


Bis zum 31. Dezember 2008 wurde die Schachtanlage Asse II vom Helmholtz Zentrum München, Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt GmbH (HMGU), im Zuständigkeitsbereich des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) betrieben. Die Aufsicht erfolgte durch das Niedersächsische Ministerium für Umwelt und Klimaschutz (NMU) und das Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG, Aufsicht nach Bundesberggesetz). Der Strahlenschutz beim Betrieb der Schachtanlage Asse II und die Umgebungsüberwachung wurden durch Anordnungen des NMU nach § 19 Atomgesetz (AtG) geregelt.

Im November 2008 wurde durch Beschluss des Bundeskabinetts entschieden, dass die Schachtanlage Asse II zukünftig als Endlager zu behandeln ist und dass für den Betrieb und die Stilllegung der Schachtanlage die für Anlagen des Bundes nach § 9a Abs. 3 AtG geltenden Vorschriften anzuwenden sind. Dadurch ist der Betrieb der Schachtanlage Asse II zum 1. Januar 2009 vom HMGU auf das für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland zuständige Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) übergegangen. Das BfS ist als neuer Betreiber sowohl für die Schließung der Schachtanlage Asse II im Rahmen eines atomrechtlichen Planfeststellungsverfahrens gemäß § 9b AtG als auch für den Offenhaltungsbetrieb der Anlage bis zur Stilllegung verantwortlich. Hierzu bedient sich das BfS der im Eigentum des Bundes stehenden Asse-GmbH als Betriebsführerin.

Die atomrechtliche Aufsicht über die Schachtanlage Asse II liegt seit dem 1. Januar 2009 beim Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU). Die bergrechtliche Aufsicht obliegt weiterhin dem LBEG im Zuständigkeitsbereich des NMU. Für die Überwachung der Einhaltung der Voraussetzungen und Auflagen aus atomrechtlichen Genehmigungsverfahren ist die Endlagerüberwachung im BfS zuständig.

In der Schachtanlage Asse II treten auf verschiedenen Sohlen Salzlösungen auf, die radioaktive Kontaminationen aufweisen können. Die Salzlösungen sind wie folgt zu unterscheiden:

- Zutrittslösung (Deckgebirgslösung), die aus dem Nebengestein an der Südflanke austritt und kontinuierlich auf den Sohlen 553 m, 574 m, 637 m, 658 m, 725 m und 750 m im Umfang von ca. 12,5 m³ pro Tag gefasst wird. Davon werden ca. 11,5 m³ pro Tag auf der 658-m-Sohle aufgefangen [2]. Die Zutrittslösung ist primär kontaminationsfrei und wird erst beim Kontakt mit der Grubenluft durch in der Grubenluft vorhandene Radionuklide, insbesondere Tritium (H-3) kontaminiert. Des Weiteren kann es beim Kontakt der Zutrittslösungen auf der 750-m-Sohle mit radioaktiven Kontaminationen in Strecken und Einlagerungskammern (ELK) bzw. den Abfällen selbst zum Aktivitätseintrag kommen.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 10 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

- Lösungen, die aus versetzten Kaliabbauen im nördlichen Grubenbereich austreten.
- Lösung aus dem Tiefenaufschluss. In den mit Salzhauwerk versetzten Tiefenaufschluss wurden ab 2004 insgesamt ca. 12.000 m³ gesättigte (unkontaminierte) MgCl₂-Lösung zur Verringerung des Resthohlraumes eingeleitet, um der Konvergenz des Salzgebirges entgegenzuwirken. Zudem sind seit 2005 ca. 74 m³ kontaminierte Lösung aus dem Sumpf vor Einlagerungskammer 12 der 750-m-Sohle sowie in geringem Umfang kontaminierte Feststoffe (Salzhauwerk und kontaminierte Arbeitsgeräte) in den Tiefenaufschluss verbracht worden. Die ursprünglich unterhalb der 925-m-Sohle eingebrachte Salzlösung wird durch die Konvergenz des Salzgebirges nach oben gedrückt und migriert beim Erreichen der 925-m-Sohle in den noch unverfüllten Füllortbereich der 925-m-Sohle und von dort in den Sumpf des Schachtes 2 auf der 950-m-Sohle. Der Sumpf vor ELK 12 ist im März 2013 verfüllt und abgeworfen worden.

Die Abgabe der gefassten Zutrittslösung zur Flutung der ehemaligen Salzbergwerke Hope, Mariagluck und Salzdetfurth erfolgte bis Mitte 2008 auf Basis der Anlage III Tabelle 1 Spalte 5 StrlSchV, sofern die Kontamination mit den Radionukliden H-3 und Cs-137 10 % der Werte nicht überstieg. Diese vom LBEG genehmigte Vorgehensweise wurde von verschiedenen Seiten hinterfragt, insbesondere weil bei der Herleitung der Werte der Anlage III Tabelle 1 Spalte 5 StrlSchV das Expositionsszenario der Flutung nicht betrachtet wurde. Der damalige Betreiber (HMGU) hat daraufhin die Firma Brenk Systemplanung GmbH beauftragt, für die Verwertung und Entsorgung der Zutrittslösung unter Berücksichtigung der relevanten Expositionspfade Freigabewerte zu berechnen. Diese von der Firma Brenk Systemplanung im Jahr 2008 berechneten Freigabewerte sind mehrheitlich größer als die Werte der Anlage VII Teil D Tabelle 4 Spalte 3 StrlSchV und seit der Novellierung der StrlSchV im Jahr 2011 mehrheitlich in der berechneten Höhe nicht mehr zulässig, weil der Freigabe flüssiger Stoffe im Einzelfall neuerdings höchstens die Werte der Anlage VII Teil D Tabelle 4 Spalte 3 zugrunde gelegt werden dürfen (Anlage IV Teil A Nr. 2 StrlSchV).

Mit der Änderung der StrlSchV im Jahr 2011 kann die Freigabe der Zutrittslösung nur im Einzelfall nach § 29 Abs. 2 Satz 3 auf der Basis des in § 29 Abs. 2 Satz 1 festgelegten Dosiskriteriums („im Bereich von 10 Mikrosievert im Kalenderjahr“) erfolgen, da die StrlSchV für die Freigabe von wässrigen Lösungen keine Freigabewerte vorgibt. Das BfS hat die Einzelfallbetrachtung durchgeführt und Werte für die uneingeschränkte Freigabe der Zutrittslösung abgeleitet [3]. Nach dieser Vorgehensweise erfolgt zurzeit die Abgabe der gefassten Zutrittslösung zur Flutung des Salzbergwerkes Mariagluck.

Für den Nachweis, dass die routinemäßige, radiologische Überwachung der Salzlösungen auf H-3 und Cs-137 ausreichend ist, wurden die Salzlösungsvorkommen in der Schachtanlage Asse II im August 2008 [4] umfassend beprobt und bezüglich aller Radionuklide, die aufgrund des eingelagerten Inventars relevant sein könnten, analysiert.

Zur Absicherung der Ergebnisse wurde die Beprobung und Analyse der gefassten Salzlösungen zunächst im Jahr 2009 wiederholt. Dabei konnten mit Ausnahme von zwei Messstellen keine signifikanten Veränderungen der Kontaminationssituation gegenüber der Beprobung im Jahr 2008 festgestellt werden [5]. Dies wurde in weiteren Detailuntersuchungen im Jahr 2010 und 2011 überprüft [6, 7]; die Ergebnisse, einschließlich der Messwerte von 2013, sind in Kapitel 6 des vorliegenden Berichtes dargestellt. Der in [8] empfohlenen Wiederholung der radiologischen Charakterisierungsmessungen im Abstand von zwei Jahren wurde im Jahre 2013 erneut entsprochen.

Die radiologische Charakterisierung der Salzlösungen und Salze der Schachtanlage Asse II erfolgte im Jahre 2009 bereits unter Beteiligung des BfS. Die radiologische Charakterisierung im Jahre 2011 [7] sowie die aktuelle Charakterisierung wurden federführend vom BfS (Fachbereich SW) durchgeführt.




Bundesaamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 11 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Neben diesen Charakterisierungsmessungen werden radiologische Routineuntersuchungen durchgeführt, in denen die Aktivitätskonzentrationen der Radionuklide H-3 und Cs-137 bestimmt werden. Die genannten Radionuklide dienen u. a. als Indikatoren (Leitnuklide) für Veränderungen des Salzlösungszutritts an den einzelnen Messstellen. Das Untersuchungsintervall ist mit mindestens monatlichen Probenahmen sehr viel engmaschiger angelegt. Werden im Rahmen der Routineuntersuchungen Auffälligkeiten festgestellt, besteht die Möglichkeit, jederzeit umfangreichere Analysen durchzuführen.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 12 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

2 ZIELSTELLUNG

Die Untersuchungen an den Salzlösungen der Schachanlage Asse II wurden im Jahr 2013 mit folgenden Zielstellungen durchgeführt:


- Ermittlung des aktuellen Zustandes der Kontamination der Salzlösungen mit radioaktiven Stoffen (vertiefte radiologische Analyse),
- Prüfung der Anwendbarkeit von Leitnukliden bei der Kontaminationsüberwachung im Routinebetrieb und bei Freigaben nach § 29 StrlSchV,
- Vertiefung des Kenntnisstandes zur geogenen bzw. anthropogenen Herkunft ausgewählter natürlicher Radionuklide,
- Vertiefung des Kenntnisstandes zur radiochemischen Bestimmung von C-14 und Tc-99.

Die bislang durchgeführten Untersuchungen [4 bis 8] haben gezeigt, dass für die Kontamination der Salzlösungen in der Schachanlage Asse II kein einheitlicher Nuklidvektor festgelegt werden kann. Die Kontaminationssituation ist von den örtlichen Gegebenheiten abhängig und unterliegt, zumindest in einigen Bereichen der Grube, dynamischen Prozessen. Es ist daher erforderlich, die Kontaminationssituation regelmäßig zu überprüfen.

Die regelmäßige Kontaminationsüberwachung der Salzlösungen ist Gegenstand der Genehmigung 1/2010 für den Umgang mit radioaktiven Stoffen gemäß § 7 StrlSchV in der Schachanlage Asse II [9]. Art, Umfang und Häufigkeit der Kontaminationskontrolle sind in einer Prüfunterlage zur Genehmigung 1/2010 geregelt [10]. Danach sind an etwa 40 festgelegten Orten in der Grube mindestens monatlich und an etwa 10 festgelegten Orten halbjährlich Proben zu entnehmen (einige Probenahmestellen sind z. Z. trocken) und gamma-spektrometrisch sowie auf den Gehalt an Tritium zu analysieren. Diese routinemäßige Kontaminationsüberwachung ist auf die Bestimmung der Nuklide Cs-137 und Tritium ausgerichtet, die in der Vergangenheit als Leitnuklide identifiziert wurden. Die Durchführung von radiologischen Vollanalysen ist im Routinebetrieb nicht erforderlich. Dass die Kontaminationsüberwachung im Routinebetrieb auf Leitnuklide fokussiert werden kann, muss allerdings regelmäßig durch Vollanalysen nachgewiesen werden. Gemäß der Prüfunterlage¹ [10] sind die Salzlösungen in den Lösungsschlitzten vor den Einlagerungskammern 4, 8 und 10 in der zweiten südlichen Richtstrecke nach Osten auf der 750-m-Sohle, die Lösung im Sumpf vor der Einlagerungskammer 12 sowie in den sogenannten Reichelt-Sümpfen im Nordwesten auf der 750-m-Sohle und der Zulauf zum Sammelbehälter im Abbau 3 auf der 658-m-Sohle jährlich vertieft radiologisch zu analysieren. Art und Umfang der vertieften Analysen wurden im Rahmen des Charakterisierungsvorhabens 2013 von zuständigen Mitarbeitern der Asse-GmbH gemeinsam mit Mitarbeitern der Fachgebiete SW 1.7 und SE 4.2, unter Beteiligung der die Charakterisierung der Salzlösungen, Salze und Grundwässer durchführenden Fachgebiete SW 1.3 und SW 1.5, festgelegt (vgl. Kapitel 3).

Ein Hauptziel der im Jahr 2013 durchgeführten radiologischen Vollanalysen ist die Überprüfung der Kontaminationssituation nicht nur in Bezug auf die routinemäßig überwachten Leitnuklide Cs-137 und Tritium (wobei auch andere Gammastrahler wie z. B. Co-60 bei der routinemäßigen Überwachung identifiziert werden, wenn sie in Aktivitätskonzentrationen oberhalb der Nachweisgrenzen der Routinemessungen vorliegen), sondern auf alle im Mengengerüst (siehe Kapitel 3, Tabelle 2) festgelegten Radionuklide mit möglichst niedrigen Nachweisgrenzen. Die Ergebnisse werden benötigt, um Veränderungen bei der Kontamination der Salzlösungen zu überprüfen und um zu belegen, dass die Fokussierung der Routineüber-

¹ Die zum 01.10.2013 in Kraft gesetzte Revision der v. g. Prüfunterlage berücksichtigt u. a. die Durchführung der radiologischen Vollanalysen im Intervall von 2 Jahren sowie veränderte Randbedingungen.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 13 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

wachung auf Leitnuklide gerechtfertigt ist. Die Informationen werden auch für Freigaben von Salzlösungen nach § 29 StrlSchV zur Verwertung oder Entsorgung benötigt.

Im Jahr 2010 wurde bei Detailuntersuchungen an den Messpunkten P 750029, P 750042, P 750043 und P 750044 festgestellt, dass die erhöhten C-14-Aktivitätskonzentrationen in den Salzlösungen entgegen der bisherigen Annahme nur zu einem geringen Anteil aus anorganisch gebundenem C-14 resultieren [6]. Dieser Befund wurde im Rahmen der Untersuchung im Jahre 2011 [7] für die genannten Messstellen überprüft. Für die Messstellen L 658008, L 658020, P 750041, P 750042, P 750043, P 750044 und P 750045 wurden 2013 weitere Untersuchungen durchgeführt und in Kapitel 6.4 des vorliegenden Berichtes diskutiert.


Die Tc-99-Analysen von Proben der Messstellen P 750029, P 750042, P 750043 und P 750044 ergaben 2011 [7] insgesamt höhere Aktivitätskonzentrationen bezogen auf die Untersuchungsergebnisse 2009 [5] und 2010 [8]; ein Vergleich mit den Ergebnissen der Charakterisierung 2008 [4] lässt jedoch auch Schwankungen der Tc-99-Aktivitätskonzentrationen an den Messstellen P 750029 und P 750043 vermuten. Zur Klärung der unterschiedlichen Befunde werden beim gegenwärtigen Vorhaben Vergleichsmessungen von Salzlösungen der Messstellen P 750023, P 750041, P 750042, P 750043, P 750044, P 750045 und P 750049 durchgeführt. Teilnehmer der Vergleichsmessung sind Institutionen, die bereits Tc-99-Aktivitätskonzentrationen in Rahmen von vorangegangenen Charakterisierungen bestimmt haben. Im Ergebnis der Vergleichsmessungen sollte dabei u. a. der Einfluss unterschiedlicher Bestimmungsmethoden auf das Analysenergebnis diskutiert werden.

Anmerkung: Die Messstelle P 750045 wurde bei der Probeentnahme nahezu „trocken“ vorgefunden. Für alle radiologischen Untersuchungen standen lediglich ca. 1,2 Liter Salzlösung zur Verfügung. Die vorgesehenen Parallelbestimmungen von C-14 und Tc-99 konnten deshalb nicht durchgeführt werden. Im BfS erfolgte jedoch die Bestimmung der Tc-99-Aktivitätskonzentration dieser Probe. Die Messstelle P 750029 ist seit Mai 2012 nicht mehr zugänglich.

Zur weiteren Kontrolle der Zutrittslösungen L 658008 und L 658020 sollten bei den gegenwärtig durchgeführten Vollanalysen zusätzlich die Radium- und Thoriumisotope Ra-228, Ra-226, Ra-224 (neu), Th-232 (neu), Th-230 (neu) und Th-228 (neu) bestimmt werden. Aus den so bestimmten Aktivitätsrelationen können ggf. Transferzeiten für Lösungen vom Deckgebirge in das Bergwerk geschätzt und mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen verglichen werden.

Rn-222-Bestimmungen wurden im Jahr 2011 [7] an insgesamt 16 Messstellen durchgeführt. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde im Abschlussbericht 2011 [7] empfohlen, dass mit Ausnahme der Messstelle L 658008 auf eine Rn-222-Bestimmung verzichtet werden kann. Im gegenwärtigen Vorhaben wurden die Messstelle L 658008 und die bei diesem Vorhaben neu hinzugekommene Messstelle L 658020 auf Rn-222 untersucht.

Im Rahmen dieses Charakterisierungsvorhabens waren neben den Salzlösungen und Salzen drei Grundwassermessstellen aus der näheren Umgebung der Schachtanlage Asse II Gegenstand vertiefender Untersuchungen. Dabei handelt es sich um die Grundwassermessstellen GW-021 (R8), GW-012 (H24b) und GW-005 (H6). Eingeschätzt werden sollte dabei die Aktivitätskonzentration der natürlichen Radionuklide in den Deckgebirgslösungen. Analoge Untersuchungen für die Grundwassermessstellen GW-021 und GW-012 wurden bereits im Jahre 2008 [4] und vom BfS im Jahre 2010 an den Grundwasserproben aus der GW-012 durchgeführt. Die Ergebnisse aus den Jahren 2008 und 2010 werden mit den Ergebnissen aus dem Jahre 2013 im Kapitel 6.6 des vorliegenden Berichtes verglichen. Wie bereits im Jahre 2008 [4] festgestellt, geben die Messwerte Auskunft über die Aktivität natürlicher Radionuklide im Grundwasser in der Umgebung des Salzstockes und damit auch einen Anhaltspunkt für die Einschätzung der zu erwartenden Größenordnung der Aktivitätskonzentration natürlicher Radionuklide in der Zutrittslösung.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 14 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

3 PROBENAHE- UND MESSPROGRAMM

Das Mengengerüst für die Probenahme und das Messprogramm zu den radiologischen und chemischen Laboranalysen wurden unter Berücksichtigung der im Kapitel 2 genannten Zielstellungen festgelegt. Eine zusätzliche Beprobung von Messstellen anlässlich aktueller Erfordernisse in der Schachtanlage Asse II wurde nicht ausgeschlossen.

Am 12.03.2013 wurde mit den zuständigen Mitarbeitern der Asse-GmbH aus den Organisationseinheiten „Standortüberwachung“ und „Betrieblicher Strahlenschutz“ sowie mit Mitarbeitern des Bundesamtes für Strahlenschutz der Fachgebiete SW 1.3, SW 1.5 und SW 1.7, SE 4.2 (informell) und SE 5.3 der Entwurf eines Programms zur Probenahme und Laboranalyse von gefassten Salzlösungen und Salzen beraten und abgestimmt. Im Ergebnis wurde ein Mengengerüst für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen, Grundwasserproben und Feststoffproben für das Jahr 2013 erstellt.

Zur Absicherung (Qualitätssicherung) ausgewählter radiologischer Analysenergebnisse wurden externe Labore, die Erfahrungen in der Analyse von gesättigten Salzlösungen besitzen, mit Vergleichsmessungen beauftragt. Von besonderem Interesse waren dabei die aufwändig zu bestimmenden Radionuklide C-14_{anorg} und Tc-99. Aus früheren Untersuchungen [4, 5, 7] liegen Messwerte der Aktivitätskonzentration von C-14_{anorg} und Tc-99 von den drei folgenden Laboren vor: Zentrales Radionuklidlaboratorium UmweltRadioAktivität der Universität Regensburg (URA), Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. (VKTA) und Bundesamt für Strahlenschutz, Abteilung SW 1. Für Parallelbestimmungen der beiden Radionuklide in den drei genannten Laboren wurden sieben Proben ausgewählt, bei denen Aktivitätskonzentrationen oberhalb der Nachweisgrenzen erwartet wurden.

Mit der Bestimmung von C-14_{gesamt} wurde erneut das Labor der Universität Regensburg (URA) beauftragt. Vergleichsmessungen waren nicht möglich, da bei VKTA und im BfS, Abteilung SW 1 zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine geeigneten Untersuchungsmethoden für diesen Parameter zur Verfügung stehen.

Des Weiteren wurden drei Grundwasserproben aus der bestehenden hydrogeologischen Überwachung zur Beweissicherung in die Untersuchung einbezogen. Beweissicherung heißt in diesem Zusammenhang, sicher nachzuweisen, dass die untersuchten Grundwässer nicht mit künstlichen Radionukliden kontaminiert sind.

Eine Zusammenfassung der geplanten Laboranalysen von den beteiligten drei Institutionen

- Bundesamt für Strahlenschutz, Fachbereich SW,
- Zentrales Radionuklidlaboratorium UmweltRadioAktivität der Universität Regensburg (URA) und
- Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e.V. (VKTA)

gibt Tabelle 1, wobei ersichtlich ist, welche Parameter in den einzelnen Institutionen bestimmt wurden.

Analog zu den Charakterisierungsmessungen von 2008, 2009 und 2011 [4, 5, 7] wurden ausgewählte Salzlösungen bezüglich der chemischen Hauptkomponenten und ausgewählter Spurenelemente analysiert. Diese chemischen Analysen bieten in Ergänzung zum geochemischen Routinemessprogramm der Standortüberwachung der Asse-GmbH zusätzliche Informationen für das Systemverständnis sowie für die Interpretation der radiologischen Messwerte.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 15 von 63		
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013		
9A	65161000	LE	RB	0013	00				

Tabelle 1: Überblick bezüglich der durchgeführten Analysen der beteiligten Institutionen.

Strahlungsart/Nuklid		BfS, SW 1.3	BfS, SW 1.5	URA	VKTA
Gamma	Komplett	●			
Alpha	Po-210		●		
	Rn-222	●			
	Ra-224		●		
	Ra-226		●		
	Ra-228		●		
	U-Isotope		●		
	Th-Isotope		●		
	Pu-Isotope		●		
	Am-241		●		
Beta	H-3		●		
	C-14 _{gesamt}			●	
	C-14 _{anorg.}		●	●	●
	Sr-90		●		
	Tc-99		●	●	●
	Pb-210		●		
Chemische Parameter					●

Da im BfS sowohl die radiochemischen Messverfahren als auch die Gammaskopie zur Verfügung stehen, wurden die Radionuklide Pb-210, Ra-226 (über die Folgeprodukte) und Ra-228 redundant ausgewertet. Damit konnte in einigen Fällen, bei Vorliegen von zwei unabhängigen Messwerten oberhalb der Nachweisgrenze (NWG), die Belastbarkeit der Messwerte nachgewiesen werden. Die Ergebnisse stimmten unter Beachtung ihrer Messunsicherheiten überein. Im Anhang B, Tabelle B-1 bis B-37, wird jedoch für jedes Radionuklid nur ein Wert pro Probe angegeben. Im Allgemeinen wurde der Wert mit der geringeren Gesamt-messunsicherheit oder der niedrigeren Nachweisgrenze gewählt.

Die Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Laboranalysen für Grundwasserproben, Salzlösungen und Feststoffe. Hier sind die Messstellen aufgeführt, die am 18.06., 19.06. und 20.06.2013 (hier Salzlösungen und Salze), sowie am 16.07. und 17.07.2013 (hier Grundwässer) beprobt worden sind. In den Abbildungen 1 bis 7 sind die Messstellen auf den jeweiligen Grundrissausschnitten der 490-m-, der 553-m-, der 574-m-, 658-m-, 725-m- und der 750-m-Sohlen (getrennt nach südlichem und nördlichem Grubenbereich) der Schachtanlage Asse II dargestellt, die im Einzelnen im Jahre 2013 beprobt wurden¹. Abbildung 8 beinhaltet die topographische Karte der Grundwassermessstellen¹.

Am Messpunkt P 750006 erfolgte die Beprobung sowohl direkt aus dem Lösungssumpf (Probe P 750006-1) als auch aus einem Auffangeimer (frische Tropflösung, Probe P 750006-2). An der Messstelle P 750045 konnten anstelle der geplanten sechs Liter nur 1,2 Liter Salzlösung entnommen werden.

¹ Die Grundrissausschnitte und die topographische Karte wurden von der Asse-GmbH zur Verfügung gestellt.



Bundesanmt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 16 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Im Vergleich zur Charakterisierungsmessung im Jahre 2011 [7] wurden die Messstellen L 553007, L 574006/1, L 658020, P 750041, P 750045 und P 750131 neu in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Die Messstellen P 750007, P 750029 und die Messstellen auf der 925-m- und 950-m-Sohle wurden dagegen nicht mehr beprobt. Sie waren zum Zeitpunkt der Beprobung trocken oder nicht zugänglich.

Tabelle 2: Mengengerüst für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen, Feststoffen und Grundwasserproben im Jahr 2013.

Nr.	Sohle	BfS-Nr.	BRENK 2008/2009	Bezeichnung ASSE 2011	ASSE 2013	Beschreibung	chem. Analysen	Gamma	H-3	C-14 anorg.	C-14 anorg./ QS	C-14 gesamt	Sr-90	Tc-99	Tc-99 QS	Po-210	Pb-210	Rn-222	Ra-224	Ra-226	Ra-228	U-Iso.	Th-Iso.	Pu-Iso.	Am-241			
1	490	13S482	MP_SB1	SB 1	SB 1	Speicherbecken 1		●	●							●	●			●	●	●						
3	658	13S483	n. b.	n. b.	L658020	Bohrung 119 Richtung 658-637	●	●	●	●	●					●	●	●	●	●	●	●	●					
4	658	13S484	MP_27-S1	L658008-S1	L658008-S1	Sammelbehälter 1, 40 m³		●	●										●	●	●	●	●					
5	658	13Z485	n. b.	n. b.	L658008-F	Salz aus Sammelbehälter 1		●																				
6	658	13S486	MP_27-Z	L658008	L658008	Abbau 3/658, frische Zutrittslösung	●	●	●	●	●					●	●	●	●	●	●	●	●					
7	725	13S487	MP_RL1	L725005	L725005	Zulauf Rolloch R1/725	●	●	●												●	●	●					
8	725	13S488	MP_RL2	L725006	L725006	Zulauf Rolloch R2/725	●	●	●												●	●	●					
9	725	13S489	MP_38	P725004	P725004	LS in RS n. Westen im Pfeiler 2-3	●	●	●												●	●	●					
10	725	13S490	n. b.	P725010	P725010	Schlitz in RS n. West im Pfeiler 2-3	●	●	●												●	●	●					
11	725	13S491	MP_39/1	P725007	P725007	Schlitz in RS n. Westen nahe BS 2	●	●	●												●	●	●					
12	750	13S492	MP_QN	P750049	P750049	LS im Querschlag n. Norden	●	●	●				●	●	●	●	●				●	●	●					
13	750	13S493	MP_SK	P750040	P750040	LS gegenüber Sprengstoffmagazin	●	●	●												●	●	●					
14	750	13S494	MP_RS-a	P750061	P750061	„Reichert-Sumpf-West“	●	●	●												●	●	●					
15	750	12S495	n. b.	P750064	P750064	„Reichert-Sumpf-Süd“	●	●	●												●	●	●					
16	750	13S496	MP_RS-b	P750009	P750009	„Reichert-Sumpf-Nord“	●	●	●												●	●	●					
17	750	13S497	MP_RS-c	P750010	P750010	„Reichert-Sumpf-Ost“	●	●	●												●	●	●					
18	750	13S498	MP_LSCH4	P750039	P750039	LS gegenüber Schacht 4	●	●	●																			
19	750	13S499	MP_36/1	P750006-1	P750006-1	LS im Zugang zum Abbau 9E	●	●	●																			
20	750	13S500	MP_36/2	P750006-2	P750006-2	P750006 (Zulauf)	●	●	●																			
22	750	13S501	n. b.	n. b.	P750041	Schlitz vor dem Zugang ELK 4E	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●				●	●	●		●			
23	750	13Z502	n. b.	n. b.	P750041-F	Salz aus P750041		●																				
24	750	13S503	MP_L2	P750042	P750042	Schlitz vor dem Zugang ELK 4W	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●				●	●	●		●			
25	750	13Z504	MP_L2-F	P750042-F	P750042-F	Salz aus P750042		●																				
26	750	13S505	MP_L3	P750043	P750043	Schlitz vor dem Zugang ELK 8E	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●				●	●	●		●			
27	750	13Z506	MP_L3-F	P750043-F	P750043-F	Salz aus P750043		●																				
28	750	13S507	MP_L4	P750044	P750044	Schlitz vor dem Zugang ELK 8W	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●				●	●	●		●			
29	750	13Z508	MP_L4-F	P750044-F	P750044-F	Salz aus P750044		●																				
30	750	13S509	n. b.	n. b.	P750045	Schlitz QS zw. ELK 8 u. Abbau 9	●	●	●				●	●							●	●	●		●			
31	750	13Z510	n. b.	n. b.	P750045-F	Salz aus P750045		●																				
32	750	13S511	n. b.	P750071	P750071	Umf. BS 2 u. Baugr. WL-750-16a	●	●	●												●	●	●					
33	750	13S512	n. b.	P750023	P750023	LS im 1. westl. QS östl. Abbau 9	●	●	●				●	●	●	●	●				●	●	●					
34	750	13S513	n. b.	n. b.	P750131	Umf. BS 2 u. Baugr. WL-750-16a	●	●	●												●	●	●					
35	553	13S514	n. b.	n. b.	L553007	S-Stoß, Begleitstraße	●	●	●												●	●	●					
36	574	13S515	n. b.	n. b.	L574006/1	Zugang zum Abbau 3W/574	●	●	●												●	●	●					
Grundwasserproben																												
37		13W516	R8	n. b.	GW-021	450 m südl.-südöstl. Asse II		●	●	●						●	●			●	●	●	●	●				
38		13W517	H24b	n. b.	GW-012	zwischen Wittmar und Asse II		●	●	●						●	●			●	●	●	●	●				
39		13W518	n. b.	n. b.	GW-005	Abzweig Straße zur Asse II		●	●	●						●	●			●	●	●	●	●				
Σ							26	37	31	9	6	6	7	7	6	20	21	2	8	28	28	28	28	6	5	5		
Σ BfS: SW 1.3, SW 1.5								37	31	9			7	7		20	21	2	8	28	28	28	28	6	5	5		
Σ Extern							26				6	6			6													

Legende:

rote Schrift Proben mit erwarteten Cs-137-Aktivitätskonzentrationen > 100 Bq/l
 ● oder ● Bestimmung der Aktivitätskonzentration notwendig

Bestimmung der Aktivitätskonzentration wird im BfS (SW 1.3 oder SW 1.5) vorgenommen
 Parameter wird von externem Labor bestimmt
 QS Qualitätssicherung (Parallelbestimmung durch externes Labor)



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 19 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

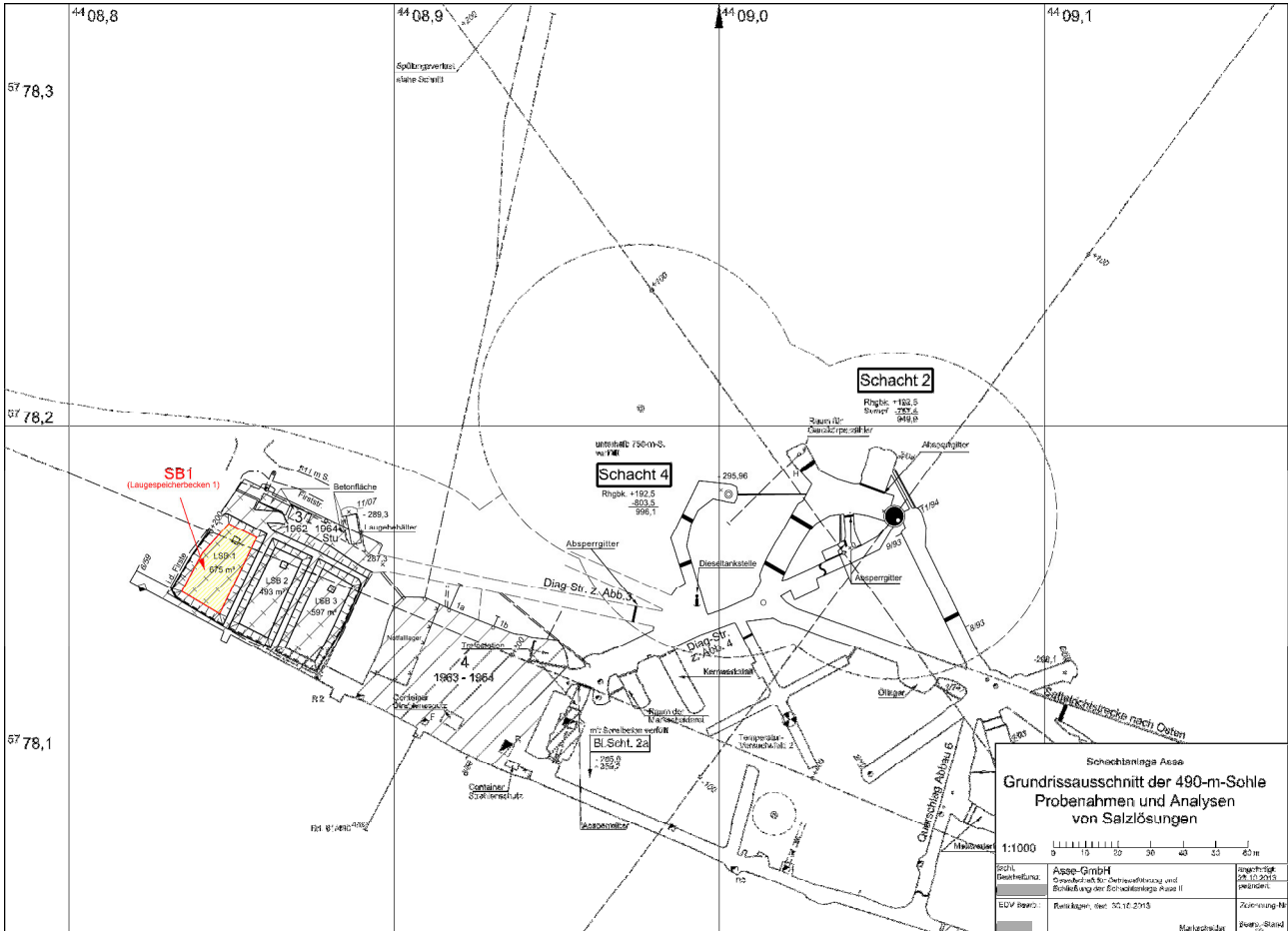


Abbildung 1: Grundrissausschnitt der 490-m-Sohle mit den Messstellen für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffen.



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 20 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

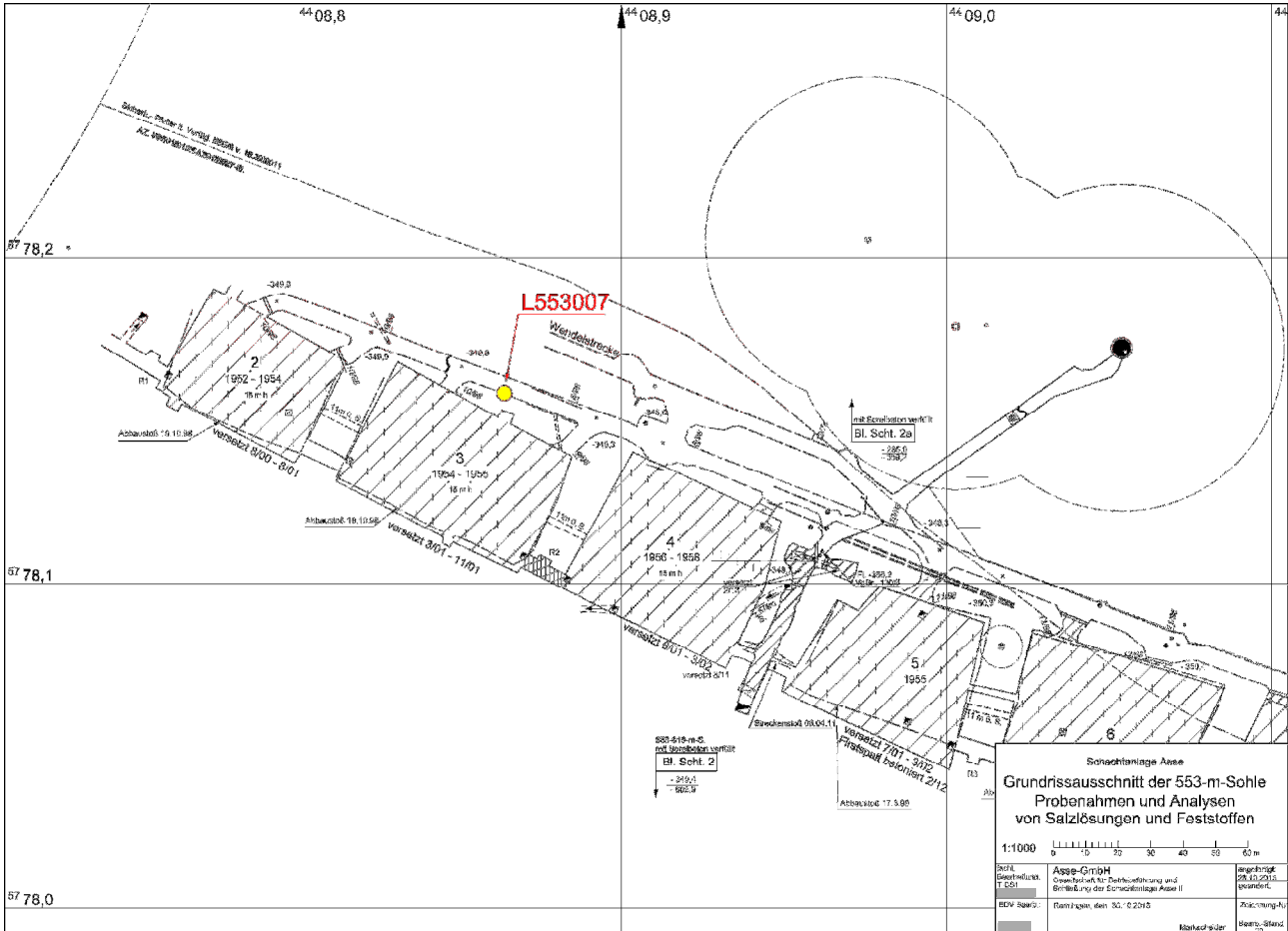


Abbildung 2: Grundrissausschnitt der 553-m-Sohle mit den Messstellen für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffen.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 21 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

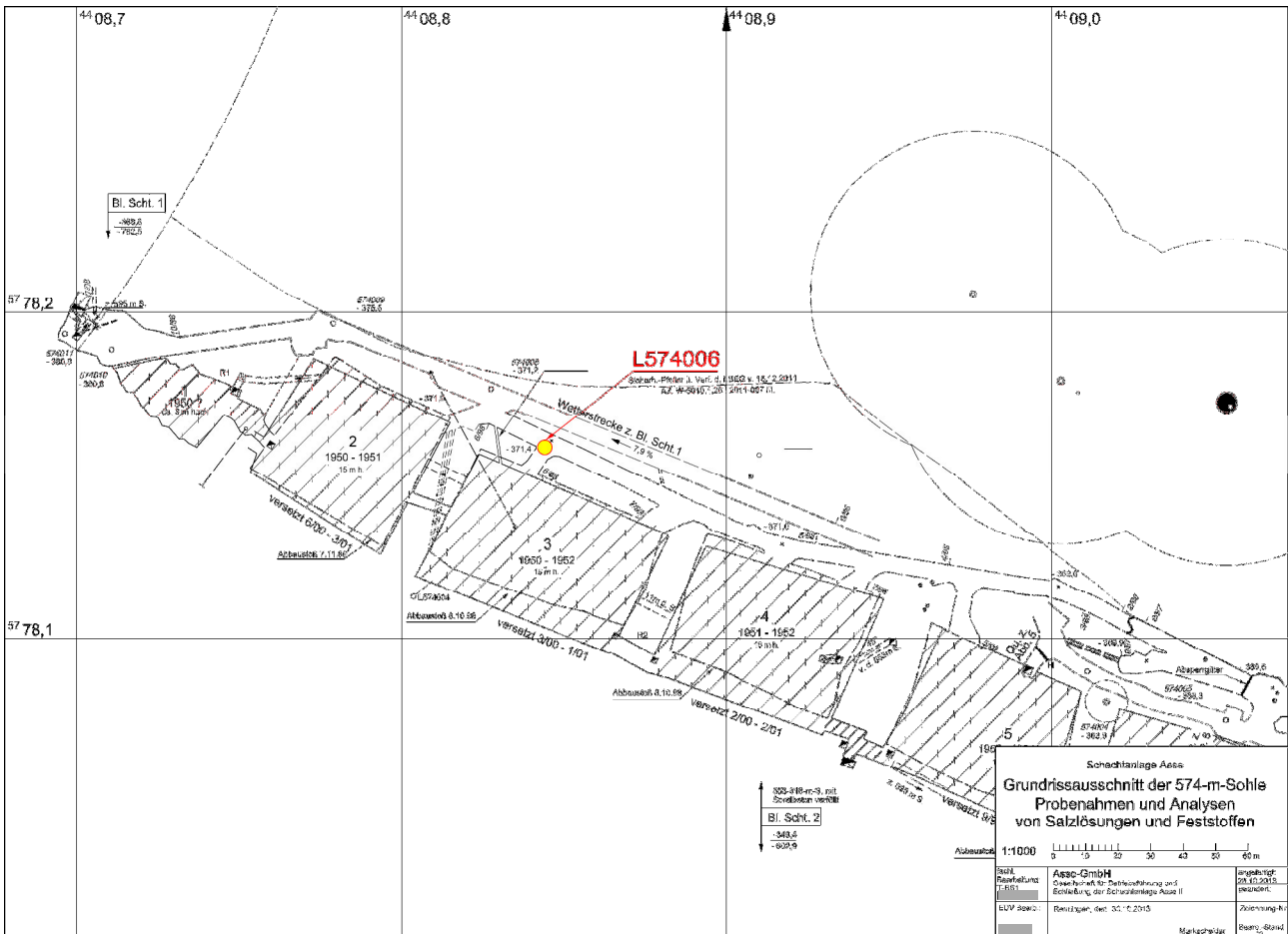


Abbildung 3: Grundrissausschnitt der 574-m-Sohle mit den Messstellen für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffen.



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 23 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

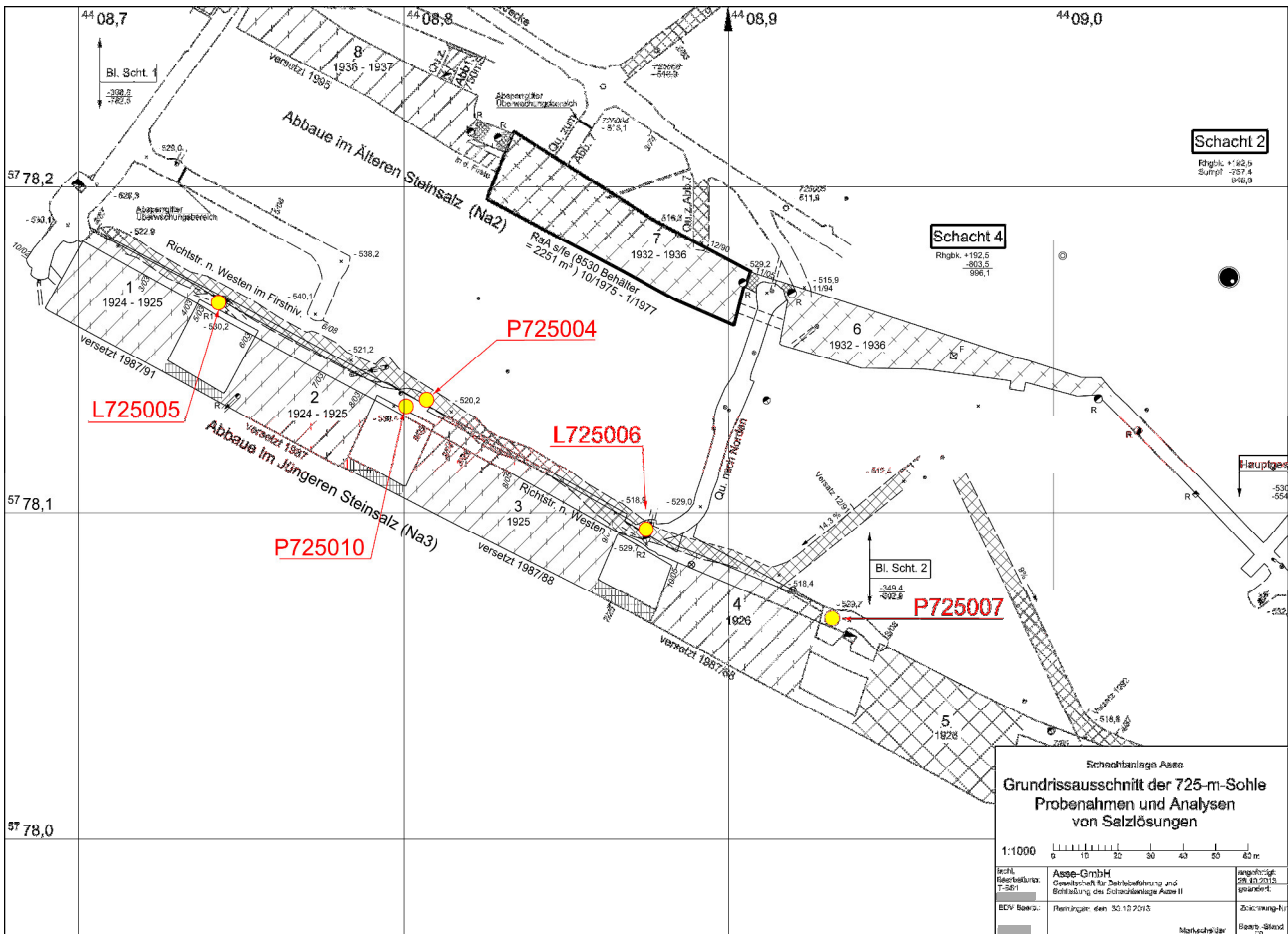


Abbildung 5: Grundrissausschnitt der 725-m-Sohle mit den Messstellen für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffen.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 24 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

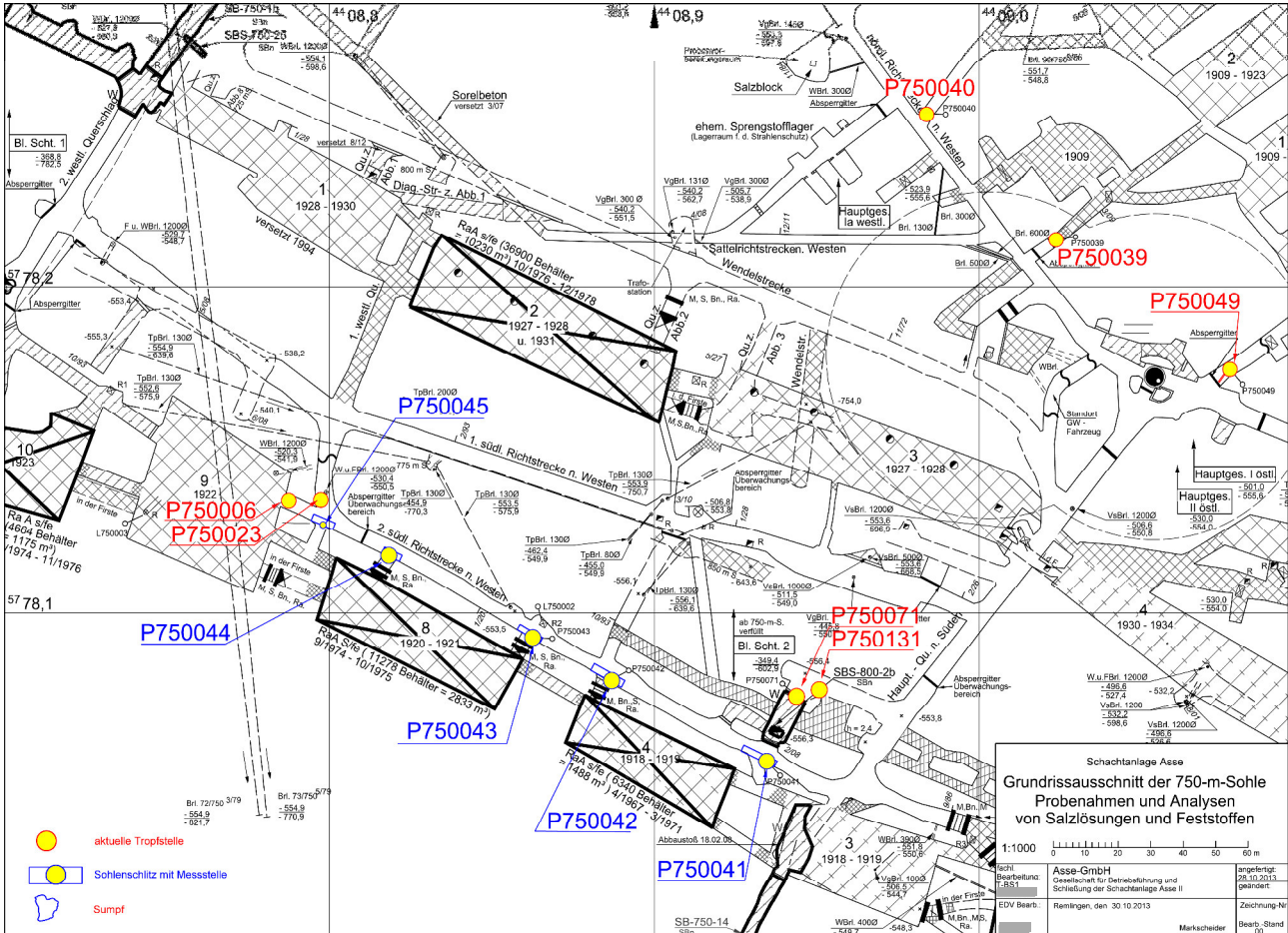


Abbildung 6: Grundrissausschnitt der 750-m-Sohle mit den Messstellen (Süd) für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffen.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 25 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

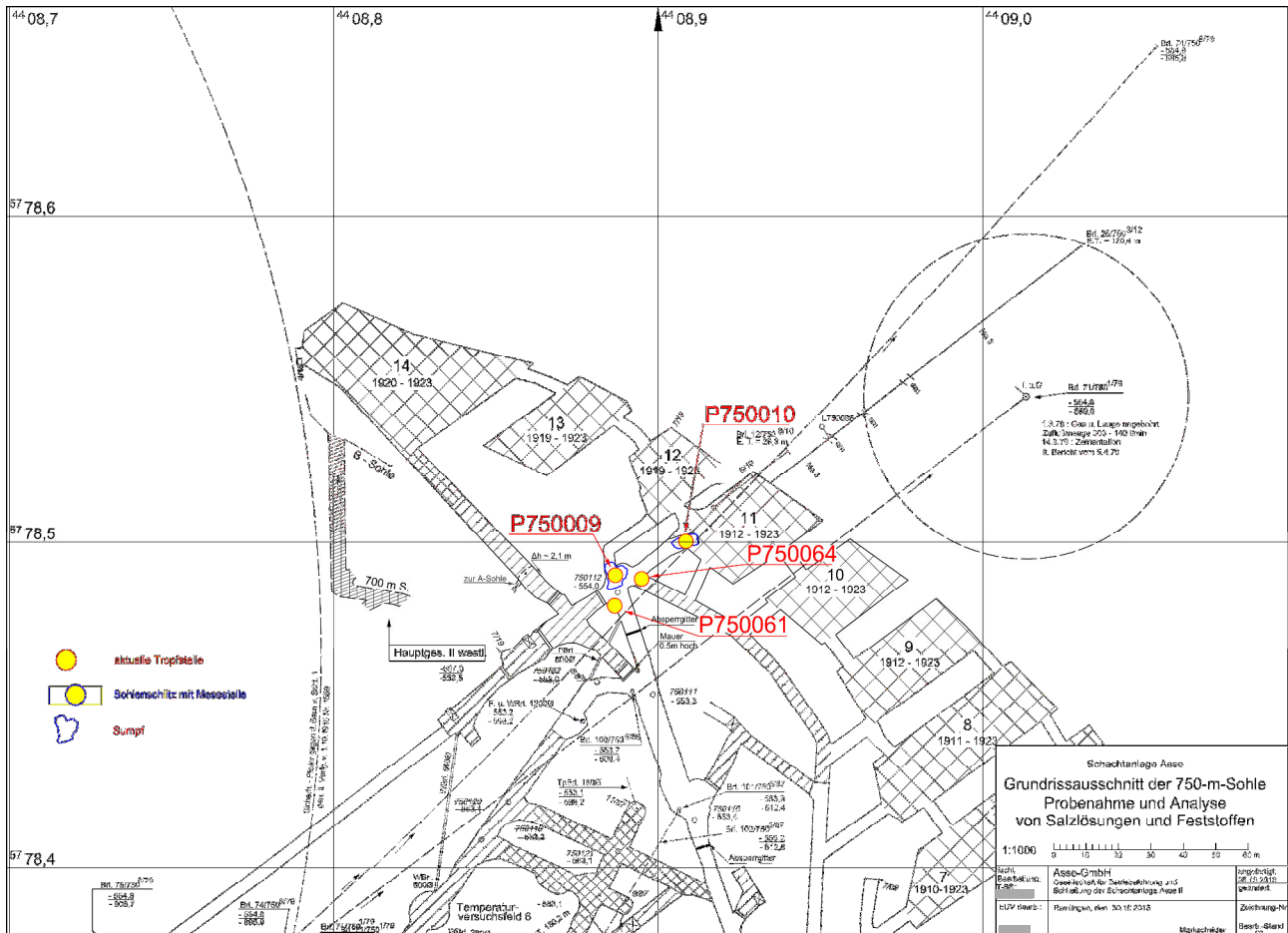


Abbildung 7: Grundrissausschnitt der 750-m-Sohle mit den Messstellen (Nord) für die Probenahmen und Analysen von Salzlösungen und Feststoffen.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 26 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

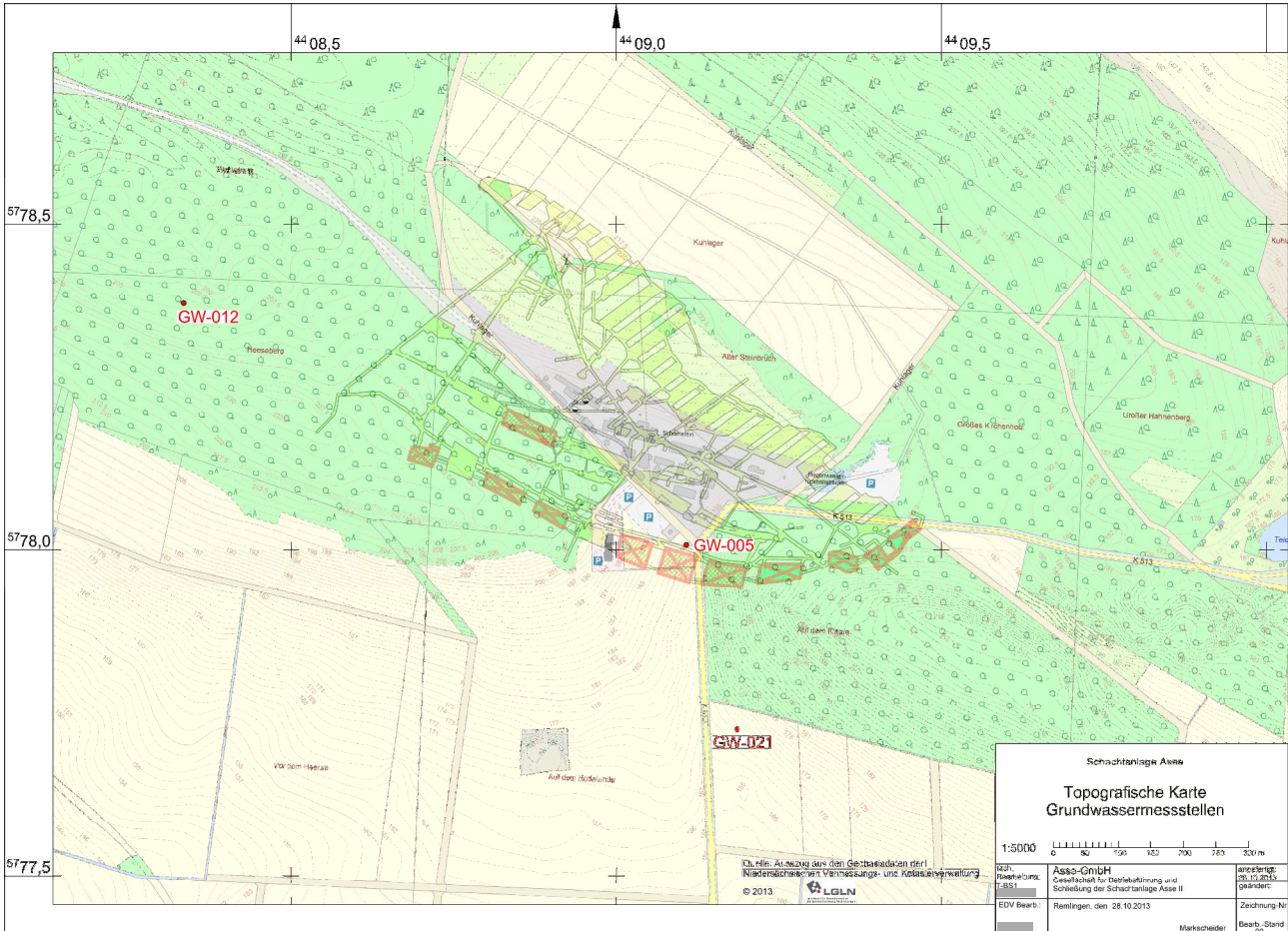



Abbildung 8: Topografische Karte der Grundwassermessstellen.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 27 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

4 DURCHFÜHRUNG DER PROBENAHME


Vom 18.06. bis 20.06.2013 erfolgte die Probenahme für die Charakterisierungsmessungen des Jahres 2013 für Salzlösungen und Salze gemäß den Empfehlungen der Arbeitsanweisungen für die Probeentnahme von salzhaltigen Lösungen und Feststoffen in der Schachtanlage Asse II im Zusammenhang mit Charakterisierungsmessungen [11, 12, 13]. Insgesamt wurden 28 Salzlösungen an verschiedenen Messstellen der 490-m- bis 750-m-Sohle entnommen. Neben den Salzlösungen wurden an sechs Messstellen (L 658008, P 750041, P 750042, P 750043, P 750044, P 750045) deren auskristallisierte Salze mit beprobt. Eine ausführliche Fotodokumentation der durchgeführten Probenahme enthält Anhang A. In dieser Fotodokumentation ist auch die Messstelle enthalten, die aufgrund ihres Trockenfallens nicht beprobt werden konnte. Dabei handelt es sich um die Messstelle L 574010.

Abbildung 9 zeigt beispielhaft die Probenahme an einer Messstelle in der Schachtanlage Asse II.



Abbildung 9: Probenahme an der Messstelle P 750041 vor dem östlichen Zugang zu der Einlagekammer 4 auf der 750-m-Sohle.

In der Regel wurden die Proben an den jeweiligen Messstellen in drei Schritten entnommen und abgefüllt, wobei infolge der jeweiligen Aufgabenstellung unterschiedliche Behälter verwendet wurden. Zuerst erfolgte die monatlich durchzuführende Entnahme der Proben für den Bereich Standortüberwachung der Asse-GmbH. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Daten war es erforderlich, die Proben für die radiologischen und chemischen Untersuchungen zeitgleich zu entnehmen. Die relativ geringen Probenmengen für die chemischen Untersuchungen werden standardmäßig mit einer Schlauchpumpe gewonnen. Im

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 28 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Anschluss daran folgte die Probenahme für die Rn-222-Analytik im Rahmen der Charakterisierungsmessungen (Messstellen L 658008 und L 658020). Dabei wurden spezielle radondichte Glasflaschen mit einem Volumen von 250 ml verwendet, die mit einer Schlauchpumpe entgasungsfrei mit ca. 100 ml Salzlösung befüllt wurden. Zum Abschluss wurde mittels Schöpfer jeweils ein 10-Liter-Kanister mit einer für alle radiologischen Messaufgaben ausreichenden Probenmenge zwischen zwei bis sechs Liter befüllt. An den Messstellen P 750006-2 und P 750045 konnten die vorgesehenen Mengen nicht entnommen werden. Bei der Messstelle P 750006-2 standen lediglich 0,74 Liter Salzlösung und bei der Messstelle P 750045 lediglich 1,2 Liter Salzlösung zur Verfügung. Die Salze an den sechs festgelegten Messstellen (vgl. Tabelle 2) wurden in 300-ml-Kunststoffdosen gefüllt.

Die Ermittlung der chemisch-physikalischen Parameter Dichte, Leitfähigkeit, Temperatur und pH-Wert der Salzlösungen erfolgte vor Ort bei der Probeentnahme durch den Bereich Standortüberwachung der Asse-GmbH. Die Daten sind in Anhang B aufgeführt.

Die gefüllten 10-Liter-Kanister wurden in den untertägigen Probenaufbereitungsraum der Schachtanlage Asse II gebracht. Dort erfolgte die weitere Aufteilung durch Aliquotierung der Probe gemäß Mengengerüst (vgl. Tabelle 2) in die benötigte Anzahl von Analyseproben zum Transport in die Messlabore URA und VKTA. Dabei wurde die Ausgangsprobe vor der Aliquotierung durch mehrmaliges, kräftiges Schütteln des 10-Liter-Kanisters homogenisiert und auf Niederschläge kontrolliert. Entgegen der Planung wurde die Probe der Messstelle P 750045 nicht aliquotiert, da mit 1,2 Liter Lösungsmenge kein hinreichendes Volumen für Vergleichsmessungen zur Verfügung stand.

Ergänzende Beprobungen zur Untersuchung der Herkunft natürlicher Radionuklide erfolgten an den Bohrungen der Grundwassermessstellen GW-021 (R8), GW-012 (H24b) und GW-005 (H6) am 16.07. und 17.07.2013. Die Beprobung der Grundwässer erfolgte standardmäßig mit einem eigens bei der Asse-GmbH zur Verfügung stehenden Schöpfer für tiefenorientierte Beprobungen. Im Anhang A, Fotodokumentation, sind die einzelnen Grundwassermessstellen dokumentiert. Abbildung 10 zeigt beispielhaft die Probenahme an der Grundwassermessstelle GW-012 (H24b) zwischen Wittmar und der Schachtanlage Asse II.

Die Grundwassermessstellen GW-021 und GW-012 liegen vergleichsweise weit vom Schacht 2 bzw. vom vermuteten Zutrittsbereich von Deckgebirgslösungen zum Grubengebäude entfernt. Sie müssen daher nicht repräsentativ für die eingedrungene Deckgebirgslösung sein, die dort ermittelten Daten geben aber einen Anhaltspunkt über die zu erwartende Größenordnung der Aktivität natürlicher Radionuklide in den umgebenden Grundwasserleitern.

Die Grundwassermessstelle GW-021 befindet sich ca. 550 m südsüdöstlich des vermuteten Zutrittsbereichs der Deckgebirgslösung in die Schachtanlage Asse II auf einem Acker, ca. 30 m östlich der Straße L 513 von Remlingen nach Groß Vahlberg (Gauß-Krüger-Koordinaten: 4409.186 R, 5777.725 H). Das Grundwasser wurde aus einer Tiefe von 545 m entnommen.

Die Grundwassermessstelle GW-012 liegt unmittelbar westlich vom Waldweg auf dem Top der Remlinger Herse zwischen Wittmar und der Schachtanlage Asse II in einer Entfernung von ca. 550 m zum vermuteten Zutrittsbereich der Deckgebirgslösung in die Schachtanlage Asse II (Gauß-Krüger-Koordinaten: 4408.335 R, 5778.378 H). Die Entnahmetiefe bei dieser Grundwassermessstelle lag bei 160 m.

Die Grundwassermessstelle GW-005 liegt in unmittelbarer Nähe der Schachtanlage Asse II, westlich der Straße Remlingen nach Groß Vahlberg (L 513), südlich der Abzweigung zum Schacht Asse 2 (Gauß-Krüger-Koordinaten: 4409.107 R, 5778.007 H). Die Distanz zum vermuteten Zutrittsbereich der Deckgebirgslösung in die Schachtanlage Asse II beträgt ca. 300 m. Das Grundwasser wurde aus einer Tiefe von 60 m entnommen.



Bundesaamt für Strahlenschutz


Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 29 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		



Abbildung 10: Probenahme an der Grundwassermessstelle GW-012 zwischen Wittmar und der Schachtanlage Asse II.

Bei einem Tracerversuch im Jahre 1990 wurden in eine Reihe von Grundwassermessstellen in der Umgebung der Schachtanlage Asse II fluoreszierende Farbstoffe in das Grundwasser gegeben, in der Hoffnung, Fließwege der Deckgebirgslösungen erkennen zu können. Der Tracerversuch ist bis zum heutigen Zeitpunkt ergebnisoffen. In der Schachtanlage Asse II konnten bisher keine fluoreszierenden Deckgebirgslösungen beobachtet werden. In der Bohrung GW-005 kam Pyranin zum Einsatz. Pyranin ist ein gelber Feststoff, der im Wasser leicht löslich ist. Die Lösung zeigt eine intensive gelb-grüne Fluoreszenz, deren Intensität vom pH-Wert abhängig ist. Bis heute ist der Farbstoff noch in der Messstelle nachweisbar und das Grundwasser weist eine grünliche Färbung auf. Der Einfluss des Farbstoffes auf die radiochemischen Untersuchungsmethoden konnte zum Zeitpunkt der Probenahme nicht eingeschätzt werden und war im Einzelfall anhand der jeweiligen Analysenverläufe zu beurteilen (siehe Kapitel 6.6).

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 30 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

5 MESSVERFAHREN

5.1 VERFAHREN ZUR GAMMASPEKTROMETRISCHEN BESTIMMUNG

Das angewendete gammaspektrometrische Verfahren dient der Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von künstlichen und natürlichen Radionukliden in salinaren Lösungen (Salzlösungen) mit einer Dichte bis maximal $1,36 \text{ g/cm}^3$. Damit ist dieses Verfahren geeignet, anfallende Salzlösungen der Schachtanlage Asse II zu untersuchen.

Die gammaspektrometrische Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen erfolgte mit zwei Reinstgermanium-Detektoren, deren relative Ansprechwahrscheinlichkeiten bezogen auf einen $3" \times 3"$ NaI(Tl)-Kristall bei 40 % lagen und deren Halbwertsbreiten 1,95 keV bezogen auf die 1332-keV-Gammalinie des Cobalt-60 (Co-60) betragen. Zur Abschirmung der Detektoren von Umgebungsstrahlung wurden diese innerhalb von Bleiburgen betrieben. Diese beiden Komponenten der Messanordnungen sind in Ultra-low-level-Konstruktion ausgeführt. Damit ist ein sehr niedriger Untergrund für die Messung der Gamma-Energielinien gewährleistet. Die verwendeten Detektoren können in einem Energiebereich von 10 keV bis 2 MeV eingesetzt werden.

27 von 28 Salzlösungsproben und die drei Grundwasserproben wurden in ihrer Originalzusammensetzung in 1-Liter-Marinelli-Becher gefüllt und gemessen. Für die Salzlösung P 750006-2 stand weniger als ein Liter zur Verfügung, so dass für die Messung eine 250-ml-Polyethylenflasche verwendet werden musste. Die sechs entnommenen Salzproben wurden ebenfalls in 250-ml-Polyethylenflaschen gefüllt und anschließend ausgemessen. Die Füllhöhe der Salzlösung P 750006-2 und der Salze in der 250-ml-Polyethylenflasche betrug 8,0 cm, die Einwaagen für die Salze lagen zwischen 184,8 g Trockenmasse (TM) und 301,4 g TM. Als Trocknungsfaktor der Salze wurden Werte zwischen 1,01 und 1,20 ermittelt. Um die geforderten Nachweisgrenzen zu erreichen, betrug die Messdauer für Salzlösungen in der 1-Liter-Marinelli-Geometrie 80.000 Sekunden (~22 Stunden) und für die Salzlösung und Salze, gemessen mit der 250-ml-Polyethylenflasche, 240.000 Sekunden. Während jeder Messung wurden Zwischenauswertungen an bereits identifizierten Radionukliden vorgenommen, um auf eventuell auftretende Veränderungen der Homogenität der jeweiligen Messprobe im verwendeten Messgefäß reagieren zu können.

Die drei Grundwasserproben wurden ebenfalls in ihrer Originalzusammensetzung in der 1-Liter-Marinelli-Geometrie unmittelbar nach deren Eingang am Standort BfS-Berlin gemessen. Die Messdauer für das Grundwasser der Messstelle GW-021 betrug 85.000 Sekunden, die beiden anderen Grundwässer wurden zeitnah mit einer Messdauer von 240.000 Sekunden analysiert.

Neben den natürlichen Radionukliden U-238, U-235, Ra-228, Th-228, Ra-226, Ra-224 und Pb-210 sowie K-40, die in allen Salzlösungen nachgewiesen werden können, wurden die Salzlösungen bezüglich der langlebigen künstlichen Radionuklide Co-60, Nb-94, Ag-208m, Sb-125, I-129, Ba-133, Cs-137, Eu-152 und Eu-154 untersucht.

Ausführlich wird das angewendete Verfahren im Anhang C, Teil I, beschrieben.

5.2 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON RADON-222

Die Methode beruht auf der teilweisen Emanation von Rn-222 aus einer wässrigen Lösung.

Aus dem zu messenden Wasserreservoir wird das Wasser (hier Salzlösung) in ein Glasgefäß gesaugt und dieses ungefähr zur Hälfte gefüllt. Nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichts von Radon zwischen Wasser und Luft in der Flasche wird ein Teil der Luft in eine Lucas-Kammer überführt. Die nach dem festgelegten Schema bestimmte Impulsrate der Lucas-Kammer ist ein Maß für die Radonaktivität in der abge-



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 31 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

saugten Luft. Durch Bestimmung des aus der Flasche abgesaugten Anteils der Aktivität und Kenntnis des Verteilungskoeffizienten zwischen Luft und Wasser kann die Radonaktivität im Wasser der Probe sowie mit Kenntnis des Wasservolumens die Aktivitätskonzentration im Wasser bestimmt werden.

Ausführlich wird das angewendete Verfahren im Anhang C, Teil II, beschrieben.

5.3 RADIOCHEMISCHE MESSVERFAHREN

Im BfS wurden die Aktivitätskonzentrationen von H-3, C-14_{anorg.}, Sr-90, Tc-99, Pb-210, Po-210, Ra-226, Ra-228, Th-228, Th-230, Th-232, U-234, U-235, U-238, Pu-238, Pu-239/Pu-240 und Am-241 in den Proben entsprechend der Angaben in Tabelle 2 (Mengengerüst) bestimmt. Analysen zu den Parametern C-14_{gesamt}, C-14_{anorg.} und Tc-99 wurden im URA, Analysen zu den Parametern C-14_{anorg.} und Tc-99 gleichfalls im VKTA durchgeführt, wobei die Bestimmung der Aktivitätskonzentration des anorganisch gebundenen C-14 (C-14_{anorg.}) und des Tc-99 als Maßnahme der Qualitätssicherung für sechs Proben konzipiert wurde. Eine Beschreibung der im URA und dem VKTA angewandten Verfahren wurde dem BfS im Zusammenhang mit den Messergebnissen übermittelt (siehe Anhang D und E).

Eine Übersicht über die im Rahmen der Charakterisierung 2013 angewandten radiochemischen Verfahren, die notwendigen Probevolumina und die erreichbaren Nachweisgrenzen bei der Analyse von Salzlösungen gibt Tabelle 3; detaillierte Methodenbeschreibungen in Form von Messanleitungen sind für die im BfS angewandten Verfahren im Anhang C, Teil III, dokumentiert.

Tabelle 3: Zusammenfassende Darstellung der angewandten radiochemischen Verfahren zur Analyse von Salzlösungen im Rahmen der Charakterisierung 2013.

Radionuklid	Bestimmungsmethode (BfS, URA bzw. VKTA)	Volumen in l	Nachweisgrenze in Bq/l
H-3	Flüssigszintillationsmessung nach Destillation bzw. Extraktionschromatographie	0,050	ca. 7 bzw. 700
C-14 _{gesamt}	Vollständige Oxidation und Austreiben von CO ₂ im geschlossenen System, Carbonatfällung, Flüssigszintillationsmessung	0,25	ca. 0,08
C-14 _{anorg.}	Austreiben von CO ₂ im geschlossenen System, Carbonatfällung, Flüssigszintillationsmessung	1,0	ca. 0,05
Sr-90	Mitfällung an Calciumsulfat, Low-Level-Betamessung (Y-90)	1,0	ca. 1
Tc-99	Extraktionschromatographie und Flüssigszintillationsmessung	0,10	ca. 0,5
Pb-210 Po-210	Mitfällung an Eisenhydroxid, Extraktionschromatographie, Flüssigszintillationsmessung (Pb-210) Alphaspektrometrie (Po-210)	1,0	ca. 0,01 ca. 0,005
Ra-226 Ra-228	Mitfällung an Bariumsulfat, Emanometrie und Messung der α-Strahlung (Rn-222 und Folgeprodukte) bzw. Extraktionschromatographie und Low-Level-Betamessung (Ac-228)	2,5	ca. 0,002 ca. 0,01



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 32 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Radionuklid	Bestimmungsmethode (BfS, URA bzw. VKTA)	Volumen in l	Nachweisgrenze in Bq/l
Th-228 Th-230 Th-232	Mitfällung an Calciumphosphat, Extraktionschromatographie, Alphaspektrometrie	0,10	ca. 0,01
U-234 U-235 U-238	Mitfällung an Calciumphosphat, Extraktionschromatographie, Alphaspektrometrie	0,10	ca. 0,01
Pu-228 Pu-239/240 Am-241	Mitfällung an Eisenhydroxid, Extraktionschromatographie, Alphaspektrometrie	0,10	ca. 0,01

5.4 QUALITÄTSSICHERUNG

Die Qualität der Messergebnisse wurde sichergestellt durch:

- Fachkunde und Sachkunde der Mitarbeiter,
- sachgerechte Beprobung aller für die Charakterisierung notwendigen Messstellen (vergleiche Kapitel 3, Mengengerüst),
- Probenahme gemäß festgelegter Standards [11, 12, 13],
- Messtechnik und Messverfahren entsprechend dem Stand von Wissenschaft und Technik (Anhang C),
- rückverfolgbare Dokumentation für jede analysierte Probe und
- Vergleichsmessungen mit externen Laboren.

Entsprechend der Anforderungen an die Leitstellen des Bundes wurden die angewendeten Messverfahren umfangreich beschrieben und offengelegt. Die im Anhang C vorgelegten Messverfahren unterliegen dabei einer ständigen Weiterentwicklung und Validierung.

Bei der diesjährigen Charakterisierungsmessung wurden an ausgewählten Proben Parallelauswertungen für C-14_{anorg.} und Tc-99 von drei unabhängigen Institutionen durchgeführt. Zusätzlich erfolgten Wiederholungsmessungen an ausgewählten Proben. Die Ergebnisse werden in den Kapiteln 6.4 und 6.5 diskutiert. In Anhang B sind in der Regel die BfS-Messwerte wiedergegeben. Ausnahmen bilden die Angaben zum C-14_{gesamt}, die vom URA übernommen wurden, oder Messwerte, die niedrigere Aktivitätskonzentrationen ausweisen als die im BfS erreichten Nachweisgrenzen.



Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 33 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER LABORANALYSEN

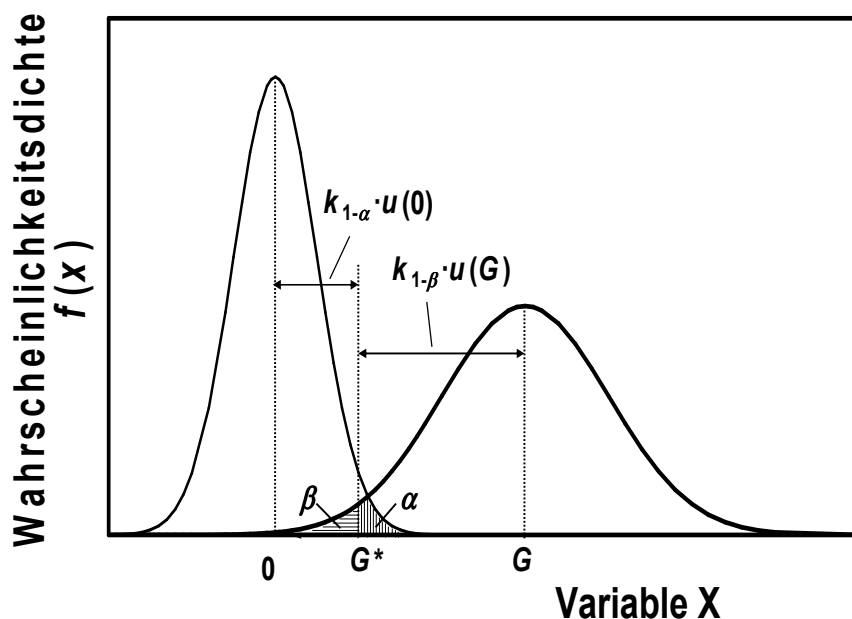
6.1 ERLÄUTERUNG ZU DEN RADIOLOGISCHEN MESSWERTEN

Die radiologischen Messwerte für die gemäß Mengengerüst (vgl. Kapitel 3, Tabelle 2) für jede Probe zu ermittelnden Radionuklide sind im Anhang B, Tabellen B-1 bis B-37 angegeben. Die Tabellen enthalten die Messergebnisse der Radionuklidbestimmung, die NWG der jeweiligen Messung und für Messwerte über der NWG auch die kombinierte Standardmessunsicherheit (2σ). Die kombinierte Standardmessunsicherheit setzt sich zusammen aus der Unsicherheit, die durch die Zählstatistik bedingt ist, sowie aus den Unsicherheiten des Kalibrierfaktors und der chemischen Ausbeute. Keine Berücksichtigung in der kombinierten Standardmessunsicherheit finden eventuell auftretende Inhomogenitäten des Probenmaterials.

In der Kernstrahlungsmesstechnik ist die Nachweisgrenze ein spezieller, berechneter Wert einer Größe (z. B. Aktivitätskonzentration der Salzlösung, spezifische Aktivität der Salze), der mit einem vorgegebenen Richtwert (zum Teil als geforderte Nachweisgrenze bezeichnet) verglichen werden soll, um zu entscheiden, ob ein Messverfahren für einen bestimmten Messzweck geeignet ist.


Die NWG kennzeichnet den kleinsten Wert der Messgröße, zu dem die möglichen Messwerte höchstens mit einer Wahrscheinlichkeit β unterhalb des Wertes der Erkennungsgrenze liegen. Dieser kleinste Wert der Messgröße kann somit mit dem gewählten Messverfahren mit einer statistischen Sicherheit von $1-\beta$ nachgewiesen werden. Abbildung 11 zeigt die schematische Darstellung zur Berechnung der Nachweisgrenze gemäß [14].

Im Anhang C werden alle Messverfahren vorgestellt, die für die Ermittlung repräsentativer Messwerte (Anhang B) angewendet worden sind. Die jeweiligen Verfahrensbeschreibungen beinhalten die Diskussion



G^* Erkennungsgrenze; G Nachweisgrenze; $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$ Quantile

Abbildung 11: Schematische Darstellung der Berechnung der Nachweisgrenze (vgl. Anhang C).

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 34 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

zur Anwendbarkeit des Verfahrens, das Verfahrensprinzip, eine Beschreibung der radiochemischen Trennung, die Beschreibung des Messprinzips, die Berechnung der Analyseergebnisse und deren Gesamtmeßunsicherheit sowie die Berechnung erreichbarer Nachweisgrenzen.

6.2 DARSTELLUNG DER RADIOLOGISCHEN MESSWERTE

Die radiologischen Messwerte sind im Anhang B, Tabellen B-1 bis B-37, angegeben. Für Proben, die zur Parallelbestimmung verwendet wurden, sind in der Regel die BfS-Messwerte wiedergegeben. Die Tabelle 4 enthält im Auszug daraus eine Übersicht zu den wichtigsten Messergebnissen der radiologischen Analysen. Dies betrifft die Radionuklide H-3, C-14_{gesamt}, C-14_{anorg.}, K-40, Sr-90, Tc-99, Cs-137, Po-210, Pb-210, Rn-222, Ra-224, Ra-226, Ra-228, Th-228, Th-230, Th-232, U-233/U-234, U-235 und U-238. Eine Diskussion zum Radionuklid C-14 erfolgt gezielt im Kapitel 6.4. Die Ergebnisse der Tc-99-Vergleichsmessungen werden im Kapitel 6.5 diskutiert.

Die künstlichen Radionuklide Nb-94, Ag-108m, Sb-125, I-129, Ba-133, Eu-152 und Eu-154 wurden in keiner Probe nachgewiesen.

Die künstlichen Radionuklide Co-60, Sr-90 und Tc-99 wurden in Proben der 750-m-Sohle in der Nähe der ELK 4 und 8 festgestellt. In der Probe P 750044 mit der BfS-Probennummer 13S507 (Probeentnahme am 18.06.2013) wurde eine Co-60-Aktivitätskonzentration von $0,65 \pm 0,08$ Bq/l und mit der BfS-Probennummer 13S519 (Probeentnahme am 15.07.2013) eine Co-60-Aktivitätskonzentration von $0,68 \pm 0,08$ Bq/l ermittelt. Im auskristallisierten Salz aus der Salzlösung P 750044 (Probe: P 750044-F) wurde für Co-60 eine spezifische Aktivität von $0,42 \pm 0,05$ Bq/kg TM gemessen. Bei allen anderen Proben, auch in deren dazugehörigen Salzen, lagen die spezifischen Aktivitäten an Co-60 unterhalb der NWG.

Die Betastrahler Sr-90 und Tc-99 wurden insgesamt in sieben Salzlösungen bestimmt, wobei Sr-90-Aktivitätskonzentrationen in den Messstellen P 750042 und P 750043 mit ca. 0,2 Bq/l nachgewiesen wurden. Die weiteren Sr-90-Bestimmungen lieferten Messwerte unterhalb der NWG von etwa 0,05 Bq/l. Tc-99-Aktivitätskonzentrationen oberhalb der NWG ergaben sich für die Messstelle P 750041 (VKTA: $0,46 \pm 0,06$ Bq/l, BfS: $0,30 \pm 0,13$ Bq/l) und die Messstelle P 750042 (URA: $0,21 \pm 0,11$ Bq/l).

In 10 von 28 Salzlösungen wurde das künstliche Radionuklid Cs-137 nachgewiesen (siehe Tabelle 4). Der höchste Wert der Cs-137-Aktivitätskonzentration von 16.200 ± 500 Bq/l lag bei der Probe von der Messstelle P 750043 vor. Mit einer Cs-137-Aktivitätskonzentration von 11.400 ± 300 Bq/l wies auch die Probe von der Messstelle P 750041 eine hohe Kontamination auf.

In den abgelagerten Salzen der fünf Probenahmestellen P 750041-F, P 750042-F, P 750043-F, P 750044-F und P 750045-F wurde das künstliche Radionuklid Cs-137 nachgewiesen. Die höchste spezifische Aktivität von Cs-137 wurde mit 113.000 ± 4.000 Bq/kg TM an der Messstelle P 750041 erhalten. An den vier anderen Messpunkten wurden deutlich niedrigere Werte der spezifischen Aktivitäten für Cs-137 von 10.480 ± 300 Bq/kg TM (P 750044), 4.680 ± 130 Bq/kg TM (P 750043), 307 ± 9 Bq/kg TM (P 750042) und $5,5 \pm 0,2$ Bq/kg TM ermittelt. Die hohe spezifische Aktivität von Cs-137 im Salz der Messstelle P 750041 gab Grund zu der Annahme, dass Cs-137 aus der Salzlösung dieser Messstelle verstärkt ausfällt. Um den Sachverhalt eingehender zu prüfen, wurde eine Nachbeprobung veranlasst. Am 19.08.2013 wurde nochmals ein Liter Salzlösung entnommen und dem BfS zur Verfügung gestellt. Die detaillierten Ergebnisse der Wiederholungsmessung sind in Anhang B, Tabelle 22a wiedergegeben. In der Salzlösung vom 19.08.2013 (Probe: 13S521) wurde eine Cs-137-Aktivitätskonzentration von 17.960 ± 510 Bq/l ermittelt, die höher liegt als die Cs-137-Aktivitätskonzentration der Probe 13S501 von 11.400 ± 300 Bq/l, die am 18.06.2013 entnommen wurde. Offensichtlich kann ein Auskristallisieren von Salzen aus der Salzlösung bei längeren Standzeiten

				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Bundesamt für Strahlenschutz							
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 35 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

der Messprobe (Wochen bis Monate) und eine damit verbundene Verringerung der Cs-137-Aktivitätskonzentration in der Salzlösung bei dieser Messstelle und anderen nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Um ein Auskristallisieren bei längeren Standzeiten von vornherein zu vermeiden, muss nach derzeitigem Erkenntnisstand zumindest für „auffällige“ Messstellen ein verbessertes Probenmanagement durchgeführt werden (siehe Kapitel 7).

Insgesamt niedrige Aktivitätskonzentrationen im Bereich von etwa 0,005 Bq/l bis 0,5 Bq/l ergaben sich für die natürlichen Radionuklide Ra-226 und Ra-228. Übereinstimmend mit den Untersuchungsergebnissen aus den Jahren 2009 [5] und 2011 [7] wurden die höchsten Aktivitätskonzentrationen von etwa 0,2 Bq/l (Ra-226) und 0,6 Bq/l (Ra-228) in Proben von Messstellen der 490-m- (SB 1) und 658-m-Sohle (L 658008, L 658008-S1, L 658020) bestimmt. In den aufgeführten Messstellen konnte ebenfalls das kurzlebige Radionuklid Ra-224 (Halbwertszeit: 3,66 Tage) nachgewiesen werden. Der höchste Ra-224-Wert wurde in der „frischen Zutrittslösung“ der Messstelle L 658008 mit $3,10 \pm 0,24$ Bq/l ermittelt. Die Ra-224-Aktivitätskonzentration der Proben aus dem Sammelbehälter L 658008-S1 und aus dem Speicherbecken 1 auf der 490-m-Sohle waren erwartungsgemäß niedriger und spiegeln den radioaktiven Zerfall von Ra-224 in der ehemals „frischen Zutrittslösung“ wider. An der Messstelle L 658020 betrug die Ra-224-Aktivitätskonzentration $1,66 \pm 0,18$ Bq/l.

Gemäß der Empfehlung der Charakterisierungsmessung im Jahre 2011 [7] wurde an zwei Messstellen, an denen die höchsten Rn-222-Aktivitätskonzentrationen erwartet wurden, erneut die Rn-222-Aktivitätskonzentration bestimmt. Die Rn-222-Aktivitätskonzentration der Salzlösung in der Messstelle L 658008 lag in der gleichen Größenordnung wie im Jahre 2011 [7] und betrug $0,75 \pm 0,02$ Bq/l. An der im Jahre 2013 erstmals beprobten Messstelle L 658020 betrug die Rn-222-Aktivitätskonzentration lediglich $0,08 \pm 0,02$ Bq/l.

Die an der Messstelle L 658008 gemessene Rn-222-Aktivitätskonzentration korrespondiert mit Messwerten für das Grundwasser im Nebengestein der Schachtanlage Asse II. Eine Grundwasserprobe aus der süd-südöstlich der Schachtanlage abgeteufte Bohrung Remlingen 8 aus 600 m Tiefe ergab eine Rn-222-Aktivitätskonzentration von 0,7 Bq/l [8], also in der gleichen Größenordnung wie an der Messstelle L 658008. Die insgesamt niedrigen Rn-222-Aktivitätskonzentrationen in den Salzlösungen, auch im Bereich der zweiten südlichen Richtstrecke nach Westen vor den Einlagerungskammern 4 und 8, korrespondieren zudem mit den insgesamt relativ niedrigen Rn-222-Aktivitätskonzentrationen in den Grubenwettern der Schachtanlage Asse II. In der zweiten südlichen Richtstrecke nach Westen wurden beispielsweise im Jahr 2010 Monatsmittelwerte der Rn-222-Aktivitätskonzentration von lediglich $18,4 \text{ Bq/m}^3$ bis $30,4 \text{ Bq/m}^3$ in der Grubenluft gemessen [15].

Ebenfalls niedrige Aktivitätskonzentrationen mit Werten unterhalb von 0,15 Bq/l in sämtlichen Proben wurden für die natürlichen Uranisotope U-234, U-235 und U-238 ermittelt. Wie in den vorangegangenen Untersuchungen wurde ein auffällig niedriges Aktivitätsverhältnis U-234/U-238 von etwa 0,7 am Messpunkt P 750043 festgestellt. Da die Aktivitäten des U-234 und des künstlichen Uranisotops U-233 bei der alpha-spektrometrischen Messung nicht unterschieden werden können, sind die entsprechenden Messwerte stets als Summe in Form von „U-233/U-234“ angegeben.

Für das natürliche Radionuklid Pb-210 wurde ein Maximalwert der Pb-210-Aktivitätskonzentration von $12,7 \pm 2,6$ Bq/l an der Messstelle P 750044 ermittelt. Dieser Wert und die Pb-210-Aktivitätskonzentrationen aller anderen Messstellen korrespondieren weitgehend mit den Analysewerten aus den Jahren 2009 [5] und 2011 [7]. Eine Ausnahme bildet die Messstelle P 750009, bei der die spezifische Pb-210-Aktivitätskonzentration aus dem Jahre 2009 von $5,9 \pm 0,7$ Bq/l [5], in den Jahren 2011 von $0,30 \pm 0,04$ Bq/l [7] und 2013 von $0,115 \pm 0,019$ Bq/l deutlich niedriger lag. Dieser Effekt könnte durch den Um- und Ausbau des Fassungssystems der Salzlösungen in den Reichelt-Sümpfen im Jahre 2011 verursacht sein.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 36 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle 4: Übersicht der Messergebnisse der Aktivitätskonzentration in Salzlösungen in Bq/l.

Messstelle	Sohle	H-3	C-14 _{gesamt} URA	C-14 _{anorg.} BfS	K-40
SB 1	490	16,6 ± 3,8	n. b.	n. b.	84 ± 6
L 553007	553	148 ± 17	n. b.	n. b.	1.190 ± 70
L 574006/1	574	173 ± 19	n. b.	n. b.	1.250 ± 72
L 658020	658	< NWG	< NWG	< NWG	87 ± 6
L 658008-S1	658	< NWG	n. b.	n. b.	90 ± 6
L 658008	658	< NWG	< NWG	< NWG	86 ± 6
L 725005	725	293 ± 32	n. b.	n. b.	29,3 ± 2,4
L 725006	725	66,0 ± 8,6	n. b.	n. b.	188 ± 12
P 725004	725	61,5 ± 8,0	n. b.	n. b.	212 ± 14
P 725010	725	830 ± 91	n. b.	n. b.	433 ± 28
P 725007	725	2.710 ± 298	n. b.	n. b.	505 ± 32
P 750049	750	22,0 ± 4,2	n. b.	n. b.	284 ± 18
P 750040	750	20,5 ± 4,1	n. b.	n. b.	234 ± 16
P 750061	750	145 ± 17	n. b.	n. b.	92 ± 6
P 750064	750	57,9 ± 7,5	n. b.	n. b.	176 ± 12
P 750009	750	93,9 ± 12,2	n. b.	n. b.	53,8 ± 3,8
P 750010	750	56,1 ± 7,3	n. b.	n. b.	56,3 ± 4,0
P 750039	750	120 ± 14	n. b.	n. b.	41,1 ± 3,0
P 750006-1	750	3.400 ± 374	n. b.	n. b.	481 ± 30
P 750006-2	750	3.970 ± 437	n. b.	n. b.	440 ± 30
P 750041	750	14.800 ± 2.220	2,4 ± 0,2	0,12 ± 0,03	125 ± 8
P 750042	750	2.750.000 ± 412.000	845 ± 80	28 ± 4	372 ± 24
P 750043	750	2.390.000 ± 385.500	210 ± 21	27 ± 4	543 ± 34
P 750044	750	3.040.000 ± 456.000 ^{*)}	20 ± 2	0,81 ± 0,12	745 ± 45 ^{*)}
P 750045	750	8.230 ± 905	n. b.	n. b.	22,7 ± 2,0
P 750071	750	532 ± 59	n. b.	n. b.	27,9 ± 2,2
P 750023	750	2.630 ± 289	n. b.	n. b.	31,1 ± 2,4
P 750131	750	775 ± 85	n. b.	n. b.	40,2 ± 3,0
GW-021	–	< NWG	n. b.	< NWG	8,6 ± 1,1
GW-012	–	< NWG	n. b.	< NWG	12,9 ± 1,2
GW-005	–	< NWG	n. b.	< NWG	< NWG

n. b.: nicht bestimmt
^{*)} Probenahme 15.07.2013

GW: Grundwassermessstelle

NWG: Nachweisgrenze



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 37 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle 4: Übersicht der Messergebnisse der Aktivitätskonzentration in Salzlösungen in Bq/l (Fortsetzung).

Messstelle	Sohle	Sr-90	Tc-99	Cs-137	Pb-210	Po-210
SB 1	490	n. b.	n. b.	< NWG	0,014 ± 0,004	0,013 ± 0,004
L 553007	553	n. b.	n. b.	< NWG	0,013 ± 0,004	0,011 ± 0,003
L 574006/1	574	n. b.	n. b.	< NWG	0,009 ± 0,004	0,015 ± 0,004
L 658020	658	n. b.	n. b.	< NWG	0,011 ± 0,004	0,004 ± 0,002
L 658008-S1	658	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.	n. b.
L 658008	658	n. b.	n. b.	< NWG	0,027 ± 0,006	0,030 ± 0,006
L 725005	725	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.	n. b.
L 725006	725	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.	n. b.
P 725004	725	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.	n. b.
P 725010	725	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.	n. b.
P 725007	725	n. b.	n. b.	2,0 ± 0,2	n. b.	n. b.
P 750049	750	< NWG	< NWG	0,10 ± 0,03	0,361 ± 0,052	0,031 ± 0,007
P 750040	750	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.	n. b.
P 750061	750	n. b.	n. b.	< NWG	3,4 ± 0,5 ^{*)}	2,1 ± 0,3
P 750064	750	n. b.	n. b.	< NWG	0,325 ± 0,047	0,063 ± 0,011
P 750009	750	n. b.	n. b.	< NWG	0,115 ± 0,019	0,053 ± 0,010
P 750010	750	n. b.	n. b.	< NWG	2,6 ± 0,4 ^{*)}	0,61 ± 0,09
P 750039	750	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.	n. b.
P 750006-1	750	n. b.	n. b.	0,35 ± 0,06	n. b.	n. b.
P 750006-2	750	n. b.	n. b.	< NWG	n. b.	n. b.
P 750041	750	< NWG	0,30 ± 0,13	11.400 ± 300	0,230 ± 0,035	0,093 ± 0,017
P 750042	750	0,18 ± 0,04	< NWG	645 ± 18	< NWG	0,017 ± 0,005
P 750043	750	0,21 ± 0,05	< NWG	16.200 ± 500	0,314 ± 0,046	0,17 ± 0,03
P 750044	750	< NWG	< NWG	2.020 ± 60 ^{**)}	12,7 ± 2,6 ^{*)**)}	2,2 ± 0,3
P 750045	750	< NWG	< NWG	5,8 ± 0,4	< NWG ^{*)}	n. b.
P 750071	750	n. b.	n. b.	191 ± 9	0,518 ± 0,075	0,12 ± 0,02
P 750023	750	< NWG	< NWG	< NWG	0,056 ± 0,010	0,024 ± 0,006
P 750131	750	n. b.	n. b.	455 ± 14	0,510 ± 0,073	0,20 ± 0,03
GW-021	–	n. b.	n. b.	< NWG	< NWG	0,008 ± 0,003
GW-012	–	n. b.	n. b.	< NWG	0,009 ± 0,003	0,018 ± 0,004
GW-005	–	n. b.	n. b.	< NWG	< NWG	0,010 ± 0,004

n. b.: nicht bestimmt
*) Gammaskopie

GW: Grundwassermessstelle
**) Probenahme 15.07.2013

NWG: Nachweisgrenze



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 38 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle 4: Übersicht der Messergebnisse der Aktivitätskonzentration in Salzlösungen in Bq/l (Fortsetzung).

Messstelle	Sohle	Rn-222	Ra-224	Ra-226	Ra-228	Th-228
SB 1	490	n. b.	0,44 ± 0,04	0,21 ± 0,02	0,57 ± 0,09	n. b.
L 553007	553	n. b.	< NWG	0,008 ± 0,002	0,010 ± 0,005	n. b.
L 574006/1	574	n. b.	< NWG	0,007 ± 0,002	< NWG	n. b.
L 658020	658	0,08 ± 0,02	1,66 ± 0,18	0,21 ± 0,02	0,60 ± 0,09	0,012 ± 0,005
L 658008-S1	658	n. b.	1,85 ± 0,19	0,21 ± 0,02	0,59 ± 0,09	0,019 ± 0,006
L 658008	658	0,75 ± 0,02	3,10 ± 0,24	0,21 ± 0,02	0,58 ± 0,09	0,018 ± 0,006
L 725005	725	n. b.	n. b.	0,010 ± 0,002	0,007 ± 0,004	n. b.
L 725006	725	n. b.	n. b.	0,017 ± 0,003	0,029 ± 0,007	n. b.
P 725004	725	n. b.	n. b.	0,022 ± 0,003	0,033 ± 0,007	n. b.
P 725010	725	n. b.	n. b.	0,010 ± 0,002	< NWG	n. b.
P 725007	725	n. b.	n. b.	0,007 ± 0,002	< NWG	n. b.
P 750049	750	n. b.	n. b.	0,006 ± 0,002	0,008 ± 0,004	n. b.
P 750040	750	n. b.	n. b.	0,009 ± 0,002	< NWG	n. b.
P 750061	750	n. b.	n. b.	0,014 ± 0,003	0,015 ± 0,005	n. b.
P 750064	750	n. b.	n. b.	0,069 ± 0,008	0,094 ± 0,016	n. b.
P 750009	750	n. b.	n. b.	0,008 ± 0,002	0,010 ± 0,004	n. b.
P 750010	750	n. b.	n. b.	0,035 ± 0,005	0,112 ± 0,018	n. b.
P 750039	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
P 750006-1	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
P 750006-2	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
P 750041	750	n. b.	n. b.	0,018 ± 0,003	0,028 ± 0,006	n. b.
P 750042	750	n. b.	n. b.	0,019 ± 0,003	0,068 ± 0,012	n. b.
P 750043	750	n. b.	n. b.	0,011 ± 0,003	0,039 ± 0,009	n. b.
P 750044	750	n. b.	n. b.	0,007 ± 0,002	< NWG	n. b.
P 750045	750	n. b.	n. b.	< NWG ^{*)}	< NWG ^{*)}	n. b.
P 750071	750	n. b.	n. b.	0,012 ± 0,002	0,012 ± 0,005	n. b.
P 750023	750	n. b.	n. b.	0,007 ± 0,002	< NWG	n. b.
P 750131	750	n. b.	n. b.	0,006 ± 0,002	0,010 ± 0,004	n. b.
GW-021	–	n. b.	0,10 ± 0,03	1,31 ± 0,15	0,053 ± 0,010	< NWG
GW-012	–	n. b.	0,69 ± 0,04	0,089 ± 0,010	0,431 ± 0,066	< NWG
GW-005	–	n. b.	0,08 ± 0,03	0,029 ± 0,004	0,049 ± 0,009	< NWG

n. b.: nicht bestimmt
*) Gammaskopimetrie

GW: Grundwassermessstelle

NWG: Nachweisgrenze



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 39 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		


Tabelle 4: Übersicht der Messergebnisse der Aktivitätskonzentration in Salzlösungen in Bq/l (Fortsetzung).

Messstelle	Sohle	Th-230	Th-232	U-233/U-234	U-235	U-238
SB 1	490	n. b.	n. b.	< NWG	< NWG	< NWG
L 553007	553	n. b.	n. b.	0,069 ± 0,016	< NWG	0,041 ± 0,012
L 574006/1	574	n. b.	n. b.	0,128 ± 0,026	< NWG	0,085 ± 0,020
L 658020	658	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
L 658008-S1	658	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
L 658008	658	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
L 725005	725	n. b.	n. b.	0,023 ± 0,008	< NWG	0,011 ± 0,005
L 725006	725	n. b.	n. b.	0,014 ± 0,006	< NWG	0,011 ± 0,005
P 725004	725	n. b.	n. b.	0,033 ± 0,009	< NWG	0,017 ± 0,006
P 725010	725	n. b.	n. b.	0,013 ± 0,005	< NWG	0,011 ± 0,005
P 725007	725	n. b.	n. b.	< NWG	< NWG	< NWG
P 750049	750	n. b.	n. b.	0,032 ± 0,009	< NWG	< NWG
P 750040	750	n. b.	n. b.	0,018 ± 0,007	< NWG	< NWG
P 750061	750	n. b.	n. b.	0,081 ± 0,017	< NWG	0,037 ± 0,010
P 750064	750	n. b.	n. b.	0,017 ± 0,007	< NWG	< NWG
P 750009	750	n. b.	n. b.	0,018 ± 0,006	< NWG	0,010 ± 0,005
P 750010	750	n. b.	n. b.	0,040 ± 0,006	< NWG	0,019 ± 0,006
P 750039	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
P 750006-1	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
P 750006-2	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
P 750041	750	n. b.	n. b.	0,019 ± 0,008	< NWG	< NWG
P 750042	750	n. b.	n. b.	0,066 ± 0,015	< NWG	0,038 ± 0,010
P 750043	750	n. b.	n. b.	0,026 ± 0,006	< NWG	0,035 ± 0,008
P 750044	750	n. b.	n. b.	0,082 ± 0,015	< NWG	0,057 ± 0,011
P 750045	750	n. b.	n. b.	0,010 ± 0,003	< NWG	0,005 ± 0,002
P 750071	750	n. b.	n. b.	0,013 ± 0,006	< NWG	< NWG
P 750023	750	n. b.	n. b.	0,036 ± 0,009	< NWG	0,014 ± 0,005
P 750131	750	n. b.	n. b.	0,042 ± 0,012	< NWG	< NWG
GW-021	–	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
GW-012	–	< NWG	< NWG	0,019 ± 0,004	< NWG	0,009 ± 0,003
GW-005	–	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG

n. b.: nicht bestimmt

GW: Grundwassermessstelle

NWG: Nachweisgrenze

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 40 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Werte deutlich oberhalb der Nachweisgrenze für Po-210 wurden auch an allen Messstellen des Reichelt-Sumpfes (P 750009, P 750010, P 750061, P 750064) festgestellt. Diese Werte sind insgesamt vergleichbar mit den in den Jahren 2009 [5] und 2011 [7] ermittelten Po-210-Aktivitätskonzentrationen.

Alphaspektrometrische Bestimmungen der Plutoniumisotope Pu-238 und Pu-239/Pu-240 sowie von Am-241 wurden nur an Salzlösungen der Messstellen P 750041, P 750042, P 750043, P 750044 und P 750045 durchgeführt. Sämtliche Messwerte lagen unterhalb der NWG von etwa 0,01 Bq/l.

6.3 DARSTELLUNG DER CHEMISCHEN ANALYSEN

Die chemischen Analysen erfolgten für alle am 18.06. bis 20.06.2013 entnommenen Proben durch das Labor der VKTA Rossendorf. Die Ergebnisse sind im Prüfbericht 2405.7 (siehe Anhang F) für alle Messpunkte dargestellt. Die Bestimmung der Bestandteile der Lösungen wird durch genormte Verfahren bzw. Methoden mit entsprechenden Geräten, die dem aktuellen Stand der Technik entsprechen, durchgeführt.

Zur Ermittlung der Elementkonzentrationen kommen folgende Analyseverfahren zum Einsatz:

- Titration,
- Ionenchromatographie (IC),
- Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, Argon).

Die Proben werden verdünnt und anschließend analysiert. Die Verdünnung erfolgt durch Pipettieren der unverdünnten Probe und Zugabe definierter Mengen destillierten Wassers. Je Verdünnungsgrad sind gerätebedingte Verdünnungsfehler unvermeidbar. Die Matrix der Kalibrierlösungen wurde entsprechend den zu analysierenden Salzlösungen eingestellt. Neben der Zugabe von 1 % Salpetersäure werden zu ihrer Herstellung Natriumchlorid (NaCl) und Magnesiumchlorid (MgCl₂·6H₂O) zugesetzt. Für ICP-MS wurden Standardverfahrensfehler bei der Analyse salinärer Lösungen und der Matrixanpassung der Kalibrierlösungen ermittelt.

Eine Prüfung der Werte erfolgt durch Ermittlung der Ionenbilanz (IB). Das Ergebnis der Berechnungen sollte nahe 0 % liegen. Abweichungen mit positiven Werten zeigen einen Überschuss von Kationen, Abweichungen mit negativen Werten zeigen einen Überschuss von Anionen. Es wird eingeschätzt, dass Abweichungen von ±5 % toleriert werden können. Die Ionenbilanz der untersuchten Proben variiert zwischen -4,7 % und +4,4 %.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der Charakterisierungsmessung im Jahr 2011 hat sich die chemische Zusammensetzung der Salzlösungen kaum verändert.

Hinzugekommen sind neue Messstellen wie beispielsweise die Messstellen L 553007, L 574006/1 und L 658020. Die Lösungszusammensetzung der Messstelle L 658020 entspricht der aus der Hauptauffangstelle L 658008. Im Vergleich hierzu unterscheiden sich die Salzlösungen der Messstellen L 553007 und L 574006/1 in ihrer Zusammensetzung von der Deckgebirgslösung auf der 658-m-Sohle. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Salzlösungen in unterschiedlichen geochemischen Milieus migrieren. Diese Annahme wird gestützt durch die unterschiedlichen Aktivitätskonzentrationen der Radiumisotope in den Salzlösungen der Messstellen L 553007, L 574006/1 gegenüber den Salzlösungen der Messstellen L 658008 und L 658020 (siehe Anhang B). Die Charakteristik der Deckgebirgslösung für die Messstellen L 553007 und L 574006/1 ist jedoch weiterhin gegeben (vgl. Anhang F). Diese Feststellung ist konsistent zu den Messergebnissen des Salzlösungsmonitorings (Routinemessprogramm der Standortüberwachung der Asse-GmbH) [2].

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 41 von 63		
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013		
9A	65161000	LE	RB	0013	00				

Weitere Erkenntnisse werden mit den geplanten geochemischen Erkundungsprogrammen in den nächsten Jahren erwartet. Im geochemischen Erkundungsprogramm sollte die Bestimmung der Radiumisotope in den betreffenden wässrigen Lösungen berücksichtigt werden.

6.4 UNTERSUCHUNGEN ZU KOHLENSTOFF-14

Salzlösungen von sechs Messstellen (L 658008, L 658020, P 750041, P 750042, P 750043 und P 750044) sowie drei Grundwassermessstellen wurden hinsichtlich ihres Gehaltes an C-14 untersucht, wobei in Analogie zur Charakterisierung 2011 für die Salzlösungen sowohl die Gesamt-C-14-Aktivitätskonzentration als auch die des anorganisch gebundenen C-14 bestimmt wurden. Aus der Differenz der beiden Messgrößen ergibt sich der Anteil an organisch gebundenem C-14 in der Probe. Für die Grundwassermessstellen wurde lediglich der anorganisch gebundene Anteil von C-14 bestimmt. Die Werte für C-14_{anorg.} lagen in den Grundwässern generell unterhalb der Nachweisgrenze. Die weiteren Ausführungen beschränken sich deshalb auf die Messstellen der Salzlösungen.

Die Gesamt-C-14-Aktivitätskonzentration wurde durch das Zentrale Radionuklidlaboratorium der Universität Regensburg (URA) bestimmt, der anorganisch gebundene C-14-Anteil wurde sowohl im radiochemischen Labor SW 1.5 des BfS als auch im Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf (VKTA) und im URA ermittelt. Die Messergebnisse sowie die Methodenbeschreibungen von URA und VKTA sind in den Anhängen D und E wiedergegeben. Die Methodenbeschreibung vom BfS ist dem Anhang C, die Messwerte sind dem Anhang B zu entnehmen.

In Tabelle 5 werden die Messergebnisse der Aktivitätskonzentration von C-14_{gesamt} der vorangegangenen Charakterisierungsvorhaben den Messwerten von 2013 gegenübergestellt. In vier der untersuchten sechs Proben wurde eine Gesamt-C-14-Aktivitätskonzentration oberhalb der Nachweisgrenze festgestellt, die Proben P 750042 und P 750043 wiesen Aktivitätskonzentrationen oberhalb von 100 Bq/l auf. Wie erwartet wurde der Maximalwert mit ca. 850 Bq/l für die Salzlösung der Messstelle P 750042 (Sohlenschlitz vor westlichem Zugang zur ELK 4) ermittelt. Insgesamt ergaben sich jedoch deutlich niedrigere Aktivitätskonzentrationen verglichen mit den Messwerten von 2011. Ein seit 2008 beobachteter kontinuierlicher Anstieg der C-14-Aktivitätskonzentration an den Messstellen P 750043 und P 750044 wurde in diesem Jahr nicht festgestellt.

Tabelle 5: Aktivitätskonzentrationen von Gesamt-C-14 in Bq/l.

Messstelle	2008 [4]	2009 [5]	2010 [8]	2011 [7]	2013
L 658020	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< 0,08
L 658008	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< 0,09
P 750041	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	2,4 ± 0,2
P 750042	1.070 ± 190	1.110 ± 195	1.050 ± 110	1.030 ± 109	845 ± 80
P 750043	11,8 ± 2,1	29,9 ± 5,2	75 ± 8	341 ± 36	210 ± 21
P 750044	6,3 ± 1,1	11,9 ± 2,1	13 ± 1	78 ± 8	20 ± 2

Die Ergebnisse der drei am Messvergleich 2013 teilnehmenden Labore BfS, VKTA und URA sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Im BfS wurden in zwei Fällen Doppelbestimmungen durchgeführt, beim URA erfolgte eine Nachmessung der Salzlösung von der Messstelle P 750044.

Bei zwei Messstellen (L 658020 und L 658008) wurden ausschließlich Messwerte unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenze erhalten. Während im Rahmen der Messunsicherheiten übereinstimmende Ergebnisse für



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 42 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

die Salzlösung der Messstelle P 750043 vorliegen, ergaben sich bei den von drei Laboren ermittelten Aktivitätskonzentrationen der restlichen Proben (Messstellen P 750041, P 750042 und P 750044) Abweichungen einzelner Messwerte bis zu einem maximalen Faktor von etwa 10. Die Ursachen dafür konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Tabelle 6: Aktivitätskonzentrationen von anorganisch gebundenem C-14 in Bq/l.

Messstelle	BfS	VKTA	URA 1	URA 2
L 658020	< 0,05	< 0,19	< 0,09	
L 658008	< 0,05	< 0,24	< 0,09	
P 750041	0,12 ± 0,03	1,5 ± 0,8	< 0,10	
P 750042	28 ± 4 ^{*)}	218 ± 44	19 ± 2	
P 750043	27 ± 4 ^{*)}	25 ± 5	22 ± 2	
P 750044	0,81 ± 0,12	1,07 ± 0,21	0,11 ± 0,04	0,37 ± 0,17

^{*)} Mittelwert der Doppelbestimmung

Da die jeweilige stoffliche Zusammensetzung, insbesondere die der organischen Anteile der einzelnen Proben, bisher nicht bekannt ist, können Vor- und Nachteile unterschiedlicher Probenaufbereitungen und/oder Analysemethoden zur Bestimmung der anorganisch gebundenen C-14-Aktivität nicht eingeschätzt und diskutiert werden; systematisch auftretende Differenzen sind aus den vorliegenden Ergebnissen der Vergleichsmessung nicht abzuleiten. Bei Berücksichtigung sämtlicher Messwerte der drei Labore ist jedoch erkennbar, dass die C-14-Aktivität in den untersuchten Proben vorrangig in Form organischer Verbindungen vorliegt, mit einer einzigen Ausnahme (Messstelle P 750041, Messwert VKTA) beträgt der Anteil der organisch gebundenen C-14-Aktivität mehr als 70 % des gesamten C-14-Gehaltes.


Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass im Jahre 2013 kein Anstieg der C-14-Aktivität in den untersuchten Proben auftrat. Inwieweit neben der Gesamt-C-14-Aktivität der anorganische Anteil von C-14 zukünftig zur Bewertung der Kontamination der Messstellen zu ermitteln ist, solange die stoffliche Zusammensetzung der einzelnen Proben unbekannt bleibt, sollte überprüft werden.

6.5 UNTERSUCHUNGEN ZU TECHNETIUM-99

Die Ergebnisse der drei am Messvergleich teilnehmenden Labore BfS, VKTA und URA sind in Tabelle 7 wiedergegeben. Während von VKTA und URA jeweils ein Messwert für die zu untersuchenden sechs Proben übermittelt wurde, erfolgten im BfS in einigen Fällen Doppelbestimmungen.

Tabelle 7: Aktivitätskonzentrationen von Tc-99 in Bq/l.

Messstelle	BfS 1	BfS 2	VKTA	URA
P 750023	< 0,32		< 0,44	< 0,18
P 750041	< 0,67	0,30 ± 0,13	0,46 ± 0,06	< 0,16
P 750042	< 0,72	< 0,30	< 0,54	0,21 ± 0,11
P 750043	< 0,68	< 0,42	< 0,32	< 0,14
P 750044	< 0,69		< 0,30	< 0,17
P 750049	< 0,32		< 0,36	< 0,27

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 43 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Im BfS wurde in diesem Jahr bei der Analyse von C-14- und/oder Cs-137-kontaminierten Proben ein aufwändigeres, um Trenn- und Reinigungsschritte erweitertes Verfahren eingesetzt; eine Beschreibung und schematische Darstellung dazu ist Anhang C zu entnehmen. Um bei diesem Verfahren Nachweisgrenzen der Tc-99-Aktivitätskonzentration von etwa 0,3 Bq/l zu erreichen, sind Messzeiten der Proben von mindestens 60.000 Sekunden erforderlich.

Im Ergebnis der Parallelbestimmungen ergaben sich für alle sechs beprobten Messstellen sehr niedrige Tc-99-Aktivitätskonzentrationen, auf weitere Untersuchungen mit dem Ziel des Vergleiches und/oder der Weiterentwicklung der Bestimmungsmethoden kann nach derzeitigem Erkenntnisstand zukünftig verzichtet werden.

6.6 UNTERSUCHUNGEN ZU DEN GRUNDWASSERPROBEN

Ergänzend zu den Charakterisierungsmessungen von Salzlösungen aus dem Grubengebäude wurden die Aktivitätskonzentrationen natürlicher Radionuklide in Grundwasserproben aus Tiefenbohrungen der näheren Umgebung der Schachtanlage Asse II analysiert. Die Ergebnisse dienen zur Ermittlung des Hintergrundwertes der natürlichen Radionuklide in den Grundwässern in bestimmten geologischen Formationen (Beweissicherung).

Bereits im Jahr 2008 wurden Grundwassermessproben aus der GW-021 (R8) und der GW-012 (H24b) in die radiologischen Charakterisierungsmessungen einbezogen [4]. Im Jahr 2010 wurden verschiedene Grundwassermessstellen im Umfeld der Schachtanlage von der Asse-GmbH beprobt und von der Firma K-UTEC AG Salt Technologies im Auftrag des BfS chemisch analysiert. Dabei wurden z. T. auch Grundwasserproben für Radionuklidbestimmungen gewonnen, u. a. aus der GW-012 (H24b), und im Labor des BfS in Berlin analysiert. Die Ergebnisse für Proben aus der GW-012 werden hier mit dargestellt.

Die Grundwassermessstellen GW-021 (R8) und GW-012 (H24b) sind vergleichsweise weit von der oberhalb von Abbau 3 der 658-m-Sohle vermuteten Zutrittsstelle der Deckgebirgslösung entfernt [4]. Zusätzlich wurde diesmal die Grundwassermessstelle GW-005 (H6) beprobt, die im Gegensatz zu den beiden erstgenannten nur ca. 200 m von dieser Stelle entfernt ist. Die Grundwassermessstelle GW-005 war im Jahre 2008 unzugänglich und konnte damals nicht beprobt werden [4].

Die GW-021 (R8) ist im Bereich von 463 bis 611 Meter unterhalb Geländeoberkante (m u. GOK) verfiltert und erfasst ein Grundwasservorkommen in der stratigraphischen Einheit „Unterer Muschelkalk“ (mu). Die GW-012 (H24b) ist im Bereich von 10,9 bis 204 m u. GOK verfiltert und erfasst Grundwasser im Oberen Buntsandstein (so1 und so2). Bei der GW-005 (H6) liegt die Filterstrecke im Bereich von 15,75 bis 68,25 m u. GOK und das Grundwasser ist den geologischen Formationen Quartär, Mittlerer Muschelkalk und Oberer Buntsandstein zuzuordnen [16].

In Anhang B, Tabellen B-35 bis B-37, und in den Tabellen 8 und 9 sind die Ergebnisse angegeben. Bei der Bewertung der Messergebnisse aus den Grundwassermessstellen ist zu beachten, dass die Messstellen demnächst auf ihre Funktionalität hin überprüft werden sollen, u. a. ob sie hinreichend an das Gebirge angeschlossen sind und ob keine Kurzschlüsse zwischen Grundwasserleitern existieren. Ist deren Funktionalität nicht hinreichend gegeben, müssten die erhaltenen Messergebnisse u. U. als nicht repräsentativ eingestuft werden. Erfahrungsgemäß liefern Schöpfprobenahmen bei Grundwassermessstellen, die nicht hinreichend an das Gebirge bzw. die Grundwasserleiter angeschlossen sind, keine repräsentativen Ergebnisse.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 44 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Nachfolgend werden folgende Sachverhalte betrachtet:


1. Vergleich der Messergebnisse für die Grundwassermessstellen GW-021 und GW-012 aus den Jahren 2008, 2010 und 2013.
2. Vergleich der Messergebnisse aus dem Jahre 2013 der einzelnen Grundwassermessstellen untereinander.

Zu 1: In Tabelle 8 (GW-021) und Tabelle 9 (GW-012) sind die Messergebnisse der Jahre 2008 und 2013 gegenübergestellt. Für die Grundwassermessstelle GW-012 liegen darüber hinaus Messergebnisse aus dem Jahre 2010 vor. Unter Berücksichtigung, dass die Entnahmetiefen der Grundwasserproben im Jahre 2013 nicht identisch mit den Entnahmetiefen aus dem Jahre 2008 bzw. 2010 sind, ergibt sich eine vergleichsweise hohe Übereinstimmung der einzelnen Messergebnisse für die jeweiligen Grundwassermessstellen. Ob die geringfügig festgestellten Unterschiede – fast alle Messwerte für alle jeweils nachgewiesenen Radionuklide liegen in der gleichen Größenordnung – methodisch bedingt oder auf natürliche Variationen im Grundwasser zurückzuführen sind, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Bezüglich der Bewertung der radiologischen Situation lassen sich daraus zumindest keine neuen Erkenntnisse ableiten.

Tabelle 8: Vergleich der radiologischen Messwerte für die Grundwassermessstelle GW-021 (R8) aus den Jahren 2008 und 2013, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l.

Radionuklid	2008 [4]		2013
	Entnahmetiefe: 645 m u. GOK (Sumpfrohr)	Entnahmetiefe: 600 m u. GOK (Filterstrecke)	Entnahmetiefe: 545 m u. GOK (Filterstrecke)
K-40	7 ± 2	9,4 ± 0,9	8,6 ± 1,1
Po-210	< 0,002	0,002	0,008 ± 0,003
Ra-224	0,07 ± 0,02	< 0,10	0,10 ± 0,03
Ra-226	0,78 ± 0,07	0,82 ± 0,06	1,31 ± 0,15
Ra-228	0,027 ± 0,04	0,025 ± 0,09	0,053 ± 0,010
U-233/U-234	< 0,002	0,004 ± 0,002	< 0,006
U-238	0,001	0,004 ± 0,002	< 0,006

Zu 2: In keiner der drei untersuchten Grundwassermessstellen wurden künstliche Radionuklide festgestellt. Gleichfalls konnten keine natürlichen Thoriumisotope oberhalb der NWG von etwa 0,008 Bq/l in allen drei Grundwässern nachgewiesen werden. Bei der Betrachtung der anderen natürlichen Radionuklide kann festgestellt werden, dass die einzelnen Grundwassermessstellen vergleichsweise wenige Gemeinsamkeiten aufweisen. Dies bestätigten bereits die Ergebnisse der Untersuchungen aus dem Jahre 2008 [4]. Wie bereits im Jahre 2008 diskutiert, erhält man beispielsweise für die langlebigen Radiumisotope Ra-228 (Thorium-Zerfallsreihe) und Ra-226 (Uran-Radium-Zerfallsreihe) sowie das kurzlebige Radiumisotop Ra-224 (Thorium-Zerfallsreihe) in den jeweiligen Grundwassermessstellen vollkommen gegensätzliche Aktivitätskonzentrationen. In der Grundwasserprobe GW-021 (Unterer Muschelkalk) wurde ein vergleichsweise hoher Messwert der Aktivitätskonzentration für Ra-226 von ca. 1,3 Bq/l erhalten. Demgegenüber lagen deutlich niedrigere Aktivitätskonzentrationen für Ra-228 von ca. 0,05 Bq/l und für Ra-224 von ca. 0,1 Bq/l vor. Im Gegensatz zur Grundwassermessstelle GW-021 wurden in der Grundwassermessstelle GW-012 (Oberer Buntsandstein) höhere Messwerte der Aktivitätskonzentration der Radiumisotope Ra-228 (ca. 0,4 Bq/l) und Ra-224 (ca. 0,7 Bq/l) ermittelt. Die Aktivitätskonzentration für Ra-226 lag eine Größenordnung niedriger und betrug

				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Bundesamt für Strahlenschutz							
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 45 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

ca. 0,09 Bq/l. In der Grundwassermessstelle GW-005 wurden einheitlich niedrige Werte der Aktivitätskonzentration der Radiumisotope ermittelt. Diese lagen zwischen 0,03 Bq/l (Ra-226) und 0,08 Bq/l (Ra-224).

Tabelle 9: Vergleich der radiologischen Messwerte für die Grundwassermessstelle GW-012 (H24b) aus den Jahren 2008, 2010 und 2013, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l.

Radionuklid	2008 [4]	2010		2013
	Entnahmetiefe: 165 m u. GOK (Filterstrecke)	Entnahmetiefe: 110 m u. GOK (Filterstrecke)	Entnahmetiefe: 170 m u. GOK (Filterstrecke)	Entnahmetiefe: 160 m u. GOK (Filterstrecke)
K-40	12 ± 2	n. b.	n. b.	12,9 ± 1,2
Po-210	0,001	0,013 ± 0,003	0,029 ± 0,005	0,018 ± 0,004
Ra-224	0,20 ± 0,04	n. b.	n. b.	0,69 ± 0,04
Ra-226	0,08 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,069 ± 0,008	0,089 ± 0,010
Ra-228	0,32 ± 0,03	0,44 ± 0,07	0,37 ± 0,06	0,431 ± 0,066
U-233/U-234	0,004 ± 0,001	n. b.	n. b.	0,019 ± 0,004
U-238	0,003 ± 0,001	< 0,0058	< 0,0058	0,009 ± 0,003


Wie bereits im Jahre 2008 festgestellt [4], begünstigen die geochemischen Gegebenheiten in den tiefen Grundwässern in der Umgebung des Salzstockes die Mobilität von Radium. Als Untergrundwerte für die gefassten Zutrittslösungen können diese Messwerte nicht direkt verwendet werden, da die Radiumgehalte in der eindringenden Deckgebirgslösung maßgeblich von geochemischen Prozessen (Sorption/Desorption, Ausfällung, etc.) entlang der Fließwege abhängen. Die Radiumgehalte der frischen Zutrittslösungen L 658008 und L 658020 auf der 658-m-Sohle liegen aber zumindest in der gleichen Größenordnung wie in den Grundwässern des Deckgebirges.

Eine Beeinflussung der Analysen durch den eingebrachten Farbstoff Pyranin (vgl. Kapitel 4) in der Grundwassermessstelle GW-005 wurde nicht festgestellt.

Zusammengefasst kann eingeschätzt werden, dass das Grundwasser in den beprobten Messstellen einer sehr geringen zeitlichen Veränderung unterlag. Ist die Funktionalität der Grundwassermessstellen gegeben, erscheint es ausreichend, wenn diese Grundwassermessstellen alle vier Jahre im Rahmen von Charakterisierungsmessungen mit erfasst werden. Ergeben sich neuere Erkenntnisse bei der Bewertung der Funktionalität, sollten die Beprobungsmodalitäten der Grundwassermessstellen bei den nächsten Charakterisierungsvorhaben neu beplant werden.

6.7 VERGLEICH DER ERGEBNISSE DER RADIOLOGISCHEN MESSUNGEN AUS DEN JAHREN 2008, 2009, 2011 UND 2013

Nachfolgend werden die Ergebnisse der K-40-, H-3- und Cs-137-Bestimmungen aller Messstellen der aktuell durchgeführten Charakterisierungsmessung mit den Ergebnissen der Charakterisierungsmessungen aus den Jahren 2008, 2009, und 2011 verglichen [4, 5, 7]. Dabei werden in den nachfolgenden Tabellen 10 bis 12 auch die Messpunkte aufgeführt, die bei vorangegangenen Charakterisierungsvorhaben nicht vorhanden waren. Diese Messpunkte besitzen an den betreffenden Stellen für die Jahre 2008, 2009 und/oder 2011 den Vermerk „n. b.“ (nicht bestimmt). Im Anschluss werden für den genannten Zeitraum von 2008 bis 2013 die Aktivitätskonzentrationen der Uranisotope sowie der Radionuklide Sr-90, Ra-226, Ra-228, Pb-210 oder Po-210 diskutiert und ggf. auf Veränderungen des Aktivitätseintrags eingegangen. Separate Ausführungen

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 46 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

zur C-14-Aktivitätskonzentration in den Salzlösungen enthält Kapitel 6.4. Das Radionuklid Tc-99 wurde im Kapitel 6.5 betrachtet.

Die Aktivitätskonzentration von K-40 der Jahre 2008, 2009 und 2011 ist in der Tabelle 10 angegeben. Die K-40-Aktivitätskonzentration spiegelt den natürlichen Anteil am Element Kalium in den Salzlösungen wider. Radiologisch ist K-40 ohne Bedeutung. Veränderungen der K-40-Aktivitätskonzentrationen bzw. des Kaliumgehaltes können aber ein Indiz für unterschiedliche geochemische Milieus im Migrationspfad der Salzlösungen sein. Bei der Charakterisierung von Messstellen mit geringem Zufluss, insbesondere auf der 725-m-Sohle und 750-m-Sohle, muss berücksichtigt werden, dass die gemessene Aktivitätskonzentration ggf. abhängig vom Zeitpunkt des letztmaligen Leerpumpens eines Lösungssumpfes oder dem durchgeführten Salzlösungsmanagement ist.

Im Vergleich zu den Jahren 2008, 2009 und 2011 kann festgestellt werden, dass die K-40-Aktivitätskonzentration an der überwiegenden Anzahl der Messstellen in der gleichen Größenordnung liegt. Abweichungen wurden lediglich an nachfolgenden Messstellen festgestellt:

L 725005: Die Aktivitätskonzentration von K-40 ist deutlich niedriger als im Jahre 2008; vergleichbar mit dem Ergebnis aus dem Jahre 2009 und 2011.

P 750043: Die Aktivitätskonzentration von K-40 ist höher als im Jahre 2008, 2009 und 2011; mit einer leicht steigenden Tendenz.

P 750044: Die Aktivitätskonzentration von K-40 ist höher als im Jahre 2008, 2009 und 2011; mit einer steigenden Tendenz.

Darüber hinaus wurden nur noch Abweichungen der K-40-Aktivitätskonzentration an den Messstellen aus den sogenannten „Reichelt-Sümpfen“ für den oben diskutierten Zeitraum festgestellt, wobei sich insgesamt eine uneinheitliche Entwicklung abzeichnet. Die K-40-Aktivitätskonzentration an den Messstellen P 750064 („Reichelt-Sumpf-Süd“) und P 750010 („Reichelt-Sumpf-Ost“) blieb in den letzten Jahren praktisch unverändert. An den Messstellen P 750061 („Reichelt-Sumpf-West“) und P 750009 („Reichelt-Sumpf-Nord“) wurde dagegen eine stetige Abnahme auf ca. ¼ der Aktivitätskonzentration bezogen auf das Jahr 2009 verzeichnet.

In den Tabellen 11 und 12 werden die Werte der Leitnuklide H-3 und Cs-137 gegenübergestellt. Beim H-3 ist zu beachten, dass Änderungen der Aktivitätskonzentration in den Salzlösungen auch auf Veränderungen in der Bewetterung zurückgeführt werden können.

Bei der überwiegenden Anzahl der Messstellen wurden vergleichbare oder in ihrer Tendenz fallende H-3-Aktivitätskonzentrationen bezogen auf die Jahre 2008, 2009 und 2011 festgestellt. Ausnahmen bilden die Messstellen P 725007, P 750006 und P 750023, bei denen im Jahre 2013 auf vergleichsweise niedrigem Niveau die jeweils höchsten H-3-Aktivitätskonzentrationen im Rahmen von Charakterisierungsvorhaben ermittelt wurden.

Cs-137-Aktivitätskonzentrationen wurden an zehn Messstellen nachgewiesen (vgl. Tabelle 12). Die im Jahre 2009 ermittelten geringfügigen Kontaminationen der Messstellen P 725007 und P 750006-1 wurden bestätigt, wobei diese Kontamination an der Messstelle P 750006, genau wie im Jahre 2011 [7], nur im Lösungssumpf (P 750006-1), nicht aber in der frischen Zutrittslösung (P 750006-2) ermittelt wurde.

Die im Jahre 2008 ermittelte geringfügige Cs-137-Kontamination der Messstelle P 750049 wurde im Jahre 2013 erstmalig wieder festgestellt. Der Wert der Cs-137-Aktivitätskonzentration ist mit $0,10 \pm 0,03$ Bq/l ausgesprochen gering und aus der Sicht des Strahlenschutzes nicht relevant.



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 47 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle 10: Vergleich der Ergebnisse der K-40-Messung aus den Jahren 2008, 2009, 2011 und 2013, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l.

Messstelle	Sohle	2008 [4]	2009 [5]		2011 [7]	2013
			BfS	IAF		
SB 1	490	102 bis 115	140	138	91	84
L 553007	553	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.190
L 574006/1	574	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1.250
L 658020	658	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	87
L 658008-S1	658	n. b.	93	95	100	90
L 658008	658	91	88	94	91	86
L 725005	725	184	23	33	32,6	29,3
L 725006	725	168	170	169	203	188
P 725004	725	256	253	253	215	212
P 725010	725	n. b.	n. b.	n. b.	375	433
P 725007	725	850	920	900	830	505
P 750049	750	420	278	306	248	284
P 750040	750	94	59	75	79	234
P 750061	750	Messstellen Reichelt- Sumpf 96	360	424	195	92
P 750064	750		n. b.	n. b.	189	176
P 750009	750		164	185	64	53,8
P 750010	750		55	42	89	56,3
P 750039	750	n. b.	28	28	35,6	41,1
P 750006-1	750	470	557	584	520	481
P 750006-2	750				439	440
P 750041	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	125
P 750042	750	395	471	446	379	372
P 750043	750	295	457	461	509	543
P 750044	750	560	476	467	700	745 ^{*)}
P 750045	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	22,7
P 750071	750	n. b.	n. b.	n. b.	24,0	27,9
P 750023	750	n. b.	n. b.	n. b.	68	31,1
P 750131	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	40,2
GW-021	–	9,4	n. b.	n. b.	n. b.	8,6
GW-012	–	12	n. b.	n. b.	n. b.	12,9
GW-005	–	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG

n. b.: nicht bestimmt

GW: Grundwassermessstelle

NWG: Nachweisgrenze

^{*)} Probenahme 15.07.2013



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 48 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle 11: Vergleich der Ergebnisse der H-3-Messung aus den Jahren 2008, 2009, 2011 und 2013, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l.

Messstelle	Sohle	2008 [4]	2009 [5]		2011 [7]	2013
			BfS	IAF		
SB 1	490	144 bis 254	108	118	< NWG	16,6
L 553007	553	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	148
L 574006/1	574	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	173
L 658020	658	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG
L 658008-S1	658	14	< NWG	n. b.	< NWG	< NWG
L 658008	658	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
L 725005	725	1.770	1.270	n. b.	1.590	293
L 725006	725	143	109	n. b.	97	66,0
P 725004	725	160	119	n. b.	93	61,5
P 725010	725	n. b.	n. b.	n. b.	870	830
P 725007	725	1.900	1.910	n. b.	1.330	2.710
P 750049	750	131	61,3	58	42	22,0
P 750040	750	432	263	n. b.	118	20,5
P 750061	750	Messstellen Reichelt- Sumpf 295	58,5	61	169	145
P 750064	750		n. b.	n. b.	86	57,9
P 750009	750		130	n. b.	171	93,9
P 750010	750		n. b.	n. b.	113	56,1
P 750039	750	n. b.	504	n. b.	304	120
P 750006-1	750	2.220	1.270	1.230	2.410	3.400
P 750006-2	750				2.360	3.970
P 750041	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	14.800
P 750042	750	3.300.000	3.120.000	n. b.	2.910.000	2.750.000
P 750043	750	1.300.000	2.470.000	1.960.000	2.460.000	2.390.000
P 750044	750	3.500.000	3.230.000	n. b.	3.210.000	3.040.000 ^{*)}
P 750045	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	8.230
P 750071	750	n. b.	n. b.	n. b.	339	532
P 750023	750	n. b.	n. b.	n. b.	1.810	2.630
P 750131	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	775
GW-021	–	< NWG	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG
GW-012	–	< NWG	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG
GW-005	–	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG

n. b.: nicht bestimmt

GW: Grundwassermessstelle

NWG: Nachweisgrenze

^{*)} Probenahme 15.07.2013



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 49 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle 12: Vergleich der Ergebnisse der Cs-137-Messung aus den Jahren 2008, 2009, 2011 und 2013, Angabe der Aktivitätskonzentration in Bq/l.


Messstelle	Sohle	2008 [4]	2009 [5]		2011 [7]	2013
			BfS	IAF		
SB 1	490	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
L 553007	553	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG
L 574006/1	574	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG
L 658020	658	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG
L 658008-S1	658	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
L 658008	658	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
L 725005	725	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
L 725006	725	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
P 725004	725	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
P 725010	725	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG	< NWG
P 725007	725	< NWG	0,41	0,46	0,60	2,0
P 750049	750	4,9	< NWG	< NWG	< NWG	0,10
P 750040	750	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
P 750061	750	Messstellen Reichert- Sumpf < NWG	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
P 750064	750		n. b.	n. b.	< NWG	< NWG
P 750009	750		< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
P 750010	750		< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
P 750039	750	n. b.	< NWG	< NWG	< NWG	< NWG
P 750006-1	750	< NWG	0,15	0,19	0,22	0,35
P 750006-2	750				< NWG	< NWG
P 750041	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	11.400
P 750042	750	620	681	625	707	645
P 750043	750	58	2.170	2.120	10.440	16.200
P 750044	750	1.130	134	150	2.090	2.020 *)
P 750045	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	5,8
P 750071	750	n. b.	n. b.	n. b.	7,5	191
P 750023	750	n. b.	n. b.	n. b.	0,08	< NWG
P 750131	750	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	455
GW-021	–	< NWG	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG
GW-012	–	< NWG	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG
GW-005	–	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	< NWG

n. b.: nicht bestimmt

GW: Grundwassermessstelle

NWG: Nachweisgrenze

*) Probenahme 15.07.2013

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 50 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Für drei Messstellen aus dem Überwachungsbereich der zweiten südlichen Richtstrecke nach Westen auf der 750-m-Sohle P 750042, P 750043 und P 750044 ergaben sich die nachfolgend dargestellten unterschiedlichen Entwicklungen.

P 750042: An dieser Messstelle wurden keine relevanten Veränderungen der Cs-137-Aktivitätskonzentration in den letzten fünf Jahren festgestellt. In Abbildung 12 ist der zeitliche Verlauf der Cs-137-Aktivitätskonzentration seit Januar 2011 dargestellt. Sie schreibt den in [5] und [7] bereits dargestellten zeitlichen Verlauf dieser Messstelle fort. Parallel dazu gibt diese Abbildung 12 auch den Verlauf der H-3-Aktivitätskonzentration seit dieser Zeit wieder¹.

P 750043: An dieser Messstelle wurde ein sehr starker Anstieg der Cs-137-Aktivitätskonzentration registriert. Aktuell erhöhte sich die Cs-137-Aktivitätskonzentration gegenüber dem Jahre 2011 um den Faktor 1,55 auf eine Aktivitätskonzentration von 16.200 ± 500 Bq/l. Das ist der höchste Wert im Rahmen der Charakterisierungsvorhaben seit dem Jahre 2008. Zum Vergleich: Im Jahre 2008 wurde an dieser Messstelle lediglich eine Cs-137-Aktivitätskonzentration von 58 ± 5 Bq/l ermittelt. In Abbildung 13 ist auch für diese Messstelle der zeitliche Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen seit Januar 2011 dargestellt¹. Der tendenzielle Anstieg deutete sich bereits bei dem in [5] und [7] dargestellten zeitlichen Verlauf für diese Messstelle an.

P 750044: In der Salzlösung der Messprobe P 750044 wurde nach der Probeentnahme vom 18.06.2013 (BfS-Probennr.: 13S507) für Cs-137 eine Aktivitätskonzentration von 565 ± 16 Bq/l ermittelt. Dieser Wert lag deutlich unter der langjährig nachgewiesenen Aktivitätskonzentration von ca. 2.000 Bq/l für die Salzlösung dieser Messstelle. Ähnliche Abweichungen wurden bei dieser Messstelle auch bei der Charakterisierungsmessung im Jahre 2011 festgestellt [7]. Bei der Nachbeprobung im Jahre 2011 wurde der erwartete Messwert erhalten. Die Diskrepanz konnte im Jahre 2011 allerdings nicht abschließend geklärt werden. Da diese Diskrepanz im Jahre 2013 erneut auftrat, wurde kurzfristig eine Nachbeprobung dieser Messstelle für den 15.07.2013 veranlasst. Entgegen der Beprobung vom 18.06.2013 wurde für die gammaspektrometrische Bestimmung lediglich ein Liter Salzlösung an der Messstelle P 750044 entnommen, da u. a. im Jahre 2011 [7] vermutet wurde, dass bei der Entnahme größerer Probenmengen eine Verdünnung der Salzlösung an der Messstelle selbst ursächlich für diese Diskrepanz sei. Die Untersuchungen an der entnommenen Probe vom 15.07.2013 (BfS-Probennr.: 13S519) belegten zweifelsfrei, dass die Ursache der Diskrepanz in dem Verhalten der Proben nach deren Entnahme zu finden ist. Entgegen bisherigen Erfahrungen mit den Salzlösungen anderer Messstellen konnte nachgewiesen werden, dass die Cs-137-Aktivität (Cäsium gilt als ein Element, dessen Salze leicht wasserlöslich sind) zu etwa $\frac{2}{3}$ in den auskristallisierten Salzen (wenige Gramm) in der 1-Liter-Flasche gebunden war. Es ist bei dieser Messstelle zwingender als bei allen anderen Messstellen darauf zu achten, dass keine auskristallisierten Salze bei der Überführung der Salzlösung aus dem bei der Probenahme benutzten Gefäß ins Messgefäß (BfS: 1-Liter-Marinelli-Messbecher) „verloren“ gehen. Für die am 15.07.2013 entnommene Probe (BfS-Probennr.: 13S519) wurde letztlich ein Messwert von 2.020 ± 60 Bq/l für Cs-137 erhalten. Bei den anderen Radionukliden – gammaspektrometrisch nachweisbar in der Probe waren neben Cs-137 auch K-40, Co-60 und Pb-210 – hatte das Auskristallisieren der Salze einen zu vernachlässigenden Einfluss auf die ermittelten Aktivitätskonzentrationen der Probe (vgl. Anhang B, Tabelle 28 und 28a). In Abbildung 14 ist für diese Messstelle der zeitliche Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen seit Januar 2011 dargestellt¹.

Anmerkung: Da in Einzelfällen nicht ausgeschlossen werden kann, dass andere Radionuklide (insbesondere alle radiochemisch ermittelten Radionuklide, für die keine mit den Erkenntnissen aus gammaspektrometrischen Nachmessungen vergleichbaren Informationen vorliegen) im auskristallisierten Salz enthalten sind, wird für zukünftige Charakterisierungsvorhaben vorgeschlagen, alle Salzlösungen einheitlich mit einem

¹ Die Ergebnisse wurden von der Asse-GmbH zur Verfügung gestellt.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 51 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Viertel ihres bei der Probenahme entnommenen Gesamtvolumens mit destilliertem Wasser zu verdünnen. Das hergestellte Messpräparat stellt als Bezugswert für jedes Messvorhaben dann einheitlich 80 % der originalen Messprobe dar. Das Auskristallisieren von Salzen wird verhindert. Die Verringerung der NWG um 20 % bei den gammaskopimetrischen Messungen kann toleriert werden.

An der Messstelle P 750071 hat sich die Cs-137-Aktivitätskonzentration deutlich erhöht. Wurde im Jahre 2011 eine Cs-137-Aktivitätskonzentration von lediglich $7,5 \pm 0,4$ Bq/l ermittelt [7], betrug dieser Wert im Jahre 2013 191 ± 9 Bq/l. Die erstmalig beprobte Messstelle P 750131 befindet sich in unmittelbarer Nähe zur Messstelle P 750071 und weist ihrerseits eine Cs-137-Aktivitätskonzentration von 455 ± 14 Bq/l auf. Aufgrund der Nähe beider Messstellen zueinander kann davon ausgegangen werden, dass die gleiche Quelle für die erhöhten Cs-137-Kontaminationen verantwortlich ist.

Die aktuelle Entwicklung der Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an den diskutierten Messstellen deutet auf eine zunehmende Mobilisierung der eingelagerten Radionuklide in den ELK 4 und 8 hin und sollte, sofern möglich, in den nächsten Jahren weiter beobachtet werden.

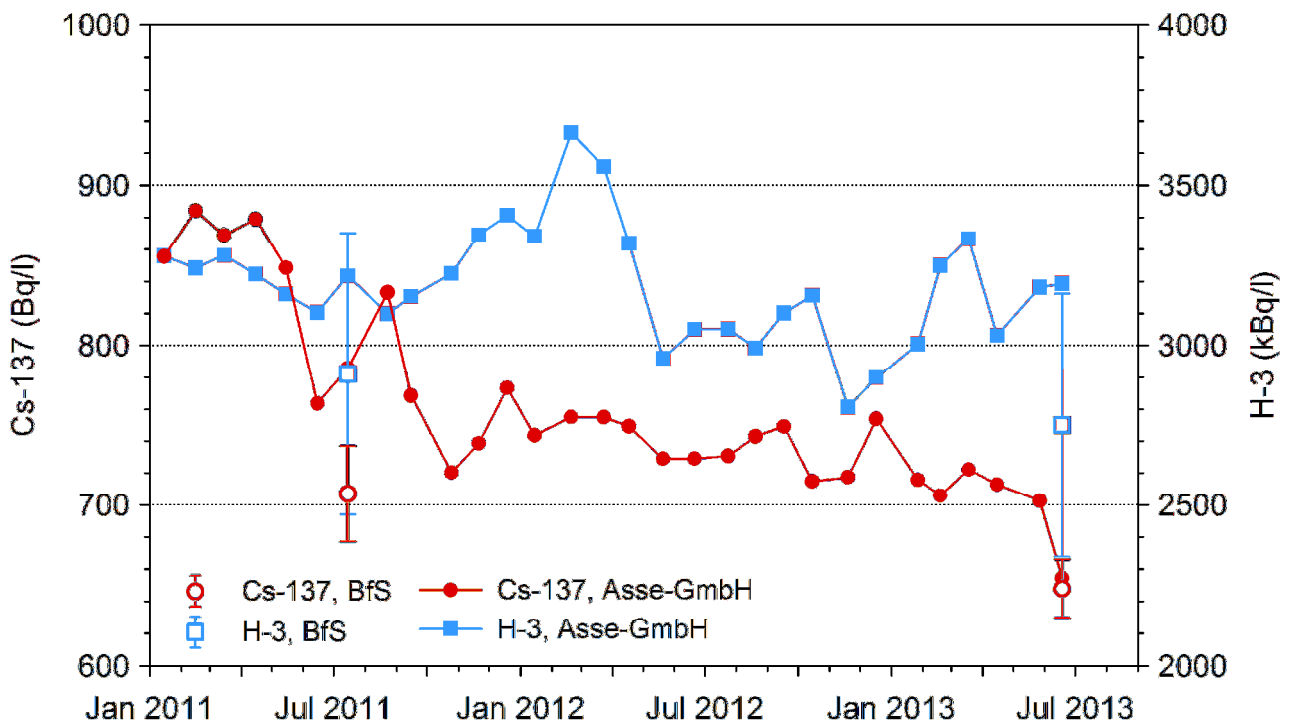


Abbildung 12: Zeitlicher Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an der Messstelle P 750042.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 52 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

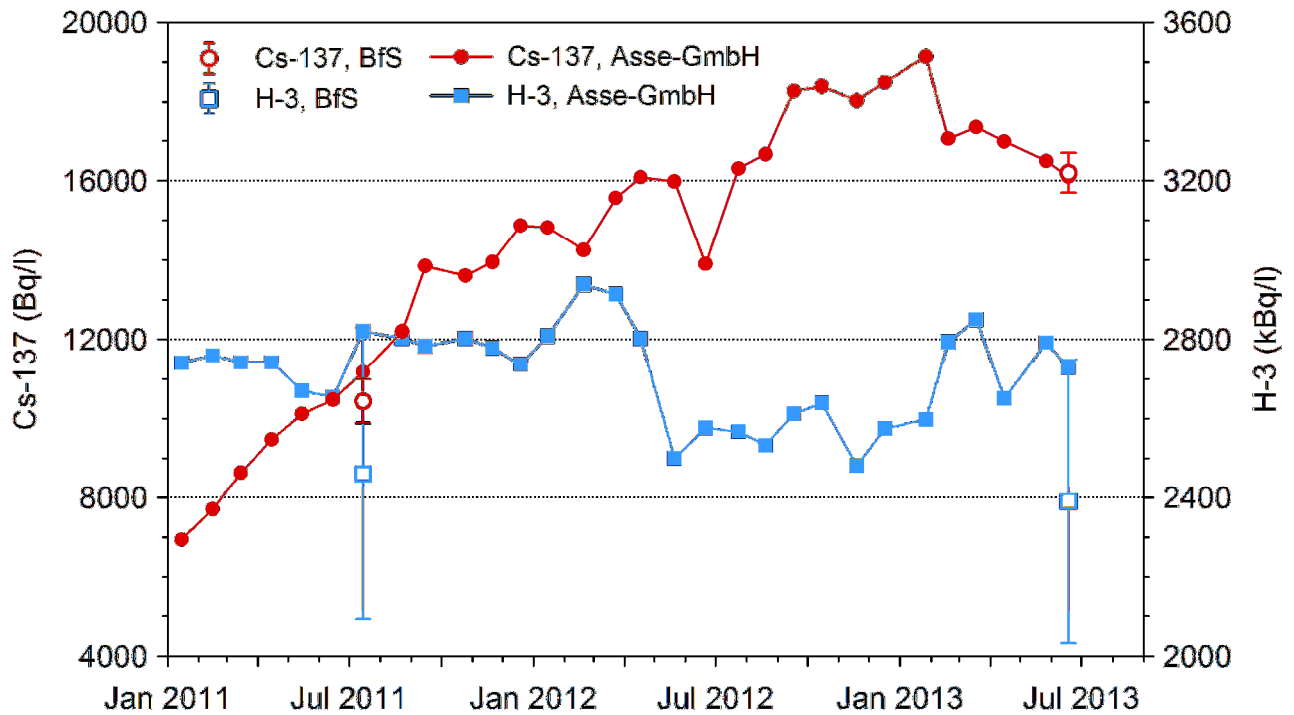


Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an der Messstelle P 750043.

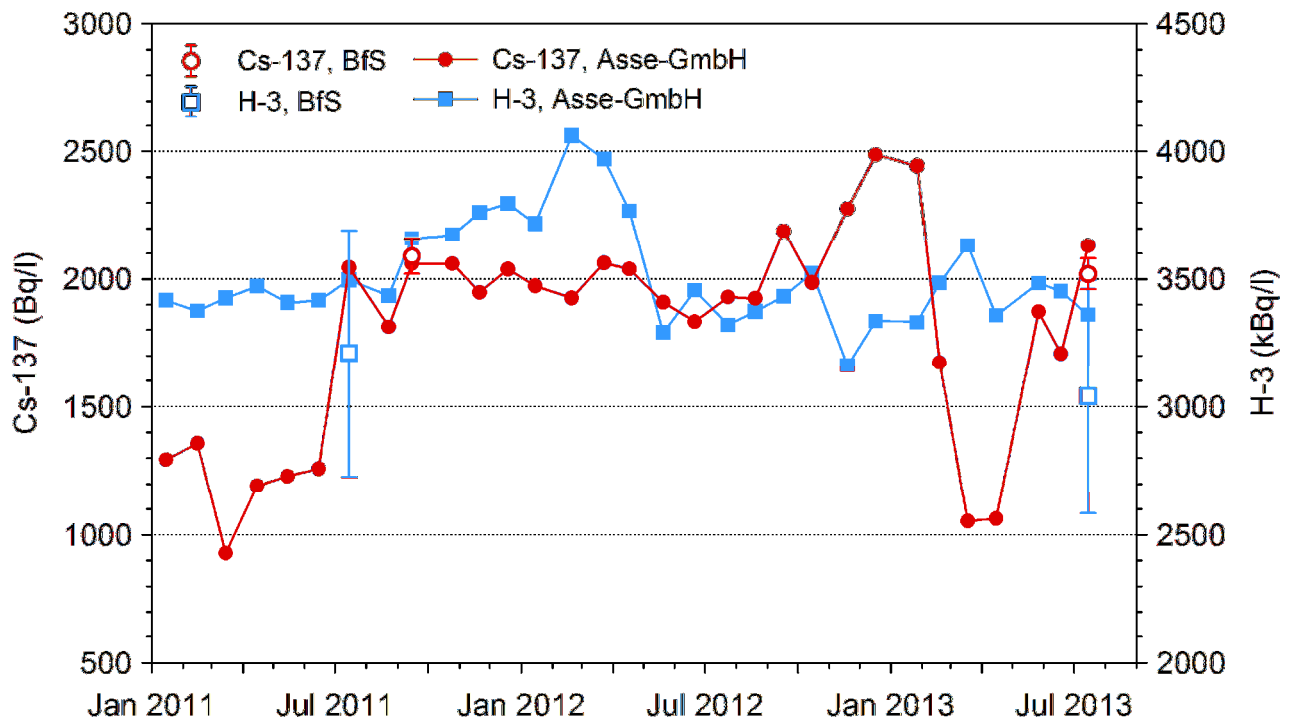


Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf der H-3- und Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an der Messstelle P 750044.




Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 53 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Zusätzlich sollte bei zukünftigen Charakterisierungsvorhaben überprüft werden, ob sich eine ähnliche Entwicklung für das Radionuklid Sr-90 abzeichnet. Das Radionuklid Sr-90 wurde an der Messstelle P 750042 mit einem Wert von $0,18 \pm 0,04$ Bq/l und an der Messstelle P 750043 mit einem Wert von $0,21 \pm 0,05$ Bq/l nachgewiesen. An der Messstelle P 750042 wurde erstmalig im Jahre 2011 [7] mit $0,44 \pm 0,07$ Bq/l eine Sr-90-Kontamination festgestellt. An der Messstelle P 750043 wurde vorher lediglich im Jahre 2008 [4] eine Sr-90-Kontamination von $0,076 \pm 0,046$ Bq/l registriert. Ansonsten lagen die Sr-90-Werte für diese Messstelle unterhalb der NWG von 0,05 Bq/l.

Die ermittelten Aktivitätskonzentrationen der Uranisotope, der Radiumisotope sowie von Pb-210 und Po-210 entsprechen weitestgehend den Analysenergebnissen aus den Jahren 2009 und 2011 (siehe auch Kapitel 6.2). Eine Ausnahme bildet die Messstelle P 750009, bei der die Pb-210-Aktivitätskonzentration aus dem Jahre 2009 von $5,9 \pm 0,7$ Bq/l [5], in den Jahren 2011 von $0,30 \pm 0,04$ Bq/l [7] und 2013 von $0,115 \pm 0,019$ Bq/l deutlich niedriger lagen. Dieser Effekt könnte durch den Um- und Ausbau des Fassungssystems der Salzlösungen in den Reichelt-Sümpfen im Jahre 2011 verursacht sein.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 54 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

7 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Zusammenfassend wird im Ergebnis der vertieften radiologischen Analysen im Jahre 2013 der Gehalt der Salzlösungen an natürlichen und künstlichen Radionukliden betrachtet und entsprechende Schlussfolgerungen werden gezogen.

Begonnen wird mit den Leitnucliden H-3 und Cs-137. Die vom BfS 2013 durchgeführten radiologischen Analysen an den festgelegten Messstellen ergaben für die Aktivitätskonzentrationen der Leitnuclide H-3 und Cs-137 in den Salzlösungen der Messstellen oberhalb der 750-m-Sohle sowie für die Messstellen der Reichelt-Sümpfe auf der 750-m-Sohle vergleichbare Messergebnisse mit denen der vorangegangenen Jahre [4, 5, 7]. Ausnahme bildet lediglich die Messstelle P 725007, bei der auf niedrigem Aktivitätsniveau eine Erhöhung der H-3-Aktivitätskonzentration (2.710 ± 299 Bq/l) verzeichnet wurde. Bei den Messstellen der 750-m-Sohle, deren Salzlösungen in Kontakt mit den Einlagerungskammern stehen, wurden mehrheitlich höhere Kontaminationen der Salzlösungen mit künstlichen Radionukliden, insbesondere dem Leitnuclid Cs-137 festgestellt. Insgesamt höhere Cs-137-Kontaminationen, als in den vorangegangenen Jahren, wiesen die Messstellen P 750041, P 750043, P 750071 und P 750131 auf. Eine der auffälligsten Messstellen ist die Messstelle P 750043. Bei dieser Messstelle wurde in den letzten fünf Jahre ein deutlicher Anstieg der Cs-137-Aktivitätskonzentration verzeichnet. Betrag deren Cs-137-Aktivitätskonzentration im Jahre 2008 lediglich 58 ± 5 Bq/l, stieg diese kontinuierlich auf 2.170 ± 100 Bq/l im Jahre 2009, auf 10.440 ± 550 Bq/l im Jahre 2011 und auf 16.200 ± 500 Bq/l im Jahre 2013 an. An dieser Messstelle konnte festgestellt werden, dass Veränderungen der Cs-137-Aktivitätskonzentration äußerst sensitiv und zeitnah erfasst werden können.

Die aktuelle Entwicklung der Cs-137-Aktivitätskonzentrationen an den diskutierten Messstellen deutet auf eine zunehmende Mobilisierung der eingelagerten Radionuklide in den ELK 4 und 8 hin und sollte, sofern möglich, in den nächsten Jahren weiter beobachtet werden. Zusätzlich sollte bei zukünftigen Charakterisierungsvorhaben überprüft werden, ob sich eine ähnliche Entwicklung für das Radionuclid Sr-90 abzeichnet.

Bei den Salzlösungen der Messstellen P 750041 und P 750044 wurden während der erforderlichen Lagerung nach der Probenahme bis zur Messung Veränderungen registriert. Das Radionuclid Cs-137 wurde während der Lagerzeit verstärkt in bzw. an den auskristallisierten Salzen gebunden. Um ein Auskristallisieren von Salzen zu verhindern und die Stabilität der Proben über den gesamten Untersuchungszeitraum von etwa zwei Monaten sicherzustellen, wird für zukünftige Charakterisierungsmessungen vorgeschlagen, alle Salzlösungen einheitlich mit einem Viertel ihres bei der Probenahme entnommenen Gesamtvolumens mit destilliertem Wasser zu verdünnen. Die Verdünnung der Proben erfolgt im jeweiligen Untersuchungslabor unmittelbar nach dem Probeneingang. Bei diesem Vorgehen ergeben sich Aktivitätskonzentrationen der Salzlösungen von einheitlich 80 % bezogen auf die Originalproben. Eine durch die Verdünnung der Probe bedingte Verringerung der NWG um 20 % kann toleriert werden.

An den Messstellen P 750042 und P 750043 sind die höchsten Gesamt-C-14-Aktivitätskonzentrationen ermittelt worden (siehe Kapitel 6.4). Diese Werte sind vergleichbar mit den Werten aus dem Jahr 2011. Die Messergebnisse bestätigten erneut die Erkenntnis der vorangegangenen Jahre, dass der größte Beitrag der Gesamt-C-14-Aktivitätskonzentration im Wesentlichen durch organisch gebundenes C-14 verursacht wird. Aus Sicht des betrieblichen Strahlenschutzes ist die Bestimmung und Beurteilung der C-14-Gesamtaktivitätskonzentration ausreichend.

Im Nachfolgenden werden die gemessenen Aktivitätskonzentrationen der natürlichen Radionuklide in den Salzlösungen diskutiert.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 55 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Für die natürlichen Uranisotope U-234, U-235 und U-238 wurden niedrige Aktivitätskonzentrationen mit Werten kleiner 0,15 Bq/l in sämtlichen Proben unterhalb der 700-m-Sohle ermittelt. Wie bei den vorangegangenen Untersuchungen wurde ein auffällig niedriges Aktivitätsverhältnis U-234/U-238 von etwa 0,7 am Messpunkt P 750043 bestimmt. Für die übrigen Messstellen ergeben sich für U-234 und U-238 Aktivitätsverhältnisse von 1 bis 4.

Die oberhalb der 700-m-Sohle gemessenen Aktivitätskonzentrationen von Radionukliden der Thorium- und Uran-Radium-Zerfallsreihe in den Salzlösungen sind natürlichen Ursprungs. Die Aktivitätskonzentrationen von Ra-226 und Ra-228 liegen in den Zutrittslösungen der Messstellen L 658008 und L 658020 bei 0,2 Bq/l bzw. 0,6 Bq/l. Für U-234 und U-238 liegen die Aktivitätskonzentrationen in der Zutrittslösung unterhalb der Nachweisgrenzen.


Für das natürliche Radionuklid Pb-210 wurde ein Maximalwert der Pb-210-Aktivitätskonzentration von $12,7 \pm 2,6$ Bq/l an der Messstelle P 750044 ermittelt. Dieser Wert und die Pb-210-Aktivitätskonzentrationen aller anderen Messstellen korrespondieren weitgehend mit den Analysenwerten aus dem Jahre 2009 [5] und 2011 [7]. Eine Ausnahme bildet die Messstelle P 750009, an der die Pb-210-Aktivitätskonzentration deutlich niedriger als in den vorangegangenen Jahren ist. Dieser Effekt könnte durch den Um- und Ausbau des Fassungssystems der Salzlösungen in den Reichelt-Sümpfen im Jahre 2011 verursacht sein.

Abschließend wird an dieser Stelle die Aktivitätskonzentration von natürlichen Radionukliden in den Grundwässern betrachtet, künstliche Radionuklide wurden nicht nachgewiesen. Die Aktivitätskonzentration natürlicher Radionuklide unterliegt einer sehr geringen zeitlichen Veränderung. Solange die Funktionalität der Grundwassermessstellen nicht infrage gestellt ist, erscheint es ausreichend, wenn diese Grundwassermessstellen alle vier Jahre im Rahmen von Charakterisierungsvorhaben mit erfasst werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden:

- Die Situation an den Messstellen der 490-m-, der 658-m- und der 725-m-Sohle hat sich bezogen auf 2008, 2009 und 2011 [4, 5, 7] nicht verändert. Die Kriterien bezüglich der Freigabe von Salzlösungen nach § 29 StrlSchV gemäß [4] sind weiterhin erfüllt.
- Die Auswertung der im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchung erhaltenen Messergebnisse ergab keine Hinweise darauf, dass die bisherige Empfehlung zur Verwendung der Radionuklide Cs-137 und H-3 [4] als Leitnuklide modifiziert werden muss.
- Zur Vertiefung des Kenntnisstandes zur Herkunft von C-14 und Sr-90 werden weitere Untersuchungen (ggf. in kürzeren Zeitabschnitten) als erforderlich angesehen.
- Es ist hinreichend, Grundwassermessstellen alle vier Jahre im Rahmen von Charakterisierungsmessungen zu untersuchen.

Im vorgesehenen geochemischen Erkundungsprogramm sollte die Aktivitätskonzentration bzw. spezifische Aktivität der Radiumisotope in den betreffenden wässrigen Lösungen und Feststoffproben bestimmt werden, um zusätzliche Informationen über Fließwege der Deckgebirgslösungen zu erhalten.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 56 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: Was ist die Asse? > Die Geschichte der Asse: Vom Salzbergwerk zum Atomlager. [http://www.asse.bund.de/DE/2_WasIst/Geschichte/ node.html](http://www.asse.bund.de/DE/2_WasIst/Geschichte/node.html), Stand 10.12.2012
- [2] ASSE-GMBH: Darstellung der Veränderung der Salzlösungsausstritte im Baufeld an der Südflanke und Bewertung der Situation im Hinblick auf den Lösungszutritt aus dem Deckgebirge, 9A-64300000/GMÜ/GC/BY/0002/01, 31.07.2013
- [3] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: Freigabewerte für die Verwertung und Entsorgung von Zutrittslösung der Schachtanlage Asse II. 9A/65161000/LA/BV/0020/00, 30.07.2012
- [4] BRENK SYSTEMPLANUNG GMBH: Standortbezogene Freigabe von Zutrittslösungen aus der Schachtanlage Asse – Zwischenbericht zur Freigabe von Zutrittslösungen auf der Basis vollständiger Freigabemessungen. Aachen, 12.10.2008
- [5] BRENK SYSTEMPLANUNG GMBH: Beprobung und Analyse von Salzlösungen 2009, Schachtanlage Asse II – Endbericht. Aachen, 16.12.2009
- [6] BRENK SYSTEMPLANUNG GMBH: Beprobung und Analyse von Salzlösungen 2010, Schachtanlage Asse II. Aachen, 17.05.2011
- [7] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: Beprobung und Analyse von Salzlösungen und Salzen 2011 – Schachtanlage Asse II, 9A–65161000, LE-RB-0008, 18.11.2011
- [8] BRENK SYSTEMPLANUNG GMBH: Standortbezogene Freigabewerte von Zutrittslösungen aus der Schachtanlage Asse – Abschlussbericht. Aachen, 05.05.2010
- [9] NIEDERSÄCHSISCHES MINISTERIUM FÜR UMWELT UND KLIMASCHUTZ: Genehmigungsbescheid für die Schachtanlage Asse II, Bescheid 1/2010, Umgang mit radioaktiven Stoffen gemäß § 7 Strahlenschutzverordnung (StrlSchV). Hannover, 08.08.2010
- [10] ASSE-GMBH: Strahlenschutzfachanweisung STS-FAW-008 über Art, Umfang und Häufigkeit der Kontaminationskontrolle von Salzlösungen in Probenahmestellen, 12-77707-01STS/LE/DA/0004/00, Stand 11.05.2009
- [11] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: Probeentnahmehandbuch für Charakterisierungsmessungen von salzhaltigen Lösungen und Feststoffen in der Schachtanlage Asse II, Arbeitsanweisung Nr.: SW 1- 2012/01, Berlin, 13.01.2012
- [12] ASSE-GMBH: Arbeitsanweisung – Probenahme Salzlösungen, 9A-65250000-01STS/LE/DA/0001/00, 15.03.2013
- [13] ASSE-GMBH: Strahlenschutzfachanweisung STS-FAW-013 Probenahme, 9A-62530000/01STS/LE/DA/0004/xx
- [14] NORM DIN 25482, TEIL 1: Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen; Zählende Messungen ohne Berücksichtigung des Probenbeeinflussungseinflusses. 1989-04
- [15] ASSE-GMBH: Radiologische Überwachung der Grubenwetter der Schachtanlage Asse II – Jahresbericht 2010. Remlingen, 08.02.2011
- [16] COLENCO POWER ENGINEERING AG: Hydrogeologische Modellvorstellungen, Bericht 4956/07, Revision 3, Baden, November 2006.



Bundesamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 57 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

- [17] Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen. Herausgeber: Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
[\(http://www.bmu.de/themen/atomenergie-strahlenschutz/strahlenschutz/radioaktivitaet-in-der-umwelt/messanleitungen/\)](http://www.bmu.de/themen/atomenergie-strahlenschutz/strahlenschutz/radioaktivitaet-in-der-umwelt/messanleitungen/).



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 58 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

GLOSSAR [1], [17]

Abfall, radioaktiv: Radioaktive Stoffe im Sinne des § 2 Abs. 1 und 2 des Atomgesetzes, die nach § 9a Abs. 1 Nr. 2 des Atomgesetzes geordnet beseitigt werden müssen.

Abfallgebinde: Endzulagernde Einheit aus Abfallprodukt und Abfallbehälter.

Abfallprodukt: Verarbeiteter radioaktiver Abfall ohne Verpackung oder unverarbeiteter radioaktiver Abfall in einem Behälter verpackt.

Abklingzeit: Die Abklingzeit ist diejenige Zeitspanne, in der die Aktivität eines radioaktiven Stoffes durch radioaktiven Zerfall auf einen gewünschten oder geforderten Wert abgenommen hat.

Abwetter: Wetterstrom hinter einem untertägigen Betriebspunkt bis zum Ausziehschacht.

Aktivität: Die Aktivität einer Menge eines Radionuklids in einem bestimmten Energiezustand ist der Quotient $dN^*(t)/dt$, wobei $dN^*(t)$ der Erwartungswert für die Anzahl der spontanen Übergänge aus diesem Energiezustand im Zeitintervall dt ist.

Für die Praxis bedeutet dies, dass die Aktivität eines Radionuklids die Anzahl der Kernumwandlungen (Zerfälle) in einem Zeitintervall ist.

$$A(t) = \frac{dN^*(t)}{dt} = - \frac{dN(t)}{dt} = \lambda \cdot N(t)$$

Dabei bedeuten:

$A(t)$ Aktivität des Radionuklids zum Zeitpunkt t in Bq;
 $N(t)$ Anzahl der Atome zum Zeitpunkt t ;
 λ Zerfallskonstante des Radionuklids in s^{-1} .

Die SI-Einheit der Aktivität ist das Becquerel (Bq).

Aktivität, spezifisch: Die spezifische Aktivität eines radioaktiven Stoffes oder Radionuklids ist der Quotient aus der Aktivität und der Masse dieses radioaktiven Stoffes.

$$a_r = \frac{A_r}{m}$$

Dabei bedeuten:

a_r spezifische Aktivität in $Bq \cdot kg^{-1}$;
 A_r Aktivität des radioaktiven Stoffes oder Radionuklids r in Bq;
 m Masse des radioaktiven Stoffes in kg.

Mit der Masse m ist in der Regel die Masse des gesamten radioaktiven Stoffes einschließlich aller nicht radioaktiven Beimengungen gemeint. Im Gegensatz hierzu wurde früher unter spezifischer Aktivität nur das Verhältnis der Aktivität eines Radionuklids zu seiner Masse verstanden.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 59 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Aktivitätskonzentration:

Die Aktivitätskonzentration eines radioaktiven Stoffes oder Radionuklids ist der Quotient aus der in einem Volumen enthaltenen Aktivität und dem Volumen.

$$c_r = \frac{A_r}{V}$$

Dabei bedeuten:

- c_r Aktivitätskonzentration des radioaktiven Stoffes oder Radionuklids r in $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$;
 A_r Aktivität des radioaktiven Stoffes oder Radionuklids in Bq;
 V Volumen in m^3 .

Alphateilchen:

Ein Alphateilchen ist ein beim Alphazerfall vom Atomkern ausgesandtes zweifach positiv geladenes Teilchen, das aus zwei Neutronen und zwei Protonen (Heliumkern) besteht. Seine Ruhemasse beträgt $6,64424\cdot 10^{-27}$ kg.

Analyse:

Eine Analyse ist die Bestimmung der Art der Bestandteile (qualitative Analyse) oder der Menge der Bestandteile (quantitative Analyse) eines Stoffes. Die Analyse besteht im Allgemeinen aus einer Probenvorbehandlung, einer chemischen Abtrennung einzelner Bestandteile, der Herstellung eines Messpräparates und der Messung.

Becquerel:

Das Becquerel ist die SI-Einheit der Aktivität. Das Einheitenzeichen ist Bq.

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$$

Für die Praxis bedeutet dies: Ein radioaktiver Stoff hat die Aktivität von 1 Bq, wenn in ihm im Mittel pro Sekunde eine Kernumwandlung stattfindet.

Der Zusammenhang mit der alten Einheit Curie (Ci) lautet:

$$1 \text{ Ci} = 3,7\cdot 10^{10} \text{ Bq} \quad \text{bzw.} \quad 1 \text{ Bq} = 27 \text{ pCi.}$$

Betateilchen:

Ein Betateilchen ist ein negativ geladenes Elektron oder ein positiv geladenes Positron, das von einem Atomkern beim Betazerfall ausgesandt wird.

Blindschacht:

Vertikaler Grubenbau (Schacht), der nicht in Verbindung mit der Oberfläche steht.

Deckgebirge:

Gesamtheit der anstehenden Schichten im Hangenden (Gestein oberhalb einer betrachteten Gesteinsschicht) des Salzsattels Asse bis zur Tagesoberfläche (Post Zechstein).

Deckgebirgs-lösungen:

Salzhaltige Lösungen, die aus dem Deckgebirge im Grubengebäude zutreten.

Einlagerungskammer:

Planmäßig bergmännisch hergestellter Hohlraum, in dem radioaktive Abfälle eingelagert wurden.

Emanation:

Unter der Emanation (auch Emanierung) versteht man die Radon-Freisetzung aus dem radium- bzw. thoriumhaltigen Kristallverband der Gesteins- und Bodenmatrix in



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 60 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

den Porenraum und die Kluftsysteme des Bodens oder Untergrundes. Der Vorgang der Emanation ist die Ursache der Radon-/Thoron-Konzentration der Bodenluft. Die Radon-/Thoron-Freisetzung aus der Bodenoberfläche in die Atmosphäre wird als Exhalation bezeichnet. Nur der Anteil des Radons/Thorons, der durch Emanation aus dem mineralischen Korn in das Porenvolumen des Bodens gelangt, trägt zur Exhalation bei.

Freigrenze: Freigrenzen sind Werte der Aktivität und spezifischen Aktivität einzelner Radionuklide, die in Anlage III der StrlSchV aufgeführt sind. Der Umgang mit radioaktiven Stoffen, deren Aktivität oder spezifische Aktivität die Werte der Freigrenzen überschreitet, bedarf der Genehmigung und unterliegt den Bestimmungen der Überwachung nach der StrlSchV.

Freisetzung von radioaktiven Stoffen: Die Freisetzung von radioaktiven Stoffen ist die Abgabe von radioaktiven Stoffen aus Anlagen oder Einrichtungen auf dafür nicht vorgesehenen Wegen.

Gammaquant: Das Gammaquant ist das Energiequant (Photon) der Gammastrahlung. Seine Ruhemasse hat den Wert Null.

Grenzwert: Auf dem Gebiet des Rechts ist ein Grenzwert ein Wert, der nicht überschritten werden darf. Nach der StrlSchV ist die Nichteinhaltung, d. h. die Überschreitung der durch Gesetz oder Rechtsverordnung festgesetzten Grenzwerte, eine rechtswidrige Handlung, die aufsichtsrechtliche Maßnahmen nach sich zieht.

Prinzipiell ist auch auf dem Gebiet von Regeln und Richtlinien ein Grenzwert ein Wert, der nicht überschritten werden darf. Jedoch wird bei technischen Regeln, z. B. Regeln des Kerntechnischen Ausschusses, der Grenzwert auch als ein Schwellenwert, bei dem eine spezifische Maßnahme ergriffen werden muss, verstanden.

Halbwertszeit: Die Halbwertszeit t_r eines Radionuklids r ist diejenige Zeitspanne, in der dessen Aktivität auf die Hälfte abnimmt.

$$t_r = \frac{\ln 2}{\lambda_r}$$

Dabei ist λ_r die Zerfallskonstante des Radionuklids r .

Nach Ablauf von drei Halbwertszeiten sind noch ca. 10 %, nach sieben Halbwertszeiten noch ca. 1 % und nach zehn Halbwertszeiten noch ca. 0,1 % einer Ausgangsaktivität vorhanden.

Die Halbwertszeiten von Radionukliden reichen von weniger als 10^{-12} s bis zu mehr als 10^{12} a.

Kontamination: Als Kontamination bezeichnet man eine Verunreinigung mit radioaktiven Stoffen (Arbeitsflächen, Geräte, Räume, Komponenten, Wasser, Salzlösungen, Luft, Boden, Bauschutt u. a.).

Laugenwirtschaft: siehe Salzlösungsmanagement



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 61 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

- Messanleitungen, Leitstellen:** Im Zusammenhang mit der Überwachung der bezogenen Aktivität radioaktiver Stoffe in verschiedenen Umweltmedien versteht man unter dem Begriff „Messanleitungen“ oder „Messanleitungen der Leitstellen“ eine Loseblattsammlung mit dem neuen Titel „Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“, früher „Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen“. Herausgeber der Messanleitungen ist das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
- Messgröße:** Eine Messgröße ist eine physikalische Größe, die Gegenstand einer Messung ist. Die Messgröße als Ziel der Auswertung von Messungen wird auch als Ergebnisgröße bezeichnet.
- Messmethode:** Eine Messmethode ist die allgemeine Beschreibung der logischen Abfolge von Handlungen zur Durchführung von Messungen.
- Messunsicherheit:** Die Messunsicherheit ist ein Maß für die Ungenauigkeit der Messung einer Messgröße. Die seit 1993 international vereinbarte Definition der Messunsicherheit lautet (DIN V ENV 13005, „GUM“):

Die Messunsicherheit einer Messgröße ist ein Parameter, der dem Messergebnis beigeordnet ist und der die Streuung derjenigen Schätzwerte kennzeichnet, die der Messgröße auf der Basis vorliegender Information vernünftigerweise zugewiesen werden können.
- Messverfahren:** Ein Messverfahren ist die Gesamtheit der genau beschriebenen Tätigkeiten, wie sie bei der Ausführung spezieller Messungen entsprechend einer vorgegebenen Messmethode angewendet werden.
- Nachweisgrenze:** Siehe Kapitel 6.1.
- Nuklid:** Ein Nuklid ist eine Atomart mit einer bestimmten Protonenzahl (Kernladungszahl) Z und Neutronenzahl N des Atomkerns. Nuklide sind entweder stabil oder radioaktiv (siehe Radionuklid). Zur Kennzeichnung eines Nuklids wird im Allgemeinen der Name des Elements und die dazugehörige Massenzahl ($M = Z + N$) angegeben, wie z. B. C-14 und Sr-90.
- Probe:** Die Probe ist eine Teilmenge eines Mediums, z. B. Luft, Wasser, Salzlösungen, Boden oder Salz, in der eine Größe, z. B. spezifische Aktivität oder Aktivitätskonzentration, bestimmt werden soll.
- Probeentnahme:** Eine Probeentnahme ist die Entnahme einer Probe aus einem Medium, beispielsweise aus einem Sumpf der Schachtanlage Asse II. Je nach Medium oder Umweltbereich kann die Probeentnahme ein aufwändiger Vorgang sein. Für die Probeentnahme gibt es entsprechende Arbeitsanweisungen [11, 12, 13] auf der Schachtanlage Asse II.
- Probenaufbereitung:** Die Probenaufbereitung ist eine physikalische Zerkleinerung oder chemische Auflösung einer Probe mit dem Ziel, die interessierenden Stoffe aus dem sonstigen Probenmaterial abzutrennen und ein Messpräparat herzustellen.



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 62 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

- Querschlag:** Quer zur Richtstrecke verlaufende horizontale Strecke.
- Radioaktivität:** Als Radioaktivität bezeichnet man die Eigenschaft bestimmter Nuklide (Radionuklide), spontan Teilchen- oder Gammastrahlung aus dem Atomkern zu emittieren oder nach Einfang eines Hüllelektrons durch den Kern Röntgenstrahlung aus der Hülle zu emittieren.
- Radioaktivität ist eine Eigenschaft, d. h. sie ist einer quantitativen Bestimmung (Messung) nicht zugänglich und daher keine Messgröße. Sie darf nicht mit der Aktivität verwechselt werden, die ein Maß für die Menge eines Radionuklids und eine Messgröße ist.
- Radionuklide, künstlich:** Künstliche Radionuklide sind vom Menschen durch Kernreaktionen erzeugte Radionuklide. Dazu gehören z. B. die beim Betrieb von Kernkraftwerken aufgrund der Kernspaltung entstehenden Spalt- und Aktivierungsprodukte (z. B. H-3, C-14, Co-60, Sr-90, Cs-137) sowie die in Beschleunigern hergestellten Radionuklide, die in Medizin, Forschung und Technik zur Anwendung kommen (z. B. F-18, Se-75, Tc-99m, I-123, I-131, Tl-201).
- Radionuklide, natürlich:** Natürliche Radionuklide sind in der Natur vorkommende Radionuklide, die nicht durch menschliche Tätigkeiten erzeugt und in die Umwelt eingebracht wurden. Dazu gehören die seit der Entstehung der Erde noch vorhandenen Radionuklide (primordiale Radionuklide) und die durch die kosmische Strahlung in der Atmosphäre gebildeten Radionuklide (kosmogene Radionuklide). Die bekanntesten Vertreter der primordialen Radionuklide sind K-40, Rb-87 sowie die Radionuklide der natürlichen Zerfallsreihen (U-238-, U-235-, Th-232-Zerfallsreihe). Vertreter der kosmogenen Radionuklide sind z. B. H-3, Be-7 und C-14.
- Richtstrecke:** Horizontale Strecke, die parallel zu den Salzschichten (auf der Asse etwa in West-Ost-Richtung) verläuft.
- Rollloch:** Geneigte oder vertikale Verbindung von Grubenräumen, die z. B. während der Salzgewinnungsphase in der Asse angelegt wurden, um Salz unter Nutzung der Schwerkraft zu fördern.
- Salzlösungsmanagement:** Umgang mit den im Bergwerk vorhandenen Flüssigkeiten, z. B. Sammlung und Transport von Zutrittswässern.
- Sohle:** Im Zusammenhang mit der Überwachung der bezogenen Aktivität radioaktiver Stoffe in verschiedenen Umweltmedien versteht man unter dem Begriff „Messanleitungen“ oder „Messanleitungen der Leitstellen“ eine Loseblattsammlung mit dem neuen Titel „Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“, früher „Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen“. Herausgeber der Messanleitungen ist das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
- Strahlung, ionisierend:** Strahlung, die aus ionisierenden Teilchen besteht, d. h. Korpuskel oder Photonen, deren Teilchenenergie so hoch ist, dass sie Materie zu ionisieren vermögen, wird als ionisierende Strahlung bezeichnet.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: 63 von 63
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 13.11.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Sumpf: Vertiefung unterhalb des Streckenniveaus in der sich Flüssigkeit (Salzlösung) sammelt.

Tiefenaufschluss: Grubenbereich unterhalb der 800-m-Sohle in der Schachtanlage Asse II.

Umgebungsüberwachung: Als Umgebungsüberwachung wird die Überwachung von Aktivitätskonzentrationen oder spezifischen Aktivitäten von Radionukliden in Umweltmedien sowie die Überwachung der Ortsdosis und Ortsdosisleistung in der Umgebung von kerntechnischen Anlagen bezeichnet.

Zutrittslösung: Salzlösungen, die im Grubengebäude zutreten.



Bundesaamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: A1 von 14
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

ANHANG A

**FOTODOKUMENTATION ÜBER DIE PROBEENTNAHMEN VON
SALZLÖSUNGEN, SALZEN UND GRUNDWÄSSERN IM JAHR 2013**



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: A3 von 14
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Lfd. Nr. 1



Bild 1 und 2: Speicherbecken 1 auf der 490-m-Sohle SB1 (BS: MP_SB1)

Lfd. Nr. 2



Bild 3: N-Stoß der Wetterstrecke zum Blindschacht 1/574 auf der 574-m-Sohle L 574010 (BS: n. b.)

Lfd. Nr. 3



Bild 4 und 5: Bohrung 119, zwischen 658–637 Abbau 3, auf der 658-m-Sohle L 658020 (BS: n. b.)



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: A4 von 14
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Lfd. Nr. 4



Bild 6 und 7: Sammelbehälter 1, 40 m³ auf der 658-m-Sohle L 658008-S1 (BS: MP_27-S1)

Lfd. Nr. 5

Siehe Bild 6 und 7: Salz aus L 658008-S1 auf der 658-m-Sohle L 658008-F (BS: n. b.)

Lfd. Nr. 6



Bild 8 und 9: Frische Zutrittslösung auf der 658-m-Sohle L 658008 (BS: MP_27-Z)



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: A5 von 14
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Lfd. Nr. 7



Bild 10 und 11: Zulauf Rolloloch 1 auf der 725-m-Sohle L 725005 (BS: MP_RL1)

Lfd. Nr. 8



Bild 12 und 13: Zulauf Rolloloch 2 auf der 725-m-Sohle L 725006 (BS: MP_RL2)

Lfd. Nr. 9



Bild 14 und 15: Westlicher Laugensumpf direkt auf der 725-m-Sohle P 725004 (BS: MP_38)



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: A6 von 14
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Lfd. Nr. 10



Bild 16 und 17: Richtstrecke nach Westen zwischen 2. und 3. Abbau auf der 725-m-Sohle P 725010 (BS: n. b.)

Lfd. Nr. 11



Bild 18 und 19: Laugensumpf am Blindschacht 2 auf der 725-m-Sohle P 725007 (BS: MP_39/1)

Lfd. Nr. 12



Bild 20 und 21: Querschlag Nord auf der 750-m-Sohle P 750049 (BS: MP_QN)



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: A7 von 14
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Lfd. Nr. 13



Bild 22 und 23: Sprengstoffkammer auf der 750-m-Sohle P 750040 (BS: MP_SK)

Lfd. Nr. 14



Bild 24 und 25: Reicheltsumpf auf der 750-m-Sohle P 750061 (BS: MP_RS-a)

Lfd. Nr. 15



Bild 26 und 27: Reicheltsumpf auf der 750-m-Sohle P 750064 (BS: n. b.)



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: A8 von 14
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Lfd. Nr. 16



Bild 28 und 29: Reicheltsumpf auf der 750-m-Sohle P 750009 (BS: MP_RS-b)

Lfd. Nr. 17



Bild 30 und 31: Reicheltsumpf auf der 750-m-Sohle P 750010 (BS: MP_RS-c)

Lfd. Nr. 18



Bild 32 und 33: Laugensumpf vor Schacht IV auf der 750-m-Sohle P 750039 (BS: MP_LSCH4)



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: A9 von 14
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Lfd. Nr. 19



Bild 34 und 35: Laugensumpf östlich Kammer 9 auf der 750-m-Sohle P 750006-1 (BS: MP_36/1)

Lfd. Nr. 20

Siehe Bild 34: Tropfstelle östlich Kammer 9 auf der 750-m-Sohle P 750006-2 (BS: MP_36/2)

Lfd. Nr. 21

Kein Bild vorhanden: Sumpf im Zugang zum Abbau 9W auf der 750-m-Sohle P 750007 (BS: MP_37)

Lfd. Nr. 22

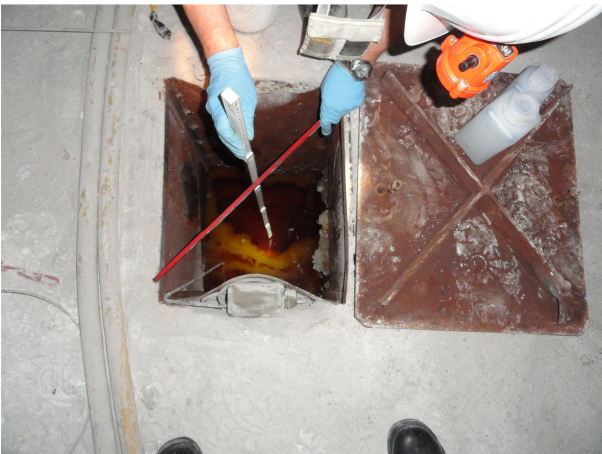


Bild 36: Sohlenschlitz östlich Kammer 4 auf der 750-m-Sohle P 750041 (BS: n. b.)

Lfd. Nr. 23

Siehe Bild 36: Salz aus P 750041 auf der 750-m-Sohle P 750041-F (BS: n. b.)



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: A10 von 14
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Lfd. Nr. 24



Bild 37 und 38: Sohlenschlitz westlich Kammer 4 auf der 750-m-Sohle P 750042 (BS: MP_L2)

Lfd. Nr. 25

Siehe Bild 37 und 38: Salz aus P 750042 auf der 750-m-Sohle P 750042-F (BS: MP_L2-F)


Lfd. Nr. 26



Bild 39 und 40: Sohlenschlitz östlich Kammer 8 auf der 750-m-Sohle P 750043 (BS: MP_L3)

Lfd. Nr. 27

Siehe Bild 39 und 40: Salz aus P 750043 auf der 750-m-Sohle P 750043-F (BS: MP_L3-F)

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: A11 von 14
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Lfd. Nr. 28



Bild 41: Sohlenschlitz westlich Kammer 8 auf der 750-m-Sohle P 750044 (BS: MP_L4)

Lfd. Nr. 29

Siehe Bild 41: Salz aus P 750044 auf der 750-m-Sohle P 750044-F (BS: MP_L4-F)

Lfd. Nr. 30



Bild 42: Sohlenschlitz vor dem Querschlag zwischen Kammer 8 und Abbau 9 auf der 750-m-Sohle P 750045 (BS: n. b.)

Lfd. Nr. 31

Siehe Bild 42: Salz aus P 750045 auf der 750-m-Sohle P 750045-F (BS: n. b.)



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: A12 von 14
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Lfd. Nr. 32



Bild 43 und 44: Umfahrung Blindschacht 2 auf der 750-m-Sohle P 750071 (BS: n. b.)

Lfd. Nr. 33



Bild 45 und 46: Sohlschlitz östlich Kammer 9 auf der 750-m-Sohle P 750023 (BS: n. b.)

Lfd. Nr. 34



Bild 47: Sumpf in der nördlichen Umfassung von Blindschacht 2 auf der 750-m-Sohle P 750131 (BS: n. b.)



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: A13 von 14
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Lfd. Nr. 35



Bild 48 und 49: S-Stoß an der Begleitstraße auf der 553-m-Sohle L 553007 (BS: n. b.)

Lfd. Nr. 36



Bild 50 und 51: Zugang zum Abbau 3W/574 auf der 574-m-Sohle L 574006/1 (BS: n. b.)

Lfd. Nr. 37



Bild 52 und 53: Messstelle GW-021 450 m südlich-südöstlich von der Schachtanlage Asse II (BS: R8)



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: A14 von 14
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Lfd. Nr. 38




Bild 54: Messstelle GW-012 zwischen Wittmar und Schachtanlage Asse II (BS: H24b)

Lfd. Nr. 39



Bild 55 und 56: Messstelle GW-005 am Abzweig der Straße zur Schachtanlage Asse II (BS: n. b.)

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B1 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

ANHANG B

RADIOLOGISCHE MESSWERTE

Tabelle B-1:	Salzlösung von der 490-m-Sohle
Tabelle B-2:	Salzlösung von der 553-m-Sohle
Tabelle B-3:	Salzlösung von der 574-m-Sohle
Tabelle B-4 bis Tabelle B-7:	Salzlösungen und Feststoffprobe (Salz) von der 658-m-Sohle
Tabelle B-8 bis Tabelle B-12:	Salzlösungen von der 725-m-Sohle
Tabelle B-13 bis Tabelle B-34:	Salzlösungen und Feststoffproben (Salze) von der 750-m-Sohle
Tabelle B-35 bis Tabelle B-37:	Grundwassermessstellen

Anmerkungen:

- Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Messergebnisse der Radionuklidbestimmungen, die Nachweisgrenzen (NWG) der jeweiligen Messung und für Ergebnisse oberhalb der NWG auch die kombinierte Standardmessunsicherheit (2σ). Die kombinierte Standardmessunsicherheit setzt sich zusammen aus der Unsicherheit, die durch die Zählstatistik bedingt ist, sowie aus den Unsicherheiten des Kalibrierfaktors und der chemischen Ausbeute. Keine Berücksichtigung in der kombinierten Standardmessunsicherheit finden eventuell auftretende Inhomogenitäten des Probenmaterials.
- Die Messwerte für die Dichte (ρ in g/cm^3), die Temperatur (T in $^{\circ}\text{C}$), die Leitfähigkeit (Lf in mS/cm) und den pH-Wert wurden bei der Probeentnahme vor Ort bestimmt.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B3 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-1: Messwerte SB 1, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
SB 1	490 m	Speicherbecken 1	20.06.2013 08:15	13S482
MP_SB1	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,206	29,4	237,0	7,00

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,7	16,6	3,8	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	3,2	84	6	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,59	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,007	0,014	0,004	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,002	0,013	0,003	BfS, SW 1.5	
Ra-224	Gammaspektrometrie	0,16	0,44	0,04	BfS, SW 1.3	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,21	0,02	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,006	0,57	0,09	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,014	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,017	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,013	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B4 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-2: Messwerte L 553007, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L 553007	553 m	S-Stoß an der Begleitstraße	19.06.2013 07:00	13S514
	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,289	32,0	183,6	7,00

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	5,9	148	17	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	6,4	1.190	70	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,20	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,33	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	1,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,30	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,64	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,007	0,013	0,004	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,003	0,011	0,003	BfS, SW 1.5	
Ra-224	Gammaspektrometrie	0,39	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,007	0,002	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,009	0,010	0,005	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,015	0,069	0,017	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,017	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,013	0,041	0,012	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B5 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-3: Messwerte L 574006/1, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L 574006/1	574 m	Zugang zum Abbau 3W/574	19.06.2013 07:30	13S515
	ρ [g/cm ³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,293	31,4	179,7	6,89

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	5,9	173	19	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	7,6	1.250	72	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,25	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,41	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	1,9	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,17	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,37	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,79	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,007	0,009	0,003	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,003	0,015	0,003	BfS, SW 1.5	
Ra-224	Gammaspektrometrie	0,40	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,007	0,002	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,014	0,128	0,027	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,019	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,015	0,085	0,020	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B6 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-4: Messwerte L 658020, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L 658020	658 m	Bohrung 119, zwischen 658-637 Abbau 3, ehemalige Speicherstrecke auf der 658-m-Sohle	20.06.2013 08:55	13S483
	ρ [g/cm ³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,205	30,6	237,0	6,79

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,7	< NWG		BfS, SW 1.5	
C-14 _{ges.}	Beta-LSC	0,08	< NWG		URA	
C-14 _{anorg.}	Beta-LSC	0,046	< NWG		BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	4,1	87	6	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,22	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,83	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,19	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,28	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,007	0,011	0,004	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,002	0,004	0,001	BfS, SW 1.5	
Rn-222	Brutto-Alphaessung	0,05	0,08	0,02	BfS, SW 1.3	Labor Berlin
Ra-224	Gammaspektrometrie	0,14	1,66	0,18	BfS, SW 1.3	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,21	0,02	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,006	0,60	0,09	BfS, SW 1.5	
Th-228	Alphaspektrometrie	0,010	0,012	0,005	BfS, SW 1.5	
Th-230	Alphaspektrometrie	0,005	< NWG		BfS, SW 1.5	
Th-232	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,015	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B7 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-5: Messwerte L 658008-S1, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L 658008-S1	658 m	Salzlösung von L 658008 im Sammel- behälter 1 (40 m ³)	20.06.2013 08:45	13S484
MP_27-S1	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,205	30,9	237,0	6,73

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2-σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,7	< NWG		BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	4,2	90	6	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,45	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,19	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-224	Gammaspektrometrie	0,25	1,85	0,19	BfS, SW 1.3	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,22	0,03	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,006	0,59	0,09	BfS, SW 1.5	
Th-228	Alphaspektrometrie	0,010	0,019	0,006	BfS, SW 1.5	
Th-230	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
Th-232	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,016	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,020	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,015	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B8 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-6: Messwerte L 658008-F, in Bq/kg

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L 658008-F	658 m	auskristallisiertes Salz von L 658008 im Sammelbehälter 1 (40 m ³)	20.06.2013 08:50	13Z485
		T [°C]		
		30,9		

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2-σ	Labor	Bemerkung
K-40	Gammaspektrometrie	4,5	6,5	1,4	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,38	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,46	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,19	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,40	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,40	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Gammaspektrometrie	2,6	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-226	Gammaspektrometrie	0,50	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-228	Gammaspektrometrie	0,90	< NWG		BfS, SW 1.3	
Th-228	Gammaspektrometrie	0,30	0,50	0,20	BfS, SW 1.3	
U-235	Gammaspektrometrie	0,10	0,16	0,04	BfS, SW 1.3	
U-238	Gammaspektrometrie	1,8	3,5	0,8	BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B9 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-7: Messwerte L 658008, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L 658008	658 m	Abbau 3/658, Firste, SW-Ecke des S-Stoßes	20.06.2013 08:40	13S486
MP_27-Z	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,205	30,6	237,0	6,77

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,7	< NWG		BfS, SW 1.5	
C-14 _{ges.}	Beta-LSC	0,09	< NWG		URA	
C-14 _{anorg.}	Beta-LSC	0,047	< NWG		BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	4,1	86	6	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,42	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,20	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,008	0,027	0,005	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,003	0,030	0,006	BfS, SW 1.5	
Rn-222	Brutto-Alphaessung	0,05	0,75	0,02	BfS, SW 1.3	Labor Berlin
Ra-224	Gammaspektrometrie	0,23	3,10	0,24	BfS, SW 1.3	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,21	0,02	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,007	0,58	0,09	BfS, SW 1.5	
Th-228	Alphaspektrometrie	0,009	0,018	0,006	BfS, SW 1.5	
Th-230	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
Th-232	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,013	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,016	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,012	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B10 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-8: Messwerte L 725005, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L 725005	725 m	Rollloch R1/725 in der Richtstrecke nach Westen	19.06.2013 10:35	13S487
MP_RL1	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,361	34,2	69,9	4,21

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,8	293	33	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	2,5	29,3	2,4	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,29	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,21	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,010	0,002	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,007	0,007	0,004	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,012	0,023	0,008	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,014	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,011	0,011	0,005	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B11 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-9: Messwerte L 725006, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
L 725006	725 m	Rollloch R2/725 in der Richtstrecke nach Westen	19.06.2013 11:15	13S488
MP_RL2	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,211	32,9	228,0	6,82

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,7	66,0	8,5	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	5,2	188	12	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,22	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,91	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,21	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,34	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,017	0,002	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,007	0,029	0,006	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,010	0,014	0,006	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,013	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,010	0,011	0,005	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B12 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-10: Messwerte P 725004, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 725004	725 m	Schram+Sumpf in der Richtstrecke nach Westen im Pfeiler 2-3	19.06.2013 10:55	13S489
MP_38	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,215	32,5	226,0	6,95

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,7	61,5	8,0	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	6,1	212	14	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,75	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,25	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,022	0,003	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,007	0,033	0,007	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,011	0,033	0,009	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,013	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,010	0,017	0,006	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B13 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-11: Messwerte P 725010, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 725010	725 m	Schram+Schlitz in der Richtstrecke nach Westen im Pfeiler 2-3	19.06.2013 10:40	13S490
	ρ [g/cm ³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,304	33,2	120,0	5,85

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,8	830	92	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	6,0	433	28	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,10	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,27	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	1,2	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,26	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,47	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,010	0,002	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,011	0,013	0,005	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,014	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,011	0,011	0,005	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B14 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-12: Messwerte P 725007, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 725007	725 m	Schram+Schlitz in der Richtstrecke nach Westen, nahe BS 2	19.06.2013 11:07	13S491
MP_39/1	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,244	33,1	189,1	6,56

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,7	2.710	299	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	6,0	505	32	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,18	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,10	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,30	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	1,4	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,12	2,0	0,2	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,28	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,54	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,007	0,002	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,012	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,015	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B15 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-13: Messwerte P 750049, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750049	750 m	Becken+Sumpf im Hauptquerschlag nach Norden	19.06.2013 09:40	13S492
MP_QN	ρ [g/cm ³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,309	27,0	107,4	6,30

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,8	22,0	4,2	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	7,1	284	18	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sr-90	Low-Level-Beta	0,05	< NWG		BfS, SW 1.5	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Tc-99	Beta-LSC	0,32	< NWG		BfS, SW 1.5	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,86	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,08	0,10	0,03	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,18	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,30	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,011	0,361	0,052	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,003	0,031	0,006	BfS, SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,006	0,001	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,008	0,008	0,004	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,009	0,032	0,009	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,012	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B16 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-14: Messwerte P 750040, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750040	750 m	Sumpf im Stummelort gegenüber ehem. Sprengstoff-Magazin	19.06.2013 09:05	13S493
MP_SK	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,312	29,7	104,8	6,14

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,8	20,5	4,1	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	5,6	234	16	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,24	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,95	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,21	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,36	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,009	0,002	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,013	0,018	0,007	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,016	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,012	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B17 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-15: Messwerte P 750061, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750061	750 m	„Reichert-Sumpf-West“	19.06.2013 08:15	13S494
MP_RS-a	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,340	32,7	82,1	5,02

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,7	145	17	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	4,1	92	6	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,41	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,20	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Gammaspektrometrie	1,3	3,4	0,5	BfS, SW 1.3	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,005	2,1	0,3	BfS; SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,014	0,002	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,007	0,015	0,005	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,009	0,081	0,017	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,009	0,037	0,010	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B18 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-16: Messwerte P 750064, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750064	750 m	„Reichert-Sumpf-Süd“	19.06.2013 08:45	13S495
	ρ [g/cm ³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,305	32,3	112,7	5,69

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,7	57,9	7,6	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	5,2	176	12	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,21	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,86	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,20	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,33	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,009	0,325	0,047	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,003	0,063	0,011	BfS, SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,069	0,008	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,007	0,094	0,015	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,012	0,017	0,007	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,015	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B19 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-17: Messwerte P 750009, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750009	750 m	„Reichert-Sumpf-Nord“	19.06.2013 08:25	13S496
MP_RS-b	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,351	32,6	75,3	5,29

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,8	93,9	11,4	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	3,2	53,8	3,8	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,36	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,17	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,014	0,115	0,018	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,004	0,053	0,010	BfS, SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,008	0,002	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,006	0,009	0,004	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,011	0,018	0,006	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,013	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,010	0,010	0,005	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B20 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-18: Messwerte P 750010, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750010	750 m	„Reichert-Sumpf-Ost“	19.06.2013 08:35	13S497
MP_RS-c	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,339	33,0	85,0	5,32

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,8	56,1	7,5	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	2,4	56,3	4,0	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,18	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,67	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,17	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,22	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Gammaspektrometrie	0,80	2,60	0,40	BfS, SW 1.3	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,006	0,61	0,09	BfS, SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,035	0,005	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,006	0,112	0,018	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,010	0,040	0,010	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,012	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,009	0,019	0,006	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B21 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-19: Messwerte P 750039, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750039	750 m	Sumpf im Stummelort gegenüber Schacht 4	19.06.2013 09:25	13S498
MP_LSCH4	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,345	28,6	70,2	6,28

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,7	120	14	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	2,9	41,1	3,0	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,53	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B22 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-20: Messwerte P 750006-1, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750006-1	750 m	stehende Lösung im Sumpf im Zugang zum Abbau 9E	19.06.2013 12:00	13S499
MP_36/1	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,306	33,6	118,8	5,45

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	3,0	3.400	374	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	6,0	481	30	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,18	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,30	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	1,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,12	0,35	0,06	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,26	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,52	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B23 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-21: Messwerte P 750006-2, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750006-2	750 m	tropfende Lösung im Sumpf im Zugang zum Abbau 9E	19.06.2013 12:05	13S500
MP_36/2	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,240	32,8	183,0	6,23

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	5,9	3.970	437	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	6,5	440	30	BfS, SW 1.3	aus 0,194 Liter
Co-60	Gammaspektrometrie	0,36	< NWG		BfS, SW 1.3	aus 0,194 Liter
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,28	< NWG		BfS, SW 1.3	aus 0,194 Liter
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,28	< NWG		BfS, SW 1.3	aus 0,194 Liter
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,83	< NWG		BfS, SW 1.3	aus 0,194 Liter
I-129	Gammaspektrometrie	2,4	< NWG		BfS, SW 1.3	aus 0,194 Liter
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,32	< NWG		BfS, SW 1.3	aus 0,194 Liter
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,33	< NWG		BfS, SW 1.3	aus 0,194 Liter
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,78	< NWG		BfS, SW 1.3	aus 0,194 Liter
Eu-154	Gammaspektrometrie	1,1	< NWG		BfS, SW 1.3	aus 0,194 Liter



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B24 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-22: Messwerte P 750041, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750041	750 m	Schlitz vor dem Zugang zur ELK 4E	18.06.2013 14:10	13S501
	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,317	32,1	106,1	6,02

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	71	14.600	2.230	BfS, SW 1.5	
C-14 _{ges.}	Beta-LSC	0,13	2,4	0,2	URA	
C-14 _{anorg.}	Beta-LSC	0,055	0,12	0,03	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	5,2	125	8	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,17	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sr-90	Low-Level-Beta	0,06	< NWG		BfS, SW 1.5	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,22	< NWG		BfS, SW 1.3	
Tc-99	Beta-LSC	0,26	0,30	0,13	BfS, SW 1.5	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,30	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	5,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	10	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	1,7	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	1,5	11.400	300	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,39	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,42	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,018	0,230	0,034	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,006	0,093	0,016	BfS, SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,018	0,003	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,007	0,028	0,006	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,014	0,019	0,008	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,019	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,014	< NWG		BfS, SW 1.5	
Pu-238	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
Pu-239/240	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
Am-241	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B25 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-22a: Messwerte P 750041, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750041	750 m	Schlitz vor dem Zugang zur ELK 4E	19.08.2013 08:10	13S521
	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,314	32,1	75,1	6,14

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	1390	17.200	2.720	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	6,4	238	16	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,43	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,59	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	8,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	16	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	3,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	1,8	17.960	510	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,62	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,89	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B26 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-23: Messwerte P 750041-F, in Bq/kg

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750041-F	750 m	auskristallisiertes Salz aus der Salzlösung P 750041	18.06.2013 14:10	13Z502
		T [°C]		
		32,1		

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2-σ	Labor	Bemerkung
K-40	Gammaspektrometrie	25	2.070	120	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,8	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	1,2	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	16	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	33	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	6,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	48	113.000	4.000	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	1,1	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	1,7	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Gammaspektrometrie	48	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-226	Gammaspektrometrie	6,2	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-228	Gammaspektrometrie	3,1	< NWG		BfS, SW 1.3	
Th-228	Gammaspektrometrie	7,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
U-238	Gammaspektrometrie	42	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B27 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-24: Messwerte P 750042, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750042	750 m	Schlitz vor dem Zugang zur ELK 4W	18.06.2013 13:50	13S503
MP_L2	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,235	32,3	199,7	6,78

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	684	2.750.000	413.000	BfS, SW 1.5	
C-14 _{ges.}	Beta-LSC	0,09	845	80	URA	
C-14 _{anorg.}	Beta-LSC	0,10	27,9	3,9	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	6,0	372	24	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sr-90	Low-Level-Beta	0,05	0,18	0,04	BfS, SW 1.5	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
Tc-99	Beta-LSC	0,13	0,21	0,11	URA	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	1,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	3,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,48	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,29	645	18	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,54	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,47	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,016	< NWG		BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,006	0,017	0,005	BfS, SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,019	0,003	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,007	0,068	0,012	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,010	0,066	0,015	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,012	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,010	0,038	0,010	BfS, SW 1.5	
Pu-238	Alphaspektrometrie	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	
Pu-239/240	Alphaspektrometrie	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	
Am-241	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B28 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-25: Messwerte P 750042-F, in Bq/kg

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750042-F	750 m	auskristallisiertes Salz aus der Salzlösung P 750042	18.06.2013 13:45	13Z504
MP_L2-F		T [°C]		
		32,3		

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2-σ	Labor	Bemerkung
K-40	Gammaspektrometrie	6,7	138	11	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,4	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	1,8	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	3,1	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,6	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,4	307	9	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	1,4	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,9	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Gammaspektrometrie	3,9	8,7	1,6	BfS, SW 1.3	
Ra-226	Gammaspektrometrie	0,9	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-228	Gammaspektrometrie	1,1	< NWG		BfS, SW 1.3	
Th-228	Gammaspektrometrie	0,7	< NWG		BfS, SW 1.3	
U-238	Gammaspektrometrie	5,3	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B29 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-26: Messwerte P 750043, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750043	750 m	Schlitz vor dem Zugang zur ELK 8E	18.06.2013 13:30	13S505
MP_L3	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,256	32,0	164,7	6,18

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	682	2.390.000	358.000	BfS, SW 1.5	
C-14 _{ges.}	Beta-LSC	0,09	210	21	URA	
C-14 _{anorg.}	Beta-LSC	0,10	26,8	3,8	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	6,5	543	34	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sr-90	Low-Level-Beta	0,05	0,21	0,04	BfS, SW 1.5	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,21	< NWG		BfS, SW 1.3	
Tc-99	Beta-LSC	0,42	< NWG		BfS, SW 1.5	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,30	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	4,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	16	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	1,7	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	14	16.200	500	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,40	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,51	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,016	0,314	0,046	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,005	0,17	0,03	BfS, SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,011	0,003	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,010	0,039	0,009	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,005	0,026	0,006	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,005	0,035	0,008	BfS, SW 1.5	
Pu-238	Alphaspektrometrie	0,005	< NWG		BfS, SW 1.5	
Pu-239/240	Alphaspektrometrie	0,005	< NWG		BfS, SW 1.5	
Am-241	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B30 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-27: Messwerte P 750043-F, in Bq/kg

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750043-F	750 m	auskristallisiertes Salz aus der Salzlösung P 750043	18.06.2013 13:35	13Z506
MP_L3-F		T [°C]		
		32,0		

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2-σ	Labor	Bemerkung
K-40	Gammaspektrometrie	7,0	159	11	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,27	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,19	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,21	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	5,1	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	6,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	1,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,81	4.680	130	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	1,1	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,83	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Gammaspektrometrie	10	34	6	BfS, SW 1.3	
Ra-226	Gammaspektrometrie	2,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-228	Gammaspektrometrie	1,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
Th-228	Gammaspektrometrie	2,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
U-238	Gammaspektrometrie	11	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B31 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-28: Messwerte P 750044, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750044	750 m	Schlitz vor dem Zugang zur ELK 8W	18.06.2013 13:10	13S507
MP_L4	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,295	32,8	138,4	5,29

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	680	2.930.000	440.000	BfS, SW 1.5	
C-14 _{ges.}	Beta-LSC	0,10	20	2	URA	
C-14 _{anorg.}	Beta-LSC	0,05	0,81	0,12	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	6,8	628	40	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,18	0,65	0,08	BfS, SW 1.3	
Sr-90	Low-Level-Beta	0,05	< NWG		BfS, SW 1.5	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
Tc-99	Beta-LSC	0,69	< NWG		BfS, SW 1.5	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	1,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	3,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,46	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,28	565	16	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,66	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,49	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Gammaspektrometrie	3,7	10,9	1,6	BfS, SW 1.3	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,006	2,2	0,3	BfS, SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,007	0,002	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,012	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,006	0,082	0,015	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,005	0,057	0,011	BfS, SW 1.5	
Pu-238	Alphaspektrometrie	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	
Pu-239/240	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
Am-241	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B32 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-28a: Messwerte P 750044, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750044	750 m	Schlitz vor dem Zugang zur ELK 8W	15.07.2013 08:00	13S519
MP_L4	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,296	32,6	138	5,3

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	690	3.040.000	456.000	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	6,6	745	45	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,22	0,68	0,08	BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	1,9	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	3,9	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,71	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,52	2.020	60	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,76	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,76	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Gammaspektrometrie	6,5	12,7	2,6	BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B33 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-29: Messwerte P 750044-F, in Bq/kg

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750044-F	750 m	auskristallisiertes Salz aus der Salzlösung P 750044	18.06.2013 13:10	13Z508
MP_L4-F		T [°C]		
		32,8		

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2-σ	Labor	Bemerkung
K-40	Gammaspektrometrie	8,6	656	42	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,29	0,42	0,15	BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,27	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,29	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	7,5	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	11	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	2,3	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	1,3	10.480	300	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	1,1	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,91	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Gammaspektrometrie	14	77	10	BfS, SW 1.3	
Ra-226	Gammaspektrometrie	2,9	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-228	Gammaspektrometrie	1,1	< NWG		BfS, SW 1.3	
Th-228	Gammaspektrometrie	2,8	< NWG		BfS, SW 1.3	
U-238	Gammaspektrometrie	19	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B34 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-30: Messwerte P 750045, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750045	750 m	Schlitz vor dem Querschlag zwischen ELK 8 und Abbau 9	18.06.2013 12:40	13S509
MP_L5	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,362	33,5	54,8	4,91

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	5,9	8.230	905	BfS, SW 1.5	
C-14 _{ges.}	Beta-LSC		n. b.			keine Probe ¹⁾
C-14 _{anorg.}	Beta-LSC		n. b.			keine Probe ¹⁾
K-40	Gammaspektrometrie	2,2	22,7	2,0	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sr-90	Low-Level-Beta	0,05	< NWG		BfS, SW 1.5	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
Tc-99	Beta-LSC	0,37	< NWG		BfS, SW 1.5	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,14	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,31	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,28	5,8	0,4	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,13	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Gammaspektrometrie	1,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
Po-210	Alphaspektrometrie		n. b.		BfS, SW 1.5	keine Probe ¹⁾
Ra-226	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-228	Gammaspektrometrie	0,18	< NWG		BfS, SW 1.3	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,005	0,010	0,003	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,005	0,005	0,002	BfS, SW 1.5	
Pu-238	Alphaspektrometrie	0,009	< NWG		BfS, SW 1.5	
Pu-239/240	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
Am-241	Alphaspektrometrie	0,014	< NWG		BfS, SW 1.5	

1) Messstelle bei der Probeentnahme nahezu „trocken“ vorgefunden. Für alle radiologischen Untersuchungen standen lediglich ca. 1,2 Liter Salzlauge zur Verfügung.



Bundesamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B35 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-31: Messwerte P 750045-F, in Bq/kg

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750045-F	750 m	auskristallisiertes Salz aus der Salzlösung P 750045	18.06.2013 12:40	13Z510
MP_L5-F		T [°C]		
		33,5		

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2-σ	Labor	Bemerkung
K-40	Gammaspektrometrie	4,1	21,7	2,8	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,33	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	1,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,36	5,5	0,2	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,35	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,37	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Gammaspektrometrie	2,0	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-226	Gammaspektrometrie	0,32	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ra-228	Gammaspektrometrie	0,54	< NWG		BfS, SW 1.3	
Th-228	Gammaspektrometrie	0,20	< NWG		BfS, SW 1.3	
U-238	Gammaspektrometrie	1,4	< NWG		BfS, SW 1.3	



Bundesamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B36 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-32: Messwerte P 750071, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750071	750 m	Austritt in der nördl. Umfahrung von BS 2 und aus dem Baugrund WL-750-16a	18.06.2013 15:00	13S511
	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,351	32,2	84,3	5,11

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	5,9	532	59	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	2,5	27,9	2,2	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,52	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	1,2	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,19	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	1,6	191	9	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,22	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,013	0,518	0,074	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,003	0,12	0,02	BfS; SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,012	0,002	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,007	0,012	0,004	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,012	0,012	0,006	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,014	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B37 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-33: Messwerte P 750023, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750023	750 m	Sumpf im 1. westl. Querschlag östl. des Abbaues 9	19.06.2013 11:50	13S512
	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,358	33,7	71,9	5,16

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	6,8	2.630	290	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	2,2	31,1	2,4	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sr-90	Low-Level-Beta	0,05	< NWG		BfS, SW 1.5	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Tc-99	Beta-LSC	0,32	< NWG		BfS, SW 1.5	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,17	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,55	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,15	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,19	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,009	0,056	0,009	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,005	0,024	0,006	BfS, SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,007	0,002	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,009	0,036	0,009	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,012	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,010	0,014	0,005	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B38 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-34: Messwerte P 750131, in Bq/l

Probe	Sohle	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
P 750131	750 m	Sumpf in der nördl. Umfahrung von BS 2 und aus dem Baugrund WL-750-16a	18.06.2013 14:50	13S513
	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,341	32,0	90,6	5,07

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	5,9	775	85	BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	2,8	40,2	3,0	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,06	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,76	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,55	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,26	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	2,4	455	14	BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,19	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,16	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,010	0,510	0,073	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,006	0,20	0,03	BfS; SW 1.5	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,006	0,001	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,007	0,010	0,004	BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,016	0,042	0,012	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,020	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,015	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B39 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-35: Messwerte Grundwassermessstelle GW-021, in Bq/l

Probe	Entnahmetiefe	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
GW-021	545 m	450 m südl.- südöstl. von der Schacht- anlage Asse II	16.07.2013 11:30	13W516
R8	ρ [g/cm ³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,060	16,7	98,3	8,34

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	5,8	< NWG		BfS, SW 1.5	
C-14 _{anorg.}	Beta-LSC	0,04	< NWG		BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	1,6	8,6	1,1	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,52	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,12	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,005	< NWG		BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,003	0,008	0,002	BfS, SW 1.5	
Ra-224	Gammaspektrometrie	0,08	0,10	0,03	BfS, SW 1.3	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	1,31	0,15	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,008	0,053	0,010	BfS, SW 1.5	
Th-228	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
Th-230	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
Th-232	Alphaspektrometrie	0,005	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,005	< NWG		BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B40 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-36: Messwerte Grundwassermessstelle GW-012, in Bq/l

Probe	Entnahmetiefe	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
GW-012	160 m	zwischen Wittmar und Schachtanlage Asse II	17.07.2013 12:00	13W517
H24b	ρ [g/cm³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,093	15,1	140,9	6,80

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	5,9	< NWG		BfS, SW 1.5	
C-14 _{anorg.}	Beta-LSC	0,05	< NWG		BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	1,2	12,9	1,2	BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,03	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,03	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,03	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,07	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,40	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,03	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,03	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,08	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,004	0,009	0,002	BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,003	0,018	0,004	BfS, SW 1.5	
Ra-224	Gammaspektrometrie	0,11	0,69	0,04	BfS, SW 1.3	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,002	0,089	0,010	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,006	0,431	0,066	BfS, SW 1.5	
Th-228	Alphaspektrometrie	0,011	< NWG		BfS, SW 1.5	
Th-230	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
Th-232	Alphaspektrometrie	0,008	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,004	0,019	0,004	BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,004	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,003	0,009	0,003	BfS, SW 1.5	



Bundesamt für Strahlenschutz


Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: B41 von 41
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tabelle B-37: Messwerte Grundwassermessstelle GW-005, in Bq/l

Probe	Entnahmetiefe	Beschreibung	Datum/Uhrzeit	BfS-Probennr.
GW-005	60 m	Abweig der Straße zur Schachtanlage Asse II	17.07.2013 10:00	13W518
H6	ρ [g/cm ³]	T [°C]	Lf [mS/cm]	pH-Wert
	1,006	14,5	9,44	8,07

Nuklid	Methode	NWG	Messwert	2- σ	Labor	Bemerkung
H-3	Beta-LSC	5,2	< NWG		BfS, SW 1.5	
C-14 _{anorg.}	Beta-LSC	0,05	< NWG		BfS, SW 1.5	
K-40	Gammaspektrometrie	0,90	< NWG		BfS, SW 1.3	
Co-60	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
Nb-94	Gammaspektrometrie	0,03	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ag-108m	Gammaspektrometrie	0,03	< NWG		BfS, SW 1.3	
Sb-125	Gammaspektrometrie	0,10	< NWG		BfS, SW 1.3	
I-129	Gammaspektrometrie	0,34	< NWG		BfS, SW 1.3	
Ba-133	Gammaspektrometrie	0,05	< NWG		BfS, SW 1.3	
Cs-137	Gammaspektrometrie	0,04	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-152	Gammaspektrometrie	0,09	< NWG		BfS, SW 1.3	
Eu-154	Gammaspektrometrie	0,11	< NWG		BfS, SW 1.3	
Pb-210	Beta-LSC	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
Po-210	Alphaspektrometrie	0,006	0,010	0,004	BfS; SW 1.5	
Ra-224	Gammaspektrometrie	0,06	0,08	0,03	BfS, SW 1.3	
Ra-226	Emanation (Rn-222)	0,003	0,029	0,004	BfS, SW 1.5	
Ra-228	Low-Level-Beta	0,008	0,049	0,009	BfS, SW 1.5	
Th-228	Alphaspektrometrie	0,007	< NWG		BfS, SW 1.5	
Th-230	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
Th-232	Alphaspektrometrie	0,006	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-233/234	Alphaspektrometrie	0,005	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-235	Alphaspektrometrie	0,005	< NWG		BfS, SW 1.5	
U-238	Alphaspektrometrie	0,004	< NWG		BfS, SW 1.5	

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C1 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

ANHANG C

METHODEN ZUR BESTIMMUNG AUSGEWÄHLTER RADIONUKLIDE IN SALZLÖSUNGEN AUS DER SCHACHTANLAGE ASSE II

Teil I

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Radionukliden in salzhaltigen Lösungen

K-40, Co-60, Nb-94, Ag-108m, Sb-125, I-129, Cs-137, Ba-133, Eu-152, Eu-154, Pb-210, Ra-224, Ra-226, Ra-228, U-235 und U-238

Teil II

Verfahren zur Bestimmung der Radon-222-Aktivitätskonzentration in Grubenwässern

Teil III

Verfahren zur radiochemischen Bestimmung der Aktivitätskonzentration von β - bzw. α -Strahlung emittierenden Radionukliden in salzhaltigen Lösungen

H-3, C-14_{anorg.}, Sr-90, Tc-99, Pb-210, Po-210, Ra-226, Ra-228, U-234, U-235, U-238, Pu-238, Pu-239/Pu-240 und Am-241



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C3 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

INHALT TEIL I

VERFAHREN ZUR GAMMASPEKTROMETRISCHEN BESTIMMUNG DER
AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON RADIONUKLIDEN IN SALZHALTIGEN
LÖSUNGENC7

INHALT TEIL II

VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER RADON-222-AKTIVITÄTSKONZENTRATION
IN GRUBENWÄSSERN.....C15

INHALT TEIL III

1	VORBEMERKUNGEN	C23
2	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON TRITIUM (H-3) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN	C25
3	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON ANORGANISCH GEBUNDENEM KOHLENSTOFF-14 (C-14 _{ANORG.}) IN SALZHALTIGEN GRUBENWÄSSERN.....	C29
4	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON STRONTIUM-90 (SR-90) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN	C35
5	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON TECHNETIUM-99 (TC-99) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN	C47
6	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON BLEI-210 (PB-210) UND POLONIUM-210 (PO-210) IN SALZHALTIGEN GRUBENWÄSSERN	C57
7	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON RADIUM-226 (RA-226) UND RADIUM-228 (RA-228) IN SALZHALTIGEN GRUBENWÄSSERN	C73
8	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON THORIUM-228 (TH-228), THORIUM-230 (TH-230) UND THORIUM-232 (TH-232) IN SALZHALTIGEN GRUBENWÄSSERN.....	C83
9	VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON URAN-234 (U-234), URAN-235 (U-235) UND URAN-238 (U-238) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN	C95



Bundesaamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C4 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

10 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON
PLUTONIUM-238 (PU-238), PLUTONIUM-239/PLUTONIUM-240 (PU-239/240) UND
AMERICIUM-241 (AM-241) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN.....C103

LITERATUR.....C113



Bundesamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C5 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

TEIL I

**VERFAHREN ZUR GAMMASPEKTROMETRISCHEN BESTIMMUNG
DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON RADIONUKLIDEN IN
SALZHALTIGEN LÖSUNGEN**

K-40, Co-60, Nb-94, Ag-108m, Sb-125, I-129, Cs-137, Ba-133, Eu-152,
Eu-154, Pb-210, Ra-224, Ra-226, Ra-228, U-235 und U-238





Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C7 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

VERFAHREN ZUR GAMMASPEKTROMETRISCHEN BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON RADIONUKLIDEN IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

1 ANWENDBARKEIT

Das beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von künstlichen und natürlichen Radionukliden in salzhaltigen Lösungen (Salzlaugen) mit einer Dichte bis zu $1,36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Dieses Verfahren ist geeignet anfallende Salzlaugen der Schachtanlage Asse II oder andere salzhaltige Lösungen auf ihren Gehalt an natürlichen und künstlichen Radionukliden gammaspektrometrisch zu untersuchen.

2 PROBEENTNAHME

Zur Probeentnahme wird auf die Betriebsanweisung Probenahme, Strahlenschutzfachweisung Nr. 01/2009 der Asse-GmbH [1, 2, 3] verwiesen.

3 ANALYSE


3.1 PRINZIP DES VERFAHRENS

Die Bestimmung gammastrahlender Radionuklide in Salzlaugen erfolgt im Allgemeinen unmittelbar nach Einbringung der Probe in ein entsprechendes Messgefäß ohne weitere Probenaufbereitung durch Direktmessung.

3.2 PROBENVORBEREITUNG

Vorteilhaft ist es, die Proben im Zeitraum von der Probeentnahme bis zur Messung bei Temperaturen um ca. $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zu lagern. Diese Temperatur entspricht etwa der Umgebungstemperatur, bei denen die Proben im Allgemeinen im Grubengebäude entnommen worden sind. Einem zu erwartenden Ausfällen des Salzes bei niedrigeren Temperaturen im Probeentnahmegefäß wird damit vorgebeugt.

Erfolgt die Bestimmung der gammastrahlenden Radionuklide in den Salzlaugen durch Direktmessung der Probe, wird das Messgefäß, z. B. eine Polyethylenflasche oder eine Ringschale ohne Vorbehandlung der Probe auf den Detektor gestellt. Dabei ist Voraussetzung, dass die zu bestimmenden Radionuklide gleichmäßig im gesamten Probenvolumen verteilt sind und während der Messung nahezu gleichmäßig verteilt bleiben. Bei notwendigen Messzeiten für die Routineüberwachung von ca. 1 Stunde kann im Allgemeinen von einer gleichmäßigen Verteilung ausgegangen werden, wenn sicher gestellt ist, dass die Probe erst unmittelbar vor der Messung in das vorgesehene Messgefäß gebracht wird. Bei längeren Messzeiten bis zu einem Tag, z. B. im Rahmen von Erhebungsmessungen, kann nicht bei jeder Probe sicher gestellt werden, dass die zu bestimmenden Radionuklide homogen verteilt im Messgefäß verbleiben. Es kann bei einigen Proben im Messgefäß zu Schichtungen innerhalb der Salzlauge und/oder zu Absetzen von Salzpartikeln am Boden des Messgefäßes kommen.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C8 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Um zu prüfen, ob der Zustand der Probe stabil bleibt und somit ein gesicherter Nachweis der in der Probenmatrix vorhandenen Radionuklide möglich ist, sollten bei Messzeiten oberhalb von einer Stunde während der Messung Zwischenauswertungen vorgenommen werden. Für die Zwischenauswertung ist die Gammalinie des Radionuklids K-40 geeignet, da bereits nach wenigen Minuten ein Messwert für K-40 vorliegt. Zwischenauswertungen sollten 30 Minuten, 1 Stunde und 4 Stunden nach Beginn der Messungen vorgenommen werden. Verändert sich der K-40-Wert lediglich im Rahmen seiner Messunsicherheiten und gibt es keine optisch erkennbaren Beanstandungen der Messprobe, kann von einer stabilen gleichmäßigen Verteilung der Radionuklide, ausreichend für das Messvorhaben, ausgegangen werden.

Proben, bei denen stärkere Veränderungen des K-40-Messwertes oder bereits optisch Veränderungen festgestellt worden sind, müssen ggf. vor bzw. bei der Messung gesondert behandelt werden.

Eine Möglichkeit besteht darin, die Salzlauge mit destilliertem Wasser zu verdünnen bis erkennbar keine Schichtungen in der Salzlauge oder Ablagerungen von Salzpartikeln am Boden des Messgefäßes festgestellt werden. Der Nachteil ist, dass sich mit der Zugabe von destilliertem Wasser die Nachweisgrenze verschlechtert.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Probe während der Messung zu rühren. Auf einem Gefäßdeckel wird ein kleiner Elektromotor befestigt, auf dessen Achse ein Rührstab montiert ist. Dieser wird für die Messung jeder Probe mit einer frischen, ca. 2 cm breiten festen Schlauchfolie überzogen. Der Motor sollte eine Drehzahl von ca. 300 bis 600 Umdrehungen pro Minute haben. Als geeignet haben sich flache Synchronmotoren ohne Getriebe erwiesen. Der Nachteil ist, dass die Anwendung einer Rührvorrichtung bei einigen Detektoren eine Erhöhung des Untergrundrauschens sowie eine Linienverbreiterung – Mikrophonieeffekt – zur Folge hat.

3.3 RADIOCHEMISCHE TRENNUNG


Eine radiochemische Trennung ist nicht erforderlich.

4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

Zur Gammaskpektrometrie finden sich grundlegende Ausführungen in den Kapiteln IV.1.1 bis IV.1.4 in [4]. Im Kapitel IV.1.4 wird dabei explizit auf die Besonderheiten bei der Bestimmung natürlicher Radionuklide in Probenmaterialien eingegangen. An dieser Stelle finden sich auch Hinweise zu Summations- und Selbstabsorptionskorrekturen, die unter Umständen bei der Messung von Salzlauge zu beachten sind.

Für die Messung werden vorzugsweise Reinstgermanium-Detektoren verwendet, deren relative Ansprechwahrscheinlichkeiten bezogen auf einen 3" x 3" NaI(Tl)-Kristall zwischen 20 % und 60 % liegen und deren Halbwertsbreiten kleiner als 2,0 keV bezogen auf die 1332-keV-Gammalinie des Co-60 sind. Für die Messung natürlicher Radionuklide ist es vorteilhaft, eine Ultra-Low-Level-Messanordnung (Detektor und Abschirmung) einzusetzen, da diese für eine Reihe von natürlichen Radionukliden (z. B. U-238, U-235, Ra-226, Pb-210, Ac-228) einen sehr niedrigen Untergrund für die Auswertung der benötigten Energielinien gewährleistet.

Die Kalibrierung der Gammaskpektrometer ist im Verfahren H-γ-SPEKT-AWASS-01 in [4] ausführlich beschrieben.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C9 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

Zur Auswertung der Analyseergebnisse stehen Industriecomputer mit leistungsfähigen Programmen verschiedener Softwareanbieter zur Verfügung, die den in den Kapiteln IV.1.1 bis IV.1.4 von [4] aufgeführten Anforderungen entsprechen.

5.1 GLEICHUNGEN ZUR BERECHNUNG

Für die Berechnung der Aktivitätskonzentration c_r bezogen auf den Zeitpunkt der Probeentnahme gilt entsprechend Kapitel IV.1.1 in [4] Gleichung (1):

$$c_r = \frac{R_n \cdot f_1 \cdot f_3 \cdot e^{\ln 2 \cdot t_A / t_r}}{\varepsilon_r \cdot p_\gamma \cdot V} \quad (1)$$

mit $R_n = R_b - R_0$

Für den Korrektionsfaktor f_3 gilt gemäß Kapitel IV.1.1 in [4] Gleichung (2):

$$f_3 = \frac{\ln 2 \cdot t_m}{t_r \cdot (1 - e^{-\ln 2 \cdot t_m / t_r})} \quad (2)$$

Ist die Messzeit sehr viel kleiner als die Halbwertszeit eines zu messenden Radionuklids nimmt der Faktor f_3 den Wert 1 an. Dies gilt sowohl für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von K-40 als auch von Cs-137.

Die Standardunsicherheit der Nettozählrate von künstlichen Radionukliden wird gemäß Kapitel IV.5 in [4] nach Gleichung (3) berechnet:

$$s(R_n) = \sqrt{\frac{R_n}{t_m} + \frac{b \cdot \bar{R}_0(E_\gamma)}{t_m} \left(1 + \frac{b}{2 \cdot L}\right)} \quad (3)$$

Für die Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration gilt Gleichung (4):

$$s(c_r) = s(R_n) \cdot \frac{c_r}{R_n} \quad (4)$$

In den Gleichungen (1) bis (4) bedeuten:

- c_r Aktivitätskonzentration des Radionuklids r in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;
- ε_r Nachweiswahrscheinlichkeit für das Radionuklid r in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- p_γ Emissionswahrscheinlichkeit für Gammastrahlung;
- t_m Messdauer der Probe in s;
- V Volumen in l;
- t_A Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messung in s;
- t_r Halbwertszeit des Radionuklids r in s;
- f_1 Summationskorrektionsfaktor;
- f_3 Korrektionsfaktor für den Zerfall der Radionuklide während der Messung;



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C10 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

- R_n Nettozählrate in s^{-1} ;
 R_b Bruttozählrate in s^{-1} ;
 R_0 Nulleffektzählrate in s^{-1} ;
 $s(R_n)$ Standardunsicherheit der Nettozählrate in s^{-1} ;
 b Fußbreite einer Gammalinie in Kanälen;
 $\bar{R}(E_\gamma)$ mittlere Impulsrate des Nulleffekts pro Kanal in s^{-1} ;
 L Anzahl von Kanälen;
 $s(c_r)$ Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration des Radionuklids r in $Bq \cdot l^{-1}$.

5.2 RECHENBEISPIEL

Für die Berechnung der Aktivitätskonzentration von Cs-137 in einer Salzlauge werden folgende Zahlenwerte verwendet:

- R_n = $2,25 \cdot 10^{-2} s^{-1}$;
 ε = $0,012 Bq^{-1} \cdot s^{-1}$;
 p = $0,85$;
 t_m = $8,0 \cdot 10^4 s$;
 V = $1 l$;
 $b \cdot \bar{R}(E_\gamma)$ = $1,18 \cdot 10^{-3} s^{-1}$;
 b = $2 \cdot L$;
 f_1 = 1 ;
 f_3 = 1 .

Die Aktivitätskonzentration von Cs-137 beträgt nach Gleichung (1):

$$c_{Cs-137} = \frac{2,25 \cdot 10^{-2}}{0,012 \cdot 0,85 \cdot 1} \cdot 1 \cdot 1 Bq \cdot l^{-1} = 2,2 Bq \cdot l^{-1}$$

Die Standardmessunsicherheit der Nettozählrate von Cs-137 wird nach Gleichung (3) berechnet:

$$s(R_n) = \sqrt{\frac{2,25 \cdot 10^{-2}}{8,0 \cdot 10^4} + \frac{1,18 \cdot 10^{-3}}{8,0 \cdot 10^4} \cdot 2 s^{-1}} = 5,85 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

Für die Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Cs-137 gilt nach Gleichung (4):

$$s(c) = 5,85 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{2,2}{2,25 \cdot 10^{-2}} Bq \cdot l^{-1} = 5,7 \cdot 10^{-2} Bq \cdot l^{-1}$$

5.3 UNSICHERHEITEN DER ANALYSENERGEBNISSE

Die Gesamtunsicherheit bei der gammaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentration in Salzlauge wird von der Messunsicherheit, die durch die Zählstatistik bedingt ist, sowie von der Unsicherheit bei der Kalibrierung und der Instabilität der Messprobe bestimmt. Sie liegt in der Größenordnung von 30 %.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C11 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

6 NACHWEISGRENZEN DES VERFAHRENS

6.1 GLEICHUNGEN ZUR BERECHNUNG

Die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration g wird gemäß Kapitel IV.5 in [4] nach Gleichung (5) berechnet:

$$g = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{\varepsilon_r \cdot p_v \cdot V} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot b \cdot \overline{R}_0(E_\gamma)}{t_m}} \quad (5)$$

Neben den bereits definierten Symbolen bedeuten:

- g Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration von Cs-137 in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$ Quantile der Standardnormalverteilung zur Berücksichtigung der Fehler 1. und 2. Art.

6.2 RECHENBEISPIEL


Die Nachweisgrenze für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Cs-137 beträgt für das obige Beispiel mit den Werten $k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,645$:

$$g = \frac{(3 + 1,65)}{0,012 \cdot 0,85 \cdot 1} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 1,18 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^4}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 7,83 \cdot 10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit einem im Bundesamt für Strahlenschutz betriebenen N-Type-Germaniumdetektor in Ultra-Low-Level-Ausführung, der ein relatives Ansprechvermögen bezogen auf einen 3" x 3"-NaI(Tl)-Kristall von 40 % aufweist, werden für die im Punkt 5.1 genannten Annahmen für die in Tabelle 1 angegebenen Radionuklide für eine Messzeit von 3600 Sekunden und 80000 Sekunden folgende Nachweisgrenzen erreicht:

Tabelle 1: Im Bundesamt für Strahlenschutz erreichbare Nachweisgrenzen mit einem N-Type-Germaniumdetektor

Radionuklid	Nachweisgrenze nach einer Messzeit von 3600 Sekunden in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$	Nachweisgrenze nach einer Messzeit von 80000 Sekunden in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$
K-40	7,0	1,5
Co-60	0,25	0,05
Nb-94	0,25	0,05
Ag-108m	0,25	0,05
Sb-125	0,7	0,15
I-129	1,0	0,22
Ba-133	0,30	0,07
Cs-137	0,25	0,05
Eu-152	0,7	0,15
Eu-154	0,9	0,20
Pb-210	4,5	1,0
Ra-226	6,5	1,4
Ra-228	1,5	0,3
Am-241	0,4	0,08

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C12 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

7.1 CHEMIKALIEN

Chemikalien werden nicht benötigt.

7.2 GERÄTE

- Gammaskpektrometrie-Messplatz bestehend aus:
 - Halbleiterdetektor aus Reinstgermanium, dessen relative Ansprechwahrscheinlichkeit bezogen auf einen 3“ x 3“ NaI(Tl)-Kristall vorzugsweise zwischen 20 % und 60 % liegt und dessen Halbwertsbreite kleiner als 2,0 keV bezogen auf die 1332-keV-Gammalinie des Co-60 ist;
 - Computer mit entsprechender Software für die Auswertung von Spektren;
 - Vielkanalanalysator;
 - Messelektronik;
- Ringschalen;
- Laborgrundausrüstung.

LITERATUR

- [1] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: Probeentnahmehandbuch für Charakterisierungsmessungen von salzhaltigen Lösungen und Feststoffen in der Schachtanlage Asse II, Arbeitsanweisung Nr.: SW 1- 2012/01, Berlin, 13.01.2012
- [2] ASSE-GMBH: Arbeitsanweisung – Probenahme Salzlösungen, 9A-65250000-01STS/LE/DA/0001/00, 15.03.2013
- [3] ASSE-GMBH: Strahlenschutzfachanweisung STS-FAW-013 Probenahme, 9A-62530000-LRA, Rev. 01, 04.04.2012
- [4] Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“, Herausgeber: Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit; ISSN 1865-8725



Bundesamt für Strahlenschutz


**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C13 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

TEIL II

**VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER RADON-222-AKTIVITÄTS-
KONZENTRATION IN GRUBENWÄSSERN**



 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C15 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER RADON-222-AKTIVITÄTS- KONZENTRATION IN GRUBENWÄSSERN¹

1 ALLGEMEINE BESCHREIBUNG

Die Methode beruht auf der teilweisen Entemanierung des Wassers.

Aus dem zu messenden Wasserreservoir wird das Wasser in ein Glasgefäß gesaugt und ungefähr zur Hälfte gefüllt. Nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichts von Radon zwischen Wasser und Luft in der Flasche wird ein Teil der Luft in eine Lucas-Kammer überführt. Die nach dem festgelegten Schema bestimmte Impulsrate der Lucaszelle ist ein Maß für die Radonaktivität in der abgesaugten Luft. Durch Bestimmung des aus der Flasche abgesaugten Anteils der Aktivität und Kenntnis des Verteilungskoeffizienten zwischen Luft und Wasser kann die Radonaktivität im Wasser der Probe sowie mit Kenntnis des Wasservolumens die Aktivitätskonzentration im Wasser bestimmt werden.

2 PROBENAHE WASSER

Die Probenahme ist so vorzunehmen, dass der Radonverlust minimiert wird. Dazu wird das zu untersuchende Wasser mittels Hand-Balgpumpe über einen Schlauch in ein Glasgefäß mit radonfreier Luft gesaugt. Das Glasgefäß ist mit zwei Anschlüssen versehen, wobei ein Anschluss als Tauchrohr ausgeführt

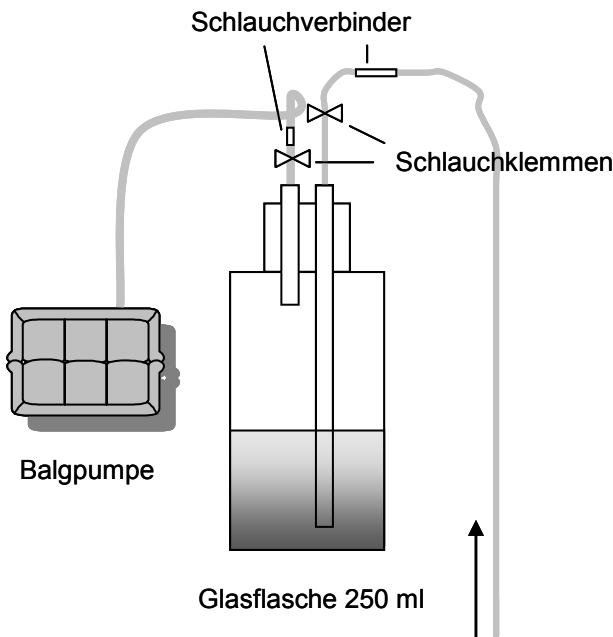



Abbildung 1: Schema der Probenahme-Vorrichtung

¹ Diese Messanleitung ist auch für gesättigte Salzlösungen anwendbar

				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Bundesamt für Strahlenschutz							
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C16 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

ist, das bis ca. 5 mm über den Flaschenboden reicht. Die Balgpumpe wird an den Anschluss ohne Tauchrohr und der Wasserzufluss über den Anschluss mit Tauchrohr vorgenommen. Das Glasgefäß wird bis zur Hälfte (ungefähre Angabe) mit Wasser gefüllt und dann verschlossen. Nach dem Verschließen wird das Gefäß zur Einstellung des Gleichgewichts der Verteilung des Radons zwischen Wasser und Luft kräftig kurz geschüttelt. Das Volumen des angesaugten Wassers kann entweder anhand einer Skala auf dem Gefäß oder nach Beendigung der Messung durch Umfüllen des Wassers in einen Messzylinder erfolgen.

Anmerkung

Die mögliche Ansaughöhe hängt von der verwendeten Pumpe und der Dichte des Wassers ab (geringere Hubhöhe bei gesättigten Salzlösungen).

2.1 NOTWENDIGE GERÄTE

- Flasche mit gasdichtem Verschluss und 2 Durchführungen mit Schlauchverschluss; eine Durchführung ist als Tauchrohr bis ca. 5 mm über den Flaschenboden zu führen; Volumen ca. 200 ml – 300 ml;
- Handbalgpumpe;
- ca. 1 m Schlauch je nach Situation zum Ansaugen; Material PVC oder Silikon;
- ca. 30 cm Schlauch zur Verbindung Flasche–Balgpumpe
- 2 x Schlauchverbinder

3 PROBENAHEME LUCAS-KAMMER


Der Zeitraum zwischen der Wasserprobenahme und der Entemanierung sollte 12 h nicht überschreiten. Bei größeren Zeiträumen ist die Radonneubildung aus dem (evtl.) im Wasser vorhandenen Radium-226 nicht mehr zu vernachlässigen.

Zur Überführung eines definierten Teilvolumens in die Lucas-Kammer wird diese evakuiert (Restdruck < 1 mbar) und anschließend mit der Probenflasche verbunden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Durchführung **ohne Tauchrohr** benutzt wird. Zuerst wird die Probenflasche geöffnet und der absolute Druck der Luft in der Flasche gemessen. Dieser ist als p_0 zu protokollieren. Nach Öffnen der Lucas-Kammer stellt sich der Druck p_1 ein. Dieser ist zu messen und zu protokollieren. Danach ist der Druckausgleich mit radonfreiem Gas durchzuführen. Dazu kann gealterte Luft z. B. aus einer Pressluftflasche verwendet werden.

Nach dem Druckausgleich wird die Flasche wieder geschüttelt, um einen Konzentrationsausgleich zwischen Wasser und Luft entsprechend Verteilungskoeffizient herzustellen. Anschließend wird die beschriebene Prozedur mit einer 2. evakuierte Lucas-Kammer wiederholt.

Zwischen Lucas-Kammer und Probenflasche muss grundsätzlich ein Aerosolfilter geschaltet werden, um zu verhindern, dass Wasseraerosole und damit Radium-226 in die Kammer gelangen kann.

Die Radonaktivität in der Szintillationskammer wird in der üblichen Weise mittels PMT und angeschlossener Elektronik nach einer Wartezeit von > 3 h nach der Füllung der Kammer gemessen. Die Messzeit richtet sich nach der sich einstellenden Zählrate.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C17 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

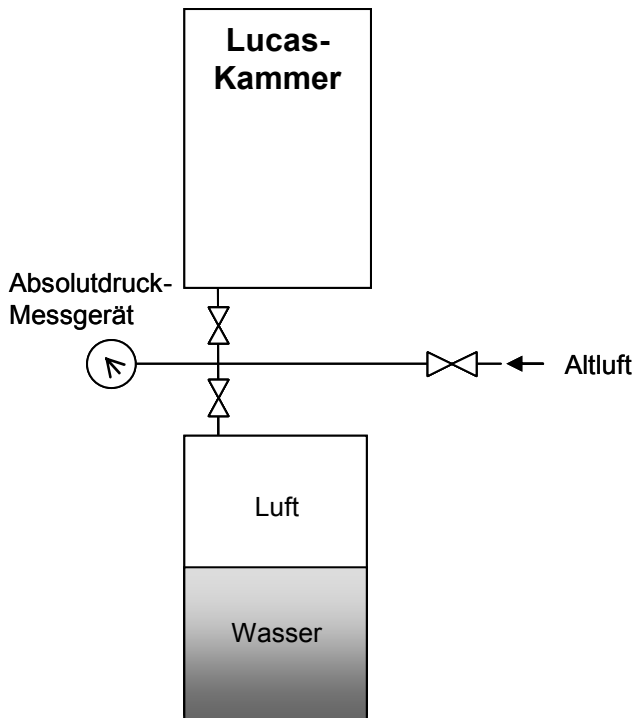


Abbildung 2: Schema der Vorrichtung zur Probenahme der Lucas-Kammern

3.1 VERWENDETE GERÄTE

- Lucas-Kammern; 2 Stück pro Probenahmeflasche
- Vakuumpumpe zur Evakuierung der Lucas-Kammer; Enddruck ≤ 1 mbar
- Druckmessgerät; absolut 0 – 1500 mbar
- Diverse Schläuche und Verbindungsstücke
- evtl. Vorrat an radonfreier Luft oder N_2 ; Flasche oder „Gassack“
- Laborpumpe; $> 1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$
- Messvorrichtung; PMT, Auswerteelektronik

4 AUSWERTUNG

4.1 BESTIMMUNG DER RADONKONZENTRATION BZW. –AKTIVITÄT DER LUCAS-KAMMER

Messwert:	n	Bruttoimpulsrate;
	n_0	Impulsrate des Nulleffekts.
Parameter:	V_{SK}	Volumen der Kammer;
	t_d	Zeitdifferenz Kammerfüllung – Messung;
	KF	Kalibrierfaktor Kammer.



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C18 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

$$C_{Rn} = KF \cdot f(t_d) \cdot (n - n_0) \quad (1)$$

$f(t_d)$ ist eine Zeitfunktion, die die Änderung der Zählrate in der Lucas-Kammer infolge Neubildung der kurzlebigen Radonzerfallsprodukte berücksichtigt. Nach drei Stunden Wartezeit gilt $f(t_d) = 0,34$;
 KF ist der Kalibrierfaktor der Lucas-Kammern in Bq·s.

Für die Aktivität in der Lucas-Kammer A_{SK} gilt entsprechend:

$$A_{SK} = KF \cdot f(t_d) \cdot (n - n_0) \cdot V_{SK} \quad (2)$$

mit

V_{SK} Volumen der Lucas-Kammer.

4.2 BESTIMMUNG DER RADONAKTIVITÄT IN DER FLASCHE

Die Radonaktivität A_{SK}^1 , die aus dem Luftvolumen der Flasche mit der 1. Lucas-Kammer abgesaugt wird, ist

$$A_{SK}^1 = A_g^0 \cdot \left[\left(1 + \frac{p_1}{p_0 - p_1} \right) \right]^{-1} \cdot (1 - a) = A_g^0 \cdot g \quad (3)$$

$$g = \left[\left(1 + \frac{p_1}{p_0 - p_1} \right) \right]^{-1} \cdot (1 - a) \quad (4)$$

$$a = \alpha \cdot \frac{V_W}{V_L} \quad (4a)$$

- A_g^0 gesamte, über das zu messende Wasser in die Flasche eingebrachte Aktivität;
- p_1 absoluter Druck, der sich nach Öffnen der evakuierten Lucas-Kammer einstellt;
- p_0 absoluter barometrischer Luftdruck;
- a Anteil der Aktivität, der nach Einstellung des Luft-Wasser-Gleichgewichts im Wasser verbleibt (prinzipiell unbekannt);
- α Ostwald'scher Verteilungskoeffizient (Literatur [1]);
- V_W/V_L Volumenverhältnis Wasser zu Luft.

Für die Probenahme der 2. Lucas-Kammer ist Gleichung (3) entsprechend anzuwenden wobei A_g^0 durch $(A_g^0 - A_{SK}^1)$ zu ersetzen ist.

Der Wert von g , der die Verteilung von Luft zu Wasseraktivität und die Volumenteilung berücksichtigt, ergibt sich aus den bei der 1. und 2. Probenahme bestimmten Aktivitäten.

$$g = 1 - \frac{A_{SK}^1}{A_{SK}^2} \quad (5)$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C19 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Mit dem Wert von g kann die Aktivität A_g^0 , d. h. die im Wasser ursprünglich vorhandene Aktivität, mit

$$A_g^0 = A_w = (A_{SK}^1 + A_{SK}^2) \cdot (2 \cdot g - g^2)^{-1} \quad (6)$$

berechnet werden.

Die Radon-Aktivitätskonzentration C_w ergibt sich demzufolge aus

$$C_w = (A_{SK}^1 + A_{SK}^2) \cdot (2 \cdot g - g^2)^{-1} \cdot V_w^{-1} \quad (7)$$

5 BESTIMMUNG DER MESSUNSICHERHEIT

Die Messunsicherheit setzt sich aus einem statistischen, in der Zählstatistik begründeten Anteil und einem Anteil, der durch systematische Unsicherheiten begründet ist, zusammen. Systematische Unsicherheiten entstehen insbesondere bei der Probenahme durch mögliche Radonverluste beim Befüllen der Flasche. Eine weitere Unsicherheit entsteht durch mögliche Druckunterschiede zwischen dem barometrischen Luftdruck an der Probenahmestelle und am Ort der Entemanierung. Die Unsicherheit bei der Bestimmung des Wasservolumens ist meist gering über den anderen Beiträgen.

Bei geringem Radongehalt kann wegen der zu großen statistischen Unsicherheit der Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Luft nicht aus den Werten der Konzentrationsmessungen in den beiden Lucas-Kammern nach Gleichung (5) ermittelt werden. In diesem Fall muss in Gleichung (4a) ein plausibler Wert des Verteilungskoeffizienten α zur Abschätzung des Wertes α eingesetzt werden und mit Gleichung (4) der Wert g ermittelt werden.

5.1 SYSTEMATISCHE UNSICHERHEITEN

Die systematische Unsicherheit durch Radonverluste kann z. Zt. noch nicht quantifiziert werden und wird aus Erfahrungswerten mit maximal 30 % relativer Standardunsicherheit abgeschätzt.

Die relative Standardunsicherheit durch Druckunterschiede kann im Maximum 10 % betragen.

Ist die Bestimmung von g aus Gleichung (5) zu ungenau ($u_r(g) > 20\%$; $C^{SK} < 100 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$) wird g aus der Druckmessung und der Annahme eines plausiblen Wertes für den Wert von a angenommen. Die maximale Abweichung durch Unsicherheit dieser Annahme beträgt bei einem Volumenverhältnis Wasser zu Luft von 1:1 ca. 20 %.

Beispiel

Bei gesättigten Salzlösungen ($T = 20 \text{ °C}$) kann man von einem Verteilungskoeffizienten von 0,1 ausgehen. Bei einem Verhältnis Luft- zu Wasservolumen in der Probenahmeflasche von 150 ml/150 ml sind ca. 90 % der ursprünglich im Wasser vorhandenen Radonaktivität in das Luftvolumen übergegangen.

5.2 STATISTISCHE MESSUNSICHERHEIT

Unsicherheit bei der Bestimmung von A_{SK} (Summe A_{SK}^1 und A_{SK}^2)

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C20 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Für die relative Unsicherheit der Impulsmessung und damit der Aktivitätsbestimmung (Summe aus beiden Lucas-Kammern) gilt²:

$$u_r(A) = \sqrt{\frac{N_1 + 2 \cdot N_0 + N_2}{N_1 - 2 \cdot N_0 + N_2}} \quad (8)$$

Die statistische Unsicherheit des Faktors g ist:

$$u_r(g) = \sqrt{\frac{N_1}{(N_2 - N_0)^2} + \frac{(N_1 - N_0)^2 \cdot N_2}{(N_2 - N_0)^4} + \frac{(N_2 - N_1)^2 \cdot N_0}{(N_2 - N_0)^4}} \quad (9)$$

und für die Größe $(2 \cdot g - g^2)$

$$u_r(2 \cdot g - g^2) = (2 - 2 \cdot g) \cdot u_r(g) \quad (10)$$


Die gesamte statistische Unsicherheit des Wertes C_w ist deshalb:

$$u_r^{\text{stat.}}(C_w) = \sqrt{[u_r(2 \cdot g - g^2)]^2 + [u_r(A)]^2} \quad (11)$$

LITERATUR

- [1] LEWIS, Christopher ; HOPKE, Philip K. ; STUKEL, James J.: *Solubility of radon in selected perfluorocarbon compounds and water*. Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26 (2), pp 356–359 ; DOI: 10.1021/ie00062a030 ; Publication Date: February 1987

² Zur Vereinfachung wird der Nulleffekt beider Lucas-Kammern gleich N_0 gesetzt. Der unterschiedliche Nulleffekt beider Kammern ist zu berücksichtigen.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C21 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		


TEIL III

VERFAHREN ZUR RADIOCHEMISCHEN BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON β - BZW. α -STRAHLUNG EMITTIERENDEN RADIONUKLIDEN IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

H-3, C-14_{anorg.}, Sr-90, Tc-99, Pb-210, Po-210, Ra-226, Ra-228, Th-228, Th-230, Th-232, U-234, U-235, U-238, Pu-238, Pu-239/Pu-240 und Am-241



BfS, SW 1.5, Leitstelle für Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Abfälle und Abwasser aus kerntechnischen Anlagen

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C23 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

1 VORBEMERKUNGEN


Die Schachtanlage Asse II bei Wolfenbüttel ist ein ca. 100 Jahre altes Kali- und Salzbergwerk, das als Forschungsbergwerk zur Endlagerung radioaktiver Abfälle diente. Seit 1988 gelangen steinsalzgesättigtes Formations- und Grundwasser, so genannte Zutrittslösung, in das Bergwerk. Weiterhin sind kontaminierte Laugen anzutreffen, bei denen es sich um Lösungsrückstände des früheren nassen Versatzes von Abbaukammern handeln könnte oder die durch Eindringen von Zutrittslösungen in Einlagerungskammern entstanden sein könnten. Die genannten Lösungen enthalten Radionuklide.

Da der hohe Salzgehalt der Lösungen (bis ca. $400 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) eine Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen verschiedener Radionuklide mit den etablierten Verfahren für Trink- und Abwasser [1] nicht zulässt, wurden für die Analyse von Proben dieser Matrix neue Verfahren entwickelt. In Anlehnung an die Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“ des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) [1] wurden die erarbeiteten analytischen Verfahren als Messanleitungen beschrieben und in dieser Form nachvollziehbar dokumentiert.

Bedingt durch den hohen Salzgehalt der zu untersuchenden Grubenwässer ist es nicht möglich, beliebig hohe Anforderungen an die Leistungsfähigkeit einer Analysenmethode zu erfüllen. Grenzen der analytischen Verfahren ergeben sich hauptsächlich in Bezug auf die erreichbare Nachweisgrenze der Bestimmungsgröße. Bei Anwendung der hier beschriebenen Verfahren kann das eingesetzte Probenvolumen in den meisten Fällen nicht wesentlich erhöht werden, die angegebenen, erreichbaren Nachweisgrenzen stellen demzufolge Minimalwerte dar, die bei der Beurteilung der Anwendbarkeit des jeweiligen Verfahrens zu berücksichtigen sind.

Zu jedem ermittelten Messwert ist nach [1] eine Gesamtunsicherheit anzugeben, bei der alle bekannten Unsicherheiten der angewandten Bestimmungsmethode zusammengefasst werden. Dazu gehören Unsicherheiten der Probenaufbereitung, des chemischen Trennverfahrens, der Kalibrierung der Messgeräte und der Aktivitätsmessung selbst. Das Analysenergebnis bezieht sich folglich auf die im Labor untersuchte Probe und berücksichtigt weder die Verfahren der Probeentnahme noch die Homogenität des beprobten Mediums.

Zur Probeentnahme in der Schachtanlage Asse II wird auf die Betriebsanweisung Probenahme, Strahlenschutzfachanweisung Nr. 01/2009 der Asse-GmbH verwiesen.

				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Bundesamt für Strahlenschutz							
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C25 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

2 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTS- KONZENTRATION VON TRITIUM (H-3) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

2.1 ANWENDBARKEIT

Die beiden nachstehend aufgeführten Analyseverfahren für die Bestimmung des β -Strahlung emittierenden Radionuklids H-3 in gesättigten Salzlösungen – Destillation der Probe und anschließende Flüssigszintillationsmessung (LSC) des Destillates bzw. Extraktionschromatographie und LSC-Messung des Eluates – sind prinzipiell geeignet für die Untersuchung von Grubenwässern aus der Schachtanlage Asse (z. B. Zutritts-wässer und möglicherweise kontaminierte Laugen aus Sohlenschlitzen bzw. Laugensümpfen, die im Rahmen von Freigabeverfahren oder Bestandsanalysen zu untersuchen sind). Die Festlegung der anzuwendenden Methode richtet sich im Wesentlichen nach der im Untersuchungslabor vorhandenen Ausrüstung, der Probenbeschaffenheit hinsichtlich bekannter bzw. erwarteter Aktivitätskonzentrationen weiterer Radionuklide und der damit verbundenen Maßnahmen zur Vermeidung von Kontaminationen sowie nach der einzuhaltenden Nachweisgrenze der H-3-Aktivitätskonzentration.

2.2 PROBEENTNAHME

Angaben zur Probenauswahl und zur Probenentnahme sind in der Regel speziellen Betriebsanweisungen zu entnehmen.

2.3 ANALYTIK


2.3.1 DESTILLATION UND LSC-MESSUNG

Dieses Verfahren ist als Messanleitung H-H-3-AWASS-01 in [1] detailliert beschrieben und für die Untersuchung von Salzlösungen anwendbar. In Abhängigkeit vom verwendeten Messgerät (Höhe des Nulleffektes, Messeffektivität), der Messzeit und dem zur Messung eingesetzten Probevolumen können Nachweisgrenzen von ca. $5 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ bis $20 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ erreicht werden.

Eine Verdünnung der homogenen Probe mit deionisiertem Wasser ist in der Regel nicht erforderlich. Die Probe sollte jedoch langsam erhitzt und unter ständiger Kontrolle destilliert werden. Es ist außerdem empfehlenswert, der Probe einige Tropfen einer handelsüblichen Antischaumemulsion zuzusetzen, um sicherzustellen, dass keine unerwünschten Bestandteile der Probenlösung in das Destillat gelangen.

2.3.2 EXTRAKTIONSCHROMATOGRAPHIE UND LSC-MESSUNG

Anstelle der Destillation kann die zu untersuchende Probe mit Hilfe der Extraktionschromatographie an einem speziellen Träger gereinigt werden. Die handelsüblichen Extraktionschromatographiesäulen (Tritium Column™) sind aus drei Komponenten (Diphonix Resin™, Anionenaustauscher, Polymethacrylat) zusammengesetzt, die zur Entfernung von Kationen, Anionen und organischen Substanzen aus der Probenlösung

 Bundesaamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C26 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

beitragen. Eine Änderung der H-3-Aktivitätskonzentration der auf die Säule aufgetragenen Probe findet nicht statt.

Die Anwendung dieser Methode ist insbesondere für die Untersuchung von Wässern, die hohe Aktivitätskonzentrationen anderer Radionuklide (z. B. Cs-137) aufweisen, geeignet, da Querkontaminationen bei diesem Verfahren weitgehend ausgeschlossen werden können.

Gesättigte Salzlösungen müssen vor dem extraktionschromatographischen Verfahren mindestens auf das zehnfache Volumen mit deionisiertem Wasser verdünnt werden.

2.3.3 DURCHFÜHRUNG DER EXTRAKTIONSCHROMATOGRAPHIE

2.3.3.1 10 ml Salzlaugung werden in einen 100-ml-Maßkolben pipettiert und der Maßkolben wird bis zur Eichmarke mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Werden H-3-Aktivitätskonzentrationen oberhalb von 10^4 Bq·l⁻¹ erwartet, kann die Probe im Volumenverhältnis 1:100 verdünnt werden.

2.3.3.2 Eine handelsübliche Tritium-Säule (2 ml Säulenbettvolumen) wird zunächst mit 5 ml dest. Wasser gespült, danach mit 10 ml der verdünnten Probenlösung. Die beiden Spülwässer werden verworfen.

2.3.3.3 Ein sauberes Becherglas oder LSC-Messfläschchen wird unter dem Säulenauslauf positioniert und 15 ml bis 20 ml der Probenlösung im Maßkolben werden auf die Säule aufgetragen. Nach dem Durchlaufen der Säule wird die gereinigte Probenlösung zur Messung eingesetzt, die Säule wird verworfen.

2.3.3.4 Das zur LSC-Messung verwendete Volumen richtet sich neben der zu erreichenden Nachweisgrenze hauptsächlich nach den Eigenschaften des verwendeten Szintillatorcocktails. In der Regel können 4 ml bis 12 ml der wässrigen Probenlösung im 20-ml-Messfläschchen mit einem gelbildenden Szintillator gemischt werden. Die Messproben werden ca. eine Stunde vor Beginn der Messung kühl und vor Lichteinwirkung geschützt aufbewahrt.

2.3.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT, BERECHNUNG DER ERGEBNISSE

Zur Messung der Aktivität des H-3 und zur Berechnung der Analysenergebnisse wird auf H-H-3-AWASS-01 [1] verwiesen. Bei Anwendung des extraktionschromatographischen Verfahrens muss die Verdünnung der Probe bei der Berechnung der H-3-Aktivitätskonzentration durch einen zusätzlichen Korrekturfaktor (10 bzw. 100) in der in [1] angegebenen Gleichung berücksichtigt werden.

2.4 NACHWEISGRENZEN DER VERFAHREN

Wird die Aktivitätskonzentration der Probe bei der Aufarbeitung (z. B. Destillation der unverdünnten Probe) nicht geändert, hängt die erreichbare Nachweisgrenze vom Probenvolumen, das zur Herstellung des Messpräparates eingesetzt wird, von der Messzeit, der Messeffektivität des verwendeten Gerätes und dem Null-effekt ab. Bei Verdünnung im Fall der extraktionschromatographischen Aufarbeitung der Probenlösung ist die anhand der oben genannten Parameter abgeschätzte Nachweisgrenze mit dem Wert des Verdünnungsfaktors (10 bzw. 100) zu multiplizieren.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C27 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Die Nachweisgrenze der H-3-Aktivitätskonzentration wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$g = \frac{\varphi_A}{V} \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\frac{2R_o}{t_m}} \cdot f \cdot e^{\lambda \cdot t_A} \quad (2-1)$$

Darin bedeuten:

g	Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration in Bq·l ⁻¹ ;
$k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$	Quantile der Normalverteilung;
φ_A	Kalibrierfaktor in Bq·s;
V	Volumen der Probe in l;
R_o	Nulleffektzählrate in s ⁻¹ ;
t_m	Messzeit der Probe in s;
t_o	Messzeit des Nulleffektes in s;
f	Korrekturfaktor (Verdünnungsfaktor);
t_A	Zeitspanne zwischen der Probenahme und Messung in s;
λ	Zerfallskonstante des H-3 in s ⁻¹ .

Bei einer 100fachen Verdünnung der Probe und üblichen Analyseparametern wie Messzeiten (t_m) von jeweils 12000 s für Nulleffekt und Probe, einem Kalibrierfaktor von ca. 4 Bq·s, einem zur Messung gebrachten Volumen von 8 ml und Werten für $k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,645$ ergibt sich die Nachweisgrenze der H-3-Aktivitätskonzentration zu etwa 700 Bq·l⁻¹.

2.5 MATERIALIEN UND GERÄTE

Neben der üblichen Ausrüstung eines radiochemischen Labors werden benötigt:

- Destillationsapparaturen aus Glas mit 14,5-NS-Schliffverbindungen, bestehend aus:
 - 50-ml-Kolben (Vorlage), 100-ml-Kolben (Blase), Vorstoß, ca. 30 cm lange Kolonne, Liebigkühler, Aufsatz, z. B. nach Claisen
- Heiznest
- Flüssigkeitsszintillations-Spektrometer, nach Möglichkeit mit Kühlung des Probenraumes
- Polyethylen-Zählfläschchen (20 ml Volumen),

außerdem:

- Nullwasser (z. B. tiefes, tritiumarmes Grundwasser aus Vorkommen ohne Zufluss von der Oberfläche)
- Szintillator, z. B. auf Pseudocumolbasis (gebrauchsfertige Szintillatoren sind handelsüblich)
- Antischaumemulsion auf Silikonbasis.

Für die extraktionschromatographische Trennung werden Fertigsäulen benötigt, die unter der Bezeichnung Tritium Column™ erhältlich sind (Eichrom Industries Inc.).

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C29 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

3 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTS- KONZENTRATION VON ANORGANISCH GEBUNDENEM KOHLENSTOFF-14 (C-14_{ANORG.}) IN SALZHALTIGEN GRUBENWÄSSERN

3.1 ANWENDBARKEIT

Das hier beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von anorganisch gebundenem Kohlenstoff-14 (C-14_{anorg.}) in Zutrittslösungen und Salzlösungen der Schachtanlage Asse II, ist aber auch auf alle weniger salzhaltigen Wasserproben anwendbar. Es lässt sich mit geringen Modifikationen auch auf salzhaltige Wässer aus anderen Schachtanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) übertragen. Das Verfahren basiert auf der in den Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“ [1] beschriebenen Bestimmungsmethode H-C-14-AWASS-01.

C-14_{anorg.} wird als BaCO₃ bestimmt. Bei Verwendung von 2 g BaCO₃ im Messpräparat, geringen Nulleffekten und einer Messzeit von 300 min werden Nachweisgrenzen der C-14_{anorg.}-Aktivitätskonzentration von etwa 50 mBq·l⁻¹ erreicht.

Dabei wird der Gehalt an anorganisch gebundenem C-14 unabhängig von der chemischen Form bestimmt. Soll Gesamt-C-14 als Summe der Aktivitäten von organisch und anorganisch gebundenem C-14 bestimmt werden, muss die Probe erschöpfend zu CO₂ oxidiert werden (Verbrennung in einem mit Kupferoxid gefülltem Quarzrohr bei mindestens 800 °C).

3.2 PROBENAHE UND PROBEVORBEREITUNG

Angaben zur Probenauswahl und zur Probenahme sind im Falle der Asse-Proben dem Probenahmehandbuch für die Asse [10, 11, 12] zu entnehmen. Wegen der Flüchtigkeit des Kohlendioxid darf die Probe nicht angesäuert werden und sollte schnell bearbeitet werden. Bei Eingang im Labor wird die Probe bereits für die Messung aliquotiert (in der Regel 1 l), mit 180 ml Wasser versetzt und mit 20 ml 1 M Natriumcarbonatlösung geträgert, um einer Verflüchtigung des C-14 entgegenzuwirken. Die Probe muss in fest verschlossenen PE-Gefäßen aufbewahrt werden. Zur C-14-Bestimmung wird im allgemeinen ein Volumen von 0,5 bis 1 l Probe eingesetzt.

3.3 ANALYSE

3.3.1 PRINZIP DES VERFAHRENS

Abbildung 3-1 zeigt die zum Austreiben des CO₂ verwendete Apparatur, das Prinzip des Verfahrens ist schematisch in Abbildung 3-2 dargestellt.

Die Apparatur (Abbildung 3-1) besteht aus einem Dreihalskolben (2) hinreichenden Volumens mit fast bis zum Boden reichenden, weiten Einleitungsrohr in einem Wasserbad mit elektrischem Heizmagnetprüher,

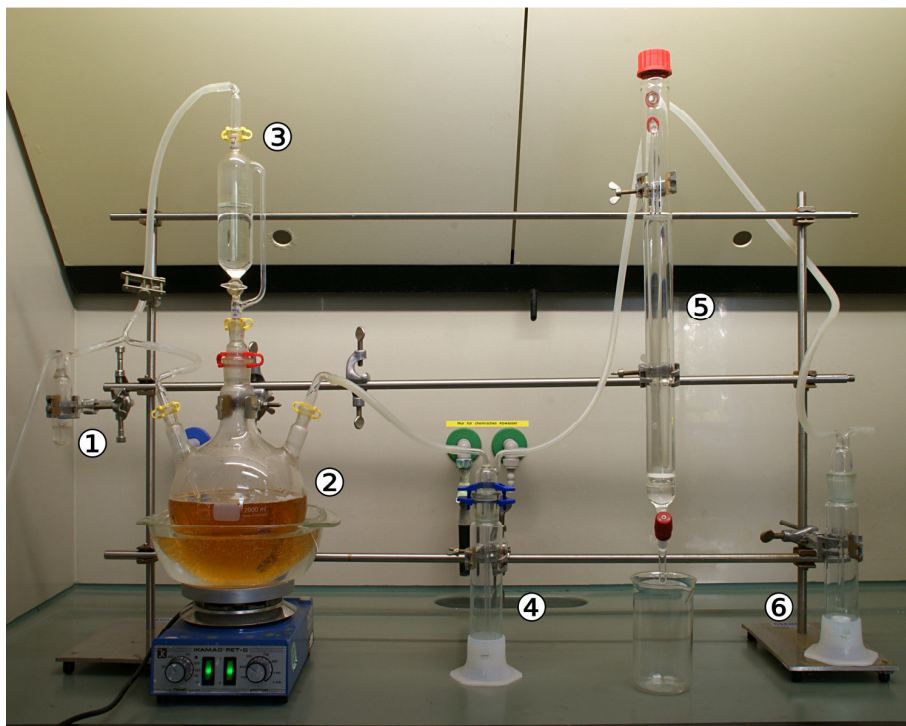


Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C30 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

einem Tropftrichter mit Druckausgleich (3), zwei Sicherheitswaschflaschen (4 u. 6) und einer Spezialwaschsäule mit Fritte (5).



- 1 N₂-Zufuhr
- 2 Dreihalskolben mit Probe
- 3 Tropftrichter mit HCl
- 4 Sicherheitswaschflasche
- 5 Spezialwaschsäule mit Fritte, gefüllt mit 250 ml 2 M NaOH
- 6 2. Sicherheitswaschflasche mit NaOH

Abbildung 3-1: Apparatur zur Extraktion von CO₂

Apparatur (Abbildung 3-1) vorbereiten, 0,5 l bis 1 l Probe in Dreihalskolben (2) geben, mit 4 ml 4 M NaOH versetzen, Apparatur luftdicht verschließen, N₂-Gasstrom anstellen, Probe rühren und dabei auf etwa 60 °C erhitzen


100 ml 8 M HCl langsam zur Probe tropfen, CO₂ etwa 6 h austreiben und in 250 ml 2 M NaOH absorbieren

NaOH in Becherglas überführen, unter Wärmezufuhr 80 ml 0,5 M BaCl₂-Lösung hinzufügen und BaCO₃ ausfällen, über Nacht absetzen lassen

Überstand dekantieren, Niederschlag zentrifugieren, 2 – 3 mal waschen und bei 105 °C im Trockenschrank trocknen

Niederschlag fein mörsern, 2 g in LSC-Glas-Vial einwiegen, mit 10 ml Toluol-Szintillator überschichten und nach etwa 1 h 200 min im LSC messen

Abbildung 3-2: Prinzip des Verfahrens

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C31 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Die alkalische und geträgerte Probe wird in den Dreihalskolben (2) gegeben und gasdicht verschlossen. Durch Zugabe von Salzsäure wird Kohlendioxid freigesetzt, mittels Stickstoff-Gasstrom ausgetrieben und in Natronlauge absorbiert. Das in Natronlauge absorbierte Kohlendioxid wird als Bariumcarbonat ausgefällt, gewaschen, getrocknet und fein gemörsert. Ein Teil der Probe wird mit Szintillator versetzt und die β -Strahlung mittels LSC gemessen. Die Effektivität wird durch mehrfache Bestimmung eines Standards unter gleichen Bedingungen bestimmt. Nulleffekte werden ebenfalls mehrfach bestimmt.

3.3.2 RADIOCHEMISCHE TRENNUNG

3.3.2.1 Zur Abtrennung des C-14 aus den Proben wird die in Abbildung. 3-1 dargestellte Apparatur genutzt. Bis zu 1 l der Probe wird in den Dreihalskolben (2) gegeben und mit 4 ml 4 M NaOH versetzt. Die Apparatur wird gasdicht verschlossen.

3.3.2.2 Der Stickstoffstrom wird angestellt, die Probe gerührt und auf etwa 60 Grad erhitzt. Dann werden langsam 100 ml 8 M HCl aus dem Tropftrichter (3) dazugetropft. Das dadurch freigesetzte Kohlendioxid wird mittels Stickstoff aus der Probe ausgetrieben. Die Apparatur wird 6 h betrieben.

3.3.2.3 Die Absorption des Kohlendioxids erfolgt in einer mit 250 ml Natronlauge ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gefüllten Spezialwaschsäule (5). Nach 6 h wird die NaOH vollständig in ein 800-ml-Becherglas überführt, die Spezialwaschsäule mehrmals gespült und die Spüllösung zur NaOH gegeben. Die Lösung wird auf der Heizplatte unter Rühren auf ca. 60 °C erhitzt und mit 80 ml 0,5 M BaCl₂-Lösung versetzt, um BaCO₃ auszufällen. Das Becherglas wird über Nacht stehen gelassen, um eine vollständige Fällung zu erreichen.

3.3.2.4 Der Überstand wird vorsichtig dekantiert, der Niederschlag quantitativ in tarierte Zentrifugengläser überführt und 10 Minuten zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen, der Niederschlag 2 – 3-mal unter intensivem Aufrühren mittels Glasstab mit warmem dest. Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert.

Anmerkung

Das letzte Waschwasser darf nicht alkalisch reagieren.

3.3.2.5 Der Niederschlag wird bei 105°C im Trockenschrank mehrere Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der trockene Niederschlag wird ausgewogen und das Ergebnis notiert.

3.3.2.6 Der Bariumcarbonat-Niederschlag wird im Achatmörser fein zerrieben. Für die Szintillationsmessung werden genau 2 g in ein 20-ml-Glas-Vial eingewogen und mit 10 ml Toluol-Szintillator überschichtet. Nach etwa einer Stunde Kühlen kann die Messung beginnen.


Anmerkung

Es kann auch mit einem gelbildenden Szintillator gearbeitet werden, in diesem Fall ist die Stabilität der Messprobe zu prüfen. Die fertigen Proben werden bis zur Messung kühl und dunkel aufbewahrt.

3.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

3.4.1 MESSUNG

Die Messung der β -Strahlung des C-14 erfolgt im Flüssigszintillationszähler. Die Energiefenstereinstellung muss der β -Maximalenergie des C-14 (156 keV) entsprechen. Mit Hilfe eines Standards kann das Fenster

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C32 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

optimal eingestellt werden. Durch Einstellung des Energiefensters entsprechend der «figure of merit» (FOM) kann die Empfindlichkeit der Methode optimiert werden.

Mit jeder Probe sollte ein Nulleffekt und ein Standard gemessen werden, um messtägliche Einflüsse zu eliminieren.

Eine Messzeit der Proben von 100 – 300 min hat sich als ausreichend und geeignet erwiesen, um Nachweisgrenzen von ca. $0,2 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ bis $0,05 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ zu erreichen.

3.4.2 KALIBRIERUNG

Standards und Nulleffekte werden genau wie die Probe vorbehandelt und gemessen. Die C-14-Standardlösungen werden aus zertifizierten Aktivitätsnormalen hergestellt. Die Effektivität ε_r , in die neben der Zähl- ausbeute auch die chemische Ausbeute eingeht, wird nach Gleichung (3-1) berechnet:

$$\varepsilon_r = \frac{(R_{\text{bK},r} - R_0)}{A_{\text{K},r}} \quad (3-1)$$

Nach Gleichung (3-2) wird die relative Standardmessunsicherheit der Effektivität ε_r berechnet, wobei 5 % als Unsicherheit der enthaltenen chemischen Ausbeute angenommen werden (Erfahrungswert):


$$\frac{s(\varepsilon_r)}{\varepsilon_r} = \sqrt{\frac{R_{\text{bK},r} + R_0}{t_{\text{mK}} + t_0} + 0,05^2 + \left(\frac{s(A_{\text{K},r})}{A_{\text{K},r}}\right)^2} \quad (3-2)$$

In den Gleichungen (3-1) und (3-2) bedeuten:

- ε_r Effektivität für das Radionuklid r in $\text{Bq}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$;
- $R_{\text{bK},r}$ Bruttozählrate des jeweiligen Kalibrierpräparates in s^{-1} ;
- R_0 Nulleffektzählrate im entsprechenden Messbereich in s^{-1} ;
- $A_{\text{K},r}$ Aktivität des jeweiligen Kalibrierpräparates in Bq;
- t_{mK} Messdauer des jeweiligen Kalibrierpräparates in s;
- t_0 Messdauer der jeweiligen Nulleffektmessung in s;
- $s(A_{\text{K},r})$ Unsicherheit der Aktivität des jeweiligen Kalibrierpräparates in Bq.

Unter Berücksichtigung der Matrix der Asse-Proben wird bei den empfohlenen Bedingungen mit 2 g Probe und einer Messzeit von 200 min eine Effektivität von 65 – 70 % erreicht.

Die Messdauer zur Bestimmung der Effektivität richtet sich nach der Aktivität des verwendeten Kalibrierpräparates. Sie ist so zu wählen, dass der statistische Zählfehler der Messung einen Wert von 5 % nicht überschreitet.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C33 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

3.5 BERECHNUNG DES ANALYSENERGEBNISSES

Für die C-14-Aktivitätskonzentration c der Probenlösung gilt Gleichung (3-3):

$$c = \frac{m_a \cdot (R_b - R_0)}{V \cdot m_c \cdot \varepsilon_r} \quad (3-3)$$

Die relative Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration von C-14 wird nach Gleichung (3-4) berechnet:

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\frac{\frac{R_0}{t_0} + \frac{R_b}{t_m}}{(R_b - R_0)^2} + \left(\frac{s(\varepsilon_r)}{\varepsilon_r}\right)^2} \quad (3-4)$$

Die relativen Standardmessunsicherheiten der Volumina sind im Vergleich zu den anderen Beiträgen vernachlässigbar klein.

Neben den bereits verwendeten Größen bedeuten:

- R_b Bruttoimpulsrate der Probe in s^{-1} ;
- t_m Messdauer der Probe in s;
- V eingesetztes Probenvolumen in l;
- m_a Bariumcarbonat-Auswaage in g;
- m_c Bariumcarbonat-Einwaage im Vial in g.

3.5.1 FEHLERBETRACHTUNG

Zur Abschätzung der Gesamtunsicherheit der berechneten Aktivitätskonzentration c ist neben dem statistischen Zählfehler der Fehler bei der Effektivitätsbestimmung (Kalibrierfehler) zu berücksichtigen, während Fehler bei der Bestimmung des eingesetzten Probenvolumens und Wägefehler zu vernachlässigen sind. Der relative Fehler der chemischen Ausbeute ist im Fehler der Effektivität mit 5 % enthalten.


Bei Aktivitätskonzentrationen deutlich oberhalb der Nachweisgrenze wird mit relativen Gesamtunsicherheiten von etwa $\pm 10\%$ zu rechnen sein, bei niedrigen Aktivitätskonzentrationen mit Fehlern von etwa $\pm 20\%$ und darüber.

Zusätzliche systematische Fehlerquellen können mitgefällte Radionuklide mit β -Maximalenergien über 156 keV sein, die im Trennungsgang nicht abgetrennt wurden, beispielsweise S-35, P-32, P-33 oder Ca-45.

3.6 NACHWEISGRENZE DES VERFAHRENS

Die Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration g erfolgt nach Gleichung (3-5):

$$g = \frac{m_a \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})}{V \cdot \varepsilon \cdot m_c} \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}\right)} \quad (3-5)$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C34 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Mit Verwendung von 2 g Bariumcarbonat für das Messpräparat, geringen Nulleffekten und einer Messzeit von 200 min wird eine Nachweisgrenze der anorganisch gebundenen C-14-Aktivitätskonzentration der Probe von etwa $50 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$ erreicht.

Durch höhere Einwaagen bis (maximal) 3 g Bariumcarbonat und Verlängerung der Messzeiten von Nulleffekt und Probe können ggf. auch niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden.

3.7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

3.7.1 CHEMIKALIEN


Nach Möglichkeit sollten analysenreine Chemikalien verwendet werden:

- Natriumcarbonat-Lösung, Na_2CO_3 : $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- C-14-Natriumcarbonat-Standard (z. B. PTB)
- Natriumhydroxid-Lösung, NaOH: $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- Salzsäure, HCl: $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- Toluol-Szintillator, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$ (zu Szintillationszwecken)¹

3.7.2 MATERIALIEN UND GERÄTE

- Extraktionsapparatur nach Abbildung 3-1
- Flüssigkeitszintillations-Spektrometer (nach Möglichkeit in Low-Level-Ausführung)
- Glas-Vials
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

¹ Gebrauchsfertiger Toluolszintillator ist im Handel erhältlich.

 Bundesaamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C35 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

4 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON STRONTIUM-90 (SR-90) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

4.1 ANWENDBARKEIT

Das im Folgenden beschriebene analytische Verfahren für die Bestimmung des mit einer Halbwertszeit von 28,6 Jahren langlebigen Strontium-90 in gesättigten Salzlösungen ist geeignet für die Untersuchung von Grubenwässern aus der Schachtanlage Asse. Dazu gehören hauptsächlich kontaminierte Laugen aus Sohlenschlitzen bzw. Laugensümpfen, die im Rahmen von Freigabeverfahren oder Bestandsanalysen zu charakterisieren sind. Das hier beschriebene Verfahren lässt sich mit geringen Modifikationen auch auf salzhaltige Wässer aus anderen Schachtanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) übertragen. Für weiterführende Hinweise zur Sr-89- und Sr-90-Bestimmung wird auf [2] verwiesen.

4.2 PROBEENTNAHME

Anweisungen zur Probeentnahme richten sich nach den konkreten betrieblichen Bedingungen und sind nicht Gegenstand dieser Verfahrensbeschreibung.


4.3 ANALYTIK

4.3.1 PRINZIP DER METHODE

Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 4-1 dargestellt. Die Aktivitätskonzentration des energiearmen β -Strahlers Sr-90 ($E_{\beta\max} = 0,5 \text{ MeV}$) wird über das mit einer Halbwertszeit von 64 Stunden kurzlebige, energiereiche Folgenuklid Y-90 ($E_{\beta\max} = 2,28 \text{ MeV}$) bestimmt. Eine Verdünnung der Probe mit entionisiertem Wasser zumindest auf das zweifache Volumen ist unerlässlich.

Zur Abtrennung des radioaktiven Strontiums wird die Probenlösung mit inaktivem Strontium-Träger versetzt. Die Erdalkalisulfate werden nach Zusatz einer gesättigten Ammoniumsulfat-Lösung mit Schwefelsäure gefällt. Während Strontiumsulfat fast vollständig ausfällt, bleibt Calciumsulfat zum Teil in Lösung. Dieser Schritt bewirkt neben der Anreicherung von Sr-90 auch eine Abtrennung von fast allen Elementen außer den Erdalkalien, Blei und Radium.

Die ausgefällten Sulfate werden in Carbonate umgewandelt und wieder gelöst. Mittels einer Bariumchromat-Fällung werden Barium, Radium und Blei als Chromate abgetrennt. Eine weitere Abtrennung des Calciums ist nicht erforderlich. Die seltenen Erden werden zusammen mit Yttrium in einer Scavenger-Fällung an Eisenhydroxid mitgefällt. Durch Bestimmung der Strontiumkonzentration der verbleibenden Lösung kann die chemische Ausbeute der Strontiumabtrennung ermittelt werden. Nach Zusatz von inaktivem Yttrium-Träger und definierter Wartezeit zur Nachbildung des Tochternuklides Y-90 wird Yttrium als Hydroxid aus der Lösung abgetrennt und zu einem Oxalatpräparat verarbeitet. Aus der Aktivitätsmessung der Betastrahlung des Y-90 und unter Berücksichtigung der Gleichgewichtseinstellung zwischen Sr-90 und Y-90 ergibt sich der Gehalt an Sr-90. Nach dem Lösen des Oxalatpräparates wird die chemische Ausbeute der Yttriumabtren-

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C36 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

nung anhand der vorliegenden Yttriumkonzentration bestimmt, die entweder durch komplexometrische Titration oder mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie ermittelt werden kann.

Die hier angewandte Methode zur Ausbeutebestimmung der Strontiumabtrennung setzt voraus, dass der Gehalt an inaktivem Strontium in der Probe gegenüber der zugesetzten Trägermenge von 100 mg zu

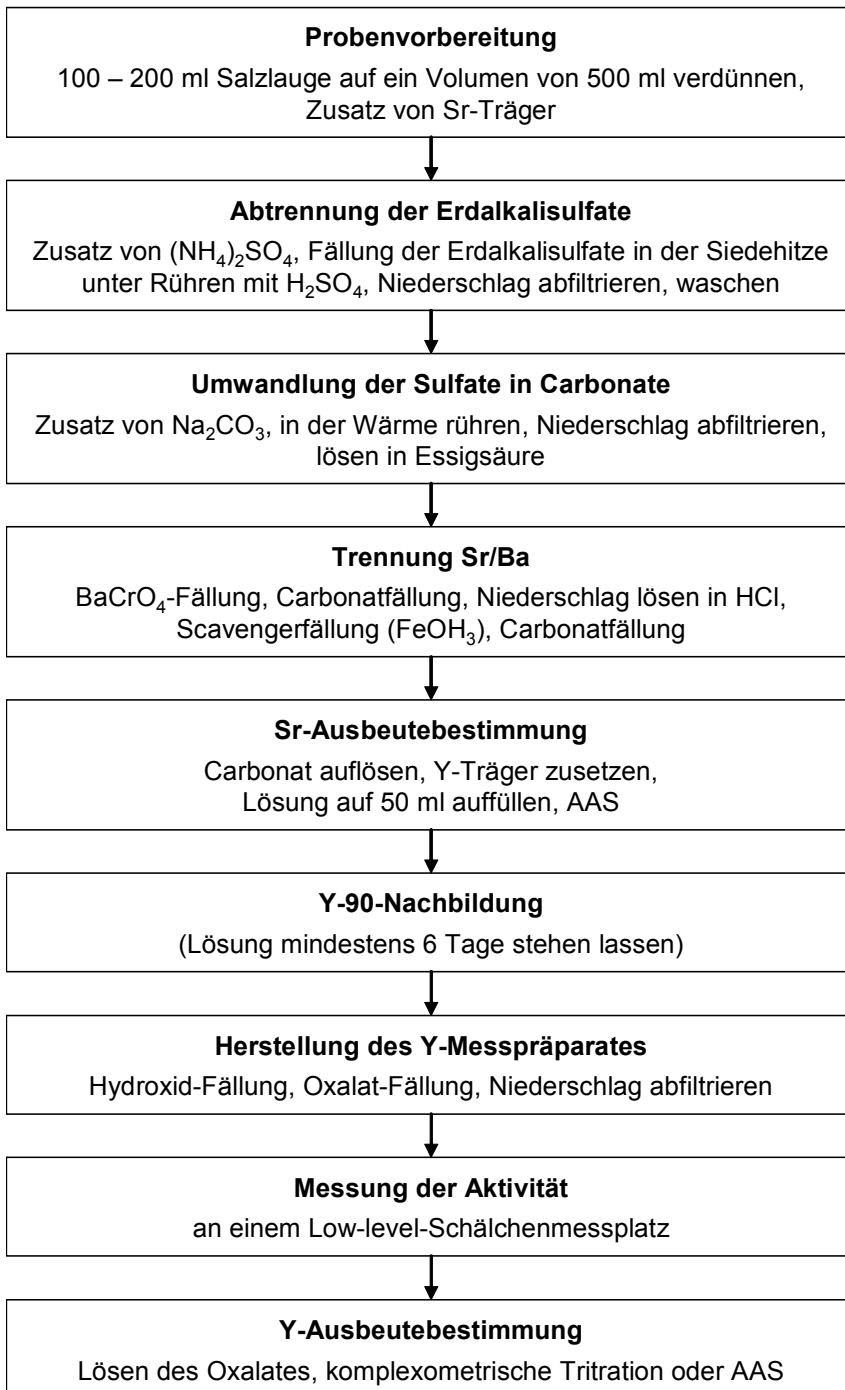



Abbildung 4-1: Prinzip der Bestimmung von Sr-90 in gesättigten Salzlösungen

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C37 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

vernachlässigen ist (der natürliche Strontiumgehalt beträgt ca. 1/70 des Gehaltes an Calcium). Ist dies nicht der Fall, muss eine Bestimmung des Strontiumgehaltes der Probe vor Beginn des Trennungsgangs erfolgen.

Das Datum der Probenahme (Zeitpunkt t_1) ist bei der Berechnung der Aktivitätskonzentration zu berücksichtigen, wenn die Analyse nicht innerhalb von ca. sechs Monaten erfolgen kann.

4.3.2 PROBENVORBEREITUNG

4.3.2.1 Eine 100 bis 200 ml Probe des zu untersuchenden Grubenwassers wird mit 10 ml Strontium-Trägerlösung (100 mg Sr^{2+}) versetzt und auf ein Volumen von 500 ml mit deionisiertem Wasser verdünnt. Bei unbekannter Dichte der Probe erfolgt die Aliquotierung durch eine Abmessung des Volumens. Falls mit einem Strontiumgehalt der ursprünglichen Probe von mehr als $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ zu rechnen ist, wird die Ausgangskonzentration an Strontiumionen gemessen, um eine verlässliche Ausbeutekontrolle zu ermöglichen. Dazu wird 1 ml der Probenlösung entnommen, mit dest. Wasser auf ein Volumen von 100 ml verdünnt und das Messergebnis als Ausgangswert bei der Berechnung der chemischen Ausbeute berücksichtigt.

Anmerkung

Für die Bestimmung der Strontiumionenkonzentration der Ausgangslösung ist eine an die spezifische Matrix der Probe angepasste Eichkurve aufzunehmen.

4.3.2.2 Die Probenlösung wird mit 5 ml Zitronensäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und einigen Tropfen Methylrot-Lösung versetzt; unter Rühren wird konzentrierte NH_3 -Lösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bis zum Indikatorumschlag nach gelb (pH-Wert ca. 5) hinzugefügt.

4.3.3 RADIOCHEMISCHE TRENNUNGEN

4.3.3.1 Die Probenlösung wird unter Rühren auf ca. $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und nach Zusatz von 50 ml gesättigter Ammoniumsulfat-Lösung werden in der Siedehitze die Erdalkalisulfate gefällt. Dazu wird die Probenlösung mit ca. 0,5 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bis zum Indikatorumschlag nach rot versetzt und ca. 5 Minuten in der Siedehitze gerührt. Anschließend wird die Lösung zum Abkühlen und zum Absetzen des feinen weißen Niederschlages über Nacht (oder mindestens 2 Stunden) stengelassen.

Die überstehende Lösung wird abgesaugt und verworfen. Der Sulfatniederschlag wird in einer Vakuumfiltriereinrichtung über ein Weissbandfilter abfiltriert und mit dest. Wasser gründlich gewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag wird anschließend in ein 100-ml-Becherglas gelegt und mit ca. 50 ml dest. Wasser überschichtet.

4.3.3.2 Die Probe wird nach Zusatz von ca. 5 g Natriumcarbonat unter Rühren bis ca. $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt; das Rühren wird über einen Zeitraum von etwa 8 Stunden mit aufgesetztem Uhrglas fortgesetzt. Der Niederschlag wird in einer Vakuumfiltriereinrichtung über ein Weissbandfilter abfiltriert, mit dest. Wasser und ca. 50 ml 1%iger NaCO_3 -Lösung gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden verworfen.

4.3.3.3 Nachdem der Aufsatz der Filtriereinrichtung mit einer sauberen Saugflasche gekoppelt wurde, wird der Carbonatniederschlag auf dem Filter mit möglichst wenig (ca. 5 ml) warmer Essigsäure ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst, die Lösung im Vakuum abgesaugt und das Filter zweimal mit jeweils 5 ml dest. Wasser nachgewaschen. Die Lösung wird in ein Becherglas überführt, die Saugflasche mit dest. Wasser gespült und das Spülwasser ebenfalls in das Becherglas gegeben. Anschließend wird die Lösung mit 2 ml Barium-Trägerlösung (20 mg Ba^{2+}) versetzt. Die Lösung wird mit Natriumacetat-Lösung ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C38 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Nach Zusatz von 1 ml Natriumchromat-Lösung ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wird kurze Zeit (ca. 5 Minuten) in der Siedehitze gerührt, der Niederschlag danach über ein Weißbandfilter im Glastrichter abfiltriert. Das Filtrat wird nochmals mit 2 ml Barium-Trägerlösung versetzt (pH-Wert von 4,5 überprüfen) und ohne weiteren Zusatz von Chromat in der Siedehitze unter Rühren auf etwa 50 ml eingengt. Anschließend wird die Lösung ebenfalls über ein Weißbandfilter im Glastrichter in ein Zentrifugenglas (100 ml) filtriert.

4.3.3.4 Zum Filtrat werden ca. 10 ml gesättigte Ammoniumcarbamat-Lösung und ca. 5 ml Ammoniak-Lösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gegeben. Bei mindestens 4000 Umdrehungen pro Minute wird 10 Minuten lang zentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert und verworfen.

4.3.3.5 Der Rückstand wird in Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst, in ein Becherglas überführt und mit 2 bis 3 Tropfen Wasserstoffperoxid ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgekocht, um überschüssiges Chromat zu reduzieren. Nach Zusatz von 1 ml Eisen-Trägerlösung (10 mg Fe^{3+}) wird in der Siedehitze mit konzentrierter Ammoniak-Lösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Eisenhydroxid ausgefällt. Gemeinsam mit Yttrium werden bei dieser Hydroxidfällung andere Elemente der Seltenen Erden (z. B. La, Eu) ebenfalls aus der Lösung entfernt. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas abgedeckt. Sobald sich der Niederschlag zusammenballt, wird über ein Weissbandfilter filtriert und der Zeitpunkt der Yttriumabtrennung (t_2) notiert.


4.3.3.6 Das Filtrat wird sofort in der Siedehitze mit ca. 15 ml gesättigter Ammoniumcarbamat-Lösung bis zur vollständigen Fällung der Erdalkalicarbonate versetzt. Nach kurzem Abkühlen und Absetzen des Niederschlages wird in einer Vakuumfiltrationseinrichtung über ein Blaubandfilter filtriert und das Carbonat mehrfach mit destilliertem Wasser (mindestens 3 x 20 ml) gewaschen.

4.3.3.7 Das Filter mit dem Niederschlag wird in einen Glastrichter gelegt, dessen Auslauf in einen 50-ml-Maßkolben mündet. Mit ca. 10 ml Salzsäure ($4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wird das Strontiumcarbonat auf dem Filter gelöst und die Lösung in den Maßkolben gespült. Das Filter wird mit dest. Wasser nachgewaschen. Nach Zusatz von 10 ml Yttrium-Trägerlösung (30 mg Y^{3+}) wird die Lösung im Maßkolben bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufgefüllt.

4.3.3.8 Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute der Strontiumabtrennung mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie werden 0,5 ml dieser Lösung entnommen und in einen 250-ml-Maßkolben pipettiert. Nach Zusatz von 1 ml KCl-Lösung ($3,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wird bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufgefüllt und die Strontiumionenkonzentration dieser Lösung gemessen.

4.3.3.9 Nach 6 bis 8 Tagen wird das nachgebildete Y-90 abgetrennt. Dazu wird die Lösung in ein 250-ml-Becherglas überführt, der Maßkolben mit dest. Wasser ausgespült und das Spülwasser zur Probenlösung hinzugefügt. Die Lösung wird in der Siedehitze bis zur vollständigen Fällung des Yttriumhydroxides mit ca. 20 ml konzentrierter Ammoniak-Lösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt. Der Niederschlag wird über ein Schwarzbandfilter filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und anschließend in ca. 5 ml Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst. Der Zeitpunkt der Filtration (t_3) wird notiert. Zur vollständigen Abtrennung von Strontiumionen wird die Hydroxidfällung wiederholt.

4.3.3.10 Zur salzsauren Lösung des umgefällten Yttriumhydroxidniederschlags wird ein Tropfen Methylrot-Lösung gegeben und mit ca. 5 ml Ammoniak-Lösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bis zum Indikatorumschlag nach gelb versetzt. Unter Rühren wird tropfenweise verdünnte Salzsäure ($4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bis zum erneuten Indikatorumschlag nach rot (pH 2 bis 3) zugesetzt, zum Sieden erwärmt und 10 ml gesättigte Oxalsäure-Lösung hinzugefügt. Mit aufgesetztem Uhrglas wird das Becherglas etwa 15 Minuten in der Hitze stehengelassen. Das ausgefallene Yttriumoxalat wird nach dem Abkühlen der Lösung in einer Vakuumfiltrationseinrichtung über ein Blaubandfilter abfiltriert, mit dest. Wasser und mit Aceton gewaschen und in einem Messschälchen an der Luft getrocknet.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C39 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

4.3.3.11 In unmittelbarem Anschluss wird die β -Zählrate des Yttriumpräparates in einer Low-Level-Messanordnung bestimmt. Der Zeitpunkt des Beginns der Messung (t_4) wird notiert.

4.3.3.12 Erfolgt die anschließende Ausbeutebestimmung der Yttriumabtrennung über eine komplexometrische Titration, wird das Yttriumoxalatpräparat (mit Filter) in einem Erlenmeyerkolben in genau 20 ml EDTA-Lösung unter Zusatz von 10 ml Ammoniumchloridpuffer gelöst und gegen Eriochromschwarz T auf bleibenden Rotstich titriert. Der Gehalt der Yttrium-Trägerlösung wird ebenso bestimmt. Durch Titration der EDTA-Lösung (Titer = 1) mit der Magnesiumchlorid-Lösung wird deren Titer bestimmt.

Zur Messung der Yttriumionenkonzentration mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie wird das Yttriumoxalatpräparat mit dest. Wasser vom Filter in ein 250-ml-Becherglas gespült. Nach Zusatz von 10 ml konzentrierter Salpetersäure und 1 ml Wasserstoffperoxid wird auf dem Sandbad abgeraucht. Um das Oxalat vollständig zu zerstören, wird der Rückstand nochmals mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid versetzt und die Lösung abgeraucht. Der Rückstand wird in ca. 15 ml konzentrierter Salzsäure in der Wärme gelöst und mit dest. Wasser in einen 250-ml-Maßkolben überführt. Nach Zusatz von 0,5 ml KCl-Lösung ($3,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wird bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufgefüllt.

Die chemische Ausbeute der Yttriumabtrennung liegt erfahrungsgemäß bei etwa 95 %.

4.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

Die Messung der Betaaktivität des Yttriumoxalatpräparates erfolgt mit einer Low-Level-Antikoinzidenz-Messanordnung, bestehend aus einem Durchflussproportionalzählrohr und einem Schirmzählrohr. Die Nulleffektzählrate wird für jeden Messplatz unter Verwendung eines Messschälchens mit eingelegtem Filter bestimmt.

Die Messzeiten des Nulleffektes und der Proben liegen in der Regel bei 1000 Minuten.


4.4.1 KALIBRIERUNG

Zur Kalibrierung wird eine Sr-90-Lösung bekannter Aktivität verwendet, bei der radioaktives Gleichgewicht zwischen Sr-90 und Y-90 vorausgesetzt werden kann. Da das zu messende Radionuklid Y-90 vom Mutternuklid getrennt werden muss, wird zur Herstellung von mindestens drei Kalibrierpräparaten unterschiedlicher Aktivitäten sinngemäß nach den Punkten 4.3.3.9 bis 4.3.3.12 dieser Vorschrift verfahren. Nachdem die chemische Ausbeute der Yttriumabtrennung als Quotient des Yttriumgehaltes des gelösten Oxalatpräparates und des mit 30 mg Y^{3+} zugesetzten Trägers nach Gleichung (4-1) oder (4-2) ermittelt wurde, ergibt sich der Kalibrierfaktor unter Beachtung der Zerfallszeit des Y-90 nach Gleichung (4-3).

$$\eta_Y = \frac{V_{\text{EDTA}} - (V_{\text{Pr}} \cdot T)}{V_{\text{EDTA}} - (V_{\text{Tr}} \cdot T)} \quad (4-1)$$

$$\eta_e = \frac{C_E \cdot V_M}{m_T} \quad (4-2)$$

$$f = \frac{A_{\text{St}} \cdot e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{\text{A},1}}}{R_{\text{b,K}} - R_0} \cdot \frac{1}{\eta_Y} \quad (4-3)$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C40 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

In den Gleichungen (4-1) bis (4-3) bedeuten:

η_Y	chemische Ausbeute der Yttriumabtrennung (Zahl ≤ 1);
V_{Pr}	Verbrauch der Probe an $MgCl_2$ -Lösung in ml;
V_{Tr}	Verbrauch der Yttrium-Trägerlösung an $MgCl_2$ -Lösung in ml;
V_{EDTA}	Vorgelegtes Volumen der EDTA-Lösung in ml;
T	Titer der $MgCl_2$ -Lösung;
η_e	chemische Ausbeute der Yttrium- bzw. Strontiumabtrennung (Zahl ≤ 1);
C_E	ermittelte (AAS) Elementkonzentration (Y bzw. Sr) der Messprobe in $mg \cdot l^{-1}$;
V_M	Volumen der Messprobe in l;
m_T	mit der Trägerlösung zugesetzte Masse des Elementes (Y bzw. Sr) in mg;
f	Kalibrierfaktor in Bq·s;
A_{St}	eingesetzte Standardaktivität in Bq;
$R_{b,K}$	Bruttozählrate des Kalibrierpräparates in s^{-1} ;
R_0	Nulleffektzählrate in s^{-1} ;
λ_{Y-90}	Y-90 Zerfallskonstante ($3,01 \cdot 10^{-6} s^{-1}$; $1,08 \cdot 10^{-2} h^{-1}$);
$t_{A,1}$	Zeitdifferenz zwischen der Mitte der Messzeit und der Yttriumabtrennung aus der Sr-90-Standardlösung (Oxalatfällung).

Für die energiereiche Betastrahlung des Y-90 kann eine Absorption innerhalb der Schicht des Yttriumoxalatpräparates vernachlässigt werden, sodass der Kalibrierfaktor auch bei geringfügig variierender Schichtdicke infolge von unterschiedlichen chemischen Ausbeuten konstant bleibt. Bei Verwendung von handelsüblichen Mehrfach-Schälchenmessplätzen wird in der Praxis mit einem mittleren Kalibrierfaktor für alle Messplätze gerechnet, da minimale Abweichungen der ermittelten Werte für die einzelnen Messplätze in der Regel vernachlässigbar sind.

4.5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

4.5.1 GLEICHUNGEN ZUR BERECHNUNG DER SR-90-AKTIVITÄTSKONZENTRATION

Die Bestimmung der Sr-90-Aktivitätskonzentration der Probe erfolgt über das nachgewachsene Y-90 durch eine Betamessung des Yttriumoxalatpräparates unter Anwendung der Gleichungen (4-4) bis (4-9). Bei der Berechnung der Sr-90-Aktivitätskonzentration der Probe nach Gleichung (4-9) kann eine Zerfallskorrektur der Sr-90-Aktivität entfallen, wenn die Analyse innerhalb weniger Monate nach der Probeentnahme erfolgt. Gegenüber der Halbwertszeit des Sr-90 (28,6 Jahre) ist die Wartezeit dann gering und kann vernachlässigt werden. Die Aktivitätsabnahme beträgt nach drei Monaten nur 0,6 %, nach sechs Monaten etwa 1 %.

$$t_{A,2} = t_4 - t_3 + \frac{t_m}{2} \quad (4-4)$$

$$A_{Y-90} = (R_b - R_0) \cdot f \cdot e^{\lambda_{Y-90} \cdot t_{A,2}} \quad (4-5)$$

$$t_B = t_3 - t_2 \quad (4-6)$$

$$A_{Sr-90} = A_{Y-90} \cdot \frac{50}{49,5} \cdot \frac{1}{\eta_Y} \cdot \frac{1}{(1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_B})} \quad (4-7)$$



Bundesanmt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C41 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

$$t_c = t_3 - t_1 \quad (4-8)$$

$$c_{\text{Sr-90}} = A_{\text{Sr-90}} \cdot \frac{1000}{V} \cdot \frac{1}{\eta_{\text{Sr}}} \cdot e^{\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t_c} =$$

$$(R_b - R_0) \cdot f \cdot e^{\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{A,2}} \cdot \frac{50 \cdot e^{\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t_c} \cdot 1000}{49,5 \cdot \eta_{\text{Y}} \cdot 1 - (e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_B}) \cdot V \cdot \eta_{\text{Sr}}} \quad (4-9)$$

Neben den bereits definierten Symbolen bedeuten:

- A_r Aktivitäten der Radionuklide Y-90 bzw. Sr-90 zum Zeitpunkt der Abtrennung des Yttriums vom Strontium (Hydroxidfällung) in Bq;
- $C_{\text{Sr-90}}$ Sr-90-Aktivitätskonzentration der Probe in Bq·l⁻¹;
- R_b Bruttozählrate des Yttriumoxalatpräparates der Probe in s⁻¹;
- λ_r Zerfallskonstanten der Radionuklide Y-90 bzw. Sr-90;
- η_e chemische Ausbeuten der Elementabtrennungen (Y bzw. Sr);
- V eingesetztes Volumen der zu analysierenden Probe in ml;
- t_1 Bezugszeitpunkt;
- t_2 Zeitpunkt der ersten Hydroxidfällung (Beginn des Nachwachsens von Y-90);
- t_3 Zeitpunkt der Abtrennung des nachgebildeten Y-90 (Beginn des Abklingens der Y-90-Aktivität);
- t_4 Zeitpunkt des Messbeginns;
- $t_{A,2}$ Zeitdifferenz von der Hydroxidfällung bis zur Mitte der Messzeit (Abklingen Y-90);
- t_B Zeitdifferenz zwischen Carbonat- und Hydroxidfällung (Anwachsen Y-90);
- t_c Zeitdifferenz vom Bezugsdatum der Probe bis zur Abtrennung von Yttrium (Abklingen Sr-90);
- t_m Dauer der Aktivitätsmessung des Yttriumoxalatpräparates in s.

4.5.2 RECHENBEISPIEL

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration von Sr-90 in einer salzhaltigen Grubenwasserprobe wird mit den hier genannten, üblichen Analysendaten an einem Beispiel veranschaulicht. Die Bestimmung der chemischen Ausbeute der Yttriumabtrennung erfolgte hier über eine komplexometrische Titration.

4.5.2.1 Chemische Ausbeute der Yttriumabtrennung

Verbrauch der Magnesiumchlorid-Lösung


Präparat $V_{\text{Pr}} = 3,75$ ml;

Y-Träger $V_{\text{Tr}} = 3,10$ ml;

vorgelegte EDTA-Lösung $V_{\text{EDTA}} = 20,0$ ml; $T = 1,00$.

Nach Gleichung (4-1) ergibt sich die chemische Ausbeute der Y-Abtrennung zu

$$\eta_{\text{Y}} = \frac{20,0 - 3,75 \cdot 1,00}{20,0 - 3,10 \cdot 1,00} = 0,962 = 96,2 \%$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C42 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

4.5.2.2 Y-90-Aktivität zum Zeitpunkt Yttriumabtrennung

Mit den Analysendaten:

$$\begin{aligned}
 t_m &= 6,0 \cdot 10^4 \text{ s;} \\
 R_o &= 0,008 \text{ s}^{-1}; \\
 R_b &= 0,120 \text{ s}^{-1}; \\
 f &= 2,52 \text{ Bq}\cdot\text{s;} \\
 t_{A,2} &= 10,17 \text{ h}
 \end{aligned}$$

wird die Y-90-Aktivität zum Zeitpunkt der Yttriumabtrennung (t_3) nach Gleichung (4-5) berechnet.

$$A_{Y-90} = (0,120 - 0,008) \cdot 2,52 \cdot e^{1,08 \cdot 10^{-2} \cdot 10,17} = 0,315 \text{ Bq}$$

4.5.2.3 Sr-90-Aktivität zum Zeitpunkt der Analyse

Auf Grundlage der ermittelten Y-90 Aktivität und unter Berücksichtigung der Gleichgewichtseinstellung zwischen Sr-90 und Y-90 in der Wartezeit (t_B) sowie der chemischen Ausbeute der Y-Abtrennung wird die Sr-90 Aktivität zum Zeitpunkt t_2 nach Gleichung (4-7) berechnet.

Mit

$$t_B = 144 \text{ h}$$

ergibt sich

$$A_{Sr-90} = 0,315 \cdot 1,01 \cdot 1,04 \cdot \frac{1}{(1 - e^{-1,08 \cdot 10^{-2} \cdot 144})} = 0,419 \text{ Bq}$$

4.5.2.4 Sr-90-Aktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Probenahme

Da eine Wartezeit zwischen der Probeentnahme und der Analyse von wenigen Wochen angenommen wird, entfällt eine Korrektur für den radioaktiven Zerfall des Sr-90. Mit den weiteren Analysendaten wird die Sr-90 Aktivitätskonzentration nach Gleichung (4-9) berechnet, wobei für den Korrekturfaktor „ $e^{\lambda_{Sr-90} t_C}$ “ der Wert 1 verwendet wird.

$$\begin{aligned}
 V &= 100 \text{ ml;} \\
 \eta_{Sr} &= 0,720.
 \end{aligned}$$

$$C_{Sr-90} = \frac{0,419 \cdot 1000}{100 \cdot 0,72} = 5,8 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C43 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

4.5.3 ERGEBNISUNSIHERHEITEN

Die relative Standardabweichung der Nettozählrate bei der Messung der Y-90-Aktivität des Oxalatpräparates wird bei gleicher Messzeit des Nulleffektes und der Probe nach Gleichung (4-10) berechnet.

$$s(R_n) = \frac{2 \cdot \sqrt{(R_b + R_0)} \cdot t_0}{(R_b + R_0) \cdot t_0} \quad (4-10)$$

Die Unsicherheit der ermittelten Sr-90-Aktivitätskonzentration der Probe wird nach Gleichung (4-11) mit einem geschätzten experimentellen Fehler (ca. 20 %), der im Wesentlichen die Unsicherheiten des Kalibrierfaktors und der chemischen Ausbeute enthält, berechnet.

$$s(c_{Sr-90}) = \sqrt{s(R_n)^2 + s(\text{exp})^2} \quad (4-11)$$

Darin bedeuten:

$s(R_n)$	relative Standardabweichung der Nettozählrate;
R_n	Nettozählrate des Yttriumoxalatpräparates in s^{-1} ;
R_b	Bruttozählrate des Yttriumoxalatpräparates in s^{-1} ;
R_0	Nulleffektzählrate in s^{-1} ;
$s(c_{Sr-90})$	relative Standardabweichung der Sr-90-Aktivitätskonzentration;
$s(\text{exp})$	Unsicherheit von Kalibrierfaktor, Ergebnissen der Konzentrationsbestimmung, der Wägung und des Pipettierens (geschätzte Größe).


Bei der Berechnung der Standardabweichungen werden die Unsicherheiten der Aufbau- und Abklingzeiten sowie des eingesetzten Probenvolumens als klein eingeschätzt und vernachlässigt. Die zum Teil hohen Dichten von Grubenwässern (bis ca. $1,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) müssen jedoch bei der Entnahme von Teilproben unbedingt beachtet werden.

Systematische Fehlerquellen können auftreten, wenn mitgefällte Radionuklide, die im Trennungsgang nicht vollständig abgetrennt wurden (z. B. Ba-140/La-140, Ce-141, Ce-144 sowie Tochternuklide der natürlichen Ra-228- und Ra-226-Zerfallsreihen), zum Messergebnis beitragen und damit eine zu hohe Sr-90-Aktivität vortäuschen. Es ist deshalb vorteilhaft, die Strontiumionen enthaltende Lösung (Filtrat aus dem in Punkt 4.3.3.11 beschriebenen Analysenschritt) bis zur Plausibilitätsprüfung des Messergebnisses aufzubewahren.

Anmerkungen

Besteht ein Verdacht auf systematische Fehler, sollte die Messung des Yttriumoxalatpräparates im Abstand von etwa 3 Tagen wiederholt werden (Kontrolle des Zerfalls von Y-90).

Eine wiederholte Yttrium-Abtrennung und erneute β -Messung des Yttriumoxalatpräparates kann ebenfalls Hinweise auf evtl. Verunreinigungen liefern.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C44 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

4.6 NACHWEISGRENZE DES VERFAHRENS

Die Berechnung der Nachweisgrenze der Sr-90-Aktivitätskonzentration wird in Anlehnung an die Empfehlungen in [1] bei gleicher Messdauer des Nulleffektes und der Messpräparate nach Gleichung (4-12) berechnet.

$$g_{\text{Sr-90}} = \frac{1000}{V \cdot \eta_Y \cdot \eta_{\text{Sr}}} \cdot \frac{50}{49,5} \cdot 4,645 \cdot f \cdot \sqrt{\frac{2R_0}{t_m}} \cdot \frac{e^{\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{A,2}}}{(1 - e^{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_B})} \cdot e^{\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t_C} \quad (4-12)$$

Auch hier kann bei kurzer Wartezeit (kleiner als 6 Monate) nach der Probenentnahme eine Korrektur für den Zerfall des Sr-90 in dieser Zeit entfallen.

Mit den in Abschnitt 4.5.2 dieser Vorschrift beispielhaft angegebenen Analysendaten ergibt sich eine Nachweisgrenze der Sr-90-Aktivitätskonzentrationen von 0,125 Bq l⁻¹.

4.7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

4.7.1 CHEMIKALIEN

Es sollten nach Möglichkeit analysenreine Chemikalien verwendet werden:

- Aceton, CH₃ · CO · CH₃
- Ammoniumchlorid-Puffer, NH₄OH/NH₄Cl: pH-Wert 10
- Ammoniak-Lösung: 13 mol·l⁻¹, carbonatfrei, NH₃ · H₂O
- Ammoniumcarbamat-Lösung, [NH₄][CO₂NH₂]: gesättigte Lösung von Ammoniumamidocarbonat (Raumtemperatur)
- Ammoniumchlorid, NH₄Cl
- Ammoniumsulfat-Lösung, (NH₄)₂SO₄: gesättigte Lösung von Ammoniumsulfat (Raumtemperatur)
- Bariumchlorid (Trägerlösung): 10 mg·ml⁻¹ Ba²⁺ (17,78 g·l⁻¹ BaCl₂ · 2H₂O)
- Eisenchlorid: 10 mg·ml⁻¹ Fe³⁺ (48,4 g·l⁻¹ FeCl₃ · 6H₂O); 100 mg·ml⁻¹ Fe³⁺ (484 g·l⁻¹ FeCl₃ · 6H₂O)
- Eriochromschwarz T: 2%ige Lösung in Ethanol absolut
- Essigsäure, CH₃COOH: 6 mol·l⁻¹
- Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Dinatriumsalz: 0,02 mol·l⁻¹ (7,4448 g·l⁻¹ Titriplex III)
- Ethanol, 95 %
- Magnesiumchlorid: 0,02 mol·l⁻¹ (4,0662 g·l⁻¹ MgCl₂ · 6H₂O)
- Natriumacetat: 3 mol·l⁻¹ (402,2 g·l⁻¹ CH₃COONa · 3H₂O)
- Natriumcarbonat, Na₂CO₃
- Natriumchromat: 1 mol·l⁻¹ (161,97 g·l⁻¹ Na₂CrO₄)



Bundesamt für Strahlenschutz


Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C45 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

- Natriumcarbonat, Na_2CO_3 : gesättigte Lösung (Raumtemperatur); 1%ige Lösung
- Salpetersäure: $14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$ (konz.)
- Salzsäure, HCl : $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- Schwefelsäure, H_2SO_4 : $18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (konz.); 1%ige Lösung
- Strontiumnitrat (Trägerlösung): $10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Sr}^{2+}$ [$24,15 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Sr}(\text{NO}_3)_2$]
- Wasserstoffperoxid, H_2O_2 : $10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- Yttriumchlorid (Trägerlösung): $3 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Y}^{3+}$ ($10,03 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Sr-85-Lösung (ca. $1 \text{ Bq}\cdot\text{ml}^{-1}$ und $10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Sr}^{2+}$ -Träger)

4.7.2 MATERIALIEN UND GERÄTE

- Low-Level-Gasdurchflusszählrohr mit Antikoinzidenz-Einkanal-Auswerteeinheit
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C47 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

5 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON TECHNETIUM-99 (TC-99) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

5.1 ANWENDBARKEIT

Das im Folgenden beschriebene Analyseverfahren für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Technetium-99 (Tc-99) in gesättigten Salzlösungen ist geeignet für die Untersuchung von Grubenwässern aus der Schachtanlage Asse. Dazu gehören im Wesentlichen kontaminierte Laugen aus Sohlenschlitzen bzw. Laugensümpfen, die im Rahmen von Freigabeverfahren oder Bestandsanalysen zu charakterisieren sind. Diese Methode kann auch für die Analyse salzhaltiger Wässer aus anderen Schachtanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) eingesetzt werden. Weiterführende Hinweise zur Bestimmung von Tc-99 in unterschiedlichen Matrices sind den Ausführungen in [3] und [4] zu entnehmen.

5.2 PROBEENTNAHME

Angaben zur Probeentnahme sind den entsprechenden betrieblichen Regelungen zu entnehmen.

5.3 ANALYTIK

5.3.1 PRINZIP DER METHODE

Das Verfahren beruht auf der Abtrennung des Pertechetat-Ions (TcO_4^-) aus der Probenlösung mit Hilfe der Extraktionschromatographie an TEVA-SpecTM. Die Messung der β -Strahlung ($E_{\beta, \text{max}} = 300 \text{ keV}$) des mit einer Halbwertszeit von $2,1 \cdot 10^5$ Jahren langlebigen Tc-99 erfolgt im Flüssigszintillationszähler (LSC). Die chemische Ausbeute der Analyse wird mit Hilfe des Trägerelementes Rhenium durch emissionsspektrometrische Messung (ICP-OES, inductively coupled plasma optic emission spectroscopy) bestimmt. Bei Verwendung von Probenvolumina bis 0,07 l werden chemische Ausbeuten von 80 % bis 100 % erreicht. Eine Verdünnung der Probe mit entionisiertem Wasser auf das drei- bis vierfache Volumen ist unerlässlich.

In Abhängigkeit von der Herkunft der zu analysierenden Probe ist eine einfache bzw. aufwändige Abtrennung der Probenmatrix erforderlich. Bei C-14 und/oder Cs-137 kontaminierten Proben müssen u. U. Dekontaminationsfaktoren von 10^3 bis 10^6 erreicht werden. Auch bei höheren Pb-210-Aktivitätskonzentrationen (oberhalb von etwa 10 Bq/l) kommt das in Abbildung 5-1 dargestellte Verfahrensschema zur Anwendung. Für alle anderen Proben (z. B. kontaminationsfreie Zuläufe) kommt die in Abbildung 5-2 schematisch dargestellte, vergleichsweise einfache Methode zum Einsatz.

Bei Verwendung eines Low-Level-LSC-Messgerätes und Messzeiten von 100 bis 1000 Minuten werden mit dem beschriebenen Verfahren Nachweisgrenzen der Tc-99-Aktivitätskonzentration von etwa $1 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ bis $0,3 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ erreicht.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C48 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

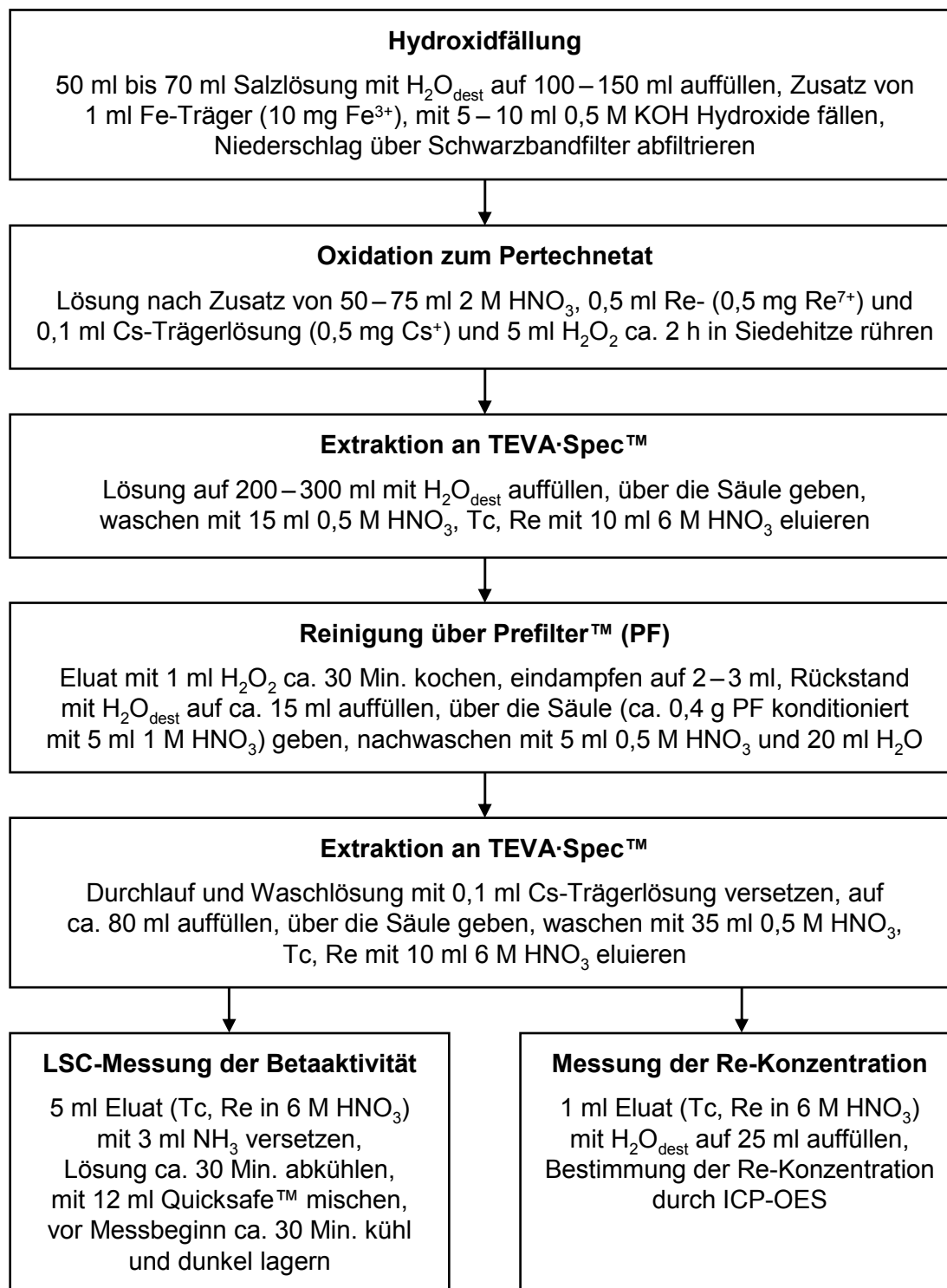



Abbildung 5-1: Schema des Verfahrens zur Bestimmung der Tc-99-Aktivitätskonzentration von kontaminierten (C-14, Cs-137, Pb-210) Salzlösungen

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C49 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

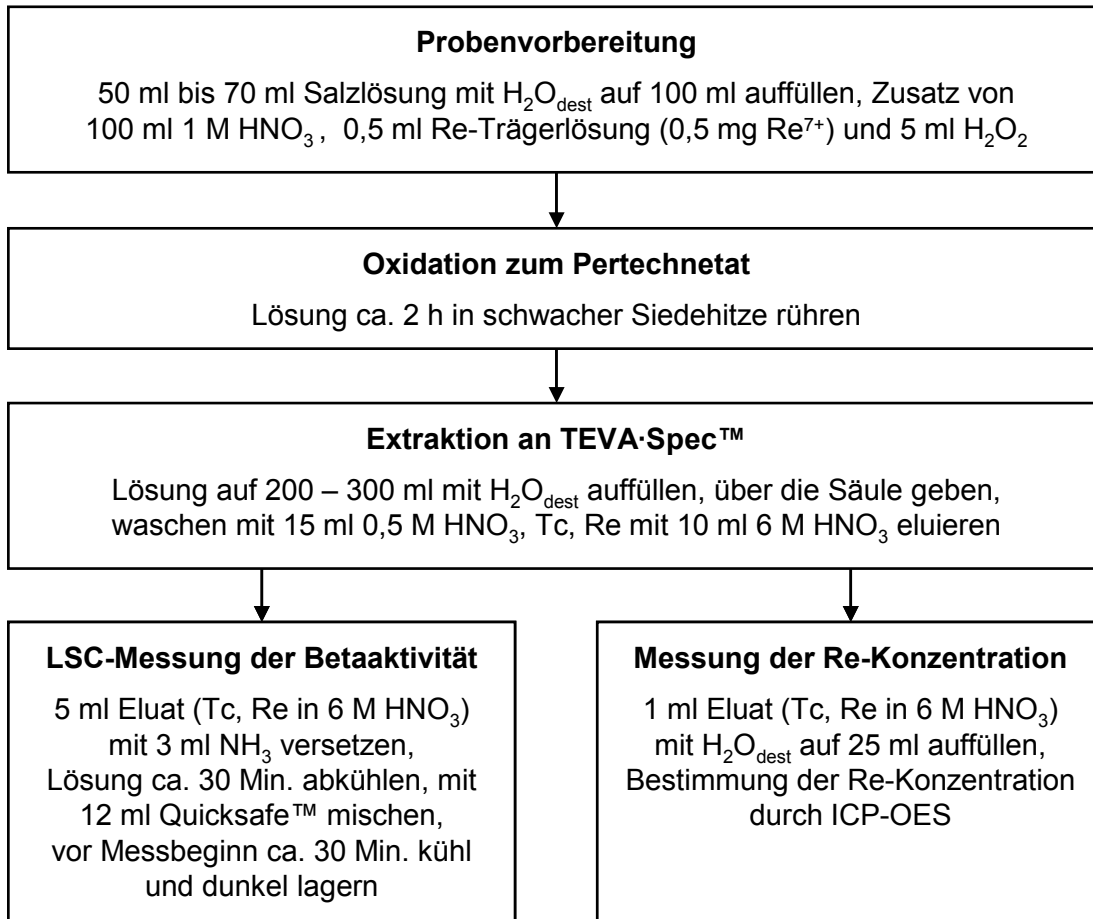



Abbildung 5-2: Schema des Verfahrens zur Bestimmung der Tc-99-Aktivitätskonzentration von Salzlösungen

5.3.2 PROBENVORBEREITUNG

5.3.2.1 Zur Hydroxidfällung nach Abbildung 5-1 wird eine 50- bis 70-ml-Probe mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 100 ml bis 150 ml verdünnt. Nach Zusatz von 1 ml Eisen-Trägerlösung (10 mg Fe³⁺) werden in der Siedehitze die Hydroxide mit 5 bis 10 ml Kaliumhydroxid-Lösung (0,5 mol·l⁻¹) gefällt. Der Niederschlag wird über ein Schwarzbandfilter abfiltriert, mit ca. 10 ml deionisiertem Wasser gewaschen und anschließend verworfen. Durch Zusatz von 50 ml bis 75 ml verdünnter Salpetersäure (2 mol·l⁻¹) wird die Probenlösung auf eine Salpetersäurekonzentration von 0,5 mol·l⁻¹ eingestellt. Anschließend werden 0,5 ml Rhenium-Trägerlösung (0,5 mg Re⁷⁺) und 0,1 ml Cäsium-Trägerlösung (0,5 mg Cs⁺) zugesetzt.

Zur Probenvorbereitung nach Abbildung 5-2 wird eine 50- bis 70-ml-Probe des zu untersuchenden Grubenwassers mit 0,5 ml Rhenium-Trägerlösung (0,5 mg Re⁷⁺) versetzt, mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 100 ml verdünnt und durch Zusatz von 100 ml verdünnter Salpetersäure (1 mol·l⁻¹) wird die Probenlösung auf eine Salpetersäurekonzentration von 0,5 mol·l⁻¹ eingestellt.

5.3.2.2 Die Probenlösung wird mit 5 ml Wasserstoffperoxid-Lösung (9 mol·l⁻¹) versetzt und ca. zwei Stunden bei schwacher Siedehitze gerührt.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C50 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Anmerkung

Bei starkem Aufschäumen durch den Zusatz von H₂O₂ wird die Lösung vorsichtig (sehr langsam) erhitzt und der Schritt 5.3.2.2 nach dem Abkühlen der Lösung wiederholt.

5.3.3 RADIOCHEMISCHE TRENNUNG

5.3.3.1 Eine TEVA™-Säule (2 ml Säulenbettvolumen, 0,7 g Harz) wird mit 5 ml verdünnter Salpetersäure (0,5 mol·l⁻¹) konditioniert, anschließend wird die auf Raumtemperatur abgekühlte und mit deionisiertem Wasser auf 200 bis 300 ml verdünnte Probenlösung aus Schritt 5.3.2.2 auf die Säule aufgetragen. Bei Verwendung handelsüblicher Vorratsgefäße für die o. g. Fertigsäulen muss die Probenlösung über einen Zeitraum von ca. 5 Stunden etwa zweimal pro Stunde nachgefüllt werden. Es empfiehlt sich deshalb, ein Vorratsgefäß mit einem Mindestvolumen von 200 ml mit der Säule zu verbinden (siehe Abbildung 5-3), die extraktionschromatographische Trennung kann dann unbeaufsichtigt und ohne weitere manuelle Einflussnahme (ggf. über Nacht) erfolgen.

5.3.3.2 Das Probengefäß wird mit 5 ml Salpetersäure (0,5 mol·l⁻¹) nachgewaschen und das Waschwasser anschließend (nach dem Durchlaufen der Probenlösung) ebenfalls über die Säule gegeben. Siebenwertige

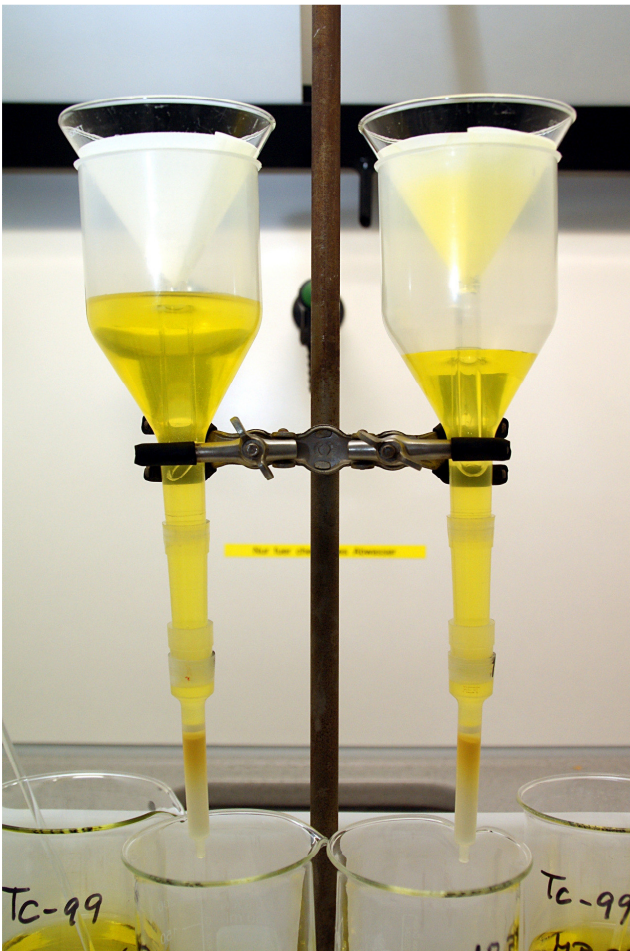



Abbildung 5-3: Versuchsaufbau für die Durchführung der Extraktionschromatographie an TEVA™ Säulen

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C51 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Tc- und Re-Ionen in Form der negativ geladenen Technetat- und Rhenationen (TcO_4^- , ReO_4^-) werden dabei am Träger zurückgehalten; Probendurchlauf und Waschwasser werden verworfen.

5.3.3.3 Das Harz in der Säule wird dann mit 10 ml verdünnter Salpetersäure ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gewaschen, um weitere Matrixbestandteile der Probe zu entfernen. Dabei werden auch eventuell vorhandene Uranisotope und Am-Ionen abgetrennt. Das Waschwasser wird verworfen.

5.3.3.4 Nachdem ein sauberes Gefäß (60-ml-Becherglas bei Weiterverarbeitung oder 20-ml-LSC-Messfläschchen bei Abschluss der Trennoperationen) unter dem Säulenauslauf positioniert wurde, werden die Technetium- und Rheniumionen mit 10 ml verdünnter Salpetersäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) von der Säule eluiert. Am Träger gebundene, vierwertige Plutonium- und Neptuniumionen werden unter diesen Bedingungen nicht in die wässrige Phase extrahiert.

Anmerkung

Für die Analyse nach Abbildung 5-2 wird das Eluat wie in Schritt 5.3.3.7 beschrieben weiter verarbeitet, die Schritte 5.3.3.5 und 5.3.3.6 entfallen.

5.3.3.5 Um organische Substanzen (z. B. organisch gebundenes C-14) aus der Probenlösung zu entfernen, wird das Eluat mit 1 ml Wasserstoffperoxid-Lösung ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt, ca. 30 Minuten in der Siedehitze gerührt und anschließend auf ein Volumen von etwa 2 ml bis 3 ml eingedampft. Der Rückstand wird mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 15 ml aufgefüllt und über eine mit 5 ml verdünnter Salpetersäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) konditionierten Prefilter™-Säule (ca. 0,4 g Prefilter™) gegeben. Das Becherglas wird mit 5 ml Salpetersäure ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) ausgespült und das Spülwasser ebenfalls über die Säule gegeben. Anschließend wird mit 20 ml deionisiertem Wasser nachgewaschen. Durchlauf, Spül- und Waschwasser werden im 100-ml-Becherglas aufgefangen und weiter verarbeitet.

5.3.3.6 Die Lösung wird mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 80 ml aufgefüllt und erneut mit 0,1 ml Cäsium-Trägerlösung ($0,5 \text{ mg Cs}^+$) versetzt. Es erfolgt eine weitere Extraktionschromatographie an TEVA™, die Schritte 5.3.3.1 bis 5.3.3.3 werden wiederholt, allerdings wird das beladene Harz mit 35 ml verdünnter Salpetersäure ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) anstelle der in 5.3.3.3 beschriebenen 10 ml gewaschen. Zur Elution von Technetium- und Rheniumionen wird Schritt 5.3.3.4 wiederholt.


5.3.3.7 5 ml des Eluates aus Schritt 5.3.3.4 werden in ein 20-ml-LSC-Messfläschchen pipettiert, die Lösung wird mit 3 ml Ammoniumhydroxid-Lösung ($13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt und ca. 30 Minuten im Kühlschrank aufbewahrt. Anschließend wird die Lösung mit 12 ml eines geeigneten Szintillatorcocktails (z. B. Quicksafe™) gemischt und vor dem Messbeginn nochmals ca. 30 Minuten kühl und dunkel gelagert.

5.3.3.8 1 ml des Eluates aus Schritt 5.3.3.4 wird in einen 25-ml-Maßkolben pipettiert und mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 25 ml verdünnt. Diese Lösung wird zur Bestimmung der Rheniumionen-Konzentration mittels ICP-OES verwendet.

5.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

5.4.1 HINWEISE ZUR MESSUNG

Die Aktivität des Radionuklids Tc-99 mit einer maximalen β -Energie von 300 keV wird mit einem Flüssigszintillationsspektrometer im Energiebereich von 2 bis 80 keV gemessen (für den Gerätetyp Quantulus™ entspricht dies einer Fenstereinstellung auf 100 bis 550 Kanäle). Andere Messbereiche können in Abhängigkeit vom verwendeten Gerät und von einer abweichenden Probenzusammensetzung anhand der Impuls-

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C52 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

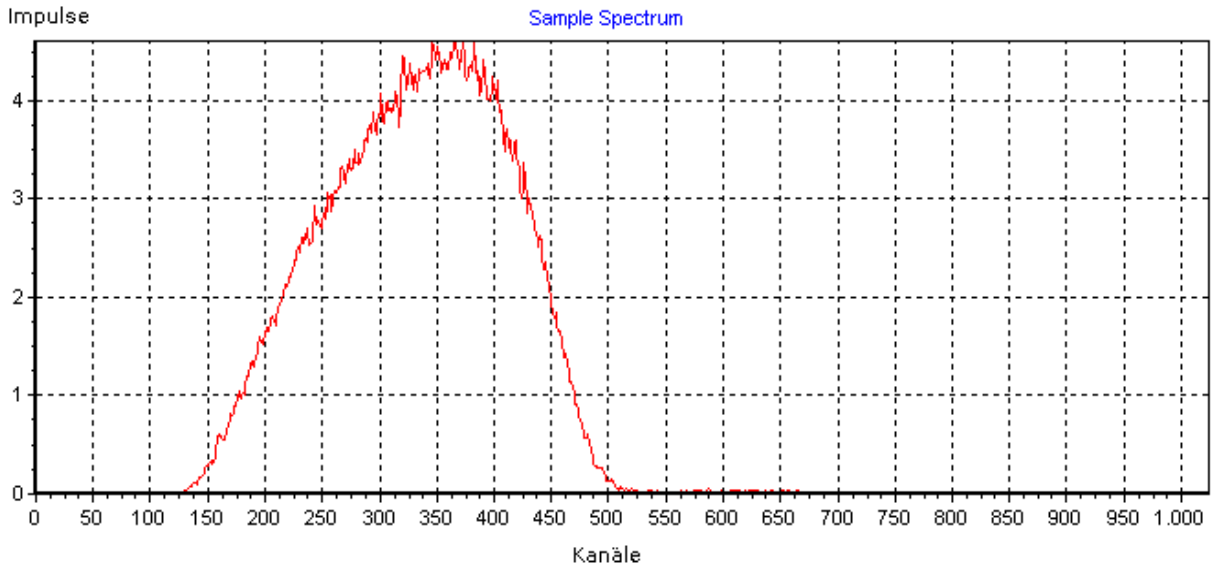


Abbildung 5-4: Impulshöhenverteilung einer Tc-99-Messprobe, aufgenommen am Quantulus™

höhenverteilung festgelegt werden. Die am Quantulus™ aufgenommene Impulshöhenverteilung ist am Beispiel einer Tc-99-Messprobe in Abbildung 5-4 dargestellt. Bei vorhandenen C-14-Aktivitätskonzentrationen oberhalb von ca. 50 Bq·l⁻¹ wird nur der höher energetische Teil es Spektrums (z. B. Kanäle 300 – 500) zur Auswertung herangezogen.

5.4.2 KALIBRIERUNG

Die Kalibrierung erfolgt durch Aufnahme einer Quenchkurve unter Verwendung einer Tc-99-Lösung bekannter Aktivität. Dazu werden mindestens 5 Kalibrierproben gleicher Aktivität hergestellt, wobei die Zusammensetzung der Proben (Zusammensetzung der wässrigen Lösung, Art des Szintillatorcocktails, Mischungsverhältnis von wässriger Lösung und Cocktail) den zukünftigen Tc-99-Messproben entsprechen sollte. Der Quench kann z. B. durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff oder Aceton zur Messprobe verstärkt werden. Für die Aufnahme einer Quenchkurve sind die Angaben der Gerätehersteller zu beachten, in der Regel ist ein für diesen Zweck vorgegebenes Messprogramm zu verwenden. Nach der Messung sämtlicher Proben der Quenchreihe werden bei modernen Messgeräten die Regressionsrechnung und die graphische Darstellung der Zählausbeutefunktion automatisch vorgenommen. Eine aus der Messung von 5 Kalibrierproben am Quantulus™ resultierende Quenchkurve ist als Beispiel in Abbildung 5-5 dargestellt. Der vom gerätespezifischen Quenchwert abhängige Kalibrierfaktor φ_A wird nach Gleichung (5-1) berechnet:

$$\varphi_A = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{a + b \cdot SQP} \quad (5-1)$$

- φ_A Kalibrierfaktor in Bq·s;
- ε Zählausbeute in s⁻¹·Bq⁻¹;
- a, b Koeffizienten der Zählausbeutefunktion;
- SQP gerätespezifischer Quenchparameter.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C53 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

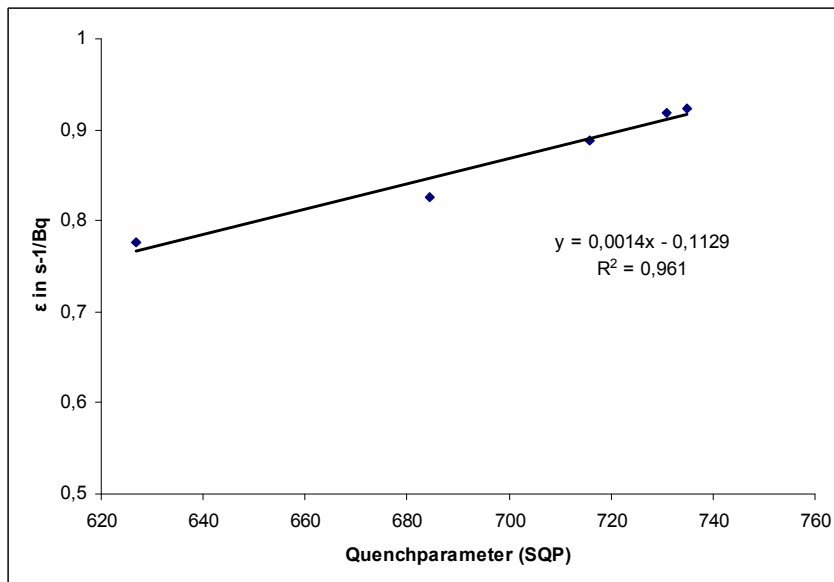


Abbildung 5-5: Nachweiswahrscheinlichkeit ε für die Tc-99-Aktivität in Abhängigkeit vom Quenchparameter (angegeben als SQP-Wert) des Probenspektrums nach Aufnahme einer Quenchkurve am Quantulus™ mit den Kalibrierproben:

- 1) 20 Bq Tc-99 in 5 ml HNO₃ (6 mol·l⁻¹), 3 ml NH₃ (13,5 mol·l⁻¹) und 12 ml Quicksafe;
- 2) wie 1) und Zusatz von 0,01 ml CCl₄;
- 3) wie 1) und Zusatz von 0,025 ml CCl₄;
- 4) wie 1) und Zusatz von 0,05 ml CCl₄;

Im angegebenen Beispiel betragen die für die Koeffizienten der Polynomregression ermittelten Werte: $a = -0,1129$ und $b = 0,0014$.

Bei Quenchwerten (SQP) von 650 bzw. 750 bei der Messung der Tc-99-Aktivität ergeben sich Werte für die Kalibrierfaktoren (φ_A) von 1,25 Bq·s bzw. 1,07 Bq·s.

5.5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

Die Berechnung der Tc-99-Aktivitätskonzentration c der Probe erfolgt nach Gleichung (5-2).

$$c = \varphi_A \cdot (R_b - R_0) \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{V_E}{V_P \cdot V_M} \quad (5-2)$$

Darin bedeuten:

- c Aktivitätskonzentration in Bq·l⁻¹;
- R_b Bruttozählrate in s⁻¹;
- R_0 Nulleffektzählrate in s⁻¹;
- φ_A Kalibrierfaktor in Bq·s;
- η chemische Ausbeute (Zahl < 1, siehe Gleichung (5-3));
- V_E Elutionsvolumen in ml;



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C54 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

V_P Probenvolumen in l;

V_M verwendetes Volumen des Eluates zur Herstellung der Messprobe in ml.

Die über das Trägerelement R_e ermittelte chemische Ausbeute der Analyse η erhält man nach Gleichung (5-3):

$$\eta = \frac{C_E \cdot V_E}{m_T} \quad (5-3)$$

neben den bereits erläuterten Symbolen bedeuten:

C_E Rheniumkonzentration des Eluates in $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$;

m_T mit der Trägerlösung zugesetzte Masse des Rheniums in mg.

5.5.1 RECHENBEISPIEL

Mit den folgenden Zahlenwerten für übliche Nulleffekte, Quenchparameter (SQP-Werte), eingesetzte Volumina und den folgenden Messwerten:

$$C_E = 0,045 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1};$$

$$m_T = 0,5 \text{ mg};$$

$$V_P = 0,07 \text{ l};$$

$$V_E = 10 \text{ ml};$$

$$V_M = 5 \text{ ml};$$

$$R_0 = 0,054 \text{ s}^{-1};$$

$$R_b = 0,475 \text{ s}^{-1};$$

$$SQP = 650;$$

$$a = -0,1129;$$


$$b = 0,0014$$

ergeben sich nach Gleichungen (5-1), (5-2) und (5-3) die Kalibrierfaktoren, die chemischen Ausbeuten und die Tc-99-Aktivitätskonzentration der Probe zu:

$$\varphi_A = \frac{1}{0,0014 \cdot 650 - 0,1129} = 1,25 \text{ Bq}\cdot\text{s}$$

$$\eta = \frac{0,045 \cdot 10}{0,5} = 0,90$$

$$c = 1,25 \cdot (0,475 - 0,054) \cdot \frac{1}{0,90} \cdot \frac{10}{0,07 \cdot 5} = 16,7 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C55 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

5.5.2 FEHLERBETRACHTUNG

Die relative Standardabweichung $s(c)/c$ der Tc-99-Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (5-4) berechnet:

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\left(\frac{s(R_n)}{R_n}\right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (5-4)$$

mit

- $s(R_n)/R_n$ relative Standardabweichung der Nettozählrate R_n ,
- $s(\varphi_n)/\varphi_n$ relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors φ_A und
- $s(\eta)/\eta$ relative Standardabweichung der chemischen Ausbeute η .

Die relative Standardabweichung der Nettozählrate wird wie folgt berechnet:

$$\frac{s(R_n)}{R_n} = \frac{1}{R_n} \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0}} \quad (5-5)$$

wobei neben den bereits definierten Symbolen folgende Größen in die Berechnung eingehen:

- R_n Nettozählrate in s^{-1} ;
- t_m Messzeit der Probe in s;
- t_0 Messzeit des Nulleffektes in s.

Der Beitrag von $s(R_n)/R_n$ zur Unsicherheit der Messgröße spielt nur bei niedrigen Impulsraten bzw. kurzen Messzeiten eine nennenswerte Rolle.

Die relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors ergibt sich aus den statistischen Kenngrößen der Regression (Berechnung der Zählausbeutefunktionen) bzw. wird anhand wiederholter Kalibrierungen geschätzt. Erfahrungsgemäß ist mit Standardabweichungen von bis zu 10 % zu rechnen ($s(\varphi_A)/\varphi_A = 0,1$).

Die relativen Standardabweichungen der chemischen Ausbeute betragen bei Anwendung der optischen Emissionsspektrometrie zur Bestimmung der Rheniumkonzentration ebenfalls maximal 10 % ($s(\eta)/\eta = 0,1$). Dabei sind die Unsicherheiten von Pipettier- und Verdünnungsvorgängen bereits berücksichtigt.


Mit den in den Abschnitten 5.5.1 und 5.5.2 genannten Werten und

- $t_m = 6000$ s;
- $t_0 = 6000$ s

ergibt sich die relative Standardabweichung der Tc-99-Aktivitätskonzentration nach Gleichungen (5-5) und (5-4) zu 14%.

$$\frac{s(R_n)}{R_n} = \frac{1}{0,421} \cdot \sqrt{\frac{0,475}{6000} + \frac{0,054}{6000}} = 0,022$$

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{(0,022)^2 + (0,1)^2 + (0,1)^2} = 0,14$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C56 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Damit lautet das Analysenergebnis in diesem Beispiel:

$$c = (16,7 \pm 2,3) \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}.$$

Weitere präparationsbedingte Einflüsse, die meist nicht quantifizierbar sind, können zur Unsicherheit der Ergebnisse beitragen. Durch die wiederholte Analyse von Standardlösungen bzw. bei Teilnahme an Vergleichsanalysen können derartige Fehler erkannt werden.

5.6 NACHWEISGRENZEN DES VERFAHRENS

Die Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentration werden bei gleichen Messzeiten der Proben und der Nulleffekte nach Gleichung (5-6) berechnet:

$$g = \frac{\varphi_A}{\eta} \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\frac{2R_0}{t_m}} \cdot \frac{V_E}{V_P \cdot V_M} \quad (5-6)$$

Neben den bereits erläuterten Symbolen sind:

g Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration in $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$;
 $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$ Quantile der Normalverteilung.

Für Messzeiten (t_m) von jeweils 6000 s für Nulleffekt und Probe, den unter Punkt 5.5.1 angegebenen Werten sowie den Werten $k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,645$ ergibt sich nach Gleichung (5-6) eine Nachweisgrenze der Tc-99-Aktivitätskonzentration von ca. $0,8 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$.

$$g = \frac{1,25}{0,9} \cdot 4,645 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 0,054}{6000}} \cdot \frac{10}{0,07 \cdot 5} = 0,78 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$$

5.7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

5.7.1 CHEMIKALIEN

Es sollten nach Möglichkeit analysenreine Chemikalien verwendet werden:

- konz. Salpetersäure, HNO_3 ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
- verdünnte Salpetersäure: $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung, H_2O_2 ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
- 25%ige Ammoniak-Lösung, NH_3 ($13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
- Re-Trägerlösung: $1,0 \text{ mg Re}^{7+}\cdot\text{ml}^{-1}$ ($0,39 \text{ g KReO}_4$ und 1 ml konz. HNO_3 in $0,25 \text{ l H}_2\text{O}$)
- Cs-Trägerlösung: $5 \text{ mg Cs}^+\cdot\text{ml}^{-1}$ ($0,37 \text{ g CsNO}_3$ in $50 \text{ ml verdünnter HNO}_3$ ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$))
- Fertigsäulen bzw. loses Harz TEVA™ Resin (Fa. Triskem)



Bundesaamt für Strahlenschutz


Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C57 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

- Fertigsäulen bzw. loses Harz Prefilter™ (Fa. Triskem)
- Szintillatorcocktail z. B. Quicksafe A™ (Fa. Zinsser)

5.7.2 MATERIALIEN UND GERÄTE

- Flüssigszintillationsspektrometer
- ICP-OES
- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C59 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

6 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN VON BLEI-210 (PB-210) UND POLONIUM-210 (PO-210) IN SALZHALTIGEN GRUBENWÄSSERN

6.1 ANWENDBARKEIT

Das hier beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Blei-210 (Pb-210) und Polonium-210 (Po-210) in Zutrittslösungen und Salzlauge der Schachtanlage Asse II, ist aber auch auf alle weniger salzhaltigen Wasserproben anwendbar. Es lässt sich mit geringen Modifikationen auch auf salzhaltige Wässer aus anderen Schachtanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) übertragen. Der analytische Teil basiert auf der in [5] beschriebenen Methode, die Auswertung ist an die Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“ [1] angelehnt.


Mit der gleichzeitigen Bestimmung der beiden Radionuklide kann der analytische Aufwand reduziert werden. Das ist jedoch nicht in jedem Fall möglich und hängt von der Bestimmung der Po-210-Aktivität ab. Teilweise kann die Ausbeute der Po-210-Bestimmung sehr schlecht sein (z. B. in stark manganhaltigen oder partikelhaltigen Lösungen), dann sollte Polonium in einem extra Schritt direkt nach einer angepassten Eisenhydroxidfällung bestimmt werden. Außerdem sollte die Aktivitätskonzentration von Po-210 möglichst unmittelbar nach Probenahme bestimmt werden, da sonst Korrekturen wegen des Nachwachsens von Po-210 aus vorhandenem Pb-210 nötig sind.

Unter optimalen Bedingungen (hohe Ausbeuten, geringer Nulleffekt, Messzeiten von jeweils 1000 min) können mit diesem Verfahren Nachweisgrenzen von $0,002 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ Po-210 und $0,010 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ Pb-210 erreicht werden.

6.2 PROBENAHEME UND PROBEVORBEREITUNG

Angaben zur Probenauswahl und zur Probenahme richten sich nach der jeweiligen Aufgabenstellung und sind betrieblichen Regelungen zu entnehmen. Zur Analyse der beiden Radionuklide Pb-210 und Po-210 ist ein Probenvolumen von 300 – 600 ml erforderlich. Wird Po-210 in einem gesonderten Trennungsgang bestimmt, benötigt man insgesamt etwa einen Liter für eine Einfach-Bestimmung mit oben genannten Nachweisgrenzen. Bei Proben mit geringeren Salzgehalten können bis zu zwei Liter für eine Bestimmung eingesetzt werden und die Nachweisgrenzen so weiter reduziert werden.

Die salzhaltige Probe sollte für die Bestimmung von Pb-210 und Po-210 direkt nach der Probenahme im Verhältnis 1:1 mit deionisiertem Wasser verdünnt werden, um einem Ausfällen von Salzen und einer Adsorption der Analyten im Salz vorzubeugen. Werden weitere Radionuklide aus der gleichen Lösung bestimmt, ist das oft nicht möglich, deshalb bezieht sich die Beschreibung auf eine unverdünnte Probe. Die Probe sollte kein Radon enthalten (siehe auch H-Pb-210-Po-210-TWASS-01 in [1]) und muss gegebenenfalls entemannt werden.

				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Bundesamt für Strahlenschutz							
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C60 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

6.3 ANALYSE

6.3.1 PRINZIP DES VERFAHRENS

Das Prinzip des Verfahrens besteht aus einer an den Salzgehalt angepassten Eisenhydroxid-Mitfällung, einer anschließenden Extraktionschromatographie und nachfolgender Messung der Nuklidaktivitäten. Es ist in Abbildung 6-1 dargestellt. Will man nur Po-210 oder Pb-210 bestimmen, modifiziert man das Verfahren entsprechend der in Abbildung 6-1 skizzierten Angaben.

Die hier genannten Volumina sowie die Größe der Säulen sind Richtwerte und können/müssen an die Besonderheiten der Probe (Matrix, pH-Wert, Aktivität) angepasst werden. Eine Verdünnung der Probe mit entionisiertem Wasser zumindest auf das dreifache Volumen ist bei stark salzhaltigen Proben unerlässlich.

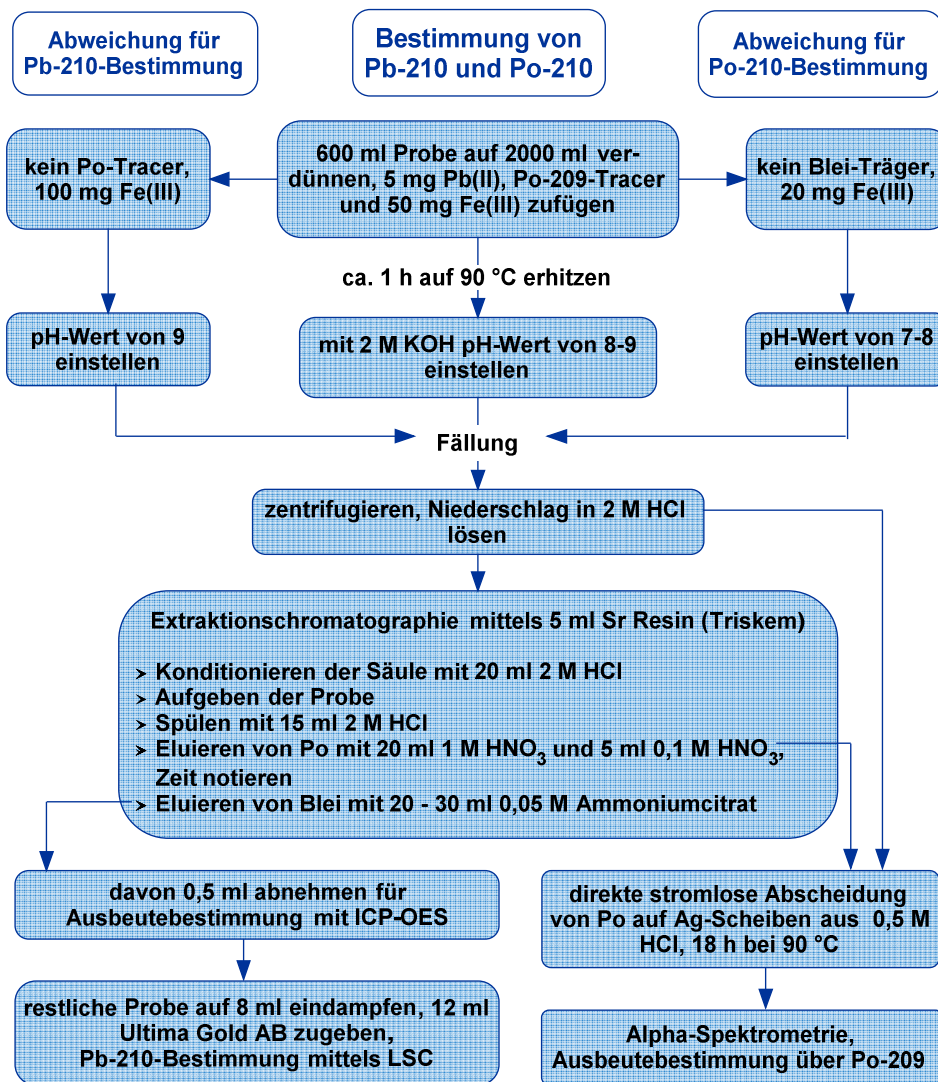


Abbildung 6-1: Prinzip der Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Pb-210 und Po-210 in stark salzhaltigen Proben



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C61 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Die Mitfällung an Eisenhydroxid bewirkt neben der Anreicherung von Po-210 / Pb-210 auch eine umfangreiche Abtrennung der Salzmatrix. Als Fällungsreagenzien werden Fe^{3+} -Ionen und zur pH-Wert-Einstellung 2 M KOH hinzugegeben. Ein pH-Wert von 8 – 9 hat sich für diese Proben als optimal für hohe Blei- und Poloniumausbeuten erwiesen. Ist ausschließlich die Po-210-Aktivitätskonzentration zu bestimmen (z. B. in den Fällen, in denen die Pb-210-Aktivität durch gammaspektrometrische Messung erfasst wird), sollte ein pH-Wert von 8 eingestellt werden. Durch Variation der Fällungsbedingungen kann man die Eisenhydroxidfällung für die ausschließliche Abtrennung eines der beiden Radionuklide aus der Probenmatrix optimieren (siehe Abbildung 6-1).

Für die Extraktionschromatographie werden 5 ml Strontium-Extraktionschromatographie-Säulen (Triskem) empfohlen. Nach Konditionierung der Säule, Aufgabe der Probe und Auswaschen von Verunreinigungen wird Polonium mit HNO_3 eluiert. Danach wird Polonium spontan auf einem Silberplättchen abgeschieden und die Aktivitäten von Po-210 und Po-209 mittels α -Spektrometrie bestimmt.

Blei wird mit Ammoniumcitrat-Lösung von der Säule eluiert. Dem Eluat wird ein Anteil für die Ausbeutebestimmung entnommen und anschließend wird mit Hilfe der Flüssigszintillationsmessung (LSC) die Aktivitätskonzentration von Pb-210 bestimmt. Dazu wird das Eluat eingengt, mit LSC-Cocktail versetzt und das Pb-210 ($E_{\beta, \text{max}} = 63 \text{ keV}$) direkt bestimmt. Will man statt LSC eine Low-Level- β -Messung durchführen, wird dem Eluat konzentrierte HCl zugesetzt und die Probe für mindestens 30 Tage zum Einwachsen des Bi-210 in den Kühlschrank gestellt. Danach wird das Bi-210 stromlos auf einem Nickelplättchen abgeschieden und die Aktivität mittels Low-Level- β -Messung bestimmt.

6.3.2 RADIOCHEMISCHE TRENNUNG


6.3.2.1 600 ml Probe des zu untersuchenden Grubenwassers werden mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 2000 ml verdünnt und mit 5 mg Blei-Träger und Po-209-Tracer versetzt. Zur Messung der Ausgangskonzentration an Blei für die Ausbeutebestimmung mittels ICP-OES werden nach Rühren 2 ml der Probenlösung entnommen, mit deionisiertem Wasser auf ein Volumen von 50 ml verdünnt und das Messergebnis als Ausgangswert bei der Berechnung der chemischen Ausbeute berücksichtigt. Als Fällungsreagenz werden 50 mg Fe^{3+} hinzugegeben, die Probe wird gerührt und für etwa eine Stunde auf der Heizplatte auf 90 °C erhitzt. Die Heizplatte wird abgestellt und zur pH-Wert-Einstellung für die Fällung wird 2 M KOH zugesetzt bis ein pH-Wert von 8 – 9 in der überstehenden Lösung erreicht ist. Die Probe wird zur vollständigen Ausfällung des Hydroxidniederschlages über Nacht stehen gelassen (Sie kann nach Abkühlen auch vollständig zentrifugiert werden).

6.3.2.2 Die überstehende Lösung wird vorsichtig dekantiert und der rotbraune Niederschlag wird abzentrifugiert und in 50 ml bis 100 ml 2 M HCl gelöst.

6.3.2.3 Für die Extraktionschromatographie werden 5 ml Strontium-Extraktionschromatographie-Säulen (Triskem) verwendet. Die Konditionierung der Säule erfolgt mit 20 ml 2 M HCl. Danach erfolgt die Aufgabe der Probe. Mittels 15 ml 2 M HCl wird die Säule gewaschen, dabei werden Bismut und ein großer Teil des Eisens ausgespült.

Anmerkung

Bei manchen Proben färbt sich der obere Rand des Säulenmaterials braun. Diese Färbung kann nicht ausgewaschen werden und wird erst im letzten Schritt teilweise wieder eluiert (Färbung der Citrat-Lösung). Das ist ein Hinweis darauf, dass die zu erwartende Po-Ausbeute in der Po-Fraktion (6.3.2.4) gering ist, da Po-210 offenbar in dem braunen Rückstand adsorbiert wird und dann teilweise in die Blei-Fraktion übergeht. Bei solchen Proben sollte man Po-210 dann separat bestimmen.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C62 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

6.3.2.4 Polonium wird mit 20 ml 1 M HNO₃ und 5 ml 0,1 M HNO₃ eluiert. Der Zeitpunkt t_2 der Abtrennung vom Blei wird für die anschließende Rechnung notiert. Der Lösung wird dann konzentrierte HCl zugesetzt, so dass nach Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 200 ml eine 0,5 M HCl entsteht. Um störende Fe³⁺-Ionen zu maskieren und eine Rückoxidation des Poloniums zu vermeiden, wird eine Spatelspitze Ascorbinsäure (max. 100 mg) zugesetzt, so dass eine helle, klare Lösung vorliegt. Aus dieser wird das Polonium etwa 18 Stunden lang stromlos bei 90 °C unter Rühren einseitig auf einem Silberplättchen abgeschieden. Die Aktivitäten von Po-209 und Po-210 werden auf dem Silberplättchen mittels α -Spektrometrie bestimmt.

Anmerkung

Aufgrund der relativ niedrigen Siede- und Schmelztemperaturen seiner Verbindungen ist das Element Polonium bei hohen Temperaturen flüchtig.

6.3.2.5 Blei wird mit 20 ml – 30 ml 0,05 M Ammoniumcitrat-Lösung von der Säule eluiert. Dem Eluat wird ein Anteil für die Ausbeutebestimmung mittels ICP-OES (bzw. AAS) entnommen und mittels LSC wird die Aktivitätskonzentration von Pb-210 bestimmt. Für LSC-Messungen wird das Eluat eingengt (Kalibrier- und Nulleffektmessproben werden genauso hergestellt), mit LSC-Cocktail (z. B. Ultima Gold AB) versetzt und das Pb-210 ($E_{\beta,max} = 63$ keV) direkt bestimmt. Für eine ebenfalls mögliche Low-Level- β -Messung wird dem Eluat konzentrierte HCl zugesetzt und die Probe für mindestens 30 Tage zum Einwachsen des Bi-210 in den Kühlschrank gestellt. Diese Lösung wird dann mit deionisiertem Wasser auf 200 ml aufgefüllt, so dass eine 0,5 M HCl entsteht. Um störende Fe³⁺-Ionen zu maskieren, wird eine Spatelspitze Ascorbinsäure (max. 100 mg) zugesetzt, so dass eine helle, klare Lösung vorliegt. Aus dieser wird das Bismut etwa 18 Stunden lang stromlos bei 90 °C unter Rühren auf einem Nickelplättchen abgeschieden. Nach dem Abscheiden wird die Vorrichtung mit dem Nickelplättchen aus der Lösung entfernt (Zeitpunkt t_2 notieren), das Nickelplättchen wird mit destilliertem Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Zur Messung der beim Bi-210-Zerfall emittierten energiereichen Betastrahlung ($E_{\beta,max} = 1162$ keV) werden die Messpräparate mit einer Aluminiumfolie (7 mg·cm⁻²) abgedeckt, um die vom Po-210 emittierte Alphastrahlung vollständig zu absorbieren.

Anmerkung


Die Low-Level- β -Messung und die anschließende Berechnung der Aktivitätskonzentration des Pb-210 anhand der gemessenen Bi-210-Aktivität sind in H-Pb-210-Po-210-TWASS-01 [1] detailliert beschrieben, auf eine Wiederholung wird im Folgenden verzichtet.

6.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

6.4.1 MESSUNG DER PO-210-AKTIVITÄT MITTELS ALPHASPEKTROMETRIE

6.4.1.1 Messung

Nach Beendigung der Abscheidung wird das Silberplättchen getrocknet und die Aktivität des Po-210 sowie des Po-209-Tracers alphaspektrometrisch bestimmt. Die Messung wird in der gleichen geometrischen Anordnung durchgeführt wie die Kalibrierung. Im Allgemeinen beträgt die Messdauer 60000 s. Als Bezugszeitpunkt für die Aktivität auf dem Messpräparat $t_{3,Po-210}$ wird der Zeitpunkt nach Ablauf der halben Messdauer festgelegt. In Abbildung 6-2 ist beispielhaft ein Alphaspektrum der auf einem Silberplättchen abgeschieden Poloniumisotope dargestellt. Nulleffekte werden regelmäßig auf unbenutzten Silberplättchen gemessen. Sind die Messzeiten von Nulleffekt und Probe gleich, vereinfacht das die rechnerische Auswertung.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C63 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

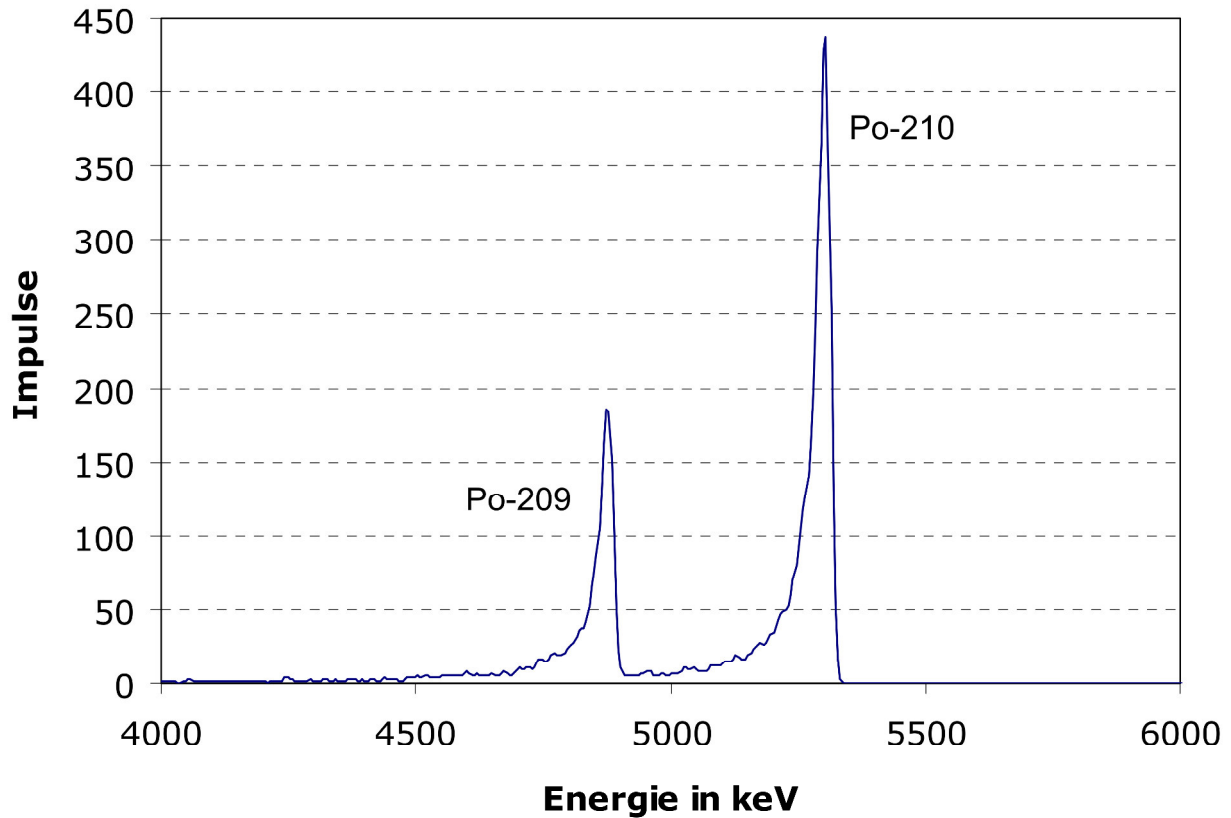


Abbildung 6-2: Alphasppektrum des aus einer Asse-Probe abgeschiedenen Po-210 und des als Tracer zugegebenen Po-209


6.4.1.2 Kalibrierung

Zur Bestimmung der Zählausbeute ε_r des Alphamessplatzes werden aus zertifizierten Aktivitätsnormalen hergestellte Kalibrierpräparate (Po-210 auf Silberplättchen) verwendet. Die Geometrie der Kalibrierpräparate muss mit derjenigen der zu messenden Probe übereinstimmen. Die Kalibrierpräparate werden mehrmals gemessen und daraus die Zählausbeute ε_r nach Gleichung (6-1) berechnet:

$$\varepsilon_r = \frac{(R_{bK,r} - R_{0,r})}{A_{K,r}} \quad (6-1)$$

Nach Gleichung (6-2) wird die relative Standardmessunsicherheit der Zählausbeute ε_r berechnet:

$$\frac{s(\varepsilon_r)}{\varepsilon_r} = \sqrt{\frac{\frac{R_{bK,r}}{t_{mK}} + \frac{R_{0,r}}{t_0}}{(R_{bK,r} - R_{0,r})^2} + \left(\frac{s(A_{K,r})}{A_{K,r}}\right)^2} \quad (6-2)$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C64 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

In den Gleichungen (6-1) und (6-2) bedeuten:

- ε_r Zählausbeute für das Radionuklid r in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- $R_{\text{bK},r}$ Bruttozählrate des jeweiligen Kalibrierpräparates in s^{-1} ;
- $R_{0,r}$ Nulleffektzählrate im entsprechenden Messbereich in s^{-1} ;
- $A_{\text{K},r}$ Aktivität des jeweiligen Kalibrierpräparates in Bq;
- t_{mK} Messdauer des jeweiligen Kalibrierpräparates in s;
- t_0 Messdauer der jeweiligen Nulleffektmessung in s;
- $s(A_{\text{K},r})$ Unsicherheit der Aktivität des jeweiligen Kalibrierpräparates in Bq.

Die Messdauer zur Bestimmung der Zählausbeute richtet sich nach der Aktivität des verwendeten Kalibrierpräparates. Sie ist so zu wählen, dass der statistische Zählfehler der Messung einen Wert von 5 % nicht überschreitet.

6.4.1.3 Bestimmung der chemischen Ausbeute

Die Bestimmung der chemischen Ausbeute von Po-210 erfolgt über das als Tracer zugesetzte Po-209. Sie wird nach Gleichung (6-3) bestimmt.

$$\eta_{\text{Po-210}} = \frac{(R_{\text{b,Tr}} - R_{0,\text{Tr}})}{A_{\text{Tr}} \cdot \varepsilon_{\text{Po-210}}} \quad (6-3)$$

Neben den bereits verwendeten Größen bedeuten:

- $R_{\text{b,Tr}}$ Bruttozählrate des Tracers in s^{-1} ;
- $R_{0,\text{Tr}}$ Nulleffektzählrate im Energiebereich des Tracerpeaks in s^{-1} ;
- A_{Tr} zugesetzte Po-209-Traceraktivität in Bq.

6.4.2 BESTIMMUNG DER PB-210-AKTIVITÄT MITTELS LSC

6.4.2.1 Messung

Für LSC-Messungen wird das Eluat auf 8 ml eingeeengt, mit 12 ml LSC-Cocktail (Ultima Gold AB) versetzt und das Pb-210 ($E_{\beta,\text{max}} = 63 \text{ keV}$) direkt mittels LSC bestimmt. Die Messung sollte mindestens in einem Energiefenster von 0 keV bis 64 keV erfolgen, es ist jedoch ratsam, weitere Fenster im höherenergetischen Bereich zu setzen, um mögliche Interferenzen, insbesondere Störungen durch Bi-210 zu erkennen. Die erforderliche Messzeit ist abhängig von der zu erreichenden Nachweisgrenze der Pb-210-Aktivitätskonzentration. In der Regel liegen die Messzeiten zwischen 200 und 1000 Minuten. Abbildung 6-3 zeigt das LSC-Spektrum von zwei Proben aus der Schachtanlage Asse II sowie von Proben einer Standard- und Nulleffektmessung.

In einigen Fällen ist die Lösung gefärbt und der Probenpeak verschiebt sich in den niederenergetischen Bereich. Hier sollte eine Quenchkorrekturkurve mit Hilfe von Kaliumdichromat oder Eisenverbindungen erstellt werden.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C65 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

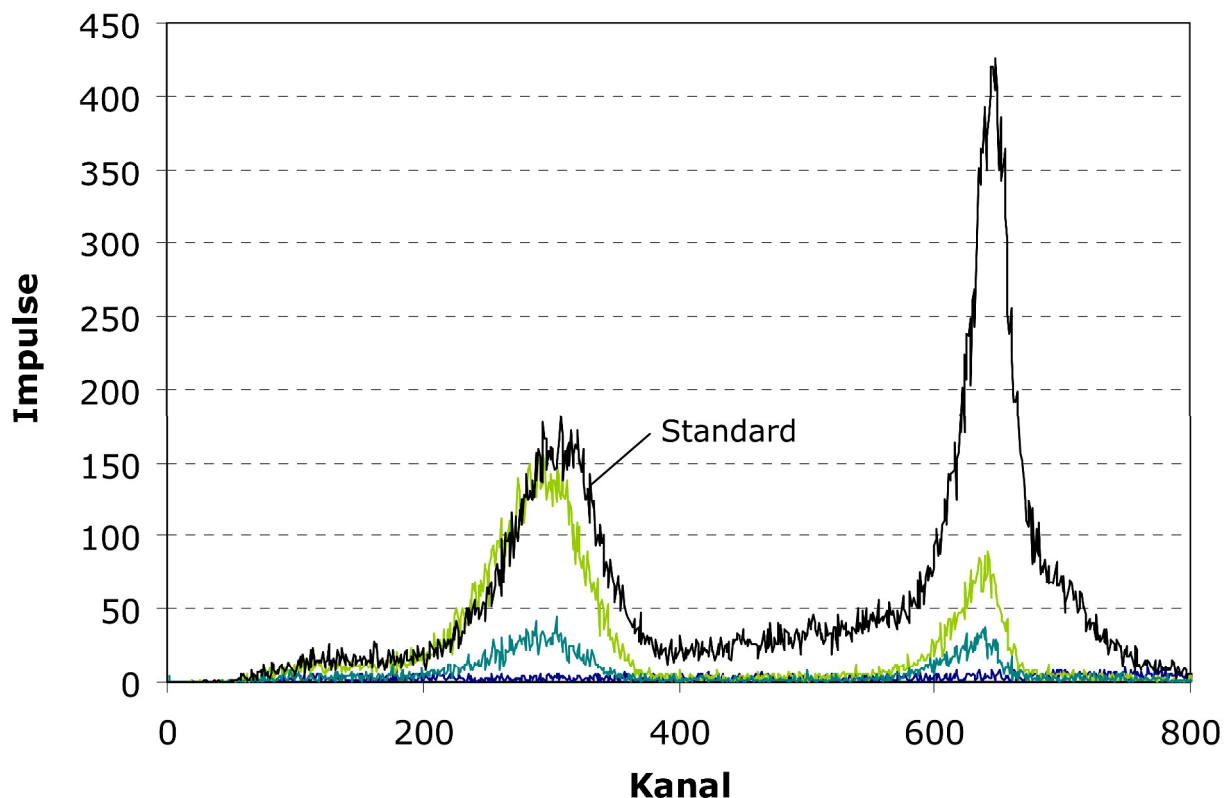


Abbildung 6-3: LSC-Spektrum zweier Asse-Proben sowie Standard- und Nulleffektmessung, links Pb-210, rechts Bi-210


6.4.2.2 Kalibrierung

Zur Bestimmung der Zählausbeute ε_r der Pb-210-Messung werden aus zertifizierten Aktivitätsnormalen hergestellte Kalibrierpräparate verwendet. Zur Herstellung des Nulleffektmesspräparates und der Kalibrierpräparate wird eine Lösung von 20 ml 2 M HCl nach Zusatz des Blei-Trägers und für Kalibrierpräparate nach Zusatz bekannter Pb-210-Aktivität über eine konditionierte 5 ml Strontium-Ionenaustauscher-Säule gegeben und weiterhin wie eine Probe behandelt. Aus dem jeweils letzten Eluat (Ammoniumcitrat) wird wie unter 6.3.3.5 beschrieben das Messpräparat hergestellt. Die Kalibrierpräparate werden mehrmals gemessen und die Zählausbeute ε_r nach Gleichung (6-4) berechnet:

$$\varepsilon_r = \frac{(R_{bK,r} - R_{0,r})}{\eta_{K,r} A_{K,r}} \quad (6-4)$$

Nach Gleichung (6-5) wird dann die relative Standardmessunsicherheit der Zählausbeute ε_r berechnet:

$$\frac{s(\varepsilon_r)}{\varepsilon_r} = \sqrt{\frac{\frac{R_{bK,r}}{t_{mK}} + \frac{R_{0,r}}{t_0}}{(R_{bK,r} - R_{0,r})^2} + \left(\frac{s(A_{K,r})}{A_{K,r}}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta_{K,r})}{\eta_{K,r}}\right)^2} \quad (6-5)$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C66 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Neben den bereits verwendeten Größen bedeutet:

$\eta_{K,r}$ Ausbeute des jeweiligen Kalibrierpräparates.

Da das Bi-210 (Halbwertszeit 5,01 d) nach Abtrennung schnell wieder nachwächst, kann man auch einen Pb-210-Standard im Gleichgewicht mit seinen Töchtern verwenden. Man fügt den Standard dem eluierten Ammoniumcitrat dann erst nach der Säulentrennung zu. Das hat den Vorteil, dass man mit einem Standard lange Zeit arbeiten kann. Man muss dann allerdings beachten, dass das Pb-210-Signal (0 – 63 keV) einen geringen Anteil Bi-210 enthält (siehe Abbildung 6-3). Diesen Anteil kann man entweder durch eine höhere Unsicherheit berücksichtigen oder durch Vergleich mit einem gereinigten Standard abschätzen. Untersuchungen haben gezeigt, dass es sich um etwa 3 % der Nettoimpulsrate pro Minute von Pb-210 im Standard handelt. Geht man so vor, entfällt die Ausbeutekorrektur in den Gleichungen (6-4) und (6-5) ($\eta_K = 1$). In Gleichung (6-5) sollte allerdings ein Term die erhöhte Unsicherheit der Zählausbeute infolge dieser Abschätzung berücksichtigen.

Die Messdauer zur Bestimmung der Zählausbeute richtet sich nach der Aktivität des verwendeten Kalibrierpräparates. Sie ist so zu wählen, dass der statistische Zählfehler der Messung einen Wert von 5 % nicht überschreitet.

6.4.2.3 Bestimmung der chemischen Ausbeute

Die Bestimmung der chemischen Ausbeute von Pb-210 erfolgt über den Blei-Träger mittels ICP-OES oder AAS. Dazu wird der Probenlösung 5 mg Pb²⁺ zugesetzt (vgl. Punkt 6.3.3.1) und ein Anteil zur Bestimmung der Ausgangskonzentration an Pb²⁺ entnommen, da Grubenwässer inaktives Blei enthalten können. Zur Bestimmung der verbleibenden Endkonzentration wird dem Eluat ein Aliquot entnommen. Beide Konzentrationen werden gemessen und die chemische Ausbeute nach Gleichung (6-6) berechnet.

$$\eta_{\text{Pb-210}} = \frac{c_E \cdot V_E}{c_A \cdot V_A} \quad (6-6)$$


In Gleichung (6-6) bedeuten:

$\eta_{\text{Pb-210}}$ Ausbeute der Pb-210-Abtrennung;
 c_A Ausgangskonzentration von Blei im entnommenen Aliquot in mg·l⁻¹;
 c_E Endkonzentration von Blei im entnommenen Aliquot in mg·l⁻¹;
 V_A Gesamtvolumen der Ausgangslösung in l;
 V_E Volumen des Eluats in l.

6.5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

6.5.1 BERECHNUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON PB-210 NACH LSC-MESSUNG

Werden die Proben nicht länger als drei Monate aufbewahrt, ist für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration des langlebigen Pb-210 (Halbwertszeit 22,3 a) eine Korrektur für den Zerfall in der Zeitspanne zwischen Probeentnahme t_1 und Messung t_2 nicht erforderlich. Die Aktivitätsabnahme mit etwa 0,8 % innerhalb von 3 Monaten ist vernachlässigbar ($c_{\text{Pb-210},t_2} = c_{\text{Pb-210},t_1}$).

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C67 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration des Pb-210 erfolgt nach Gleichung (6-7).

$$c_{\text{Pb-210},t1} = \frac{(R_{b,\text{Pb-210}} - R_{0,\text{Pb-210}}) \cdot V_E}{V \cdot \eta_{\text{Pb-210}} \cdot \varepsilon_{\text{Pb-210}} \cdot V_{\text{LSC}}} \quad (6-7)$$

In den Gleichungen (6-7) und (6-8) bedeuten:

$c_{\text{Pb-210},t1}$	Aktivitätskonzentration in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;
$\varepsilon_{\text{Pb-210}}$	Zählausbeute in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
$\eta_{\text{Pb-210}}$	chemische Bleiausbeute;
$R_{b,\text{Pb-210}}$	Bruttozählrate von Pb-210 in s^{-1} ;
$R_{0,\text{Pb-210}}$	Nulleffektzählrate im entsprechenden Messbereich in s^{-1} ;
V_E	Volumen des Pb-210-haltigen Eluates in l;
V_{LSC}	Volumenanteil des für die LSC-Messung verwendeten Pb-210-haltigen Eluates in l;
V	Volumen der Probe in l.

Die relative Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Pb-210 wird nach Gleichung (6-8) berechnet:

$$\frac{s(c_{\text{Pb-210},t1})}{c_{\text{Pb-210},t1}} = \sqrt{\frac{R_{0,\text{Pb-210}} + R_{b,\text{Pb-210}}}{t_0 + t_m} + \left(\frac{s(\varepsilon_{\text{Pb-210}})}{\varepsilon_{\text{Pb-210}}}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta_{\text{Pb-210}})}{\eta_{\text{Pb-210}}}\right)^2} \quad (6-8)$$

6.5.2 BERECHNUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATION VON PO-210

Die Aktivitätskonzentration $c_{r,t2}$ des zu bestimmenden Radionuklids r zum Zeitpunkt der Abtrennung t_2 von der Probenmatrix und damit vom Mutternuklid Pb-210 wird nach Gleichung (6-9) berechnet:

$$c_{r,t2} = \frac{(R_{b,r} - R_{0,r})}{V \cdot \varepsilon_r \cdot \eta_r} \cdot f_{3,r} \quad (6-9)$$

Die Berechnung des Korrekturfaktors $f_{3,r}$ für den Zerfall des Po-210 in der Zeit zwischen dem Ende der Abtrennung und der Mitte der Messung erfolgt nach Gleichung (6-10):

$$f_{3,r} = e^{\frac{\ln 2 \cdot t_{A,r}}{t_r}} \quad (6-10)$$

In den Gleichungen (6-9) und (6-10) bedeuten:

$c_{r,t2}$	Aktivitätskonzentration des Po-210 zum Zeitpunkt der Abscheidung in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;
V	Volumen der Probe in l
$R_{b,r}$	Bruttozählrate der Probe in s^{-1} ;
$R_{0,r}$	Nulleffektzählrate in s^{-1} ;
ε_r	Zählausbeute der jeweiligen Messung in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
η_r	chemische Ausbeute der jeweiligen Radionuklidbestimmung;
$f_{3,r}$	Korrekturfaktor;
t_r	Halbwertszeit von Po-210 in s;



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C68 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

$t_{A,r}$ Zeitspanne zwischen Ende der Abtrennung (t_2) von Po-210 und Mitte der Messung ($t_{3,r}$) der Alphaaktivität des Po-210 in s ($t_{A,r} = t_{3,r} - t_2$).

Die relative Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration des Radionuklids r wird nach Gleichung (6-11) berechnet:

$$\frac{s(c_{r,t_2})}{c_{r,t_2}} = \sqrt{\frac{R_{0,r} + R_{b,r}}{t_0 \cdot t_m} + \left(\frac{s(\varepsilon_r)}{\varepsilon_r}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta_r)}{\eta_r}\right)^2} \quad (6-11)$$

Die Aktivitätskonzentration c_{r,t_1} des zu bestimmenden Radionuklids r zum Zeitpunkt der Probenahme t_1 kann mit Hilfe der ermittelten Aktivität zum Zeitpunkt der Abtrennung vom Pb-210 und zusätzlich unter Berücksichtigung der Zeitspanne zwischen Probenahme und Abtrennung und der in der Probe vorhandenen Pb-210-Aktivität berechnet werden. Liegt radioaktives Gleichgewicht zwischen Pb-210 und Po-210 vor, was jedoch nicht vorausgesetzt werden kann, entfällt eine Korrektur.

Die exakte Berechnung der Aktivitätskonzentration von Po-210 zum Zeitpunkt der Probeentnahme t_1 erfolgt über in der Literatur [6] beschriebene Gleichungen (Bateman-Gleichungen). Eine Anwendung dieser komplex aufgebauten Differentialgleichungen ist nicht unbedingt erforderlich, wenn kombinierte Standardmessunsicherheiten von 20 % bis 30 % toleriert werden. Zur Berechnung der Aktivitätskonzentration von Po-210 kann unter dieser Voraussetzung die empirisch abgeleitete Näherung in Form der vereinfachten Gleichung (6-15) unter Einbeziehung der Gleichungen (6-9) und (6-12) bis (6-14) herangezogen werden.

$$c_{Po-210,t_1} = (c_{Po-210,t_2} - c_{Pb-210,t_1} \cdot f_5) \cdot f_4 \quad (6-12)$$

mit

$$f_4 = e^{\frac{\ln 2 \cdot t_B}{t_{Po-210}}} \quad (6-13)$$

$$\begin{aligned} f_5 = & \frac{t_{Pb-210}}{t_{Pb-210} - t_{Bi-210}} \cdot \frac{t_{Pb-210}}{t_{Pb-210} - t_{Po-210}} \cdot e^{\frac{-\ln 2 \cdot t_B}{t_{Pb-210}}} + \\ & + \frac{t_{Pb-210}}{t_{Bi-210} - t_{Pb-210}} \cdot \frac{t_{Bi-210}}{t_{Bi-210} - t_{Po-210}} \cdot e^{\frac{-\ln 2 \cdot t_B}{t_{Bi-210}}} + \\ & + \frac{t_{Po-210}}{t_{Po-210} - t_{Bi-210}} \cdot \frac{t_{Pb-210}}{t_{Po-210} - t_{Pb-210}} \cdot e^{\frac{-\ln 2 \cdot t_B}{t_{Po-210}}} + \\ & + \frac{c_{Bi-210,t_1}}{c_{Pb-210,t_1}} \cdot \left[\frac{t_{Bi-210}}{t_{Bi-210} - t_{Po-210}} \cdot \left(e^{\frac{-\ln 2 \cdot t_B}{t_{Bi-210}}} - e^{\frac{-\ln 2 \cdot t_B}{t_{Po-210}}} \right) \right] \end{aligned} \quad (6-14)$$

Mit folgenden Annahmen bzw. Näherungen:

$$c_{Pb-210,t_1} = c_{Pb-210,t_2} \quad \text{und} \quad \frac{c_{Bi-210,t_1}}{c_{Pb-210,t_1}} = 1 \quad \text{sowie}$$



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C69 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

$$\frac{t_{\text{Pb-210}}}{t_{\text{Po-210}} - t_{\text{Pb-210}}} = 1,017 \approx 1 \quad \text{und} \quad e^{\frac{-\ln 2 \cdot t_B}{t_{\text{Pb-210}}}} \approx 1$$

ergibt sich die vereinfachte Gleichung (6-15).

$$c_{\text{Po-210},t_1} = c_{\text{Pb-210},t_2} \cdot (1 - f_4) + c_{\text{Po-210},t_2} \cdot f_4 \quad (6-15)$$

In den Gleichungen (6-12) bis (6-15) bedeuten:

- $c_{\text{Po-210},t_1}$ Aktivitätskonzentration des Po-210 zum Zeitpunkt der Probeentnahme in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;
- t_B Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Ende der Abscheidung in s;
- $t_{\text{Po-210}}$ Halbwertszeit von Po-210 in s;
- $t_{\text{Bi-210}}$ Halbwertszeit von Bi-210 in s;
- $t_{\text{Pb-210}}$ Halbwertszeit von Pb-210 in s;
- $c_{\text{Bi-210},t_1}$ angenommene Bi-210-Aktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Probeentnahme in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;
- $c_{\text{Pb-210},t_1}$ ermittelte Pb-210-Aktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Probeentnahme in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$.

Die relative Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration des Po-210 zum Zeitpunkt der Probeentnahme t_1 wird nach den Gleichungen (6-6) und (6-13) berechnet. Dabei werden sowohl die Standardmessunsicherheiten der zum Zeitpunkt der Abscheidung t_2 ermittelten Pb-210- und Po-210-Aktivitäten berücksichtigt als auch das Verhältnis $c_{\text{Pb-210},t_1} / c_{\text{Po-210},t_1}$ zum Zeitpunkt t_1 . Darüber hinaus werden Zerfalls- und Aufbaukorrekturen für die Zeitspanne t_B zwischen Probeentnahme und Abscheidung im Faktor f_4 und weiterhin eine 5%ige Standardunsicherheit infolge des unbekanntes Aktivitätsverhältnisses von Pb-210 und Bi-210 zum Zeitpunkt t_1 berücksichtigt.

$$\frac{s(c_{\text{Po-210},t_1})}{c_{\text{Po-210},t_1}} = \sqrt{(1 - f_4)^2 \cdot \left(\frac{c_{\text{Pb-210}}}{c_{\text{Po-210},t_1}}\right)^2 \cdot \left(\frac{s(c_{\text{Pb-210}})}{c_{\text{Pb-210}}}\right)^2 + 0,05^2 + f_4^2 \cdot \left(\frac{c_{\text{Po-210},t_2}}{c_{\text{Po-210},t_1}}\right)^2 \cdot \left(\frac{s(c_{\text{Po-210},t_2})}{c_{\text{Po-210},t_2}}\right)^2} \quad (6-16)$$

Die relative Standardmessunsicherheit der berechneten Po-210-Aktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Probeentnahme t_1 wird größer mit steigendem Verhältnis $c_{\text{Pb-210},t_1} / c_{\text{Po-210},t_1}$ und zunehmender Wartezeit t_B nach der Probeentnahme.

6.5.3 RECHENBEISPIELE

Nachfolgend wird je ein Rechenbeispiel für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Pb-210 und der Po-210-Aktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Probeentnahme t_1 aufgeführt.

6.5.3.1 Ermittlung der Aktivitätskonzentration von Pb-210 mittels LSC

Für das vorliegende Rechenbeispiel wurden folgende Zahlenwerte zu Grunde gelegt:

- $R_{\text{b,Pb-210}}$ = 1,547 s^{-1} ;
- $R_{\text{0,Pb-210}}$ = 0,019 s^{-1} ;
- V = 0,6 l;
- V_E = 0,030 l;
- V_{LSC} = 0,0145 l;



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C70 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{\text{Pb-210}} &= 0,883 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \\
 \eta_{\text{Pb-210}} &= 0,95; \\
 s(\eta_{\text{Pb-210}}) &= 0,05; \\
 s(\varepsilon_{\text{Pb-210}}) &= 0,05; \\
 t_m &= 58620 \text{ s}; \\
 t_0 &= 58620 \text{ s}.
 \end{aligned}$$

Nach Gleichung (6-7) ergibt sich folgende Aktivitätskonzentration für Pb-210:

$$c_{\text{Pb-210}} = \frac{(1,547 - 0,019) \cdot 0,030}{0,6 \cdot 0,883 \cdot 0,95 \cdot 0,0145} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 6,28 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit den obigen Werten beträgt nach Gleichung (6-8) die relative Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Pb-210:

$$\frac{s(c_{\text{Pb-210}})}{c_{\text{Pb-210}}} = \sqrt{\frac{1,547}{58620} + \frac{0,019}{58620}} + (0,05)^2 + (0,05)^2 = 0,07$$

6.5.3.2 Ermittlung der auf das Datum der Probeentnahme bezogenen Po-210-Aktivitätskonzentration


Die Po-210-Aktivität der Probe zum Zeitpunkt der Abscheidung t_2 wird mit folgenden Werten nach Gleichungen (6-9) und (6-10) berechnet:

$$\begin{aligned}
 R_{0,\text{Po-210}} &= 1,667 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}; \\
 R_{\text{b},\text{Po-210}} &= 0,025 \text{ s}^{-1}; \\
 V &= 0,6 \text{ l}; \\
 f_{3,\text{Po-210}} &= 1,005; \\
 t_{\text{Po-210}} &= 1,196 \cdot 10^7 \text{ s (138,4 d)}; \\
 t_{\text{A},\text{Po-210}} &= 90000 \text{ s (25 h)}; \\
 \varepsilon_{\text{Po-210}} &= 0,266 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \\
 \eta_{\text{Po-210}} &= 0,87; \\
 s(\eta_{\text{Po-210}}) &= 0,05; \\
 s(\varepsilon_{\text{Po-210}}) &= 0,05; \\
 t_m &= 60000 \text{ s}; \\
 t_0 &= 60000 \text{ s}.
 \end{aligned}$$

$$c_{\text{Po-210},t_2} = \frac{(0,025 - 1,667 \cdot 10^{-5}) \cdot 1,005}{0,87 \cdot 0,266 \cdot 0,6} \text{ Bq} = 0,181 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Es wird eine Wartezeit t_B von 42 Tagen (3628800 s), ein Verhältnis $c_{\text{Pb-210},t_2} / c_{\text{Po-210},t_2}$ von 3 und eine Pb-210-Aktivitätskonzentration $c_{\text{Pb-210},t_2}$ von 0,525 Bq zugrunde gelegt. Mit diesen Werten wird die Po-210-Aktivitätskonzentration in der Probe nach Gleichungen (6-13) und (6-15) berechnet.

$$f_4 = e^{\frac{\ln 2 \cdot 3628800}{11957760}} = 1,234$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C71 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

$$c_{\text{Po-210},t_1} = 0,525 \cdot (1 - 1,234) + (0,181 \cdot 1,234) \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,101 \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die relative kombinierte Standardmessunsicherheit der auf den Probeentnahmezeitpunkt bezogenen Po-210-Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (6-16) berechnet.

$$\frac{s(c_{\text{Po-210},t_1})}{c_{\text{Po-210},t_1}} = \sqrt{(1 - 1,234)^2 \cdot 5,2^2 \cdot 0,076^2 + 0,05^2 + 1,234^2 \cdot 1,79^2 \cdot 0,07^2} = 0,187$$

6.6 UNSICHERHEITEN DER ANALYSENERGEBNISSE

Verfahrensbezogene Beiträge zur kombinierten Standardmessunsicherheit, die insbesondere bei der Po-210-Bestimmung zu beachten sind, werden im Folgenden erläutert.

Die kombinierte Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Pb-210 wird von der zählstatistischen Messunsicherheit, von der Messunsicherheit der Kalibrierung und der Messunsicherheit der Ausbeute bestimmt und liegt erfahrungsgemäß im Bereich von etwa 5 % bis 20 %.

Die kombinierte Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Po-210 am Zeitpunkt der Probeentnahme wird zusätzlich zu den oben genannten Einflussgrößen maßgeblich durch die vorhandene Pb-210-Aktivität und außerdem (bei vorhandener Pb-210-Aktivität) durch einen Beitrag infolge der unbekanntes Bi-210-Aktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Probeentnahme bestimmt. Bei Einhaltung der Rahmenbedingungen des Verfahrens (Verhältnisse $c_{\text{Pb-210},t_1} / c_{\text{Po-210},t_1}$ kleiner als 10, Wartezeiten t_B zwischen Probenentnahme und Abscheidung kleiner als 90 Tage) kann dieser letztgenannte Beitrag mit etwa 5 % geschätzt werden [1].

Während bei Verhältnissen $c_{\text{Pb-210},t_1} / c_{\text{Po-210},t_1}$ kleiner als 1 die relativen Standardmessunsicherheiten der Messgrößen $c_{\text{Pb-210},t_1}$ und $c_{\text{Po-210},t_2}$ maßgebend für die resultierende Messunsicherheit der Po-210-Aktivitätskonzentration sind, nimmt der Einfluss der Wartezeit t_B mit zunehmenden Werten des Aktivitätsverhältnisses zu.


6.7 NACHWEISGRENZEN DES VERFAHRENS

6.7.1 BERECHNUNG DER NACHWEISGRENZE DER Pb-210-AKTIVITÄTSKONZENTRATION

Die Berechnung der Nachweisgrenzen basieren auf Kapitel IV.5 der Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“ [1].

Die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration g des Pb-210 bei LSC-Messungen wird nach Gleichung (6-17) berechnet:

$$g_{\text{Pb-210}} = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{V \cdot \varepsilon_{\text{Pb-210}} \cdot \eta_{\text{Pb-210}}} \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right) + 0,25 \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} \quad (6-17)$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C72 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Neben den bereits definierten Größen sind:

$g_{\text{Pb-210}}$ Nachweisgrenze der Pb-210-Aktivitätskonzentration in $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$;
 $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$ Quantile der Standardnormalverteilung zur Berücksichtigung der Fehler 1. und 2. Art.

6.7.2 BERECHNUNG DER NACHWEISGRENZE DER PO-210-AKTIVITÄTSKONZENTRATION

Die Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration von Po-210 zum Zeitpunkt der Messung t_2 (vernachlässigbar kurzer Zeitraum zwischen Probenahme und Messung oder nahezu Gleichgewicht zwischen Pb-210 und Po-210) erfolgt bei Zeitvorwahl nach Gleichung (6-19):

$$g_{\text{Po-210}} = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{V \cdot \varepsilon_{\text{Po-210}} \cdot \eta_{\text{Po-210}}} \cdot f_{3,\text{Po-210}} \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}\right) + 0,25 \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}\right)} \quad (6-18)$$


Die Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration von Po-210 in Wässern mit unterschiedlichen Aktivitätskonzentrationen von Pb-210 und Po-210 zum Zeitpunkt der Probenahme t_1 erfolgt bei Zeitvorwahl, kleinen Impulszahlen des Untergrundes und unterschiedlicher Messdauer der Probenmesspräparate und der Nulleffekte näherungsweise nach Gleichung (6-19) unter Einbeziehung von Gleichung (6-20).

$$g_{\text{Po-210}} = \frac{f_{3,\text{Po-210}} \cdot f_4}{\eta_{\text{Po-210}} \cdot V \cdot \varepsilon_{\text{Po-210}}} \cdot \left[(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{(R_0 + f_6) \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}\right) + s^2(f_6) + 0,25 \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}\right)} \right] \quad (6-19)$$

Mit dem Korrekturfaktor f_6 wird das bei vorhandener Pb-210-Aktivität in der Wartezeit t_B nachgebildete Po-210 berücksichtigt; dabei wird rechnerisch für jede Messung eine probenspezifische Nulleffektzählrate gebildet. Dieser mit zunehmender Wartezeit ansteigende Korrekturfaktor f_6 wird nach Gleichung (6-20) berechnet. Die Unsicherheit des Korrekturfaktors f_6 wird mit dem Term $s^2(f_6)$ berücksichtigt; sie ist nach Gleichung (6-21) zu berechnen.

$$f_6 = \frac{A_{\text{Pb-210},t_2} \cdot f_5}{V} \cdot \frac{\eta_{\text{Po-210}} \cdot V \cdot \varepsilon_{\text{Po-210}}}{f_{3,\text{Po-210}}} \quad (6-20)$$

$$s^2(f_6) = f_6^2 \cdot \left(\left(\frac{s(\varepsilon_{\text{Po-210}})}{\varepsilon_{\text{Po-210}}} \right)^2 + \left(\frac{s(\eta_{\text{Po-210}})}{\eta_{\text{Po-210}}} \right)^2 + \left(\frac{s(A_{\text{Pb-210},t_1})}{A_{\text{Pb-210},t_1}} \right)^2 \right) \quad (6-21)$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C73 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

6.7.3 RECHENBEISPIELE

6.7.3.1 Beispiel zur Berechnung der Nachweisgrenze der Pb-210-Aktivitätskonzentration

Für die unter Abschnitt 6.5.3.2 aufgeführten Werte sowie $k_{1-\alpha} = 3,0$, $k_{1-\beta} = 1,645$ erhält man nach Gleichung (6-17) nachstehende Nachweisgrenze für die Messung der Aktivitätskonzentration von Pb-210 mittels LSC:

$$g_{\text{Pb-210}} = \frac{3,0 + 1,645}{0,3 \cdot 0,883 \cdot 0,95} \cdot \sqrt{0,019 \cdot \left(\frac{1}{58620} + \frac{1}{58620} \right)} + 0,25 \cdot (4,645)^2 \cdot \left(\frac{1}{58620} + \frac{1}{58620} \right) \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,015 \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

6.7.3.2 Beispiel zur Berechnung der Nachweisgrenze der Po-210-Aktivitätskonzentration

Für die unter Abschnitt 6.5.3.4 aufgeführten Werte sowie $k_{1-\alpha} = 3,0$, $k_{1-\beta} = 1,645$ erhält man nach Gleichungen (6-19) bis (6-21) nachstehende Nachweisgrenze für die Messung der Aktivitätskonzentration von Po-210 mittels α -Spektrometrie bezogen auf das Probeentnahmedatum:

$$f_6 = 0,525 \cdot 0,189 \cdot \frac{0,87 \cdot 0,6 \cdot 0,266}{1,005} \text{s}^{-1} = 0,014 \text{s}^{-1}$$

$$s^2(f_6) = (0,014)^2 \cdot (0,05^2 + 0,05^2 + 0,09^2) \text{s}^{-2} = 2,46 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-2}$$

$$g = \frac{1,005 \cdot 1,234}{0,87 \cdot 0,6 \cdot 0,266} \cdot \left[4,645 \cdot \sqrt{(1,667 \cdot 10^{-5} + 0,014) \cdot \left(\frac{1}{60000} + \frac{1}{60000} \right)} + 2,46 \cdot 10^{-6} + 0,25 \cdot (4,645)^2 \cdot \left(\frac{1}{60000} + \frac{1}{60000} \right) \right] \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,072 \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

6.8 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

6.8.1 CHEMIKALIEN

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Eisen-(III)-chlorid 10 mg·ml⁻¹
- Blei-(II)-nitrat 10 mg·ml⁻¹
- Blei-210-Standard
- Po-209-Standard



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C74 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

- Kaliumhydroxid $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Salzsäure konzentriert
- Salzsäure $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Salzsäure $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Salpetersäure $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Salpetersäure $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Ammoniumcitrat $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Ascorbinsäure
- Szintillator (Ultima Gold AB)
- pH-Papier
- bei Bedarf Quench-Reagenz (z.B. Kaliumdichromat, Nitromethan)

6.8.2 MATERIALIEN UND GERÄTE

- LSC-Messplatz
- Alphaspektrometriemessplatz
- Pipetten
- Magnetheizrührer
- Zentrifuge
- Sr-Ionenaustauschersäulen 5 ml (Triskem)
- Bechergläser
- Sandbad
- Silberplättchen zur Abscheidung
- Haltevorrichtung für die Abscheidung aus PTFE (www.tracerlab.com)
- Wasserbad / Heizblock mit Thermostat
- LSC-Vials
- Kühlschränk



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C75 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

7 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTS- KONZENTRATIONEN VON RADIUM-226 (RA-226) UND RADIUM-228 (RA-228) IN SALZHALTIGEN GRUBEN- WÄSSERN

7.1 ANWENDBARKEIT

Das im Folgenden beschriebene Analyseverfahren für die Bestimmung der Radiumisotope Ra-226 und Ra-228 in gesättigten Salzlösungen ist geeignet für die Untersuchung von Grubenwässern aus der Schachtanlage Asse. Dazu gehören Zutrittswasser und möglicherweise kontaminierte Laugen aus Sohlenschlitzen bzw. Laugensümpfen, die im Rahmen von Freigabeverfahren oder Bestandsanalysen zu charakterisieren sind. Die Methode kann auch für die Analyse salzhaltiger Wässer aus anderen Schachtanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) eingesetzt werden.

7.2 PROBEENTNAHME

Angaben zur Probenauswahl und zur Probeentnahme sind nicht Gegenstand dieser Messanleitung. Sie sind der jeweiligen Aufgabenstellung bzw. speziellen betrieblichen Regelungen zu entnehmen.

7.3 ANALYTIK


7.3.1 PRINZIP DER METHODE

Das Verfahren beinhaltet einen Anreicherungs-schritt durch Mitfällung von Radium an Bariumsulfat, die Überführung in das leichter lösliche Carbonat, eine extraktionschromatographische Trennung von Radium und Actinium an RE-Resin™, die Messung der β -Strahlung des Ac-228 sowie die Messung der α -Strahlung des nach einer Wartezeit aus dem Ra-226 nachgebildeten Rn-222 und seiner kurzlebigen Folgeprodukte Po-218 und Po-214. Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 7-1 dargestellt. Die extraktionschromatographische Trennung und die Low-Level-Betamessung der Ac-228-Aktivität sind in der Messanleitung H-Ra-228-TWASS-01 [1] ausführlich beschrieben, die emanometrische Bestimmung des Ra-226 erfolgt in Analogie zu dem in H-Ra-226-TWASS-01 [1] beschriebenen Verfahren. Grundlegende Ausführungen zum extraktionschromatographischen Verfahren bzw. zur Messung von Rn-222 sind [7] bzw. [8] zu entnehmen.

Eine Verdünnung der Probe mit entionisiertem Wasser, in der Regel auf das dreifache Volumen, ist unerlässlich.

Die chemische Ausbeute der Analyse wird mit Hilfe des Trägerelementes Barium, z. B. durch atomabsorptionsspektrometrische Messung, bestimmt. Bei Verwendung von Probenvolumina bis etwa 1 l werden chemische Ausbeuten von ca. 80 % erreicht.

Die Low-Level-Betaaktivitätsmessung des kurzlebigen Ac-228 (mit einer Halbwertszeit von 6 Stunden und einer maximalen β -Energie von 2100 keV) erfolgt im 60-Minuten-Takt über einen Zeitraum von mindestens 500 Minuten. Anhand der Einzelmesswerte kann das Abklingen der auf dem Messpräparat befindlichen Akti-

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C76 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

vität kontrolliert werden. Dies ist insbesondere zu empfehlen bei der Analyse stark kontaminierter Wässer aus Laugensümpfen, da unter Umständen bei der Abtrennung störender Radionuklide Dekontaminationsfaktoren bis etwa 10^6 erreicht werden müssen. Zur Aktivitätsberechnung wird der aus den Einzelmesswerten gebildete Mittelwert verwendet.

Der über das Folgenuklid Rn-222 vorgenommene Nachweis von Ra-226 ist äußerst empfindlich und auch selektiv für dieses Radionuklid. Für diese emanometrische Bestimmungsmethode werden spezielle Geräte (Emaniergefäße, Emanationsstand) und Messkammern (Lucas-Kammern) benötigt, die in H-Ra-226-TWASS-01 [1] dargestellt sind.

Mit dem hier beschriebenen Verfahren werden Nachweisgrenzen der Ra-226-Aktivitätskonzentration von $2 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$ bis $5 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$ und der Ra-228-Aktivitätskonzentration von etwa $10 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$ bis $20 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$ erreicht.

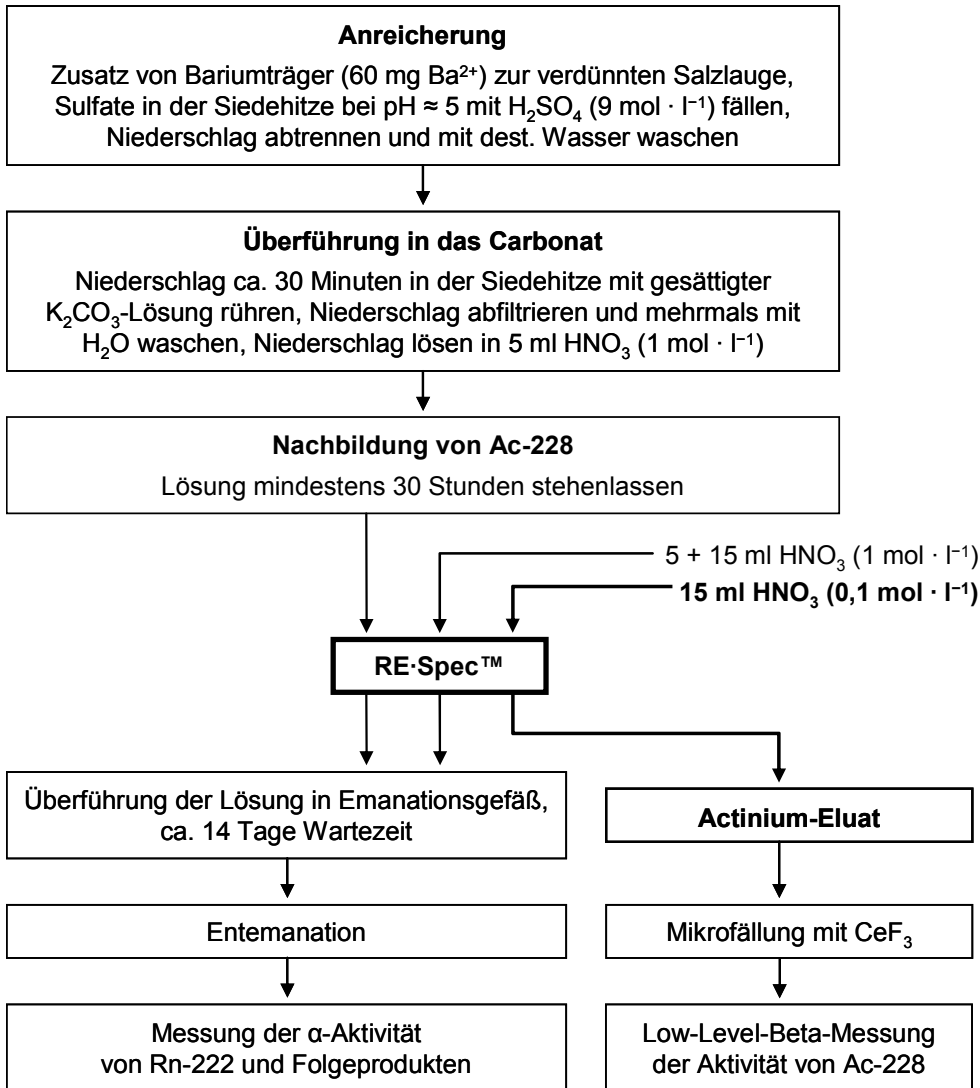



Abbildung 7-1: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Bestimmung von Ra-226 und Ra-228 in gesättigten Salzlösungen

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C77 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

7.3.2 PROBENVORBEREITUNG

Eine 1-l-Probe des zu untersuchenden Grubenwassers wird mit etwa 1 ml verdünnter Salpetersäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt und auf das dreifache Volumen mit deionisiertem Wasser verdünnt.

7.3.3 RADIOCHEMISCHE TRENNUNGEN

7.3.3.1 Zu der verdünnten Salzlauge werden 5 ml Citronensäure-Lösung ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und einige Tropfen Methylrot-Lösung gegeben. Nach Zusatz von 2 ml Barium-Trägerlösung mit 60 mg Ba^{2+} wird konzentrierte Ammoniak-Lösung ($13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) bis zum Umschlag des Indikators nach gelb hinzugefügt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und Bariumsulfat anschließend mit 3 ml bis 5 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gefällt. Nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages wird die überstehende, klare Lösung dekantiert und verworfen.

7.3.3.2 Der Niederschlag und die verbleibende Lösung werden in eine Filtriereinrichtung überführt und die Lösung wird im Vakuum abgesaugt. Der Sulfatniederschlag wird mehrmals mit dest. Wasser gewaschen, anschließend mit dem Filter in ein 250-ml-Becherglas überführt und mit ca. 75 ml dest. Wasser überschichtet. Nach Zusatz von ca. 5 g Kaliumcarbonat wird mit einem Uhrglas abgedeckt, bis zum Sieden erwärmt und ca. 30 Minuten in der Hitze gerührt.

7.3.3.3 Nach Abspülen und Entfernen des Filters wird erneut in eine Filtriereinrichtung überführt und die Lösung im Vakuum abgesaugt. Mit dest. Wasser wird solange gewaschen bis der pH-Wert des Waschwassers neutral ist. Der Carbonatniederschlag wird in 5 ml Salpetersäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst (Zeitpunkt t_1) und mindestens 30 Stunden zur Nachbildung von Ac-228 stehengelassen.

7.3.3.4 Eine mit 0,7 g RE-Resin™ gefüllte Säule (2 ml Säulenbettvolumen) wird mit 5 ml Salpetersäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) konditioniert; der Durchlauf wird verworfen. Zum Auffangen der folgenden Lösungen wird ein 50-ml-Maßkolben unter den Säulenauslauf gestellt und die radiumhaltige Lösung aus Schritt 3.3.3 aufgetragen. Das Becherglas wird mit 5 ml Salpetersäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) nachgewaschen und das Waschwasser ebenfalls über die Säule gegeben (Zeitpunkt t_2). Anschließend werden restliche Barium-, Radium- und Bleitionen mit 15 ml Salpetersäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) ausgewaschen. Der Maßkolben wird bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufgefüllt; 25 ml dieser Lösung werden zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Ra-226 verwendet und ein Aliquot (1 ml bis 5 ml) dient der Bestimmung chemischen Ausbeute der Analyse.

7.3.3.5 Die Actiniumionen werden mit 15 ml Salpetersäure ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) von der Säule eluiert.

7.3.3.6 Nach Zusatz von 0,2 ml Cer-Träger ($200 \mu\text{g Cer}$) und 1 ml 40%iger Fluorwasserstoffsäure ($23 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zum Actinium-Eluat wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Eine sichtbare Niederschlagsbildung tritt bei der Mikrofällung nicht auf, die Lösung bleibt klar. Sie wird in einer Absaugvorrichtung über ein säurebeständiges Membranfilter mit einer Porengröße von $0,1 \mu\text{m}$ filtriert. Der Fluoridniederschlag wird mit dest. Wasser gewaschen und durch Spülen mit Aceton getrocknet. Das getrocknete Filter wird mit doppelseitigem Klebestreifen auf ein gekennzeichnetes Stahlplättchen geklebt und unmittelbar im Anschluss die Aktivität gemessen (Zeitpunkt t_3).

7.3.3.7 25 ml der radiumhaltigen Lösung aus Schritt 7.3.3.4 (die Hälfte des Gesamtvolumens) werden in ein Emaniergefäß überführt und entemaniert, d. h. etwa 20 Minuten wird ein gleichmäßiger Luftstrom durch die Lösung geleitet, um vorhandenes Rn-222 zu entfernen. Das dicht verschlossene Emaniergefäß wird anschließend zur Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes zwischen Ra-226 und dem Tochternuklid Rn-222 (Halbwertszeit 3,8 Tage) ca. 14 Tage stehen gelassen.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C78 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

7.3.3.8 Die vollständige Überführung des nachgebildeten Rn-222 in eine Messkammer und die Vorbereitung der Messung (Wartezeit zur Gleichgewichtseinstellung zwischen Rn-222 und Folgeprodukten) erfolgt nach den in H-Ra-226-TWASS-01 [1] detailliert beschriebenen Schritten; auf eine Wiederholung wird an dieser Stelle verzichtet.

7.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

Zur Messung der Aktivität des Ac-228 wird auf H-Ra-228-TWASS-01 [1] verwiesen. Die Messung der α -Aktivität von Rn-222 und seinen Folgeprodukten ist in H-Ra-226-TWASS-01 [1] beschrieben.

7.4.1 KALIBRIERUNG

Für die Kalibrierung der Messanordnungen wird ebenfalls auf die oben genannten Messanleitungen in [1] verwiesen.

7.4.2 MESSUNG

Auch die Messungen sind in den bereits zitierten Messanleitungen beschrieben. Die Messzeiten der Ac-228-Messpräparate betragen in der Regel 57600 Sekunden (16 Stunden), die der α -Aktivitätsmessung (Rn-222 + Folgeprodukte) 60000 Sekunden.

7.5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE


7.5.1 BERECHNUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN DES RA-228

Die Aktivitätskonzentration des Ra-228 $c_{\text{Ra-228}}$ in der Probe wird nach Gleichung (7-1) berechnet.

$$c_{\text{Ra-228}} = \frac{\varphi_{\text{I,Ac-228}} \cdot (R_{\text{D,Ac-228}} - R_{\text{0,Ac-228}})}{V \cdot \eta} \cdot \frac{\lambda_{\text{Ac-228}} \cdot t_{\text{m}}}{1 - e^{-\lambda_{\text{Ac-228}} \cdot t_{\text{m}}}} \cdot \frac{e^{\lambda_{\text{Ac-228}} \cdot (t_3 - t_2)}}{1 - e^{-\lambda_{\text{Ac-228}} \cdot (t_2 - t_1)}} \quad (7-1)$$

Darin bedeuten:

- $c_{\text{Ra-228}}$ Aktivitätskonzentration des Ra-228 in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;
- $R_{\text{D,Ac-228}}$ Bruttozählrate der Messprobe in s^{-1} ;
- $R_{\text{0,Ac-228}}$ Nulleffekt-Zählrate der Messanordnung in s^{-1} ;
- V Probenvolumen in l;
- $\varphi_{\text{I,Ac-228}}$ Kalibrierfaktor für die jeweilige Messkammer in $\text{Bq} \cdot \text{s}$;
- η chemische Ausbeute;
- $\lambda_{\text{Ac-228}}$ Zerfallskonstante des Ac-228 in s^{-1} ;
- $t_2 - t_1$ Zeitspanne der Nachbildung des Ac-228 in s;
(t_1 = Lösung des Carbonates, t_2 = Beginn der Elution des Ac);

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C79 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

$t_3 - t_2$ Zeitintervall des Abklingens von Ac-228 in s;
(t_3 = Beginn der β -Messung);
 t_m Messdauer des Präparates in s.

Anmerkung

Werden die Wasserproben eine längere Zeit als 3 Monate gelagert, ist das Abklingen von Ra-228, das nicht mit Th-232 im radioaktiven Gleichgewicht steht, zu berücksichtigen und Gleichung (7-1) entsprechend zu ergänzen. Etwa 3 % der ursprünglichen Ra-228-Aktivität sind nach 3 Monaten abgeklungen.

Die chemische Ausbeute η der Analyse erhält man nach Gleichung (7-2):

$$\eta = \frac{m_E}{m_P} \quad (7-2)$$

Neben den bereits erläuterten Symbolen bedeuten:

m_E Masse des Elementes Barium im Ba(Ra)-Eluat in mg;
 m_P Masse des als Träger zugefügten Bariums zur Probe in mg.

Zur Berechnung der relativen Standardabweichung der Aktivitätskonzentration wird auf H-Ra-228-TWASS-01 in [1] verwiesen.

Die relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors ergibt sich aus der Unsicherheit der Aktivität des eingesetzten Kalibrierpräparates und der relativen Standardabweichung der entsprechenden Nettozählrate sowie aus der Unsicherheit durch Verwendung eines mit Ac-228 nicht identischen Radionuklids; sie wird mit etwa 10 % geschätzt. Die relative Unsicherheit der chemischen Ausbeute wird mit 10 % bis 20 % geschätzt, da die beiden letzten Schritte der Analyse, die Elution des Actiniums und die Mitfällung an Cerfluorid, bei der Ausbeutebestimmung nicht erfasst werden. Pipettierfehler bzw. Unsicherheiten bei der Wägung sind dagegen von untergeordneter Bedeutung.

7.5.2 BERECHNUNG DER AKTIVITÄTSKONZENTRATIONEN DES RA-226

Die Aktivitätskonzentration des Ra-226 $c_{\text{Ra-226}}$ wird nach Gleichung (7-3) berechnet.


$$c_{\text{Ra-226}} = \frac{\varphi_{i,\text{Rn-222}} \cdot (R_{b,\text{Rn-222}} - R_{0,\text{Rn-222}})}{0,5 \cdot V \cdot \eta} \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \quad (7-3)$$

Neben den in Gleichungen (7-1) und (7-2) verwendeten Symbolen bedeuten:

$R_{0,\text{Rn-222}}$ Nulleffekt-Zählrate in s^{-1} ;
 $R_{b,\text{Rn-222}}$ Brutto-Zählrate der Probe in s^{-1} ;
 $\varphi_{i,\text{Rn-222}}$ Kalibrierfaktor der Kammer i in Bq·s.

Für die Korrekturfaktoren f_1 , f_2 und f_3 gelten die Gleichungen (7-4), (7-5) und (7-6)

$$f_1 = \left[1 - \exp\left(-\ln 2 \frac{t_4}{t_{\text{Rn-222}}}\right) \right]^{-1} \quad (7-4)$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C80 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

mit

t_4 Zeitdifferenz zwischen Beginn der Radonbildung und Überführung in die Lucas-Kammer in s;
 $t_{\text{Rn-222}}$ Halbwertszeit des Rn-222 in s.

Der Korrekturfaktor f_2 berücksichtigt den Zerfall des Rn-222 in der Lucas-Kammer zwischen Überführung und Beginn der Messung. Es gilt Gleichung (7-5)

$$f_2 = \exp\left(\ln 2 \frac{t_5}{t_{\text{Rn-222}}}\right) \quad (7-5)$$

mit

t_5 Zeitspanne zwischen Ende der Überführung und Beginn der Messung in s.

Der Faktor f_3 berücksichtigt den Zerfall des Rn-222 während der Messung selbst. Es gilt Gleichung (7-6) mit der jeweiligen Messzeit t_m (in s):

$$f_3 = \ln 2 \frac{t_m}{t_{\text{Rn-222}}} \left[1 - \exp\left(-\ln 2 \frac{t_m}{t_{\text{Rn-222}}}\right) \right]^{-1} \quad (7-6)$$

Anmerkung

Bei Messzeiten unter 21600 s (6 h) kann $f_3 = 1$ angenommen werden.

Zur Berechnung der relativen Standardabweichung der Ra-226-Aktivitätskonzentration wird auf H-Ra-226-TWASS-01 [1] verwiesen.

7.5.3 RECHENBEISPIEL

Mit den folgenden Analysenwerten zur Probenbehandlung, zur Messung der Aktivität des Ac-228 und zur α -Aktivitätsmessung (Rn-222 und Folgeprodukte) werden die Aktivitätskonzentrationen der Radium-Isotope Ra-228 und Ra-226 berechnet.

V = 1 l;
 m_P = 60 mg;
 m_E = 48 mg.

β -Aktivitätsmessung

$t_2 - t_1$ = 115200 s (32 h);
 $t_3 - t_2$ = 7200 s;
 $\lambda_{\text{Ac-228}}$ = $3,13 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$;
 $\varphi_{i,\text{Ac-228}}$ = 2,8 Bq·s;
 t_0 = 240000 s;
 t_m = 57600 s;
 $R_{0,\text{Ac-228}}$ = $0,0045 \text{ s}^{-1}$;
 $R_{\text{D},\text{Ac-228}}$ = $0,025 \text{ s}^{-1}$.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C81 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

α-Aktivitätsmessung

$$\begin{aligned}
 t_4 &= 1,21 \cdot 10^6 \text{ s (14 d)} \\
 t_{\text{Rn-222}} &= 3,305 \cdot 10^5 \text{ s (3,825 d); } f_1 = 1,09; \\
 t_5 &= 1,08 \cdot 10^4 \text{ s (3 h); } f_2 = 1,02; \\
 t_m &= 1,44 \cdot 10^4 \text{ s (4 h); } f_3 = 1,02; \\
 t_0 &= 1,44 \cdot 10^4 \text{ s;} \\
 \varphi_{i,\text{Rn-222}} &= 0,6 \text{ Bq} \cdot \text{s;} \\
 R_{b,\text{Rn-222}} &= 0,010 \text{ s}^{-1}; \\
 R_{0,\text{Rn-222}} &= 0,003 \text{ s}^{-1}.
 \end{aligned}$$

$$\eta = \frac{48}{60} = 0,8$$

$$\begin{aligned}
 c_{\text{Ra-228}} &= \frac{2,8 \cdot (0,025 - 0,0045)}{1,08} \cdot \frac{3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 57600}{1 - e^{-3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 57600}} \cdot \frac{e^{3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 7200}}{1 - e^{-3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 115200}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \dots \\
 &\dots = 0,072 \cdot \frac{1,803}{1 - 0,164} \cdot \frac{1,253}{1 - 0,0271} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,2 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$c_{\text{Ra-226}} = \frac{0,6 \cdot (0,01 - 0,003)}{0,5 \cdot 1 \cdot 0,8} \cdot 1,09 \cdot 1,02 \cdot 1,02 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

7.5.4 ERGEBNISUNSICHERHEITEN

Bei der Berechnung der relativen kombinierten Standardabweichungen der Ra-226- und Ra-228-Aktivitätskonzentrationen werden Messunsicherheiten, Kalibrierfehler und Fehler bei der Bestimmung der chemischen Ausbeute als Hauptbestandteile berücksichtigt. Die chemische Ausbeute der Analyse wird bis zur Abtrennung der Radiumisotope von der Probenmatrix mit Hilfe des Barium-Trägers kontrolliert, weitere Schritte wie die Überführung des nachgebildeten Rn-222 in die Messkammer oder die Mitfällung von Ac-228 an CeF₃ werden nicht erfasst. Bei sorgfältiger Arbeit können diese Schritte als verlustfrei angenommen werden.

Während die Radon-Emanationsmethode zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration des Ra-226 außerordentlich selektiv ist, können bei einzelnen Ra-228-Analysen infolge unvollständiger Abtrennung von Matrixbestandteilen oder infolge von störenden Radionukliden im Ac-228-Messpräparat zusätzliche Beiträge zur Unsicherheit der Ergebnisse auftreten. Anzeichen dafür sind geringe Ausbeuten und/oder gemessene Zählraten, die nicht mit dem Abklingen der erwarteten Ac-228-Aktivität während der Messzeit übereinstimmen. In der Praxis ist es meist nicht möglich, derartige Störungen zu quantifizieren; die Analyse wird in solchen Fällen mit einem geringeren Ausgangsvolumen wiederholt.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C82 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

7.6 NACHWEISGRENZEN DES VERFAHRENS

7.6.1 GLEICHUNGEN ZUR BERECHNUNG

Die Nachweisgrenze der Ra-228-Aktivitätskonzentration $g_{\text{Ra-228}}$ wird nach Gleichung (7-7) berechnet.

$$g_{\text{Ra-228}} = \frac{\varphi_{i,\text{AC-228}} \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})}{V \cdot \eta} \cdot \frac{\lambda_{\text{AC-228}} \cdot t_m}{1 - e^{(-\lambda_{\text{AC-228}} \cdot t_m)}} \cdot \frac{e^{\lambda_{\text{AC-228}} \cdot (t_3 - t_2)}}{1 - e^{-\lambda_{\text{AC-228}} \cdot (t_2 - t_1)}} \cdot \sqrt{\frac{R_0}{t_0} + \frac{R_0}{t_m}} \quad (7-7)$$

Dabei sind:

$g_{\text{Ra-228}}$ Nachweisgrenze der Ra-228-Aktivitätskonzentration in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;
 $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$ Quantile der Standardnormalverteilung für Fehler 1. und 2. Art.

Die Nachweisgrenze der Ra-226-Aktivitätskonzentration $g_{\text{Ra-226}}$ wird nach Gleichung (7-8) berechnet.

$$g_{\text{Ra-226}} = \frac{\varphi_{i,\text{RN-222}} \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})}{0,5 \cdot V \cdot \eta} \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot \sqrt{\frac{R_0}{t_0} + \frac{R_0}{t_m}} \quad (7-8)$$

7.6.2 RECHENBEISPIEL

Mit den Werten des Rechenbeispiels aus Abschnitt 7.5.3 und $k_{1-\alpha} = 3,0$, $k_{1-\beta} = 1,645$ ergibt sich nach Gleichung (7-7) folgende Nachweisgrenze der Ra-228-Aktivitätskonzentration:

$$g_{\text{Ra-228}} = \frac{2,8 \cdot 4,645}{1 \cdot 0,8} \cdot \frac{3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 57600}{1 - e^{-3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 57600}} \cdot \frac{e^{3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 7200}}{1 - e^{-3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 115200}} \cdot \sqrt{\frac{0,0045}{240000} + \frac{0,0045}{57600}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \dots$$

$$\dots = 16,26 \cdot \frac{1,8}{1 - 0,164} \cdot \frac{1,269}{1 - 0,0271} \cdot \sqrt{9,675 \cdot 10^{-8}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 142 \cdot 10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$


Die Nachweisgrenze der Ra-226-Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (7-8) mit den Parametern aus Abschnitt 7.5.3 und $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,645$ wie folgt berechnet:

$$g_{\text{Ra-226}} = \frac{0,6 \cdot 4,645 \cdot 1,09 \cdot 1,02 \cdot 1,02}{0,5 \cdot 1 \cdot 0,8} \cdot \sqrt{\frac{0,003 \cdot 2}{1,44 \cdot 10^4}} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

7.7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

7.7.1 CHEMIKALIEN

Für die extraktionschromatographische Trennung werden Fertigsäulen bzw. loses Harz benötigt, die unter der Bezeichnung RE Resin™ erhältlich sind (Eichrom Industries Inc.).

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C83 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Für alle Arbeitsschritte sind möglichst analysenreine Chemikalien zu verwenden.

- Barium-Trägerlösung, $30 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Ba}^{2+}$: 5,31 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O lösen
- konz. Salpetersäure, HNO_3 : $14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, weiterhin verdünnte Salpetersäure-Lösungen: $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- verdünnte Schwefelsäure, H_2SO_4 : $9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- 40%ige Fluorwasserstoffsäure, HF: $23 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- 25%ige Ammoniak-Lösung, NH_3 : $13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
- Citronensäure-Lösung, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$:
210,15 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 1 l H_2O lösen
- 0,1%ige Methylrot-Lösung
- Kaliumcarbonat, K_2CO_3
- Cer-Trägerlösung für die Mikrofällung mit CeF_3 :
155 mg $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml HNO_3 ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) lösen
- Ra-226-Lösung bekannter Aktivität (etwa $1 \text{ Bq}\cdot\text{ml}^{-1}$)

7.7.2 MATERIALIEN UND GERÄTE

Neben der üblichen Ausrüstung eines radiochemischen Labors werden benötigt:

- 3-l- bis 5-l-Bechergläser mit Uhrgläsern entsprechender Größe
- Sandbad
- Heizrührer
- Zubehör für die Extraktionschromatographie (Ständer für Säulen, Trichter, Verschlusskappen)
- Vakuumabsaugvorrichtung und säurebeständige Membranfilter mit einer Porengröße von $0,1 \mu\text{m}$
- Edelstahlplättchen (V2A-Stahl, $\varnothing 25 \text{ mm}$, Dicke $0,3 \text{ mm}$)
- Low-Level-Gasdurchflusszähler mit Antikoinzidenz-Einrichtung
- Atomabsorptionsspektrometer (oder andere Geräte zur Messung der Konzentration der Ba^{2+} -Ionen)
- Pumpstand zur Rn-222 Überführung (www.tracerlab.com)
- Lucas-Kammern (www.tracerlab.com)
- Radon-Bubbler (www.tracerlab.com)
- Messplatz, bestehend aus: Photomultiplier, Verstärker, Hochspannungsversorgung, Zählgerät, Registrierungseinrichtung.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C85 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

8 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTS- KONZENTRATIONEN VON THORIUM-228 (TH-228), THORIUM-230 (TH-230) UND THORIUM-232 (TH-232) IN SALZHALTIGEN GRUBENWÄSSERN

8.1 ANWENDBARKEIT

Das im Folgenden beschriebene Analyseverfahren für die Bestimmung der Thorium-Isotope in gesättigten Salzlösungen ist geeignet für die Untersuchung von Grubenwässern aus der Schachtanlage ASSE. Dazu gehören Zutrittswässer und möglicherweise kontaminierte Laugen aus Sohlenschlitzen bzw. Laugensümpfen, die im Rahmen von Freigabeverfahren oder Bestandsanalysen zu charakterisieren sind. Das hier beschriebene Verfahren lässt sich auch auf salzhaltige Wässer aus anderen Schachtanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) übertragen.

8.2 PROBEENTNAHME

Die Art der Probeentnahme richtet sich nach den konkreten betrieblichen Gegebenheiten und der Zielstellung der Untersuchungen, sie wird durch spezifische betriebliche Anweisungen geregelt und ist nicht Gegenstand dieser Verfahrensbeschreibung. Es ist jedoch empfehlenswert, entnommene Proben anzusäuern (auf einen pH-Wert < 2), um Adsorptionseffekte an den Gefäßwänden während der Lagerung der Proben zu vermeiden.


8.3 ANALYTIK

8.3.1 PRINZIP DER METHODE

Das beschriebene Verfahren beinhaltet einen Anreicherungsschritt durch Mitfällung von Thorium an Calciumphosphat, eine extraktionschromatographische Abtrennung von der restlichen Probenmatrix und die anschließende alphaspektrometrische Messung der Th-232-, Th-230- und Th-228-Aktivitäten. Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 8-1 dargestellt. Eine Verdünnung der Probe mit entionisiertem Wasser zumindest auf das zweifache Volumen ist unerlässlich.

Die chemische Ausbeute der Analyse wird durch Zusatz einer Th-234-Tracerlösung bestimmt. Der Tracer wird unmittelbar vor der Analyse hergestellt, das entsprechende Verfahren ist im Anhang beschrieben. Bei Verwendung von Probenvolumina bis etwa 100 ml werden chemische Ausbeuten von ca. 80 % erreicht.

Zur Anreicherung und Abtrennung von Thoriumionen werden aus der Probenlösung zunächst Phosphate (Ca, Ra, Actinide) gefällt. Eine Trennung der Thoriumisotope von störenden Radionukliden wie Radium- oder Uranisotopen erfolgt anschließend mit Hilfe der Extraktionschromatographie an TEVA-Spec™. Dieser Schritt bewirkt auch eine Abtrennung von Americium-, Curium-, Plutonium- und Neptuniumionen.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C86 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Das Thorium enthaltende Eluat wird zunächst im Flüssigszintillationszähler gemessen, anschließend eingedampft, der Rückstand nassverascht und in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Aus dieser Lösung werden die Thoriumisotope elektrochemisch auf Edelstahlplättchen abgeschieden. Die anschließende alphaspektrometrische Aktivitätsmessung erfolgt über einen Zeitraum von mindestens 70000 Sekunden.

Die Berechnung der Aktivitätskonzentrationen, der Ergebnisunsicherheiten und Nachweisgrenzen erfolgt in Analogie zur Messanleitung H-Th-AWASS [1]. Bei üblichen Analyseparametern (Ausgangsvolumen, chemische Ausbeute, Messzeit) werden mit diesem Verfahren Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentrationen der Thoriumisotope von etwa $0,01 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ erreicht.

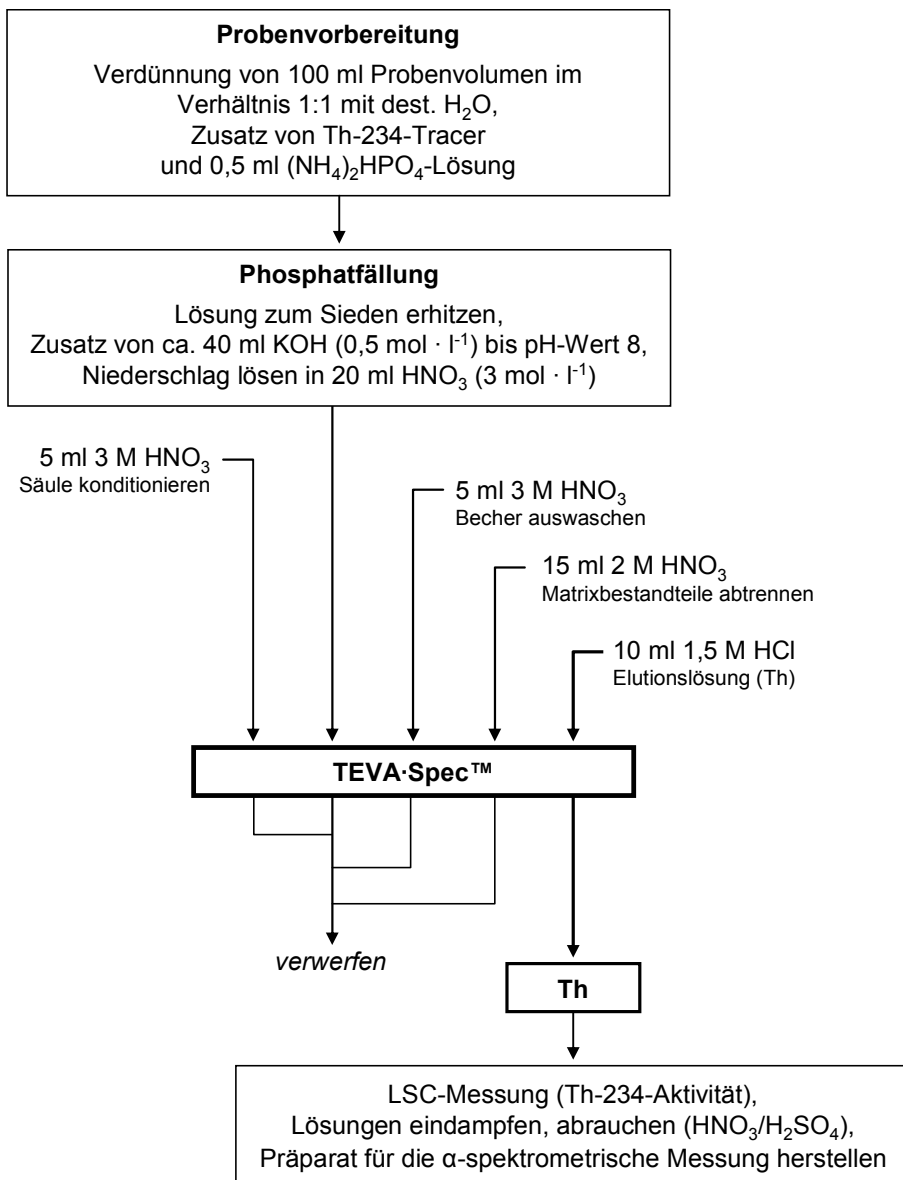



Abbildung 8-1: Schematische Darstellung des Analyseverfahrens zur Bestimmung der Thoriumisotope Th-232, Th-230 und Th-228 in salinaren Wässern

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C87 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

8.3.2 PROBENVORBEREITUNG

8.3.2.1 Eine 100-ml-Probe des zu untersuchenden Grubenwassers wird mit etwa 1 ml verdünnter Salpetersäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt und auf das doppelte Volumen mit deionisiertem Wasser verdünnt.

Anmerkung

Liegen klare, nicht gefärbte Proben vor, können einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung (Indikatorumschlag von farblos nach rot bei pH 8) zur einfachen späteren pH-Wert-Kontrolle zugesetzt werden.

8.3.2.2 Die Th-234 enthaltende Lösung wird ohne Zusatz eines Szintillators im Flüssigszintillationszähler gemessen und die durch Čerenkov-Strahlung verursachte Nettoimpulsrate wird zur späteren Bestimmung der chemischen Ausbeute herangezogen.

8.3.2.3 Die Th-234-Tracerlösung wird anschließend zur Probenlösung gegeben. Das Messfläschchen wird mit dest. Wasser ausgespült und das Spülwasser ebenfalls der Probenlösung zugesetzt. Nach Zusatz von 0,5 ml einer Ammoniumhydrogenphosphat-Lösung ($3,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wird die Probenlösung unter Rühren bis zum Sieden erhitzt. Wenn sich bereits ausgefallenes Phosphat in der Wärme nicht vollständig löst, werden einige Tropfen verdünnte Salpetersäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugesetzt.

8.3.3 RADIOCHEMISCHE TRENNUNGEN


8.3.3.1 Die Probenlösung wird in der Siedehitze portionsweise mit verdünnter Kaliumhydroxid-Lösung ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt, bis ein pH-Wert von etwa 8 erreicht ist. Nach Entfernen des Rührstäbchens lässt man das mit einem Uhrglas abgedeckte Becherglas 2 bis 3 Stunden bei Raumtemperatur stehen, damit sich der Niederschlag absetzt.

8.3.3.2 Der Phosphatniederschlag wird in einer Vakuumfiltriereinrichtung über ein Membranfilter abfiltriert und mit dest. Wasser gründlich gewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag wird anschließend in ein 100-ml-Becherglas überführt und die Phosphate werden in ca. 20 ml verdünnter Salpetersäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst. Die an den Wandungen der Filtriereinrichtung haftenden Reste des Niederschlages werden ebenfalls mit verdünnter Salpetersäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in das Becherglas gespült.

8.3.3.3 Eine TEVA™-Säule (2 ml Säulenbettvolumen, 0,7 g Harz) wird mit 5 ml verdünnter Salpetersäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) konditioniert, anschließend wird die Probenlösung aus Schritt 8.3.3.2 auf die Säule aufgetragen. Das Probengefäß wird mit 5 ml Salpetersäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) nachgewaschen und das Waschwasser anschließend (nach dem Durchlaufen der Probenlösung) ebenfalls über die Säule gegeben. Vierwertige Th-, Pu- und Np-Ionen werden dabei aus der Probenlösung extrahiert und am Träger zurückgehalten; Probendurchlauf und Waschwasser werden verworfen.

8.3.3.4 Das Harz in der Säule wird dann mit 15 ml verdünnter Salpetersäure ($2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gewaschen, um weitere Matrixbestandteile der Probe zu entfernen. Dabei werden auch Uranisotope und Am-Ionen abgetrennt. Das Waschwasser wird verworfen.

8.3.3.5 Nachdem ein LSC-Messfläschchen unter dem Säulenauslauf positioniert wurde, werden die Thoriumionen mit 10 ml verdünnter Salzsäure ($1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) von der Säule eluiert. Am Träger gebundene Plutonium- und Neptuniumionen werden unter diesen Bedingungen nicht in die wässrige Phase extrahiert.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C88 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Anmerkung

Die TEVA™-Säule kann mehrfach verwendet werden; falls gebundene Pu- und Np-Ionen entfernt werden sollen, wird das Harz nacheinander mit 20 ml verdünnter Salzsäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 5 ml verdünnter Salpetersäure ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gewaschen. Die Säule wird mit wenig Lösungsmittelüberstand auf der oberen Fritte verschlossen und aufbewahrt.

8.3.3.6. Um die chemische Ausbeute der Thoriumabtrennung sofort einzuschätzen, wird das Eluat aus Schritt 8.3.3.5 mit einem Flüssigszintillationszähler gemessen. Innerhalb von wenigen Minuten stellt sich das radioaktive Gleichgewicht zwischen Th-234 und dem kurzlebigen Tochternuklid Pa-234m (Halbwertszeit 1,17 Minuten) ein. Der hochenergetische Betastrahler Pa-234m mit einer maximalen β -Energie von 2,28 MeV verursacht im lichtdurchlässigen wässrigen Medium Čerenkov-Strahlung, die ohne Zusatz eines Szintillators gemessen werden kann. Nach der Messung wird die Lösung in ein Becherglas überführt und zur Herstellung eines Messpräparates weiterverarbeitet.

Anmerkung

Als Alternative zu der im Folgenden beschriebenen Elektrodeposition kann Thoriumfluorid unmittelbar aus dem Eluat zusammen mit CeF_3 gefällt werden und nach der Abtrennung über ein Membranfilter zur alpha-spektrometrischen Messung eingesetzt werden.


8.3.3.7 Die Lösung aus Schritt 8.3.3.6 wird auf dem Sandbad bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit 10 ml konz. Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 5 ml konz. Schwefelsäure ($18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) abgeraucht. Dabei werden organische Substanzen zersetzt, die evtl. von der Säule gewaschen wurden.

8.3.3.8 Der Trockenrückstand wird in der Wärme mit 10 ml Schwefelsäure ($1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst, die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in eine Elektrolysezelle überführt. Das Becherglas wird zweimal mit je 2 ml Schwefelsäure ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) ausgespült und die Spülwässer ebenfalls in die Zelle gegeben. Nach Zusatz von 1 ml Ammoniumoxalat-Lösung ($0,16 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und einem Tropfen Methylrot-Lösung werden einige Tropfen konz. Ammoniak-Lösung ($13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) bis zum Farbumschlag nach gelb zugesetzt. Der pH-Wert wird anschließend durch tropfenweise Zugabe von Schwefelsäure ($1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf 2,4 bis 2,5 eingestellt (Farbumschlag nach rot). Die Thoriumisotope werden 3 Stunden bei 1000 mA an dem als Kathode wirkenden Edelstahlplättchen elektrochemisch abgeschieden. Etwa 1 Minute vor Beendigung der Elektrolyse werden etwa 0,5 ml konz. Ammoniak-Lösung zugesetzt. Die Zelle wird demontiert; das Stahlplättchen wird mit dest. Wasser abgespült und anschließend durch Abspülen mit Aceton getrocknet. Das Messpräparat wird gekennzeichnet und zur alphaspektrometrischen Aktivitätsmessung eingesetzt.

8.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

Zur α -Aktivitätsmessung werden Si-Halbleiterdetektoren eingesetzt. Grundlegende Ausführungen zur α -Spektrometrie sind dem Kapitel IV.2 „Alpha-Spektrometrie“ der Messanleitungen zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt [1] zu entnehmen.

Messkammer und Detektor sollten regelmäßig auf Kontaminationen geprüft werden, z. B. durch Nulleffektmessungen mit entsprechenden Blindproben.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C89 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

8.4.1 KALIBRIERUNG

Die Kalibrierung der Messanordnung erfolgt mit Hilfe von Kalibrierpräparaten (z. B. U-233 und Am-241) bekannter Aktivität und vernachlässigbar kleiner Schichtdicke. Wichtig ist, dass die Durchmesser der aktiven Schichten des Kalibrier- und Messpräparates identisch sind. Der Kalibrierfaktor φ_A als Quotient der Aktivität (bei 100%iger Emissionswahrscheinlichkeit) und der gemessenen Impulsrate ist innerhalb des relevanten Energiebereiches von 4 MeV bis 7 MeV konstant.

Die Energiekalibrierung wird regelmäßig überprüft, z. B. mit Standardpräparaten, die mehrere Alphastrahler enthalten.

8.4.2 MESSUNG

Die Messung der Elektrolysepräparate erfolgt in der gleichen geometrischen Anordnung, in der kalibriert wurde. Die Messzeiten betragen in der Regel mindestens 70000 Sekunden.

Beispielhaft ist ein resultierendes Alphaspektrum in Abbildung 8-2 dargestellt.

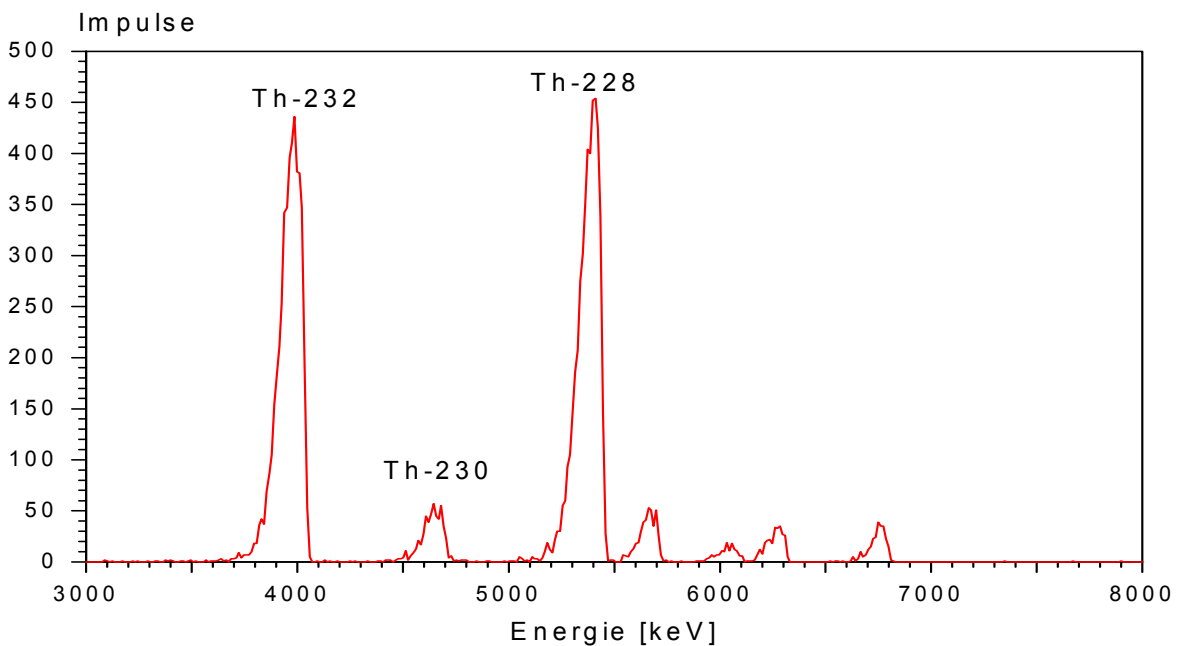



Abbildung 8-2: Spektrum der Alpha-Aktivitäten der Thoriumisotope in einer gesättigten Salzlösung

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C90 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

8.5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

Die Berechnung der Aktivitätskonzentrationen der Th-Isotope c_r in der Wasserprobe erfolgt nach Gleichung (8-1):

$$c_r = \frac{\varphi_A \cdot (R_{br} - R_{or})}{V \cdot \eta \cdot \rho_\alpha} \cdot e^{\lambda_r \cdot t_A} \quad (8-1)$$

Dabei wird die chemische Ausbeute η nach Gleichung (8-2) bestimmt.

$$\eta = \frac{R_{n,Tr,t2}}{R_{n,Tr,t1} \cdot e^{-\lambda_{Th-234} \cdot (t2-t1)}} \quad (8-2)$$

Darin bedeuten:

- c_r Aktivitätskonzentration des Isotopes r in $Bq \cdot l^{-1}$;
- φ_A Kalibrierfaktor für eine bestimmte Messgeometrie in $Bq \cdot s$;
- ρ_α Emissionswahrscheinlichkeit für die α -Strahlung der betrachteten Energie des Radionuklids;
- R_{br} Bruttozählrate bei der Hauptenergie der α -Strahlung des Radionuklids r in s^{-1} ;
- R_{or} Nulleffektzählrate im Bereich der Linienfußbreite bei E_α in s^{-1} ;
- V eingesetztes Probenvolumen in l;
- λ_r Zerfallskonstante des Th-Isotopes in s^{-1} (nur relevant für Th-228);
- t_A Zeitspanne zwischen der Messung und dem Bezugsdatum der Probe in s;
- η chemische Ausbeute der Thoriumabtrennung;
- $R_{n,Tr,t1}$ Nettozählrate der als Tracer zugesetzten Th-234-Aktivität in s^{-1} (erste Messung);
- $R_{n,Tr,t2}$ Nettozählrate der Th-234-Aktivität nach Abschluss der Analyse in s^{-1} ;
- λ_{Th-234} Zerfallskonstante des Th-234 in s^{-1} ($3,33 \cdot 10^{-7} s^{-1}$);
- $t_2 - t_1$ Zeitspanne zwischen der ersten und zweiten Messung der Traceraktivität in s.

Die relativen Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen der Th-232-, Th-230- und Th-228-Isotope werden nach Gleichung (8-3) berechnet.

$$\frac{s(c_r)}{c_r} = \sqrt{\left(\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}}\right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (8-3)$$

mit

- $s(c_r)/c_r$ relative Standardabweichung der Aktivitätskonzentration des Radionuklids r ;
- $s(R_{nr})/R_{nr}$ relative Standardabweichung der Nettozählrate R_{nr} ;
- $s(\varphi_A)/\varphi_A$ relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors φ_A ;
- $s(\eta)/\eta$ relative Standardabweichung der chemischen Ausbeute η .

Die relative Standardabweichung der Nettozählrate wird nach Gleichung (8-4) berechnet:

$$\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}} = \frac{1}{R_{nr}} \cdot \sqrt{\frac{R_{br}}{t_m} + \frac{R_{or}}{t_o}} \quad (8-4)$$



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C91 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Neben den bereits definierten Symbolen sind:

R_{nr} Nettozählrate des Radionuklids r in s^{-1} ;
 t_m Messzeit des Elektrolysepräparates in s;
 t_o Messzeit des Nulleffektes in s.

Die relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors liegt erfahrungsgemäß bei 5 bis 10 %, die der chemischen Ausbeute bei etwa 10 %.

8.5.1 RECHENBEISPIEL

Mit den folgenden Analysenwerten werden die Aktivitätskonzentrationen der zu bestimmenden Th-Isotope und die entsprechenden Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen berechnet:

$V = 0,1$ l;
 $\varphi_A = 3,67$ Bq·s;
 $s(\varphi_A)/\varphi_A = 0,1$;
 $\eta = 0,766$;
 $s(\eta)/\eta = 0,1$;
 $t_o = 300000$ s;
 $t_m = 70000$ s;
 $R_{o\text{ Th-232}} = 3,3 \cdot 10^{-5} s^{-1}$;
 $R_{o\text{ Th-230}} = 2,7 \cdot 10^{-5} s^{-1}$;
 $R_{o\text{ Th-228}} = 1,1 \cdot 10^{-4} s^{-1}$;
 $R_{b\text{ Th-232}} = 2,36 \cdot 10^{-2} s^{-1}$;
 $R_{b\text{ Th-230}} = 5,91 \cdot 10^{-3} s^{-1}$;
 $R_{b\text{ Th-228}} = 2,57 \cdot 10^{-2} s^{-1}$.

Mit $p_\alpha = 1$ für die drei zu bestimmenden Thoriumisotope werden nach den Gleichungen (8-1), (8-3) und (8-4) folgende Aktivitätskonzentrationen und Standardabweichungen berechnet:

$$c_{\text{Th-232}} = \frac{3,67 \cdot (2,36 \cdot 10^{-2} - 3,3 \cdot 10^{-5})}{0,1 \cdot 0,766} = 1,13 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\frac{s(R_{n,\text{Th-232}})}{R_{n,\text{Th-232}}} = \frac{1}{2,36 \cdot 10^{-1} - 3,3 \cdot 10^{-5}} \cdot \sqrt{\frac{2,36 \cdot 10^{-2}}{70000} + \frac{3,3 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^5}} = 0,023$$

$$\frac{s(c_{\text{Th-232}})}{c_{\text{Th-232}}} = \sqrt{0,023^2 + 0,1^2 + 0,1^2} = 0,143$$

$$c_{\text{Th-232}} = (1,13 \pm 0,162) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{Th-230}} = (0,282 \pm 0,042) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{Th-228}} = (1,34 \pm 0,192) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C92 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

8.5.2 FEHLERBETRACHTUNG

Bei der Berechnung der Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen werden Messunsicherheiten, Kalibrierfehler und Fehler bei der Bestimmung der chemischen Ausbeute als Hauptbestandteile der Gesamtunsicherheit berücksichtigt. Zusätzliche Fehlerquellen bei einzelnen Analysen, z. B. infolge unvollständiger Abtrennung von Matrixbestandteilen oder von störenden Radionukliden, liefern u. U. einen wesentlich höheren Beitrag zur Unsicherheit der Ergebnisse. Anzeichen dafür sind geringe Ausbeuten und/oder kaum auswertbare Spektren bedingt durch dicke Schichten oder Linienüberlagerungen. In der Praxis ist es meist nicht möglich, derartige Störungen zu quantifizieren; die Analyse wird in solchen Fällen mit einem geringeren Ausgangsvolumen wiederholt.

8.6 NACHWEISGRENZEN DES VERFAHRENS

Die Berechnung der Nachweisgrenzen der Th-232-, Th-230- und Th-228-Aktivitäten erfolgt bei Zeitvorwahl, kleinen Impulszahlen des Untergrundes und unterschiedlichen Messzeiten der Proben-Messpräparate und der Nulleffekte nach Gleichung (8-5).

$$G_r = \frac{\varphi_A}{\rho_a} \cdot \left[(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{R_{or} \cdot \left(\frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{1}{4} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \cdot \left(\frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right) \right] \quad (8-5)$$

Dabei sind neben den bereits verwendeten Symbolen:

G_r Nachweisgrenze der Aktivität des jeweiligen Radionuklids in Bq;
 $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$ Quantile der Standardnormalverteilung.

Die Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentrationen g_r ($\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$) werden nach Gleichung (8-6) berechnet.

$$g_r = \frac{G_r}{V \cdot \eta} \quad (8-6)$$

Mit den unter Abschnitt 8.5.1 genannten Werten und $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,645$ erhält man folgende Nachweisgrenzen:

$$G_{\text{Th-232}} = 3,67 \left[4,645 \cdot \sqrt{\frac{3,3 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^5} + \frac{3,3 \cdot 10^{-5}}{7 \cdot 10^4}} + \frac{1}{4} \cdot 4,645^2 \cdot \left(\frac{1}{3 \cdot 10^5} + \frac{1}{7 \cdot 10^4} \right) \right] = 0,76 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$$

$$g_{\text{Th-232}} = \frac{0,76 \cdot 10^{-3}}{0,1 \cdot 0,77} = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$G_{\text{Th-232}} = 0,76 \text{ mBq} \quad g_{\text{Th-232}} = 9,8 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$G_{\text{Th-230}} = 0,81 \text{ mBq} \quad g_{\text{Th-230}} = 11 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$G_{\text{Th-228}} = 0,85 \text{ mBq} \quad g_{\text{Th-228}} = 12 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C93 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

8.7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

8.7.1 CHEMIKALIEN


Für die extraktionschromatographische Trennung werden Fertigsäulen bzw. loses Harz benötigt, die unter der Bezeichnung TEVA™ Resin erhältlich sind (Eichrom Industries Inc.).

Weiterhin sind für alle Arbeitsschritte analysenreine Chemikalien zu verwenden:

- konz. Salpetersäure, HNO_3 ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
und HNO_3 -Lösungen der Konzentrationen:
 - $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (210 ml konz. HNO_3 pro Liter)
 - $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (140 ml konz. HNO_3 pro Liter)
- konz. Salzsäure, HCl ($10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
und HCl -Lösungen der Konzentrationen:
 - $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (590 ml konz. HCl pro Liter),
 - $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (144 ml konz. HCl pro Liter),
- konz. Schwefelsäure, H_2SO_4 ($18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
und H_2SO_4 -Lösungen der Konzentrationen:
 - $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (83 ml konz. H_2SO_4 pro Liter),
 - $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (28 ml konz. H_2SO_4 pro Liter)
- Kaliumhydroxid-Lösung, KOH ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
- 25%ige Ammoniaklösung, NH_3 ($13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
- Natriumhydrogensulfat-Lösung, NaHSO_4 ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$): 12 g NaHSO_4 auf 1 l H_2O
- Methylrot-Lösung (0,5%ig in Ethanol)
- Ammoniumoxalat - Lösung ($0,16 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$):
5 g Ammoniumoxalatmonohydrat $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ in 250 ml H_2O lösen

8.7.2 MATERIALIEN UND GERÄTE

- Magnetrührer mit Heizplatte
- Edelstahlplättchen (V2A-Stahl, \varnothing 25 mm, Dicke 0,3 mm)
- Elektrolysezelle
- Messplatz für die Alphaspektrometrie
- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C94 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

8.7.3 VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND AKTIVITÄTSBESTIMMUNG DES TH-234-TRACERS

8.7.3.1 Extraktionschromatographie zur Gewinnung von Th-234-Aktivitäten bis ca. 300 Bq

Die Tracerherstellung ist in Abbildung 8-3 veranschaulicht. Eine Lösung mit 5 bis 20 mg Uran wird bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in 10 ml Salzsäure ($8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst. Diese Lösung wird über eine mit 5 ml Salzsäure ($8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) konditionierte TEVA-Säule gegeben, wobei Uran in Form eines Chlorokomplexes auf der Säule zurückgehalten wird und die in der Lösung enthaltenen Thoriumionen mit der durchlaufenden Salzsäure abgetrennt werden. Anschließend wird mit 10 ml Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gewaschen. Nach dem Durchlaufen der Waschlösung (Säule dabei nicht trockenlaufen lassen) wird die Säule verschlossen und zur Nachbildung von Th-234 stehengelassen (Säule kennzeichnen und Datum notieren). Die vereinigten salzsaurigen Lösungen werden verworfen; sie enthalten neben Th-234 auch Th-230 und weitere Radionuklide der U-238-Zerfallsreihe.

Von der mit Uran beladenen Säule kann Th-234 in regelmäßigen Abständen (nach Wartezeit für die Nachbildung der jeweils notwendigen Aktivität) eluiert werden. Dazu werden 6 bis 10 ml Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) über die Säule gegeben, das Datum wird notiert und die Säule erneut stehengelassen. Das Harz bleibt über einen Zeitraum von mehreren Jahren stabil.

Die nach dem extraktionschromatographischen Verfahren gewonnenen Th-234-Lösungen sind in der Regel nicht mit Th-230 verunreinigt, eine Überprüfung des ersten Eluates ist jedoch empfehlenswert. Verunreinigungen der Th-234-Eluate mit U-238 und U-234 (Aktivitäten im mBq-Bereich) sind dagegen möglich. Sie stören die beschriebene Th-Bestimmung nicht, da auch die U-Isotope aus der Probe bei der Analyse abgetrennt werden.

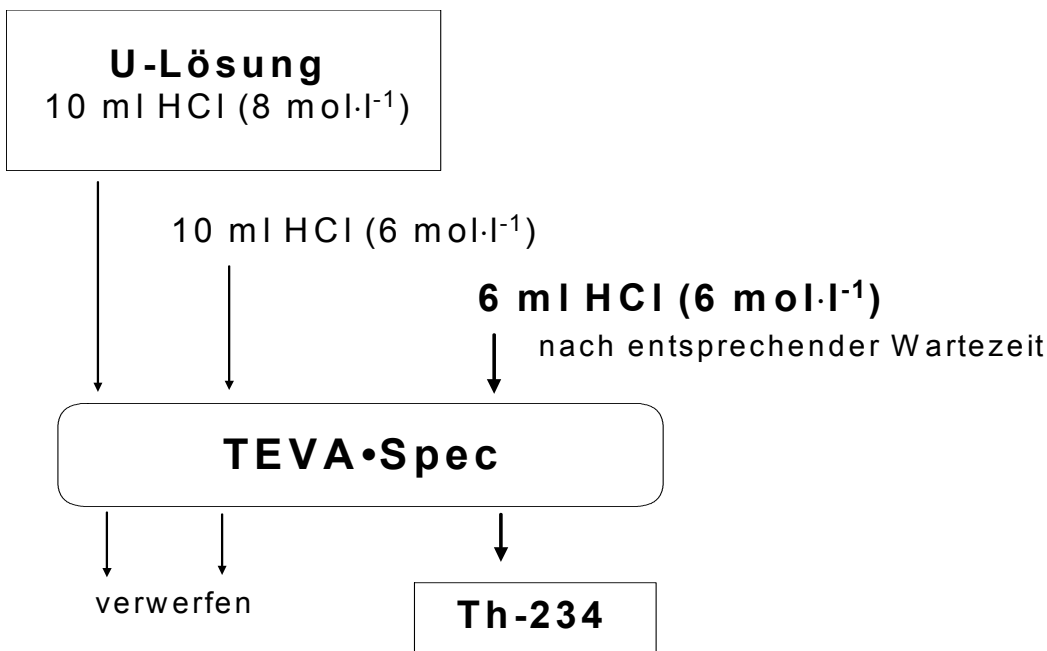


Abbildung 8-3: Schematische Darstellung der Th-234-Herstellung über TEVA-Spec™

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C95 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Die Th-234-Aktivität des Eluates wird entweder γ -spektrometrisch oder durch Messung der Čerenkov-Strahlung im Flüssigszintillationszähler bestimmt. Je nach abgewarteter Nachbildungszeit (siehe Tabelle 8-1) können Th-234-Tracer mit Aktivitäten von 50 Bq bis 250 Bq hergestellt werden.

Tabelle 8-1: Ausgewählte Werte der rel. Th-234-Aktivität in Abhängigkeit von der Wartezeit nach der letzten Th-Abtrennung, berechnet nach $A_{Th-234} = (1 - e^{-\lambda_{Th-234} \cdot \Delta t}) \cdot A_{U-238}$

Wartezeit in Tagen	Relative Th-234-Aktivität
10	0,2499
20	0,4374
30	0,5780
40	0,6835
50	0,7626
60	0,8219
70	0,8664
80	0,8998
90	0,9249
100	0,9436

8.7.3.2 Aktivitätsbestimmung durch γ -spektrometrische Messung

Zur Messung der Th-234-Aktivität ist ein n-Type-Germaniumdetektor (Nachweiswahrscheinlichkeit > 30 %) geeignet. Ausgewertet wird die Linie bei 63 keV, die mit Ausnahme von Th-232 nicht durch andere Radionuklide gestört wird. Eine Störung durch Th-232 ist aufgrund der auftretenden Aktivitätsverhältnisse ($Th-234/Th-232 \geq 1000$) nicht relevant.

Die Kalibrierung erfolgt mit einer Uran-Lösung bekannter Aktivitätskonzentration von U-238 im radioaktiven Gleichgewicht mit Th-234 für zwei verschiedene Messgeometrien. Ein Messfläschchen (z. B. 20 ml Volumen) ist geeignet, um die Aktivitätskonzentration der Th-234-Tracerlösung zu bestimmen, während eine „Filtergeometrie“ für die Bestimmung der chemischen Ausbeuten erforderlich ist. Dazu wird ein Filter mit einer bekannten U-238-Aktivität (im rad. Gleichgewicht mit Th-234) beaufschlagt, wobei die Größe der aktiven Fläche derjenigen der späteren Messpräparate entsprechen muss. Das Filter wird auf ein Stahlplättchen geklebt und das Stahlplättchen in definiertem Abstand zentriert über dem Detektor befestigt. Als Halterung kann z. B. ein Plastikring verwendet werden. Weitere Hinweise zur Kalibrierung und Spektrenauswertung sind dem Kapitel IV.I dieser Messanleitungen [1] zu entnehmen.

8.7.3.3 Aktivitätsbestimmung durch Messung der Čerenkov-Strahlung

Die bei energiereicher β -Strahlung im lichtdurchlässigen Medium auftretende Čerenkov-Strahlung wird ohne Zusatz von Szintillatorcocktail im Flüssigszintillationsspektrometer gemessen. Bei Verwendung von 20-ml-PE-Fläschchen, einem Lösungsmittelvolumen von 10 bis 15 ml und einer Messbereichseinstellung von 0 bis max. 50 keV beträgt die Nachweiswahrscheinlichkeit für Pa-234m mit einer maximalen β -Energie von 2,28 MeV etwa 65 %. Die β -Strahlung des Th-234 mit einer maximalen Energie von 193 keV trägt nicht zur Čerenkov-Strahlung bei. Für die Messung von Aktivitäten von ca. 10 Bq Pa-234m sind Messzeiten von 30 Minuten ausreichend (zweifache rel. Standardabweichung der Nettozählrate < 5 %). Quench- und Lumineszenzeffekte treten in diesem Fall nicht auf.



Bundesaamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C96 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Die Kalibrierung erfolgt mit einer Th-234-Lösung, deren Aktivitätskonzentration zuvor γ -spektrometrisch bestimmt wurde. Uran-Lösungen bekannter U-238-Aktivität sind zur Ermittlung des Kalibrierfaktors nicht geeignet, da neben Pa-234m weitere Radionuklide der U-238-Zerfallsreihe (Bi-214, Bi-210) Čerenkov-Strahlung verursachen.

Der Nulleffekt wird durch Messung von 10 ml Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), dem Elutionsmittel für Th-234, im 20-ml-PE-Messfläschchen bestimmt.



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C97 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

9 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTS- KONZENTRATIONEN VON URAN-234 (U-234), URAN-235 (U-235) UND URAN-238 (U-238) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

9.1 ANWENDBARKEIT

Das im Folgenden beschriebene Messverfahren für die Bestimmung der Uran-Isotope U-234, U-235 und U-238 in gesättigten Salzlösungen ist geeignet für die Untersuchung von Grubenwässern aus der Schachtanlage Asse. Dazu gehören kontinuierlich auftretende Zutrittswässer und Laugen aus Sohlenschlitzen bzw. Laugensümpfen. Dieses Verfahren lässt sich auch auf salzhaltige Wässer aus anderen Schachtanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) übertragen. Weiterführende Angaben zum chemischen Trennungsgang sind [9] zu entnehmen.

9.2 PROBEENTNAHME

Angaben zur Probenauswahl und zur Probeentnahme sind nicht Gegenstand der vorliegenden Messanleitung.

9.3 ANALYTIK


9.3.1 PRINZIP DER METHODE

Das beschriebene Verfahren beinhaltet eine Anreicherung durch Mitfällung von Uran an Calciumphosphat, eine extraktionschromatographische Abtrennung des Urans von der restlichen Probenmatrix und die anschließende alphaspektrometrische Aktivitätsbestimmung von U-234, U-235 und U-238. Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 9-1 dargestellt. Eine Verdünnung der Probe mit entionisiertem Wasser zumindest auf das zweifache Volumen ist unerlässlich.

Die chemische Ausbeute der Analyse wird durch Zusatz einer definierten Aktivität von U-232-Tracerlösung bestimmt. Bei Verwendung von Probenvolumina bis maximal 200 ml werden in der Regel chemische Ausbeuten von 70 % bis 90 % erreicht.

Zur Anreicherung und Abtrennung von Uran werden aus der Probenlösung zunächst Phosphate (Ca, Ra, Actinide) gefällt. Eine Trennung der Uranisotope von störenden Radionukliden wie Radium- oder Thoriumisotopen erfolgt anschließend mit Hilfe der Extraktionschromatographie an UTEVA-Spec™. Dieser Schritt bewirkt auch eine Abtrennung von Americium-, Curium-, Plutonium- und Neptuniumionen.

Das Uran enthaltende Eluat wird eingedampft, der Rückstand nassverascht und in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Aus dieser Lösung werden die Uranisotope elektrochemisch auf Edelstahlplättchen abgeschieden. Die anschließende alphaspektrometrische Aktivitätsmessung erfolgt über einen Zeitraum von mindestens 80000 Sekunden.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C98 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

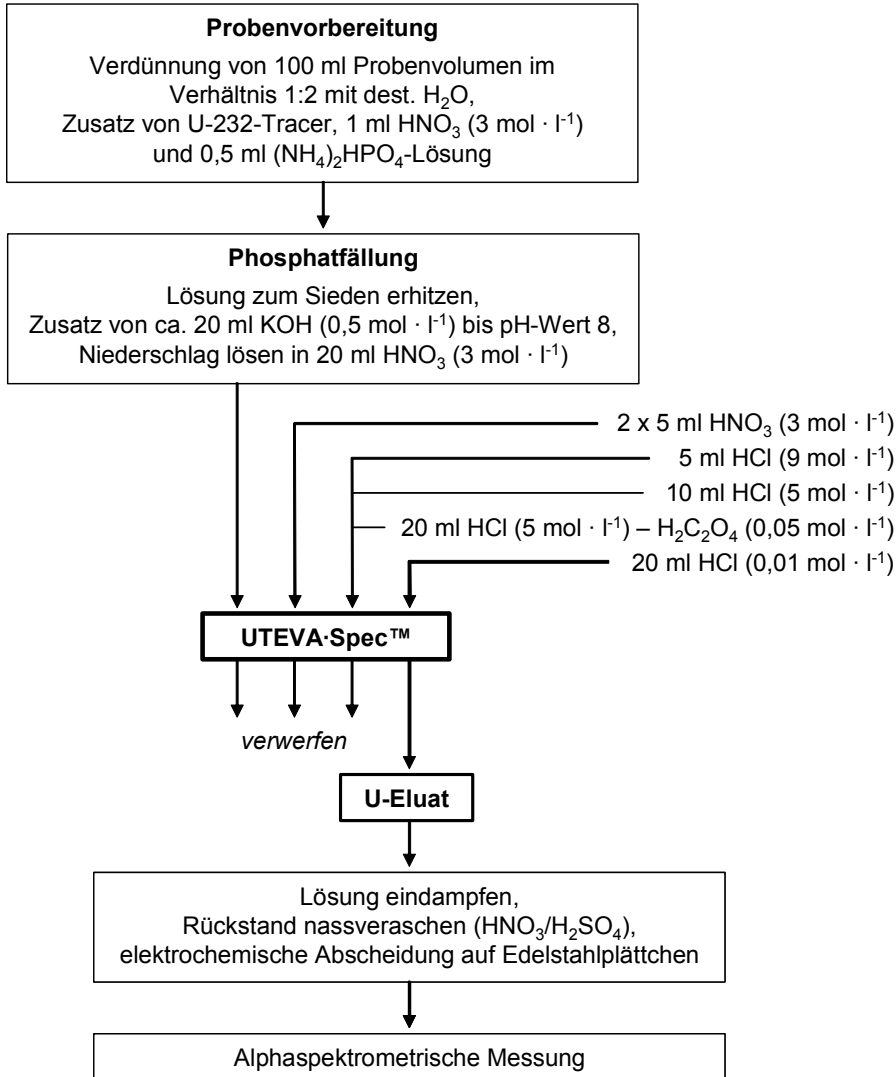



Abbildung 8-1: Schematische Darstellung des Analyseverfahrens zur Bestimmung der Uranisotope U-234, U-235 und U-238 in salinaren Wässern

Die Berechnung der Aktivitätskonzentrationen, der Ergebnisunsicherheiten und Nachweisgrenzen erfolgt in Analogie zur Messanleitung H-U/Pu/Am-AWASS in [1]. Bei üblichen Analyseparametern (Ausgangsvolumen, chemische Ausbeute, Messzeit) werden mit diesem Verfahren Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentrationen der Uranisotope von etwa $0,01 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ erreicht.

9.3.2 PROBENVORBEREITUNG

9.3.2.1 Eine 100 bis 200 ml Probe des zu untersuchenden Grubenwassers wird mit etwa 1 ml verdünnter Salpetersäure ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und auf das doppelte Volumen mit deionisiertem Wasser verdünnt.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C99 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Anmerkung

Liegen klare, nicht gefärbte Proben vor, können einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung (Indikatorumschlag bei pH 8 von farblos nach rot) zur einfachen späteren pH-Wert-Kontrolle zugesetzt werden.

9.3.2.2 Nach Zusatz von U-232-Tracer sowie 0,5 ml einer Ammoniumhydrogenphosphat-Lösung ($3,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wird die Probenlösung unter Rühren bis zum Sieden erhitzt. Wenn sich bereits ausgefallenes Phosphat in der Wärme nicht vollständig löst, werden noch einige Tropfen verdünnte Salpetersäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugesetzt.

9.3.3 RADIOCHEMISCHE TRENNUNGEN

9.3.3.1 Die Probenlösung wird in der Siedehitze portionsweise mit verdünnter Kaliumhydroxid-Lösung ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt bis ein pH-Wert von etwa 8 erreicht ist. Nach Entfernen des Rührstäbchens lässt man das mit einem Uhrglas abgedeckte Becherglas 2 bis 3 Stunden bei Raumtemperatur stehen, damit sich der Niederschlag absetzt.

9.3.3.2 Der Phosphatniederschlag wird in einer Vakuumfiltriereinrichtung über ein Membranfilter abfiltriert und mit dest. Wasser gründlich gewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag wird anschließend in ein 100-ml-Becherglas überführt und die Phosphate werden in ca. 20 ml verdünnter Salpetersäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst. Die an den Wandungen der Filtriereinrichtung haftenden Reste des Niederschlages werden ebenfalls mit verdünnter Salpetersäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in das Becherglas gespült.

9.3.3.3 Eine UTEVATM-Säule (2 ml Säulenbettvolumen, 0,7 g Harz) wird mit 5 ml verdünnter Salpetersäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) konditioniert, anschließend wird die Probenlösung auf die Säule aufgetragen. Das Probengefäß wird zweimal mit 5 ml Salpetersäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) nachgewaschen und die Waschwässer werden ebenfalls über die Säule gegeben.

9.3.3.4 Die UTEVA-Säule wird dann mit folgenden Lösungen nacheinander gewaschen:


- 5 ml Salzsäure ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$),
- 10 ml Salzsäure ($5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und
- 20 ml einer Lösung von Salzsäure ($5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) – Oxalsäure ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$).

Dabei werden Th-, Np- und Pu-Ionen abgetrennt. Alle Waschwässer werden verworfen.

9.3.3.5 Die Uranyl-Ionen werden mit 20 ml Salzsäure ($0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) von der UTEVA-Säule eluiert; das Eluat wird zur Herstellung des Messpräparates weiterverarbeitet.

9.3.3.6 Die Lösung (Uran enthaltendes Eluat) wird auf dem Sandbad bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit 10 ml konz. Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 5 ml konz. Schwefelsäure ($18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) abgeraucht. Dabei werden organische Substanzen zersetzt, die evtl. von der Säule gewaschen wurden.

9.3.3.7 Der Trockenrückstand wird in der Wärme mit 10 ml Schwefelsäure ($1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst, die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in eine Elektrolysezelle überführt. Das Becherglas wird zweimal mit je 2 ml Schwefelsäure ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) ausgespült und die Spülwässer ebenfalls in die Zelle gegeben. Nach Zusatz von einem Tropfen Methylrot-Lösung werden einige Tropfen konz. Ammoniak-Lösung ($13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) bis zum Farbumschlag nach gelb zugesetzt. Der pH-Wert wird anschließend durch tropfenweise Zugabe von Schwefelsäure ($1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf 2,4 bis 2,5 eingestellt (Farbumschlag nach rot). Die Uranisotope werden 4 Stunden bei 300 mA an dem als Kathode wirkenden Edelstahlplättchen elektrochemisch abgeschieden. Etwa 1 Minute vor Beendigung der Elektrolyse werden etwa 0,5 ml konz. Ammoniak-Lösung zugesetzt. Die

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C100 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Zelle wird demontiert; das Stahlplättchen wird mit dest. Wasser abgespült und anschließend durch Abspülen mit Aceton getrocknet. Das Messpräparat wird gekennzeichnet und zur alphaspektrometrischen Aktivitätsmessung eingesetzt.

9.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

Zur α -Aktivitätsmessung werden Si-Halbleiterdetektoren eingesetzt. Grundlegende Ausführungen zur α -Spektrometrie sind dem Kapitel IV.2 „Alpha-Spektrometrie“ der Messanleitungen zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt [1] zu entnehmen.

9.4.1 KALIBRIERUNG

Die Kalibrierung der Messanordnung erfolgt mit Hilfe von Kalibrierpräparaten (z. B. U-233 und Am-241) bekannter Aktivität und vernachlässigbar kleiner Schichtdicke. Wichtig ist, dass die Durchmesser der aktiven Schichten des Kalibrier- und Messpräparates identisch sind. Der Kalibrierfaktor φ_A als Quotient der Aktivität (bei 100%iger Emissionswahrscheinlichkeit) und der gemessenen Impulsrate ist innerhalb des relevanten Energiebereiches von 4 MeV bis 7 MeV konstant.

Die Energiekalibrierung wird regelmäßig überprüft, z. B. mit Standardpräparaten, die mehrere Alphastrahler enthalten.

Anmerkung

Die Berücksichtigung der Emissionswahrscheinlichkeit p_α zur Berechnung der Aktivität bzw. der Aktivitätskonzentration ist nur beim Uranisotop U-235 von Bedeutung. Von den zahlreichen α -Energienlinien des U-235 liegen ca. 25 % außerhalb des betrachteten Energiebereiches der Hauptlinien ($p_{\alpha, \text{U-235}} = 0,75$).

9.4.2 MESSUNG

Die Messung der Elektrolysepräparate erfolgt in der gleichen geometrischen Anordnung, in der kalibriert wurde. Die Messzeiten betragen in der Regel mindestens 80000 Sekunden.

9.5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

Die Berechnung der Aktivitätskonzentrationen der U-Isotope c_r in der Wasserprobe erfolgt nach Gleichung (9-1):

$$c_r = \frac{\varphi_A \cdot (R_{br} - R_{or})}{V \cdot \eta \cdot p_\alpha} \quad (9-1)$$

Dabei wird die chemische Ausbeute η nach Gleichung (9-2) bestimmt.

$$\eta = \frac{\varphi_A \cdot (R_{br} - R_{or})}{A_{Tr}} \quad (9-2)$$



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C101 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Darin bedeuten:

- c_r Aktivitätskonzentration des Isotopes r in $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$;
- φ_A Kalibrierfaktor für eine bestimmte Messgeometrie in $\text{Bq}\cdot\text{s}$;
- p_α Emissionswahrscheinlichkeit für die α -Strahlung der betrachteten Energie des Radionuklids;
- R_{br} Bruttozählrate bei der Hauptenergie der α -Strahlung des Radionuklids r in s^{-1} ;
- R_{or} Nulleffektzählrate im Bereich der Linienfußbreite bei E_α in s^{-1} ;
- V eingesetztes Probenvolumen in l;
- η chemische Ausbeute der Uranabtrennung;
- A_{Tr} als Tracer zugesetzte Aktivität in Bq.

Die relativen Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen der U-234-, U-235- und U-238-Isotope werden nach Formel (9-3) berechnet

$$\frac{s(c_r)}{c_r} = \sqrt{\left(\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}}\right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (9-3)$$

Mit

- $s(c_r)/c_r$ relative Standardabweichung der Aktivitätskonzentration des Radionuklids r ;
- $s(R_{nr})/R_{nr}$ relative Standardabweichung der Nettozählrate R_{nr} ;
- $s(\varphi_A)/\varphi_A$ relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors φ_A ;
- $s(\eta)/\eta$ relative Standardabweichung der chemischen Ausbeute η .

Die relative Standardabweichung der Nettozählrate wird nach Gleichung (9-4) berechnet:

$$\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}} = \frac{1}{R_{nr}} \cdot \sqrt{\frac{R_{br}}{t_m} + \frac{R_{or}}{t_o}} \quad (9-4)$$

Neben den bereits definierten Symbolen sind:

- R_{nr} Nettozählrate des Radionuklids r in s^{-1} ;
- t_m Messzeit des Elektrolysepräparates in s;
- t_o Messzeit des Nulleffektes in s.

Die relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors liegt erfahrungsgemäß bei 5 % bis 10 %, die der chemischen Ausbeute bei etwa 10 %.

9.5.1 RECHENBEISPIEL

Mit den folgenden Analysenwerten der Wasserprobe eines Laugensumpfes werden die Aktivitätskonzentrationen der U-Isotope und die entsprechenden Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen berechnet:

Traceraktivitäten: 0,28 Bq U-232;

- V = 0,1 l;
- φ_A = 3,67 $\text{Bq}\cdot\text{s}$;



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C102 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

$$\begin{aligned}
 s(\varphi_A)/\varphi_A &= 0,1; \\
 s(\eta)/\eta &= 0,1; \\
 t_o &= 500000 \text{ s}; \\
 t_m &= 80000 \text{ s}; \\
 R_{o \text{ U-232}} &= 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}; \\
 R_{o \text{ U-234}} &= 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}; \\
 R_{o \text{ U-235}} &= 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}; \\
 R_{o \text{ U-238}} &= 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}; \\
 R_{b \text{ U-232}} &= 5,748 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}; \\
 R_{b \text{ U-234}} &= 1,291 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}; \\
 R_{b \text{ U-235}} &= 9,84 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \\
 R_{b \text{ U-238}} &= 2,165 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Die chemische Ausbeute der Uranbestimmung η_{Uran} ergibt sich aus dem Quotienten der gemessenen und der als Tracer zugesetzten U-232-Aktivität nach Gleichung (9-2).

$$\eta = \frac{3,67 \cdot (5,748 \cdot 10^{-2} - 1,8 \cdot 10^{-5})}{0,28} = 0,75$$

Für die drei Uranisotope werden nach den Gleichungen (9-1), (9-3) und (9-4) folgende Aktivitätskonzentrationen und Standardabweichungen berechnet:

$$c_{\text{U-234}} = \frac{3,67 \cdot (1,291 \cdot 10^{-1} - 8 \cdot 10^{-6})}{0,1 \cdot 0,75} = 6,32 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\frac{s(R_{n, \text{U-234}})}{R_{n, \text{U-234}}} = \frac{1}{1,291 \cdot 10^{-1} - 8 \cdot 10^{-6}} \cdot \sqrt{\frac{0,1291 + 0,000008}{80000} + \frac{8 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^5}} = 9,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{s(c_{\text{U-234}})}{c_{\text{U-234}}} = \sqrt{0,01^2 + 0,1^2 + 0,1^2} = 0,14$$


$$c_{\text{U-234}} = (6,32 \pm 0,872) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{U-235}} = (0,048 \pm 0,009) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{U-238}} = (1,06 \pm 0,148) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}.$$

9.5.2 FEHLERBETRACHTUNG

Bei der Berechnung der Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen werden Messunsicherheiten, Kalibrierfehler und Fehler bei der Bestimmung der chemischen Ausbeute als Hauptbestandteile der Gesamtunsicherheit berücksichtigt. Zusätzliche Fehlerquellen bei einzelnen Analysen, z. B. infolge unvollständiger Abtrennung von Matrixbestandteilen oder von störenden Radionukliden, liefern u. U. einen wesentlich höheren Beitrag zur Unsicherheit der Ergebnisse. Anzeichen dafür sind geringe Ausbeuten und/oder kaum auswertbare Spektren bedingt durch dicke Schichten oder Linienüberlagerungen. In der Praxis ist es meist nicht

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C103 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

möglich, derartige Störungen zu quantifizieren; die Analyse wird in solchen Fällen mit einem geringeren Ausgangsvolumen wiederholt.

9.6 NACHWEISGRENZEN DES VERFAHRENS

Die Berechnung der Nachweisgrenzen der U-234-, U-235- und U-238-Aktivitäten erfolgt bei Zeitvorwahl, kleinen Impulszahlen des Untergrundes und unterschiedlichen Messzeiten der Proben-Messpräparate und der Nulleffekte nach Gleichung (9-5):

$$G_r = \frac{\varphi_A}{\rho_\alpha} \cdot \left[(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{R_{or} \cdot \left(\frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{1}{4} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \cdot \left(\frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right) \right] \quad (9-5)$$

mit $\rho_\alpha = 1$ für alle betrachteten Radionuklide außer U-235 ($\rho_\alpha = 0,75$).

Dabei sind neben den bereits verwendeten Symbolen:

G_r Nachweisgrenze der Aktivität des jeweiligen Radionuklids in Bq;
 $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$ Quantile der Standardnormalverteilung.

Die Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentrationen g_r ($\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$) werden nach Gleichung (9-6) berechnet.

$$g_r = \frac{G_r}{V \cdot \eta} \quad (9-6)$$

Mit den unter Abschnitt 9.5.1 genannten Werten und $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,645$ erhält man folgende Nachweisgrenzen:

$$G_{U-234} = 3,67 \left[4,645 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^5} + \frac{8 \cdot 10^{-6}}{8 \cdot 10^4}} + \frac{1}{4} \cdot 4,645^2 \cdot \left(\frac{1}{5 \cdot 10^5} + \frac{1}{8 \cdot 10^4} \right) \right] = 4,69 \cdot 10^{-4} \text{ Bq}$$

$$g_{U-234} = \frac{4,69 \cdot 10^{-4}}{0,1 \cdot 0,75} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$G_{U-234} = 0,47 \text{ mBq}; \quad g_{U-234} = 6,3 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$G_{U-235} = 0,51 \text{ mBq}; \quad g_{U-235} = 6,8 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$G_{U-238} = 0,47 \text{ mBq}; \quad g_{U-238} = 6,3 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C104 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

9.7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

9.7.1 CHEMIKALIEN

Für die extraktionschromatographische Trennung werden Fertigsäulen bzw. loses Harz benötigt, die unter der Bezeichnung UTEVA™ erhältlich sind (Eichrom Industries Inc.).

Weiterhin sind für alle Arbeitsschritte analysenreine Chemikalien zu verwenden:

- konz. Salpetersäure, HNO_3 ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
und HNO_3 -Lösung der Konzentration:
 - $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (210 ml konz. HNO_3 pro Liter)
- konz. Salzsäure, HCl ($10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
und HCl -Lösungen der Konzentrationen:
 - $9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (880 ml konz. HCl pro Liter),
 - $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (490 ml konz. HCl pro Liter),
 - $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (1 ml konz. HCl pro Liter)
- konz. Schwefelsäure, H_2SO_4 ($18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
und H_2SO_4 -Lösungen der Konzentrationen:
 - $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (83 ml konz. H_2SO_4 pro Liter),
 - $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (28 ml konz. H_2SO_4 pro Liter)
- Kaliumhydroxid-Lösung, KOH ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
- 25%ige Ammoniak-Lösung, NH_3 ($13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
- Natriumhydrogensulfat-Lösung, NaHSO_4 ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$): 12 g NaHSO_4 auf 1 l H_2O
- Methylrot-Lösung (0,5%ig in Ethanol)
- HCl ($5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) – 0,05 M Oxalsäure ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$):
3,15 g Oxalsäuredihydrat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 500 ml HCl ($5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) lösen

9.7.2 MATERIALIEN UND GERÄTE

- Magnetrührer mit Heizplatte
- Edelstahlplättchen (V2A-Stahl, \varnothing 25 mm, Dicke 0,3 mm)
- Elektrolysezelle
- Messplatz für die Alphaspektrometrie
- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C105 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

10 VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER AKTIVITÄTS- KONZENTRATIONEN VON PLUTONIUM-238 (PU-238), PLUTONIUM-239/PLUTONIUM-240 (PU-239/240) UND AMERICIUM-241 (AM-241) IN SALZHALTIGEN LÖSUNGEN

10.1 ANWENDBARKEIT

Das im Folgenden beschriebene Messverfahren für die Bestimmung der Plutonium-Isotope Pu-238 und Pu-239/240 sowie von Am-241 in gesättigten Salzlösungen ist geeignet für die Untersuchung von Grubenwässern aus der Schachtanlage Asse. Es lässt sich auch auf salzhaltige Wässer aus anderen Schachtanlagen (z. B. Morsleben, Konrad) übertragen.

10.2 PROBEENTNAHME

Zur Probeentnahme sind je nach Aufgabenstellung betriebsinterne Regelungen zu beachten, die nicht in diese Messanleitung aufgenommen werden können.

10.3 ANALYTIK

10.3.1 PRINZIP DER METHODE

Das beschriebene Verfahren beinhaltet eine Anreicherung durch Mitfällung von Plutonium- und Americiumionen an Eisenhydroxid, eine extraktionschromatographische Abtrennung von der restlichen Probenmatrix und die anschließende alphaspektrometrische Messung der Pu-238-, Pu-239/240- und Am-241-Aktivitäten. Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 9-1 dargestellt. Eine Verdünnung der Probe mit entionisiertem Wasser zumindest auf das zweifache Volumen ist unerlässlich.

Die chemischen Ausbeuten der Plutonium- und Americiumabtrennung werden durch Zusatz definierter Aktivitäten von Pu-242- und Am-243-Tracerlösung bestimmt. Bei Verwendung von Probenvolumina bis maximal 200 ml werden in der Regel chemische Ausbeuten von 70 % bis 100 % erreicht.

Zur Anreicherung der Pu- und Am-Ionen aus der Probenlösung erfolgt zunächst eine Mitfällung an Eisenhydroxid. Anschließend werden mit Hilfe der Extraktionschromatographie an TRU-Spec™ störende Radionuklide wie Radium-, Blei- oder Thoriumisotope abgetrennt.

Die Pu-238, Pu-239/240 bzw. Am-241 enthaltenden Eluate werden eingedampft, der jeweilige Rückstand nassverascht und in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Aus dieser Lösung werden die zu bestimmenden Isotope elektrochemisch auf Edelstahlplättchen abgeschieden. Die anschließende alphaspektrometrische Aktivitätsmessung erfolgt über einen Zeitraum von mindestens 80000 Sekunden.



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C106 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Die Berechnung der Aktivitätskonzentrationen, der Ergebnisunsicherheiten und Nachweisgrenzen erfolgt in Analogie zur Messanleitung H-U/Pu/Am-AWASS [1]. Bei üblichen Analyseparametern (Ausgangsvolumen, chemische Ausbeute, Messzeit) werden mit diesem Verfahren Nachweisgrenzen der Pu-238-, Pu-239/240- und Am-241-Aktivitätskonzentrationen von etwa $0,01 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ erreicht.

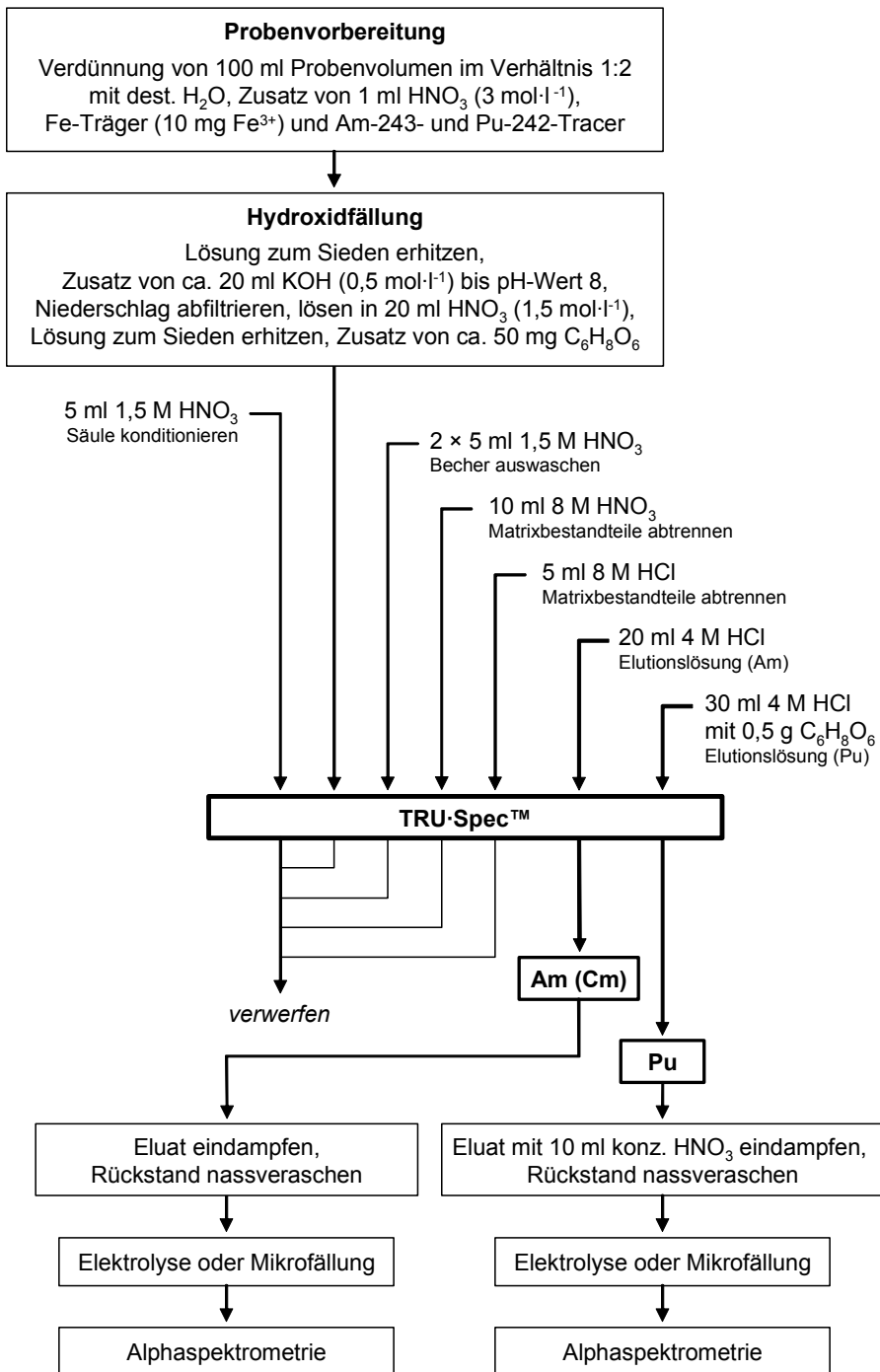



Abbildung 10-1: Schematische Darstellung des Analyseverfahrens zur Bestimmung von Pu-238, Pu-239/240 und Am-241 in salinaren Wässern

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C107 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

10.3.2 PROBENVORBEREITUNG

10.3.2.1 Eine 100 bis 200 ml Probe des zu untersuchenden Grubenwassers wird mit 1 ml Fe-Trägerlösung ($0,18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt und auf das doppelte Volumen mit deionisiertem Wasser verdünnt.

Anmerkung

Liegen klare, nicht gefärbte Proben vor, können einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung (Indikatorumschlag von farblos nach rot bei pH 8) zur einfachen späteren pH-Wert-Kontrolle zugesetzt werden.

10.3.2.2 Nach Zusatz von Pu-242- und Am-243-Tracerlösungen wird mit 1 ml verdünnter Salpetersäure ($3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt und die Probe anschließend unter Rühren bis zum Sieden erhitzt.

10.3.3 RADIOCHEMISCHE TRENNUNGEN

10.3.3.1 Die Probenlösung wird in der Siedehitze portionsweise mit verdünnter Kaliumhydroxid-Lösung ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt bis ein pH-Wert von etwa 8 erreicht ist. Nach Entfernen des Rührstäbchens lässt man das mit einem Uhrglas abgedeckte Becherglas für kurze Zeit (etwa 30 Minuten) bei Raumtemperatur stehen, damit sich der Niederschlag absetzt.

10.3.3.2 Der Hydroxidniederschlag wird in einer Vakuumfiltriereinrichtung über ein Membranfilter abfiltriert und mit dest. Wasser gründlich gewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag wird anschließend in ein 100-ml-Becherglas überführt und das Eisenhydroxid in ca. 20 ml – 30 ml verdünnter Salpetersäure ($1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst. Die an den Wandungen der Filtriereinrichtung haftenden Reste des Niederschlages werden ebenfalls mit verdünnter Salpetersäure ($1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in das Becherglas gespült.

10.3.3.3 Die Lösung wird bis zum Sieden erhitzt und mit ca. 50 mg Ascorbinsäure versetzt, um dreiwertige Fe-Ionen zu reduzieren.

10.3.3.4 Eine TRU™-Säule (2 ml Säulenbettvolumen, 0,7 g Harz) wird mit 5 ml verdünnter Salpetersäure ($1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) konditioniert, anschließend wird die Probenlösung auf die Säule aufgetragen. Das Probengefäß wird zweimal mit 5 ml Salpetersäure ($1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) nachgewaschen und die Waschwässer werden ebenfalls über die Säule gegeben.


10.3.3.5 Die TRU™-Säule wird dann mit folgenden Lösungen nacheinander gewaschen:

- 10 ml Salpetersäure ($8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und
- 5 ml Salzsäure ($8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$).

Dabei werden ein- und zweiwertige Kationen abgetrennt. Alle Waschwässer werden verworfen.

10.3.3.6 Die Americium-Ionen werden mit 20 ml Salzsäure ($4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) von der TRU™-Säule eluiert; das Eluat wird zur Herstellung eines Messpräparates (Am-241, Am-243) weiterverarbeitet.

10.3.3.7 Die Plutoniumionen werden mit einem frisch zubereiteten Elutionsmittel, bestehend aus 30 ml Salzsäure ($4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 0,5 g Ascorbinsäure von der Säule gelöst. Das Eluat wird ebenfalls zur Herstellung eines Messpräparates (Pu-238, Pu-239/240, Pu-242) verwendet.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C108 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

Anmerkung

Bei beabsichtigter Wiederverwendung der TRU™-Säule können verbliebene Thoriumisotope durch aufeinander folgendes Waschen mit 15 ml Ammoniumoxalat-Lösung ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 10 ml dest. Wasser entfernt werden.

10.3.3.8 Die Lösung (Americium-Eluat bzw. Plutonium-Eluat nach Zusatz von 10 ml konz. Salpetersäure) wird auf dem Sandbad bis zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 10 ml konz. Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 5 ml konz. Schwefelsäure ($18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) abgeraucht. Dabei werden organische Substanzen zersetzt, die evtl. von der Säule gewaschen wurden. Der Rückstand des Plutonium-Eluates wird ggf. nach Zusatz der oben genannten Säure nochmals abgeraucht, um verbliebene Ascorbinsäure vollständig zu zerstören.

10.3.3.9 Der Trockenrückstand wird in der Wärme mit 10 ml Schwefelsäure ($1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst, die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und in eine Elektrolysezelle überführt. Das Becherglas wird zweimal mit je 2 ml Schwefelsäure ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) ausgespült und die Spülwässer ebenfalls in die Zelle gegeben. Nach Zusatz von einem Tropfen Methylrot-Lösung werden einige Tropfen konz. Ammoniak-Lösung ($13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) bis zum Farbumschlag nach gelb zugesetzt. Der pH-Wert wird anschließend durch tropfenweise Zugabe von Schwefelsäure ($1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf 2,4 bis 2,5 eingestellt (Farbumschlag nach rot). Die Uranisotope werden 4 Stunden bei 300 mA an dem als Kathode wirkenden Edelstahlplättchen elektrochemisch abgeschieden. Etwa 1 Minute vor Beendigung der Elektrolyse werden etwa 0,5 ml konz. Ammoniak-Lösung zugesetzt. Die Zelle wird demontiert; das Stahlplättchen wird mit dest. Wasser abgespült und anschließend durch Abspülen mit Aceton getrocknet. Das Messpräparat wird gekennzeichnet und zur alphaspektrometrischen Aktivitätsmessung eingesetzt.

10.4 MESSUNG DER AKTIVITÄT

Zur α -Aktivitätsmessung werden Si-Halbleiterdetektoren eingesetzt. Grundlegende Ausführungen zur α -Spektrometrie sind dem Kapitel IV.2 „Alpha-Spektrometrie“ der Messanleitungen zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt [1] zu entnehmen.


10.4.1 KALIBRIERUNG

Die Kalibrierung der Messanordnung erfolgt mit Hilfe von Kalibrierpräparaten (z. B. U-233 und Am-241) bekannter Aktivität und vernachlässigbar kleiner Schichtdicke. Wichtig ist, dass die Durchmesser der aktiven Schichten des Kalibrier- und Messpräparates identisch sind. Der Kalibrierfaktor φ_A als Quotient der Aktivität (bei 100%iger Emissionswahrscheinlichkeit) und der gemessenen Impulsrate ist innerhalb des relevanten Energiebereiches von 4 MeV bis 7 MeV konstant.

Die Energiekalibrierung wird regelmäßig überprüft, z. B. mit Standardpräparaten, die mehrere Alphastrahler enthalten.

10.4.2 MESSUNG

Die Messung der Elektrolysepräparate erfolgt in der gleichen geometrischen Anordnung, in der kalibriert wurde. Die Messzeiten betragen in der Regel mindestens 80000 Sekunden.

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C109 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

In der folgenden Tabelle sind die relevanten Energielinien der ggf. zu messenden α -Strahler angegeben.

Tabelle 10-1: Kernphysikalische Daten ausgewählter Alphastrahler nach D. C. Kocher: Radioactive decay tables, DOE/TIC-11026, 1981

Nuklid	Relevante Alphalinien		Halbwertszeit
	Energie [keV]	p_α	
Pu-238	5456,5	0,283	87,75 a
	5499,2	0,716	
Pu-239	5104,6	0,115	2,413 E+04 a
	5142,9	0,151	
	5155,4	0,733	
Pu-240	5123,4	0,2639	6,537 E+03 a
	5168,3	0,7350	
Pu-242	4856,3	0,224	3,755 E+05 a
	4900,6	0,780	
Am-241	5443,0	0,128	432,2 a
	5485,7	0,852	
Am-243	5233,5	0,106	7,38 E+03 a
	5275,4	0,879	
Cm-242	6069,6	0,259	163,2 d
	6112,9	0,741	
Cm-244	5762,8	0,236	18,11 a
	5805,0	0,764	

p_α : Emissionswahrscheinlichkeit

10.5 BERECHNUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

Die Berechnung der Aktivitätskonzentrationen der zu bestimmenden Isotope c_r in der Wasserprobe erfolgt nach Gleichung (10-1):

$$c_r = \frac{\varphi_A \cdot (R_{br} - R_{or})}{V \cdot \eta_r \cdot p_\alpha} \quad (10-1)$$

Dabei wird die chemische Ausbeute η nach Gleichung (10-2) bestimmt.

$$\eta_r = \frac{\varphi_A \cdot (R_{br} - R_{or})}{A_{Tr}} \quad (10-2)$$

Darin bedeuten:

- c_r Aktivitätskonzentration des Isotopes r in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;
- φ_A Kalibrierfaktor für eine bestimmte Messgeometrie in $\text{Bq} \cdot \text{s}$;
- p_α Emissionswahrscheinlichkeit für die α -Strahlung der betrachteten Energie des Radionuklids;
- R_{br} Bruttozählrate bei der Hauptenergie der α -Strahlung des Radionuklids r in s^{-1} ;
- R_{or} Nulleffektzählrate im Bereich der Linienfußbreite bei E_α in s^{-1} ;



Bundesamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C110 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

- V eingesetztes Probenvolumen in l;
 η_r chemische Ausbeute der Abtrennung des zu bestimmenden Radionuklids;
 A_{Tr} als Tracer zugesetzte Aktivität in Bq.

Die relativen Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen der Pu-238-, Pu-239/240- und Am-241-Isotope werden nach Formel (10-3) berechnet

$$\frac{s(c_r)}{c_r} = \sqrt{\left(\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}}\right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta_r)}{\eta_r}\right)^2} \quad (10-3)$$

mit

- $s(c_r)/c_r$ relative Standardabweichung der Aktivitätskonzentration des Radionuklids r ;
 $s(R_{nr})/R_{nr}$ relative Standardabweichung der Nettozählrate R_{nr} ;
 $s(\varphi_A)/\varphi_A$ relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors φ_A ;
 $s(\eta)/\eta$ relative Standardabweichung der chemischen Ausbeute η .

Die relative Standardabweichung der Nettozählrate wird nach Gleichung (10-4) berechnet:

$$\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}} = \frac{1}{R_{nr}} \cdot \sqrt{\frac{R_{br}}{t_m} + \frac{R_{or}}{t_o}} \quad (10-4)$$

Neben den bereits definierten Symbolen sind:

- R_{nr} Nettozählrate des Radionuklids r in s^{-1} ;
 t_m Messzeit des j Elektrolysepräparates in s;
 t_o Messzeit des Nulleffektes in s.

Die relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors liegt erfahrungsgemäß bei 5 bis 10 %, die der chemischen Ausbeuten bei etwa 10 %.

10.5.1 RECHENBEISPIEL

Mit den folgenden Analysenwerten der Wasserprobe eines Laugensumpfes werden die Aktivitätskonzentrationen der Pu-Isotope und die entsprechenden Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen berechnet:

Traceraktivität: 0,28 Bq Pu-242

- V = 0,1 l ;
 φ_A = 3,67 Bq·s;
 $s(\varphi_A)/\varphi_A$ = 0,1;
 $s(\eta)/\eta$ = 0,1;
 t_o = 500000 s;
 t_m = 80000 s;
 $R_{o \text{ Pu-242}}$ = $1,8 \cdot 10^{-5} s^{-1}$;
 $R_{o \text{ Pu-238}}$ = $8,0 \cdot 10^{-6} s^{-1}$;
 $R_{o \text{ Pu-239/240}}$ = $8,0 \cdot 10^{-6} s^{-1}$;



Bundesaamt für Strahlenschutz

Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C111 von 115	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		B1944693	Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00			

$$\begin{aligned}
 R_{b \text{ Pu-242}} &= 5,748 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}; \\
 R_{b \text{ Pu-238}} &= 1,291 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}; \\
 R_{b \text{ Pu-239/240}} &= 2,165 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Die chemische Ausbeute der Plutoniumbestimmung η_{Pu} ergibt sich aus dem Quotienten der gemessenen und der als Tracer zugesetzten Pu-242-Aktivität nach Gleichung (10-2).

$$\eta_{\text{Pu}} = \frac{3,67 \cdot (5,748 \cdot 10^{-2} - 1,8 \cdot 10^{-5})}{0,28} = 0,75$$

Für die zu bestimmenden Plutoniumisotope werden nach den Gleichungen (10-1), (10-3) und (10-4) folgende Aktivitätskonzentrationen und Standardabweichungen berechnet:

$$c_{\text{Pu-238}} = \frac{3,67 \cdot (1,291 \cdot 10^{-1} - 8 \cdot 10^{-6})}{0,1 \cdot 0,75} = 6,32 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\frac{s(R_{n, \text{Pu-238}})}{R_{n, \text{Pu-238}}} = \frac{1}{1,291 \cdot 10^{-1} - 8 \cdot 10^{-6}} \cdot \sqrt{\frac{0,1291 + 0,000008}{80000} + \frac{8 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^5}} = 9,8 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{s(c_{\text{Pu-238}})}{c_{\text{Pu-238}}} = \sqrt{0,01^2 + 0,1^2 + 0,1^2} = 0,14$$

$$c_{\text{Pu-238}} = (6,32 \pm 0,872) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{Pu-239/240}} = (1,06 \pm 0,148) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}.$$


10.5.2 FEHLERBETRACHTUNG

Bei der Berechnung der Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen werden Messunsicherheiten, Kalibrierfehler und Fehler bei der Bestimmung der chemischen Ausbeute als Hauptbestandteile der Gesamtunsicherheit berücksichtigt. Zusätzliche Fehlerquellen bei einzelnen Analysen, z. B. infolge unvollständiger Abtrennung von Matrixbestandteilen oder von störenden Radionukliden, liefern u. U. einen wesentlich höheren Beitrag zur Unsicherheit der Ergebnisse. Anzeichen dafür sind geringe Ausbeuten und/oder kaum auswertbare Spektren bedingt durch dicke Schichten oder Linienüberlagerungen. In der Praxis ist es meist nicht möglich, derartige Störungen zu quantifizieren; die Analyse wird in solchen Fällen mit einem geringeren Ausgangsvolumen und ggf. stärkerer Verdünnung der Probe wiederholt.

10.6 NACHWEISGRENZEN DES VERFAHRENS

Die Berechnung der Nachweisgrenzen der Pu-238-, Pu-239/240- und Am-241-Aktivitäten erfolgt bei Zeitvorwahl, kleinen Impulszahlen des Untergrundes und unterschiedlichen Messzeiten der Proben-Messpräparate und der Nulleffekte nach Gleichung (10-5):

$$G_r = \frac{\varphi_A}{\rho_\alpha} \cdot \left[(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{R_{\text{or}} \cdot \left(\frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{1}{4} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \cdot \left(\frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right) \right] \quad (10-5)$$

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C112 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

mit $p_\alpha = 1$ für alle betrachteten Radionuklide.

Dabei sind neben den bereits verwendeten Symbolen:

G_r Nachweisgrenze der Aktivität des jeweiligen Radionuklids in Bq;
 $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$ Quantile der Standardnormalverteilung.

Die Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentrationen g_r ($\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$) werden nach Gleichung (10-6) berechnet.

$$g_r = \frac{G_r}{V \cdot \eta} \quad (10-6)$$

Mit den unter Abschnitt 10.5.1 genannten Werten und $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,645$ erhält man folgende Nachweisgrenzen:

$$G_{\text{Pu-238}} = 3,67 \left[4,645 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^5} + \frac{8 \cdot 10^{-6}}{8 \cdot 10^4}} + \frac{1}{4} \cdot 4,645^2 \cdot \left(\frac{1}{5 \cdot 10^5} + \frac{1}{8 \cdot 10^4} \right) \right] = 4,69 \cdot 10^{-4} \text{ Bq}$$

$$g_{\text{Pu-238}} = \frac{4,69 \cdot 10^{-4}}{0,1 \cdot 0,75} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$G_{\text{Pu-238}} = 0,47 \text{ mBq} \quad g_{\text{Pu-238}} = 6,3 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$G_{\text{Pu-239/240}} = 0,47 \text{ mBq} \quad g_{\text{Pu-239/240}} = 6,3 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$$

10.7 VERZEICHNIS DER ERFORDERLICHEN CHEMIKALIEN UND GERÄTE

10.7.1 CHEMIKALIEN

Für die extraktionschromatographische Trennung werden Fertigsäulen bzw. loses Harz benötigt, die unter der Bezeichnung TRU™ Resin erhältlich sind (Eichrom Industries Inc.).

Weiterhin sind für alle Arbeitsschritte analysenreine Chemikalien zu verwenden:

- konz. Salpetersäure, HNO_3 ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
und HNO_3 -Lösungen der Konzentrationen:
 - **8 mol·l⁻¹** (560 ml konz. HNO_3 pro Liter)
 - **1,5 mol·l⁻¹** (105 ml konz. HNO_3 pro Liter)
- konz. Salzsäure, HCl ($10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
und HCl -Lösungen der Konzentrationen:
 - **8 mol·l⁻¹** (780 ml konz. HCl pro Liter),
 - **4 mol·l⁻¹** (390 ml konz. HCl pro Liter),



Bundesamt für Strahlenschutz


Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachthanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C113 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

- konz. Schwefelsäure, H_2SO_4 ($18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
und H_2SO_4 -Lösungen der Konzentrationen:
 - $1,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (83 ml konz. H_2SO_4 pro Liter),
 - $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (28 ml konz. H_2SO_4 pro Liter)
- Kaliumhydroxid-Lösung, KOH ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
- 25%ige Ammoniak-Lösung, NH_3 ($13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
- Natriumhydrogensulfat-Lösung, NaHSO_4 ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$): 12 g NaHSO_4 auf 1 l H_2O
- Methylrot-Lösung (0,5%ig in Ethanol)
- $0,18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ FeCl_3 -Lösung (12,1 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf 250 ml H_2O)
- Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)

10.7.2 MATERIALIEN UND GERÄTE

- Magnetrührer mit Heizplatte
- Zelluloseacetat Membranfilter ($0,45\mu\text{m}$)
- Edelstahlplättchen (V2A-Stahl, \varnothing 25 mm, Dicke 0,3 mm)
- Elektrolysezelle
- Messplatz für die Alphaspektrometrie
- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

 Bundesamt für Strahlenschutz				Beprobung und Analyse von Salzlösungen, Salzen und Grundwässern 2013 – Schachtanlage Asse II			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: C115 von 115
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

LITERATUR

- [1] DER BUNDESMINISTER FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT: *Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen*. München : Elsevier Urban & Fischer – Loseblattsammlung, 1–7. Lieferung (1993–2006), 2006
[\(http://www.bmu.de/themen/atomenergie-strahlenschutz/strahlenschutz/radioaktivitaet-in-der-umwelt/messanleitungen/\)](http://www.bmu.de/themen/atomenergie-strahlenschutz/strahlenschutz/radioaktivitaet-in-der-umwelt/messanleitungen/)
- [2] FACHVERBAND FÜR STRAHLENSCHUTZ E. V.: *Moderne Routine- und Schnellmethoden zur Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 bei der Umweltüberwachung*. Publikationsreihe Fortschritte im Strahlenschutz, Februar 2008 – ISSN 1013-4506
- [3] BUTTERWORTH, J. C. ; LIVENS, F. R. ; MAKINSON, P. R.: *Development of a method for the determination of low levels of technetium-99*. The Science of the Total Environment 173/174 (1995), S. 293–300
- [4] HARVEY, B. R. ; WILLIAMS, K. J. ; LOVETT, M. B. ; IBBETT, R. D.: *Determination of technetium-99 in environmental material with rhenium as a yield monitor*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 158, No. 2 (1992), S. 417–436
- [5] JOHANSSON, L. Y.: *Determination of Pb-210 and Po-210 in aqueous environmental samples*. Dissertation, Gottfried-Wilhelm-Leibnitz-Universität Hannover, 2008
- [6] BATEMAN, H.: *The solution of a system of differential equations occurring in the series of radioactive transformations*. In: Proc. Cambridge Phil. Soc. 15 (1919), pp. 423–427
- [7] BURNETT, W. C. ; CABLE, P. H. ; MOSER, R.: *Determination of radium-228 in natural waters using extraction chromatographic resins*. Radioactivity and Radiochemistry 6, Vol. 3, S. 36–44, 1995
- [8] LUCAS, H. F.: *Improved low-level alpha-scintillation Counter for Radon*. Rev. Scient. Instr. 28 (1957), S. 680–683
- [9] HORWITZ, E. P. ; DIETZ, M. L. ; CHIARIZIA, R. ; DIAMOND, H. ; ESSLING, A. M. ; GRACZYK, D.: *Separation and Preconcentration of Uranium from Acidic Media by Extraction Chromatography*. Analytica Chimica Acta 266 (1992), 25 ff
- [10] BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ: Probeentnahmehandbuch für Charakterisierungsmessungen von salzhaltigen Lösungen und Feststoffen in der Schachtanlage Asse II, Arbeitsanweisung Nr.: SW 1- 2012/01, Berlin, 13.01.2012
- [11] ASSE-GMBH: Arbeitsanweisung – Probenahme Salzlösungen, 9A-65250000-01STS/LE/DA/0001/00, 15.03.2013
- [12] ASSE-GMBH: Strahlenschutzfachanweisung STS-FAW-013 Probenahme, 9A-62530000-LRA, Rev. 01, 04.04.2012



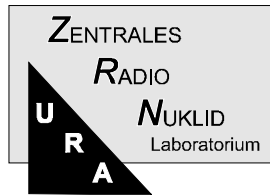
Bundesaamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: D1 von 22
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

ANHANG D

**ERGEBNISSE DES ZENTRALEN RADIONUKLIDLABORATORIUMS
UMWELTRADIOAKTIVITÄT (URA) DER UNIVERSITÄT
REGENSBURG**



FAKULTÄT
CHEMIE UND PHARMAZIE
Zentrales Radionuklidlaboratorium
Umwelt-Radio-Aktivität-Laboratorium

URA-Lab. Universität D-93040 Regensburg

Bundesamt für Strahlenschutz

zu Händen von

Referat Z4

Postfach 10 01 49

D-38201 Salzgitter

Telefon +49 941 943-

Telefax +49 941 943-

Sekretariat:

Telefon +49 941 943-

Telefax +49 941 943-

Universitätsstraße 31

D-93053 Regensburg

@chemie.uni-regensburg.de

www-analytik.chemie.uni-regensburg.de

Unser Zeichen
(B022111342/020)

Ihr Zeichen / BfS-Bestell-Nr.: 8981-3
PSP-Nr. 9A 65140000 vom 27.05.2013

Ihr Ansprechpartner
+ 49 941 943-

Regensburg, den
18.09.2013

Bericht:

Ergebnisse der „Analyse von Radionukliden in Salzlösungsproben aus der Schachanlage ASSE II gemäß beiliegender Leistungsbeschreibung (Stand: 15.03.2013/Fassung: 01/Seite 1 bis 3)

Sehr geehrte ,

gemäß Ihrer Bestellung BfS-Bestell-Nr.: 8981-3 PSP-Nr. 9A 65140000 vom 27.05.2013 und gemäß unserem Angebot (Nr. B022111342/020) vom 30.04.2013 wurde die Analyse von Radionukliden in Salzlösungsproben aus der Schachanlage ASSE II gemäß der Ihrem Schreiben vom 19.04.2013 (Ihr Zeichen: Z 4.2 9A 65140008980-3) beiliegender Leistungsbeschreibung (Stand: 15.03.2013/Fassung: 01/Seite 1 bis 3) durchgeführt.

Anbei erhalten Sie den Ergebnisbericht.
Für Rückfragen stehe ich gerne zur Verfügung.
Mit freundlichen Grüßen,

Ergebnisbericht:

„Analyse von Radionukliden in Salzlösungsproben aus der Schachtanlage ASSE II gemäß beiliegender Leistungsbeschreibung (Stand: 15.03.2013/Fassung: 01/Seite 1 bis 3)

von [REDACTED]

unter Mitarbeit von [REDACTED]

URA-Laboratorium der Universität Regensburg

Inhaltsverzeichnis

- 1. Einleitung**
- 2. Probenvorbereitung**
- 3. Probenaufschluss**
- 4. Qualitätssicherung**
 - 4.1 Unabhängigkeit**
 - 4.2 Erfüllung strenger Qualitätsmerkmale**
 - 4.3 Staatliche Anerkennung**
 - 4.4 Qualitätssicherungskonzept**
 - 4.4.1 Interne Qualitätssicherungsmaßnahmen**
 - 4.4.2 Externe Qualitätssicherungsmaßnahmen**
- 5. Bestimmung der Aktivitätskonzentration des ¹⁴C**
- 6. Bestimmung der Aktivitätskonzentration des ⁹⁹Tc**
 - 6.1 Grundlagen**
 - 6.2 Analytik**
 - 6.2.1 Bestimmung der chemischen Ausbeute**
 - 6.2.2 Radiochemische Reinigung**
 - 6.2.3 Blindwert**
 - 6.2.4 Nulleffekt**
 - 6.2.5 LSC-Spektren**
 - 6.2.6 Kalibrierung**
- 7. Zusammenfassung der Ergebnisse**
 - 7.1 ¹⁴C-gesamt und ¹⁴C-anorganisch**
 - 7.2 ⁹⁹Tc**
- 8. Sachbearbeiterinnen**

1. Einleitung

Gemäß Ihrer Bestellung BfS-Bestell-Nr.: 8981-3 PSP-Nr. 9A 65140000 vom 27.05.2013 und unserem Angebot (Nr. B022111342/020) vom 30.04.2013 wurde die Analyse von Radionukliden in Salzlösungsproben aus der Schachanlage ASSE II gemäß der Ihrem Schreiben vom 19.04.2013 (Ihr Zeichen: Z 4.2 9A 65140008980-3) beiliegender Leistungsbeschreibung (Stand: 15.03.2013/Fassung: 01/Seite 1 bis 3) durchgeführt. Es wurden die Bestimmungen der Aktivitätskonzentration von ^{14}C -gesamt und ^{14}C -anorganisch sowie von ^{99}Tc in sechs Salzlösungsproben aus der Schachanlage ASSE II. Dieser Bericht enthält die Dokumentation der Messergebnisse, der Probenaufbereitung und die Beschreibung der Bestimmungsverfahren. Die Angabe der Ergebnisse erfolgt in der Einheit Bq/L. Bei der Ermittlung der gesamten Bestimmungsunsicherheit werden die Unsicherheiten durch Zählstatistik, die Aktivitätsangabe des Kalibrierpräparats und Wägevorgängen berücksichtigt. Die Angabe geschieht mit dem Vertrauensniveau von 95%. Die Erkennungsgrenzen und die Nachweisgrenzen sind gemäß den KTA-Regeln berechnet. Bezugsdatum für die Angabe der Aktivitätskonzentrationen ist das angegebene Datum (siehe Tabelle 1).

2. Probenvorbereitung

Die Salzlösungsproben wurden dem URA-Laboratorium am 24.6.2013 zugestellt und von Herrn [REDACTED] übernommen. Es werden die in Tabelle 1 genannten Bezeichnungen und Angaben verwendet.

Tabelle 1: Probenparameter der Salzlösungsproben aus der Schachanlage ASSE II zur Analyse von Radionukliden.

Probe Salzlösung	Datum der Probe	Messstelle bez. Asse	Dichte [kg/L]	Temperatur [°C]	Erhaltene Menge [L]	Analyten
Farblose Lösung	20.06.2013	L658020	1,205	30,6	1,00	^{14}C
Farblose Lösung	20.06.2013	L658008	1,205	30,6	1,00	^{14}C
Farblose Lösung	19.06.2013	P750049	1,309	27,0	1,00	^{99}Tc
Rot-braune Lösung mit Bodensatz	18.06.2013	P750041	1,317	32,1	1,00	^{14}C , ^{99}Tc
gelb-rote Lösung mit Bodensatz	18.06.2013	P750042	1,235	32,3	1,00	^{14}C , ^{99}Tc
Gelb-braune Lösung mit Bodensatz	18.06.2013	P750043	1,256	32,0	1,00	^{14}C , ^{99}Tc
Rot-braune trübe Lösung mit Bodensatz	18.06.2013	P750044	1,295	32,8	1,00	^{14}C , ^{99}Tc
Farblose Lösung	18.06.2013	P750023	1,358	33,7	1,00	^{99}Tc

Von den gelieferten Salzlösungsproben wurde jeweils eine Teilprobe für die Bestimmungen

von ^{14}C -gesamt, ^{14}C -anorganisch und ^{99}Tc eingewogen. Bei den Salzlösungsproben bildeten sich bei Raumtemperatur Salzniederschläge. Daher wurde jede Salzlösungsprobe vor Entnahme der Teilprobe auf etwas über 30°C solange erwärmt, die die Niederschläge sich aufgelöst hatten. Danach wurden die Teilproben für die Analysen entnommen.

3. Probenaufschluss

3.1 ^{14}C -Gesamtbestimmung

Ziel ist, ^{14}C aus leichtflüchtigen organischen und anorganischen Kohlenstoffverbindungen weitestgehend vollständig freizusetzen, zu $^{14}\text{CO}_2$ zu oxidieren und anschließend möglichst quantitativ für die Präparation der Messprobe zu fixieren. Zuerst wird in einer gasdichten Apparatur die Laugenprobe erhitzt und bis zur Trockene eingedampft (siehe Abbildung 1).

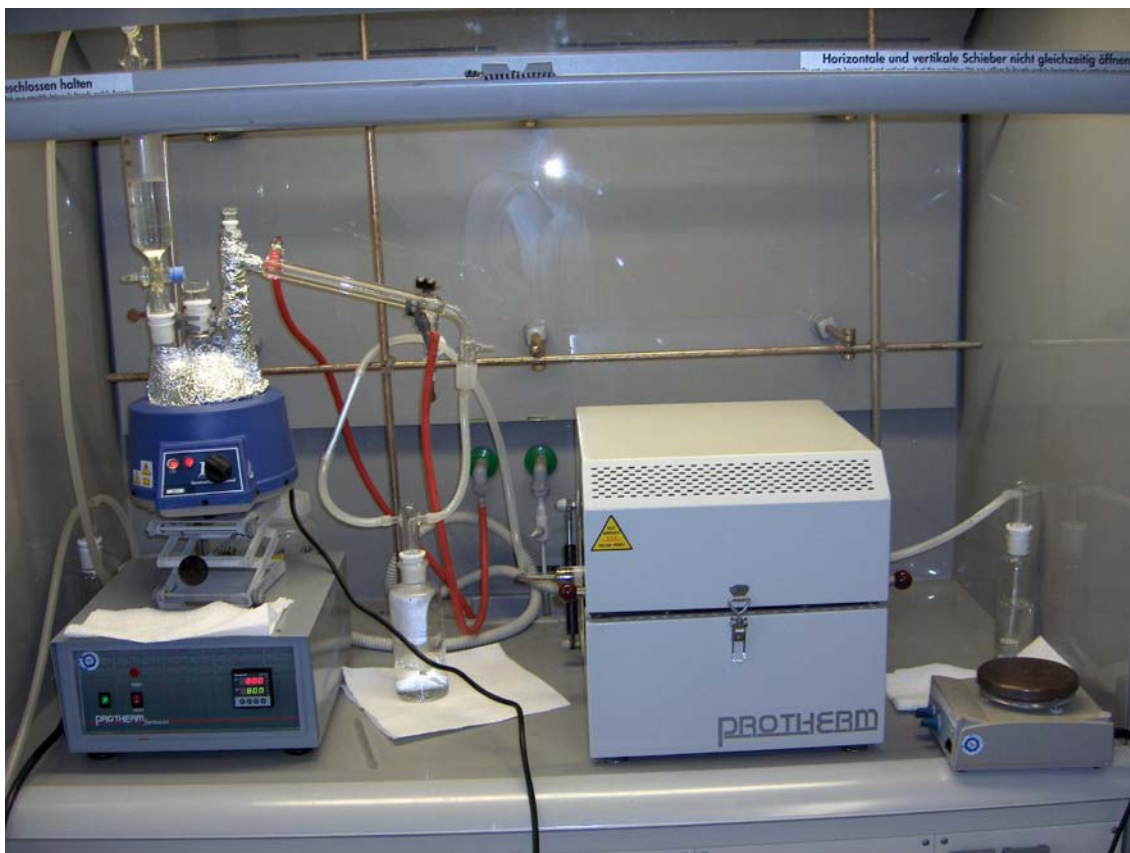


Abbildung 1a: Aufschlussapparatur (Aufnahme: , entnommen aus Ergebnisbericht vom 17.10.2011).

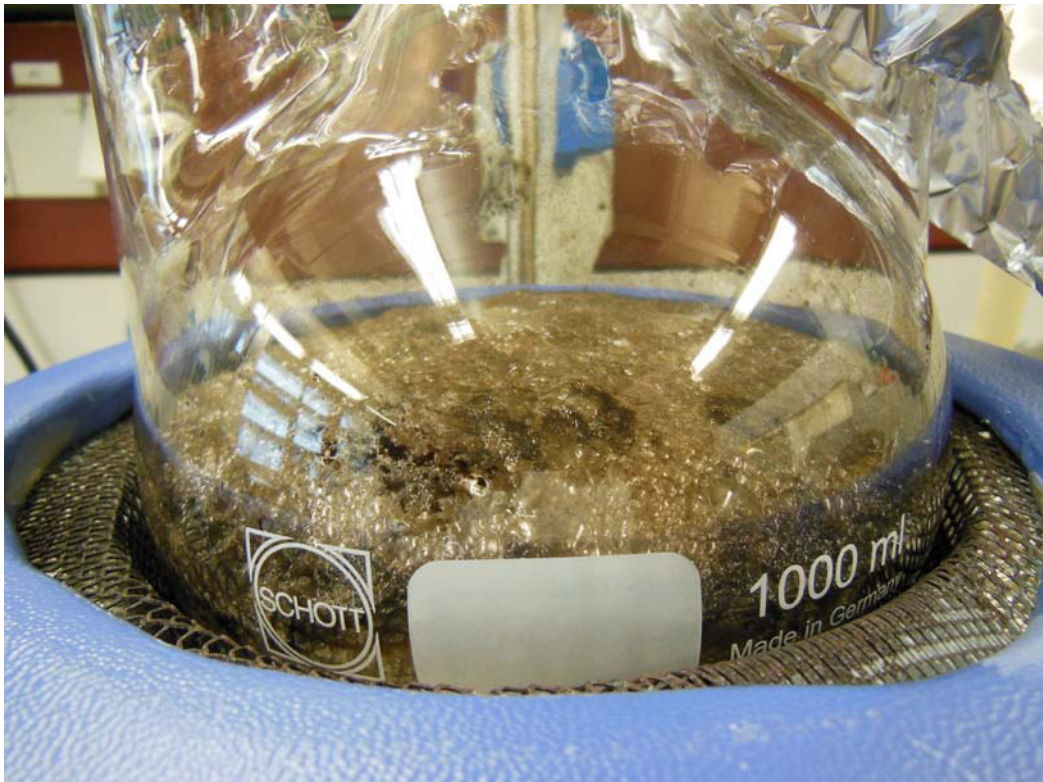


Abbildung 1b: Typische Reaktion (starke Schaumbildung) während des Aufschlusses bei ausgewählten Proben (Aufnahme: [REDACTED], Juni – August 2013).



Abbildung 1c: Salzrückstand nach Aufschluss bei ausgewählter Probe (Aufnahme: [REDACTED], entnommen aus Ergebnisbericht vom 17.10.2011).

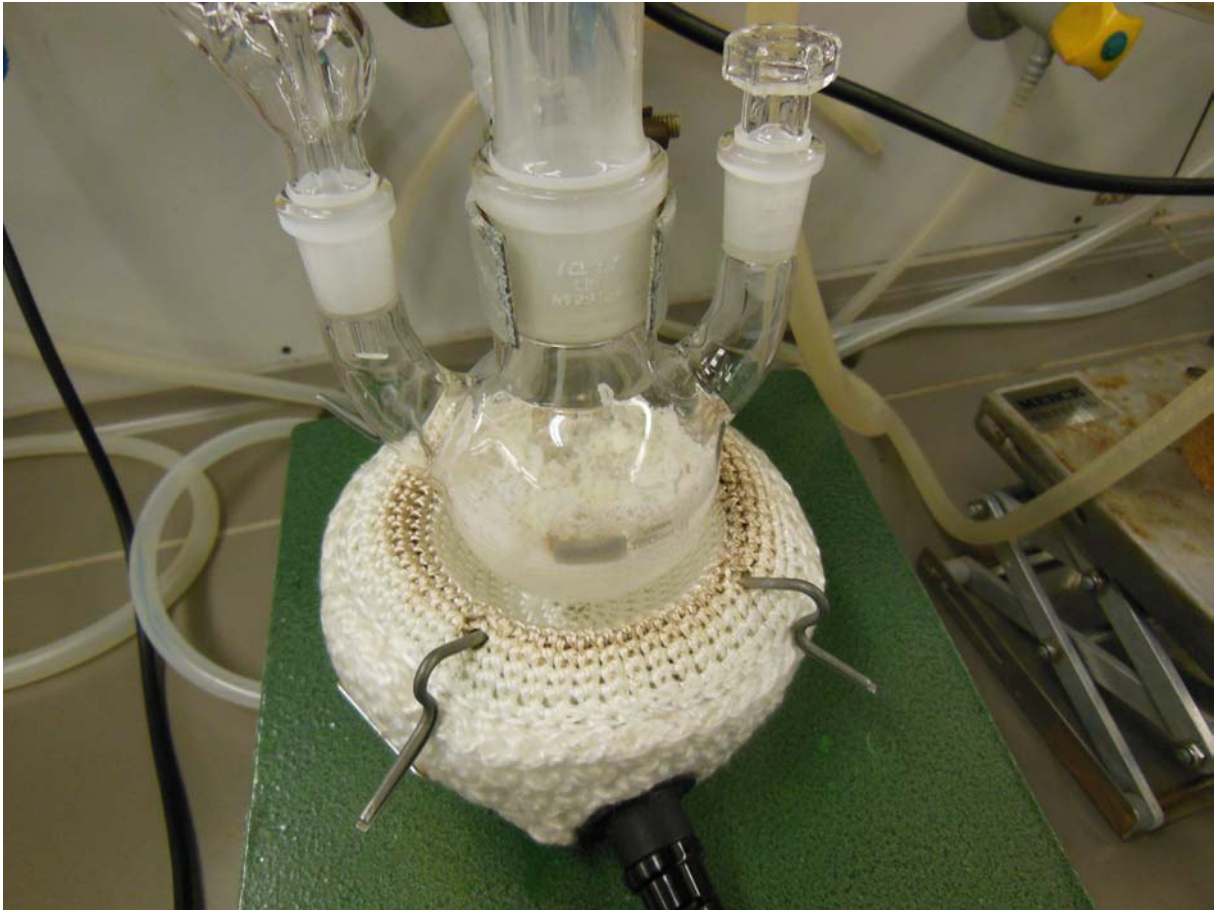


Abbildung 1d: Probenlösung nach Zugabe von HCl zur Freisetzung von ^{14}C aus Karbonat der Probe bei ausgewählter Probe (Aufnahme: [REDACTED], Juni – August 2013).

Mittels eines Sauerstoff-Trägerstroms wird der dabei freiwerdende ^{14}C haltige Probenanteil übertrieben, wobei möglicherweise tritiumhaltiges Wasser durch eine Destillationsbrücke auskondensiert wird. Nur leichtflüchtige Anteile gelangen zum anschließenden Katalysator und weiter in Waschflaschen mit NaOH-Lösung. Im Katalysator (CuO) werden bei rund 800°C alle flüchtigen Kohlenstoffverbindungen zu CO_2 oxidiert. In der NaOH-Lösung wird das CO_2 vollständig gelöst. Sollten in der zur Trockene eingegangenen Restprobe sich noch nicht flüchtige Karbonate befinden, werden diese im folgenden Schritt freigesetzt und ebenfalls in die NaOH-Lösung übertrieben: Zur trockenen Probenrückstand wird mittels eines Tropftrichters HCl zugegeben. Ist der Rückstand vollkommen mit HCl durchfeuchtet und die Gasentwicklung abgeschlossen, kann der Kolben mit der Probensuspension von der gasdichten Apparatur entfernt werden.

3.2 Bestimmung des anorganischen ^{14}C -Anteils

Die Lauge wird in einer gasdichten Apparatur tropfenweise mit HCl versetzt. Die dabei entstehenden Gase werden durch eine Waschflasche mit NaOH-Lösung geleitet. Nachdem keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden kann, wird die Apparatur noch für ca. 15 min mit einem Sauerstoffgasstrom gespült. Somit ergibt sich eine Gesamtversuchsdauer von ca. 1,5 h. Nur anorganisch als Karbonat gebundenes ^{14}C wird so erfasst.

4. Qualitätssicherung

4.1 Unabhängigkeit

Das URA-Laboratorium ist ein unabhängiges Laboratorium der Universität Regensburg, das sich mit der quantitativen Bestimmung praktisch aller relevanter Radionuklide beschäftigt.

4.2 Erfüllung strenger Qualitätsmerkmale

Hohe Anforderungen an Selektivität, Richtigkeit und Präzision der Analysen sowie niedrige Nachweisgrenzen auch in komplexen Probenmaterialien bei vertretbaren Zeit- und Kostenaufwand sind die Qualitätsmerkmale, die verbunden mit Verlässlichkeit, Verantwortungsbewusstsein und Unabhängigkeit belastbare Ergebnisse garantieren.

4.3 Staatliche Anerkennung

Durch die regelmäßige und erfolgreiche Teilnahme an allen amtlichen Ringanalysen ist das URA-Laboratorium als

- zugezogene Radioaktivitätsmessstelle
- unabhängige Messstelle zur Umgebungsüberwachung kerntechnischer Anlagen
- bestellte Inkorporationsmessstelle

staatlich anerkannt (IMIS).

4.4 Qualitätssicherungskonzept

Um die Qualität unserer Messergebnisse optimal zu gewährleisten, führt das URA-Laboratorium ständig interne und externe Qualitätssicherungsmaßnahmen mit in der Radioanalytik erfahrenem und hoch qualifiziertem Personal durch.

4.4.1 Interne Qualitätssicherungsmaßnahmen

Sie werden gemäß den einschlägigen DIN Normen regelmäßig durchgeführt, dokumentiert mit früheren Ergebnissen verglichen und umfassen Prüfungen der Funktionstüchtigkeit und Konstanz der Messgeräte, Nulleffektmessungen, Blindanalysen und Kalibrierungen mit Standardlösungen der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen, routinemäßigen Qualitätssicherungsmaßnahmen wurde für dieses Projekt die chemische Ausbeute für die Bestimmung von ^{14}C -anorganisch intensiver untersucht. Als Testmatrix wurde eine Simulationslösung wie folgt hergestellt: rund 77 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und rund 269 g NaCl wurde auf 1 L mit bidestilliertem Wasser zu einer homogenen Lösung aufgefüllt. Es wurde ein pH-Wert von rund 6,0 festgestellt. Mit dieser Simulationslösung wurde die chemische Ausbeute an stabilem anorganisch gebundenem Kohlenstoff mittels Zugabe einer bekannten Menge an Karbonat bei verschiedenen Gesamtversuchsdauern ermittelt und mit der Testprobe verglichen, die für den Ergebnisbericht vom 17.10.2011 verwendet wurde. Die Versuche wurden wie unter Punkt 3.2 beschrieben durchgeführt, allerdings unter Variierung der Analysendauer. Insgesamt wurden zwei Versuche durchgeführt mit einer Analysendauer von rund 0,5 Stunden und 1,5 Stunden. Die Ergebnisse der jeweiligen chemischen Ausbeuten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ergebnisse der chemischen Ausbeute in Abhängigkeit der Versuchsdauer. Die Messunsicherheiten beziehen sich auf ein Vertrauensniveau von 68,3%

Versuchsdauer (gerundet) [h]	Chemische Ausbeute [%]	
	Testprobe 2011	Simulationslösung 2013
0,5	entfällt	67,7 ± 2,5
0,75	75,6 ± 4,2	entfällt
1,5	78,1 ± 4,4	93,4 ± 3,8
6	85,5 ± 4,8	entfällt

Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass die Ausbeute mit längerer Analysendauer als rund 0,75 Stunden zwar minimal anzusteigen scheint, diese Änderung aber nicht signifikant ist. Für die Proben wurde deshalb eine Gesamtanalysendauer von rund 1,5 Stunden gewählt. Die chemische Ausbeute für Karbonat liegt für die Simulationslösung 2013 im selben Größenbereich wie die Testlösung 2011. Die Auswertung der Aktivitätskonzentration des ^{14}C erfolgt unter Verwendung einer chemischen Ausbeute von (93,4 ± 4,3)% bei einer Versuchsdauer von rund 1,5 Stunden.

4.4.2 Externe Qualitätssicherungsmaßnahmen

Das URA-Laboratorium nimmt regelmäßig mit Erfolg an Vergleichsmessungen und Ringanalysen des Bundesamtes für Strahlenschutz teil.

5. Bestimmung der Aktivitätskonzentration des ^{14}C

^{14}C (Halbwertszeit: 5730 Jahre) ist ein reiner β^- -Strahler (mittlere Energie der β^- -Teilchen: 49,45 keV, maximale Energie rund 0,2 MeV), dessen Aktivität sehr empfindlich mit dem Quantulus 1220 bestimmt werden kann. Zur Unterscheidung von anderen β^- -Strahlern wird ^{14}C vor der Messung in Form von $^{14}\text{CO}_2$ aus den NaOH-Sammellösungen freigesetzt und in ammoniakalischer Bariumchlorid-Lösung als Na_2CO_3 wieder gebunden. Die Freisetzung und anschließende Bindung erfolgt quantitativ und extrem selektiv.

Radiochemische Abtrennung von ^{14}C -gesamt:

Vorlage der Originalprobe in einem geschlossenen System,
 Erhitzen der Probe bis zur Trockene,
 Mittels Sauerstoffträgerstrom Überleitung zu Gaswaschflasche mit H_2O dest., Katalysator und Gaswaschflasche mit 1 M NaOH,
 Zutropfen von Säure auf die Probe, das entstehende $^{14}\text{CO}_2$ wird durch 1 M NaOH-Lösung geleitet,
 aus der 1 M NaOH Lösung wird nach Zugabe von 1 M NH_4Cl Lösung BaCO_3 mittels 1 M BaCl_2 Lösung ausgefällt
 Aliquotentnahme und Vermischen mit dem Szintillationscocktail QSA, Messen der Cocktails am LSC Quantulus 1220.

Tabelle 3a: Analysen- und Messparameter bei der radiochemischen Analyse von ^{14}C -gesamt in Salzlösungsproben aus der Schachanlage ASSE II (Probenanlieferung: 24.6.2013).

Datum der Probe	Messstelle bez. Asse	Proben-volumen [L]	$\eta_{\text{chem}} [\%]^*)$		SQP (E) ^{**)}
			Träger (gerundet)	Vorversuch	
20.06.2013	L658020	0,208 ± 0,001	> 99	93,4 ± 3,7	767,28
20.06.2013	L658008	0,225 ± 0,001	≈ 99		768,38
18.06.2013	P750041	0,096 ± 0,001	> 100 ^{***)}		758,24
18.06.2013	P750042	0,201 ± 0,003	> 100 ^{****)}		768,92
18.06.2013	P750043	0,202 ± 0,005	> 99 ^{****)}		766,35
18.06.2013	P750044	0,180 ± 0,004	> 99		762,62

^{*)} SQP(E): Quenchparameter des LSC vom Typ Quantulus 1220

Der physikalische Wirkungsgrad für ^{14}C wurde mit einem SQP(E)-Wert von 760,47 und einem Auswertungsbereich von Kanalnummer 30-330 zu $(0,58 \pm 0,01)$ cps/Bq bestimmt.

^{**)} Da der Karbonatgehalt der einzelnen Salzprobenlösungen nicht genau bekannt ist, wurde der Wert der chemischen Ausbeute des Vorversuchs zur Aktivitätsbestimmung verwendet. Damit ist sicher gestellt, dass keine wesentlichen Ausbeuteverluste stattgefunden haben und die Aktivitätskonzentration nicht unterschätzt wird.

^{***)} wegen Überschusses an Karbonatniederschlag wurde die Messung mit Einwaage von rund 2 g BaCO_3 bei einer Messzeit von rund 1975 Minuten wiederholt.

^{****)} Aus Gründen der Probenhomogenität wurde die Analyse und die Messung bei diesen Proben mit geringerer Einwaage und Messzeit wiederholt.

In den folgenden Abbildungen 2a und 2b sind zwei Beispielspektren für ^{14}C abgebildet. Zum Vergleich enthält jede Abbildung auch den ermittelten Blindwert für ^{14}C .

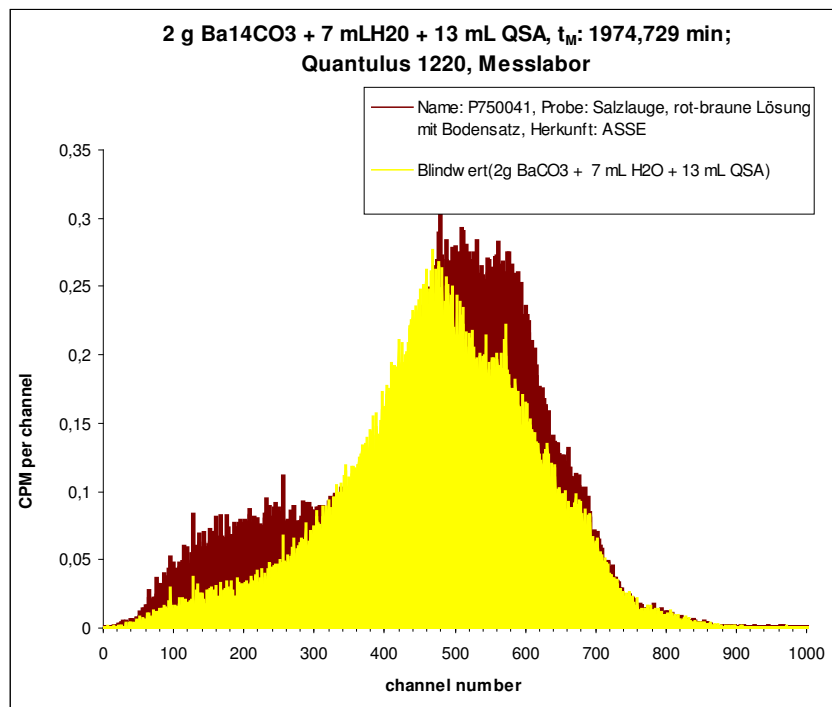


Abbildung 2a: LSC-Spektrum des gesamten ^{14}C der Salzlösungsprobe mit der Bezeichnung „P750041“ im Vergleich zum Blindwert. Ergebnis: Wert der Aktivitätskonzentration signifikant über der Nachweisgrenze.

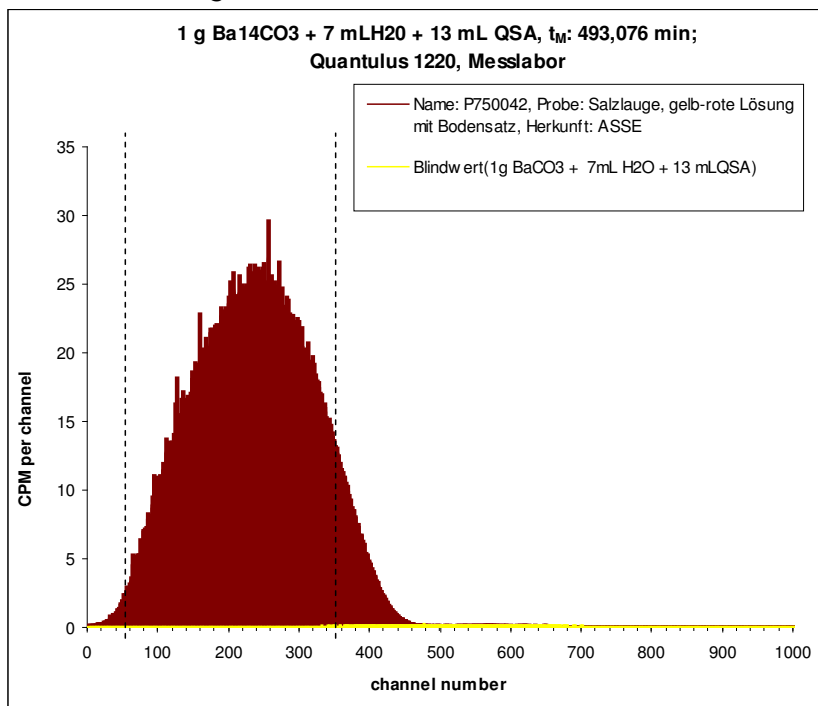


Abbildung 2b: LSC-Spektrum des gesamten ^{14}C der Salzlösungsprobe mit der Bezeichnung „P750042“ im Vergleich zum Blindwert. Ergebnis: Wert der Aktivitätskonzentration ist signifikant über der Nachweisgrenze.

Radiochemische Abtrennung von ^{14}C anorganisch:

Zugabe von NaHCO_3 als Träger, Zutropfen von Säure auf die Probe, das entstehende $^{14}\text{CO}_2$ wird durch 1 M NaOH -Lösung geleitet, aus der 1 M NaOH Lösung wird nach Zugabe von 1 M NH_4Cl Lösung BaCO_3 mittels 1 M BaCl_2 Lösung ausgefällt, Aliquotentnahme und Vermischen mit dem Szintillationscocktail QSA, Messen der Cocktails am LSC Quantulus 1220 (Messzeit rund 495 Minuten pro Probe).

Tabelle 3b: Analysen- und Messparameter bei der radiochemischen Analyse von ^{14}C -anorganisch in Salzlösungsproben aus der Schachanlage ASSE II (Probenanlieferung: 24.6.2013).

Datum der Probe	Messstelle bez. Asse	Proben-volumen [L]	$\eta_{\text{chem}} [\%]^*)$		SQP (E)**)
			Träger (gerundet)	Vorversuch	
20.06.2013	L658020	$0,226 \pm 0,001$	> 99	93,4 ± 3,7	767,28
20.06.2013	L658008	$0,225 \pm 0,001$	≈ 99		771,20
18.06.2013	P750041	$0,211 \pm 0,003$	> 99		772,66
18.06.2013	P750042	$0,222 \pm 0,003$	> 99		768,34
18.06.2013	P750043	$0,216 \pm 0,005$	≈ 91		764,86
18.06.2013	P750044	$0,211 \pm 0,005$	> 99		769,03

*) SQP (E): Quenchparameter des LSC vom Typ Quantulus 1220.

Der physikalische Wirkungsgrad für ^{14}C wurde mit einem SQP(E)-Wert von 760,47 und einem Auswertungsbereich von Kanalnummer 30-330 zu $(0,58 \pm 0,01)$ cps/Bq bestimmt.

***) Da der Karbonatgehalt der einzelnen Salzprobenlösungen nicht genau bekannt ist, wurde der Wert der chemischen Ausbeute des Vorversuchs zur Aktivitätsbestimmung verwendet. Damit ist sicher gestellt, dass keine wesentlichen Ausbeuteverluste stattgefunden haben und die Aktivitätskonzentration nicht unterschätzt wird. In folgenden Abbildungen 3a und 3b sind zwei Beispielspektren nach Analyse für ^{14}C -anorganisch abgebildet. Zum Vergleich enthält jede Abbildung auch den ermittelten Blindwert für ^{14}C .

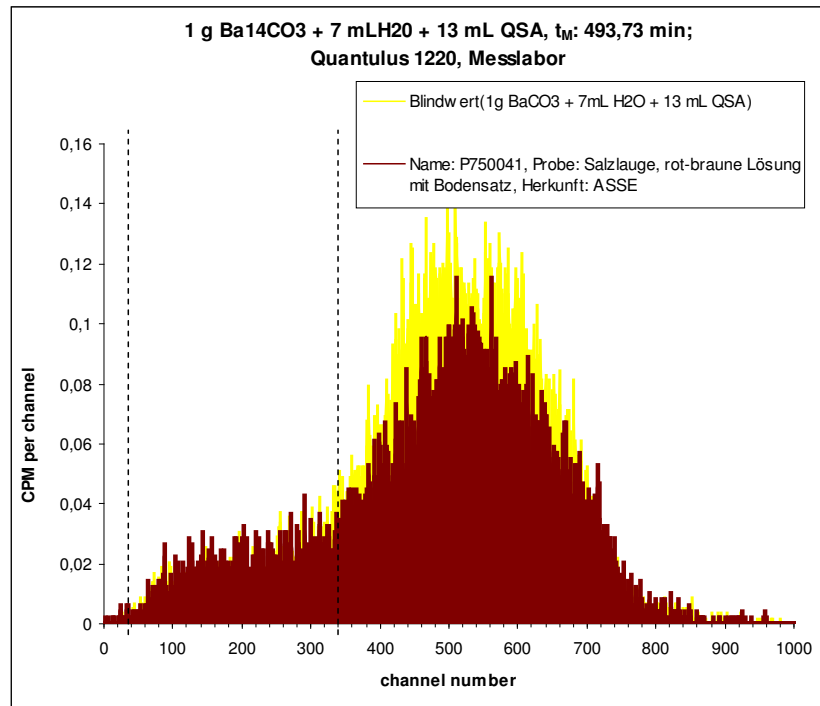


Abbildung 3a: LSC-Spektrum des anorganisch gebundenen ^{14}C der Salzlösungsprobe mit der Bezeichnung „P750041“ im Vergleich zum Blindwert. Ergebnis: Wert der Aktivitätskonzentration ist unter der Erkennungsgrenze.

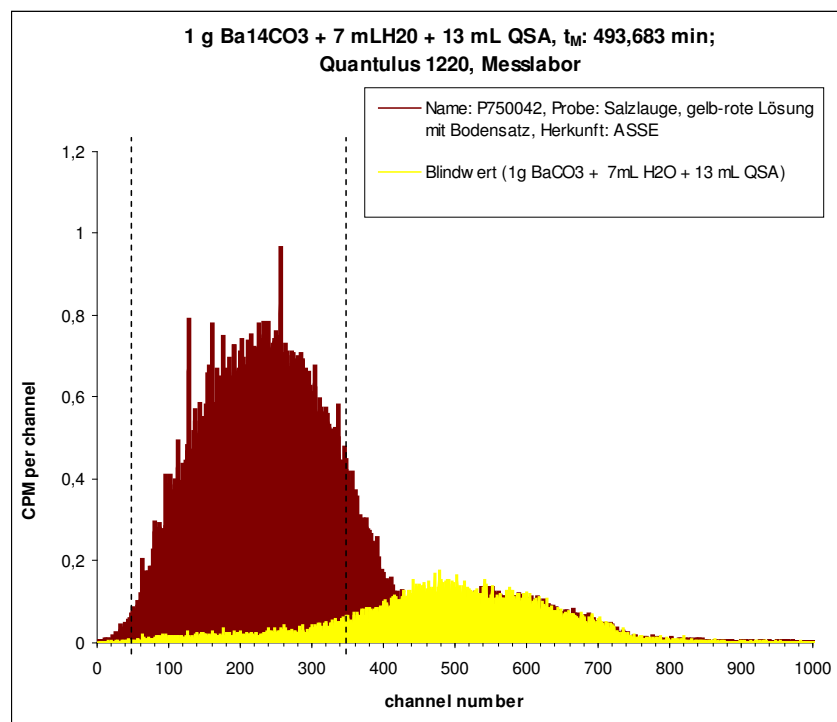


Abbildung 3b: LSC-Spektrum des anorganisch gebundenen ^{14}C der Salzlösungsprobe mit der Bezeichnung „P750042“ im Vergleich zum Blindwert. Ergebnis: Wert der Aktivitätskonzentration ist signifikant über der Nachweisgrenze.

6. Bestimmung der Aktivitätskonzentration des ^{99}Tc

6.1 Grundlagen

^{99}Tc (Halbwertszeit: $2,13 \cdot 10^5$ Jahre) ist ein reiner β^- -Strahler mit einer mittleren Energie der β^- -Teilchen von rund 101,3 keV und einer maximale Energie von rund 290 keV. Die Aktivität des ^{99}Tc kann sehr empfindlich mit der Methode der „Liquid Scintillation Counting“, abgekürzt LSC bestimmt werden. Durch einen LSC des Tpins Quantulus 1220 können sehr niedrige Nachweisgrenzen erreicht werden. Zur Abtrennung des ^{99}Tc von anderen β^- -Strahlern, die die Aktivitätsbestimmung des ^{99}Tc falsch positiv bewerten, wird ^{99}Tc einem sehr selektiven aufwendigen Analysengang unterworfen. Dieser Analysengang wurde im Rahmen einer Dissertation am URA-Laboratorium der Universität Regensburg optimiert und validiert¹. Die Ergebnisse der Arbeit sind publiziert². Sehr hohe Dekontaminationsfaktoren ($D_f > 10^5$) für alle wichtigen natürlichen und künstlichen Radionuklide und individuell bestimmte chemische Ausbeuten und Blindwerte sind nachgewiesen.

6.2 Analytik

6.2.1 Chemische Ausbeute

Bei jeder radiochemischen Reinigungsprozedur muss bei den einzelnen Reinigungsschritten mit dem Verlust an Ausbeute gerechnet werden. Um den Grundansprüchen an Richtigkeit zu genügen, muss dieser Verlust bei jeder Analyse individuell bestimmt und bei der Ermittlung der Aktivität berücksichtigt werden. Für die Bestimmung der chemischen Ausbeute kommen im Wesentlichen die folgenden drei Verfahren in Frage:

- 1) Zugabe von chemisch ähnlichen stabilen Ausbeutetracern (z.B. Barium bei der Radiumanalytik)
- 2) Zugabe einer bekannten Aktivität des Analyten (hier ^{99}Tc) und Anwendung des Standardadditionsverfahrens.
- 3) Anwendung der Isotopenverdünnungsanalyse durch Zugabe eines Ausbeutetracers wie $^{99\text{m}}\text{Tc}$ mit selben chemischen Verhalten wie der Analyt, aber Zerfallseigenschaften, die die Messung des Analyten in der Messprobe nicht verfälschen. Die chemische Ausbeute kann dann sehr genau und präzise γ -spektrometrisch bestimmt werden.

Die Auswahl für eine Methode der Ausbeutebestimmung hängt von mehreren Faktoren ab. Methode 1 kann dann angewendet werden, wenn sicher gestellt ist, dass die chemischen Eigenschaften des Trägers unter analytischen Bedingungen mit denen des Analyten übereinstimmen. Diese Voraussetzung ist z.B. beim Einsatz von stabilem Eisen und Nickel zur Bestimmung von ^{55}Fe und ^{63}Ni sehr gut erfüllt. Beim vorliegenden Analyten Tc gibt es kein analoges stabiles Tracerelement, so dass diese Methode verworfen wurde.

Die Methode der Standardaddition wurde aus folgendem Grund verworfen, obwohl eine entsprechende ^{99}Tc Kalibrierlösung zur Verfügung steht. Da man gezwungen ist, den

¹ D. Jordan, Tc-99 in Deutschland unter besonderer Berücksichtigung des Reaktorunfalls von Tschernobyl, Dissertation, Universität Regensburg, 1995

² D. Jordan, R. Schupfner, H. Schüttelkopf; A new very sensitive LSC-Procedure for Determination of Tc-99 in environmental Samples; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 193, No.1(1995)113-117

Analyten als Tracer zuzugeben, den man eigentlich bestimmen möchte, besteht ein gewisser Erklärungsnotstand, falls relativ hohe unplausible Werte der Aktivitätskonzentration gemessen werden. In diesem Fall ist der Analytiker nicht in der Lage nachzuweisen, dass die gemessenen Werte nicht aus einer Kontamination mit dem Ausbeutentracer stammen. Die Folge ist, dass ein falsch positiver Wert als solcher nicht erkannt werden kann. Die hier beschriebenen Mängel der Methoden 1) und 2) werden nur die Anwendung der Isotopenverdünnungsanalyse vermieden, obwohl sie mit einem höheren analytischen Aufwand verbunden ist. Von der nuklearmedizinischen Abteilung des Klinikums der Universität Regensburg wurde dem URA-Laboratorium ^{99m}Tc aus einem Tc-Generator in 1%iger Natriumchloridlösung zur Verfügung gestellt. ^{99m}Tc zerfällt mit einer Halbwertszeit von rund 6,02 Stunden zu ^{99}Tc und wird γ -spektrometrisch mittels der nuklidspezifischen γ -Linie bei 141 keV bestimmt. Ein eventuell störender Anteil an ^{99}Tc aus ^{99m}Tc wird durch individuell bestimmte Blindwerte berücksichtigt. Ein Aliquot der ^{99m}Tc -Stammlösung wird in derselben Messgeometrie (10 mL in 20 mL PE-Vial) wie nach Ende des Analysengangs auf einem HPGe-Detektor gemessen und dient als 100%-Probe. Um statistisch gesehen eine einwandfreie Messung zu erhalten, wird die Messzeit der 100%-Probe ausreichend angepasst. Für die analysierten Salzlösungsproben wurden die in Tabelle 4 genannten chemischen Ausbeuten bestimmt.

6.2.2 Radiochemische Reinigung

Die Teileilprobe, die analysiert wird, wird mit verdünnter Salpetersäure und Wasserstoffperoxid behandelt. Dadurch wird vorliegendes Technetium zum Pertechnetation oxidiert. Anschließend wird die zuvor γ -spektrometrisch gemessene 100%-Probe zugegeben. Eine chromatographische Abtrennung entfernt im nächsten Schritt störende Kationen. Anschließend wird das vorliegende Technetium wieder reduziert und mit Thioharnstoff komplexiert. Nun werden störende Anionen chromatographisch abgetrennt. Für die Extraktion in die organische Phase wird das vorliegende Technetium wieder aufoxidiert und die erhaltene organische Phase wird genügend oft gewaschen, um definitiv sicherzustellen, dass sich kein Störnuklid mehr in der organischen Phase befindet. Die erhaltene organische Phase wird zur Ausbeutebestimmung auf demselben Gammadetektor wie zuvor die 100%-Probe gemessen. Unter Berücksichtigung des Zerfalls des ^{99m}Tc wird die chemische Ausbeute bestimmt. Je nach eingesetzter Aktivität lässt man das ^{99m}Tc in der Probe genügend lange abklingen, d.h. rund eine Woche abklingen und mischt diese anschließend mit dem Szintillationscocktail Optifluor O[®]. Mittels des LSC von Typ Quantulus 1220 wird die β^- -Strahlung des ^{99}Tc detektiert und die Aktivität ermittelt. Die Messzeit beträgt rund Minuten pro Probe.

6.2.3 Blindwert

Für die individuelle Bestimmung des Blindwerts wird in etwa die gleiche Menge an ^{99m}Tc -Stammlösung, die auch in der Probenanalyse verwendet wurde, in derselben Matrix wie die Probe gemessen. Dadurch erhält man einen exakten Wert für die Zählrate des aus ^{99m}Tc resultierenden ^{99}Tc . Dieser Betrag wird bei der Auswertung berücksichtigt.

6.2.4 Nulleffekt

Um die Zählrate des Nulleffekts, also der reinen organischen Phase und des Szintillationscocktails, zu erhalten, werden beide Komponenten vermischt und gemessen. Die gemessene Zählrate kann mit der Zählrate des Blindwerts verglichen werden. Dadurch erhält man die Information, welchen Beitrag das ausschließlich aus ^{99m}Tc entstandenen ^{99}Tc liefert.

Tabelle 4: Analysenparameter bei der Bestimmung von ^{99}Tc in sechs Salzlösungen aus ASSE II.

Datum der Probe	Messstelle bez. Asse	Proben-volumen [L]	$\eta_{\text{chem}} [\%]^{**}$	SQP (E) ^{**}
19.06.2013	P750049	0,077 ± 0,001	32,7 ± 0,4	971,87
18.06.2013	P750041	0,076 ± 0,001	55,6 ± 0,7	969,93
18.06.2013	P750042	0,082 ± 0,001	65,1 ± 0,9	968,83
18.06.2013	P750043	0,081 ± 0,001	60,4 ± 0,5	986,13
18.06.2013	P750044	0,079 ± 0,001	51,1 ± 0,6	967,43
18.06.2013	P750023	0,074 ± 0,001	49,1 ± 0,5	986,68

6.2.5 LSC-Spektren

Nachfolgend sind die LSC-Spektren der analysierten Proben gemeinsam mit dem zugehörigen Blindwert und das LSC-Spektrum des Nulleffekts gezeigt. Alle Spektren wurden 1000 min lang gemessen.

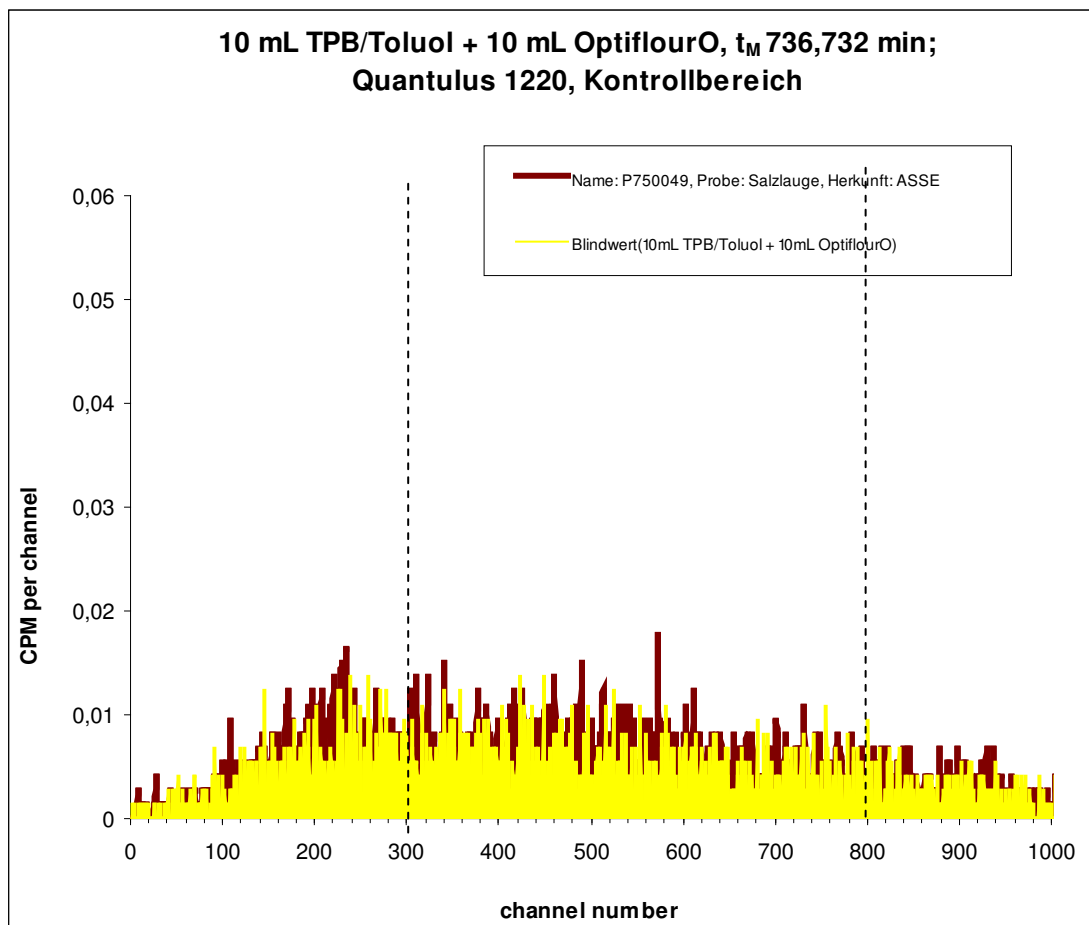


Abbildung 4a: LSC-Spektrum des ^{99}Tc der Salzlösungsprobe mit der Bezeichnung „P750049“ im Vergleich zum Blindwert. Ergebnis: Wert der Aktivitätskonzentration ist unter der Erkennungsgrenze.

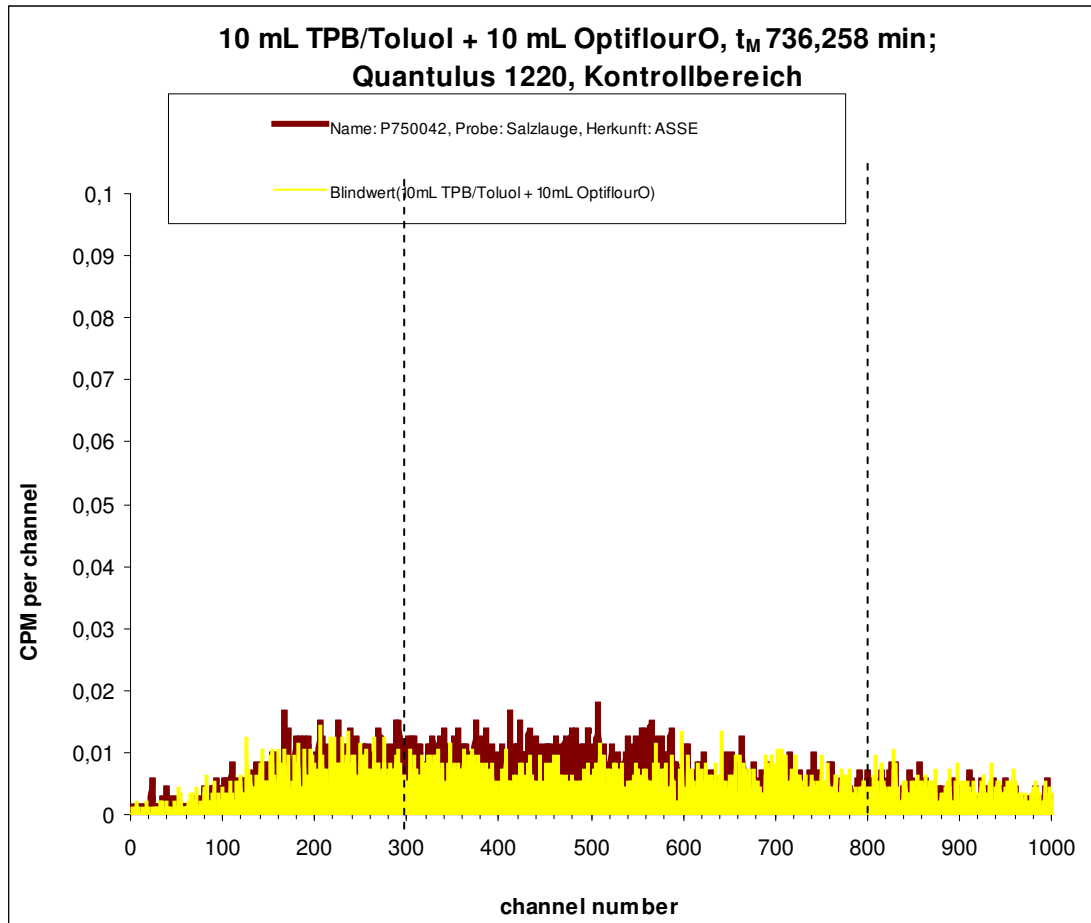


Abbildung 4b: LSC-Spektrum des ^{99}Tc der Salzlösungsprobe mit der Bezeichnung „P750042“ im Vergleich zum Blindwert. Ergebnis: Wert der Aktivitätskonzentration ist über der Nachweisgrenze.

6.2.6 Kalibrierung

Der physikalische Wirkungsgrad für ^{99}Tc wurde im Vorfeld mit einer von der PTB³ zertifizierten ^{99}Tc --Standardlösung neu ermittelt und mit einem früheren Wert verglichen. Die ROI⁴ für die Auswertung der LSC-Spektren wurde in den Grenzen der Kanalnummern 300 bis 800 festgelegt. Aufgrund der geringen Streuung des SQP(E)-Werts wurde dieser Bereich für die Auswertung aller Proben, sowie für Blindwert, Nulleffekt und Kalibrierung verwendet. Es ergab sich ein physikalischer Wirkungsgrad von $(0,93 \pm 0,06)$ cps/Bq der im Rahmen der Bestimmungsunsicherheit mit dem früherer ermittelten Wert von $(0,98 \pm 0,02)$ cps/Bq übereinstimmt. In der folgenden Abbildung 5 ist das LSC-Spektrum der Kalibrierung gezeigt.

³ Physikalisch-Technische Bundesanstalt

⁴ Region of Interest

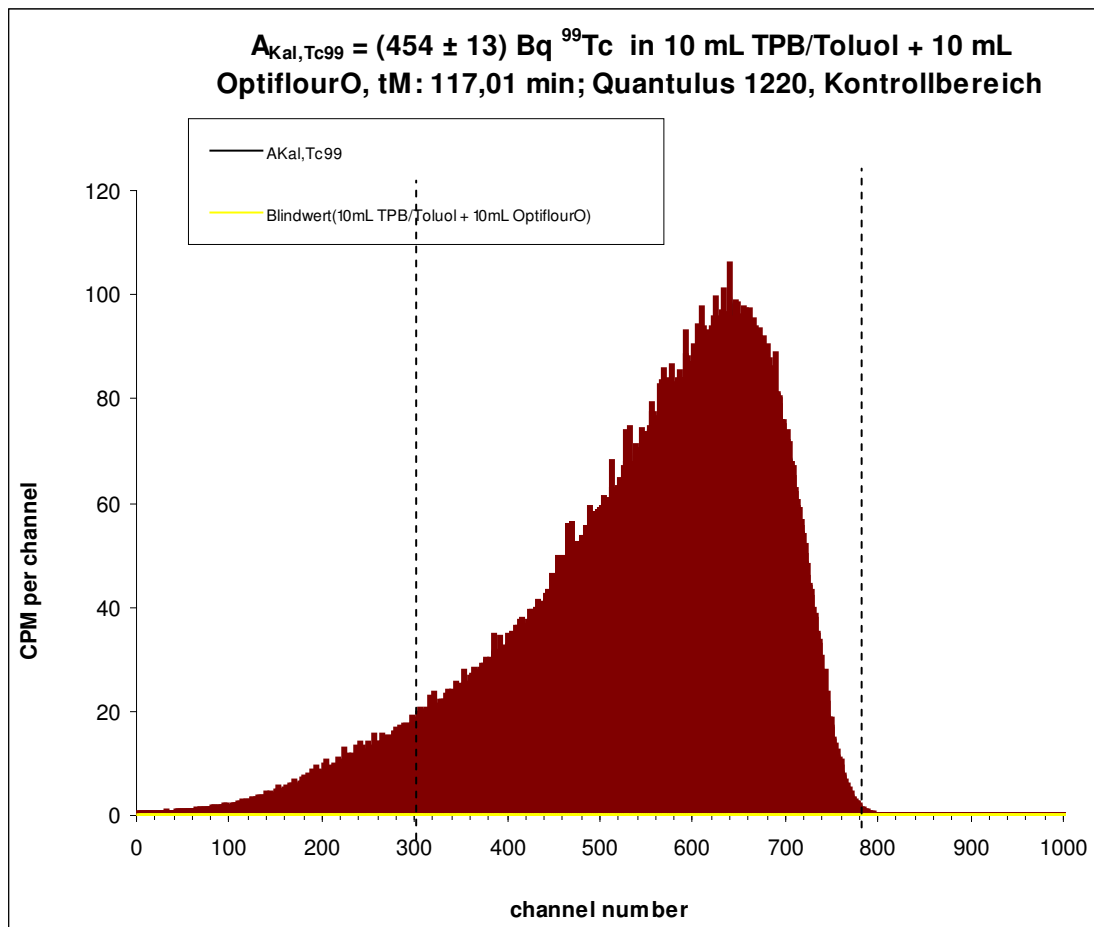


Abbildung 5: LSC-Spektrum der ^{99}Tc –Kalibrierlösung sowie des Blindwerts (verschwindend gering). Der physikalische Wirkungsgrad wird im ROI von 300 bis 800 zu $(0,93 \pm 0,06)$ cps/Bq ermittelt.

7. Zusammenfassung der Ergebnisse

7.1 ¹⁴C-Gesamt und ¹⁴C-anorganisch

Die Ergebnisse der Analysen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 5a: Ergebnisse der Bestimmung der Aktivitätskonzentration von ¹⁴C-Gesamt und ¹⁴C-anorganisch in sechs Salzlösungen. Die Angabe der Aktivität ist auf das angegebene Datum bezogen. Die Messunsicherheiten beziehen sich auf ein Vertrauensniveau von 95 %. Die Erkennungs- (EKG) bzw. die Nachweisgrenzen (NWG) sind nach den KTA-Regeln berechnet.

Bezeichnung Probe	Bezugsdatum	Messwerte ¹⁴ C-Gesamt [Bq/L] ^{1) 2)}						Messwerte ¹⁴ C-anorganisch [Bq/L] ^{1) 2)}					
		EKG	NWG	<EKG	<NWG	Wert	2-sig	EKG	NWG	<EKG	<NWG	Wert	2-sig
L658020	20.06.2013	0,05	0,08	X	X			0,06	0,09	X	X		
L658008	20.06.2013	0,06	0,09	X	X			0,06	0,09	X	X		
P750041	18.06.2013	0,09	0,13			2,4	0,2	0,06	0,10	X	X		
P750042	18.06.2013	0,06	0,09			845	80	0,06	0,09			19	2
P750043	18.06.2013	0,06	0,09			210	21	0,06	0,10			22	2
P750044	18.06.2013	0,06	0,10			20	2	0,06	0,10			0,11	0,04

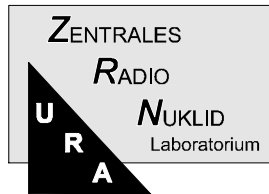
7.2 ⁹⁹Tc

Tabelle 5b: Ergebnisse der Bestimmung der Aktivitätskonzentration von ⁹⁹Tc in sechs Salzlösungen. Die Angabe der Aktivität ist auf das angegebene Datum bezogen. Die Messunsicherheiten beziehen sich auf ein Vertrauensniveau von 95 %. Die Erkennungs- (EKG) bzw. die Nachweisgrenzen (NWG) sind nach den KTA-Regeln berechnet.

Bezeichnung Probe	Bezugsdatum	Messwerte ⁹⁹ Tc in Bq/L ^{1) 2)}					
		EKG	NWG	<EKG	<NWG	Wert	2-sig
P750049	19.06.2013	0,18	0,27	X	X		
P750041	18.06.2013	0,10	0,16		X		
P750042	18.06.2013	0,08	0,13			0,21	0,11
P750043	18.06.2013	0,09	0,14	X	X		
P750044	18.06.2013	0,11	0,17		X		
P750023	18.06.2013	0,11	0,18	X	X		

8. Sachbearbeiter/innen

Analytik	Sachbearbeiter/in	Unterschrift
^{14}C	Chemielaborantin [redacted]	
	Chemielaborantin [redacted]	
^{99}Tc	M.Sc. [redacted]	
Auswertung	Dipl.-Phys. Dr. rer. nat. [redacted]	



FAKULTÄT
CHEMIE UND PHARMAZIE
Zentrales Radionuklidlaboratorium
Umwelt-Radio-Aktivität-
Laboratorium

URA-Lab. Universität D-93040 Regensburg

Bundesamt für Strahlenschutz
zu Händen von
Bundesamt für Strahlenschutz
Köpenicker Allee 120-130
10318 Berlin

Telefon +49 941 943-
Telefax +49 941 943-
Sekretariat:
Telefon +49 941 943-
Telefax +49 941 943-
Universitätsstraße 31
D-93053 Regensburg

chemie.uni-regensburg.de
www-analytik.chemie.uni-regensburg.de

Unser Zeichen
(B022111342/020)

Ihr Zeichen / BfS-Bestell-Nr.: 8981-3
PSP-Nr. 9A 65140000 vom 27.05.2013

Ihr Ansprechpartner
+ 49 941 943-

Regensburg, den
10.10.2013

Ergänzung zum Bericht: Ergebnisse der „Analyse von Radionukliden in Salzlösungsproben aus der Schachanlage ASSE II gemäß Leistungsbeschreibung (Stand: 15.03.2013/Fassung: 01/Seite 1 bis 3)

Hier: Wiederholung der Analyse zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration des anorganisch gebundenen ^{14}C in der Salzlösungsprobe P750044

Sehr geehrte ,

gemäß Ihrer Nachricht vom 27.09.2013 wurde der Wert der Aktivitätskonzentration des anorganisch gebundenen ^{14}C in der Salzlösungsprobe P750044 aus der Schachanlage ASSE II überprüft. Die Überprüfung der Auswertungen und des Analysenablaufs ergab keine Hinweise auf Fehler. Weiter wurde anhand der noch vorhandenen Originalsalzlösungen die Analyse wiederholt. Bei der Wiederholungsanalyse wurden rund 77 mL Salzlösung eingesetzt. Die Analyse verlief regerecht und störungsfrei. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse gezeigt:

Table 5a: Ergebnisse der Bestimmung der Aktivitätskonzentration von ^{14}C -Gesamt und ^{14}C -anorganisch in sechs Salzlösungen. Die Angabe der Aktivität ist auf das angegebene Datum bezogen. Die Messunsicherheiten beziehen sich auf ein Vertrauensniveau von 95 %. Die Erkennungs- (EKG) bzw. die Nachweisgrenzen (NWG) sind nach den KTA-Regeln berechnet.

Bezeichnung Probe	Bezugsdatum	Messwerte ^{14}C -Gesamt [Bq/L]						Messwerte ^{14}C -anorganisch [Bq/L]					
		EKG	NWG	<EKG	<NWG	Wert	2-sig	EKG	NWG	<EKG	<NWG	Wert	2-sig
L658020	20.06.2013	0,05	0,08	X	X			0,06	0,09	X	X		
L658008	20.06.2013	0,06	0,09	X	X			0,06	0,09	X	X		
P750041	18.06.2013	0,09	0,13			2,4	0,2	0,06	0,10	X	X		
P750042	18.06.2013	0,06	0,09			845	80	0,06	0,09			19	2
P750043	18.06.2013	0,06	0,09			210	21	0,06	0,10			22	2
P750044	18.06.2013	0,06	0,10			20	2	0,06	0,10			0,11	0,04
P750044	02.10.2013							0,20	0,30			0,37	0,17

Die Ergebnisse der Wiederholungsanalyse liegen etwas höher. Im Hinblick auf die Matrix kann dieser Unterschied durch inhomogene Aktivitätsverteilung in der Probe verursacht sein.

Für Rückfragen stehe ich gerne zur Verfügung.
Mit freundlichen Grüßen,

A solid grey rectangular box used to redact the sender's name or signature.



Bundesaamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: E1 von 4
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

ANHANG E

ERGEBNISSE DES VEREINS FÜR KERNVERFAHRENSTECHNIK UND ANALYTIK ROSSENDORF E.V., PRÜFBERICHT 2532.1

Anschrift des Labors: Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e. V.
Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik
PF 510119, 01314 Dresden
Bautzner Landstraße 400, 01328 Dresden
Tel.: 0351 / 260 3489, Fax: 0351 / 260 3190

Auftraggeber: Bundesamt für Strahlenschutz
Fachbereich Strahlenschutz und Umwelt
[Redacted]@bfs.de
Willy-Brandt-Straße 5
38226 Salzgitter

Auftragsnummer: 8980-3, PSP-Nr.: 9A 65140000

Auftragsdatum: 31.05.2013

Auftragsgegenstand: Analyse von Radionukliden in Salzlösungsproben aus der Schachanlage Asse II

Probenzahl: 8
Probenahme durch: Auftraggeber
Probeneingang: 24.06.2013
Prüfzeitraum: 24.06.2013 – 30.08.2013
Analysenverfahren:

⁹⁹ Tc (6 x)	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) nach radiochemischer Trennung
¹⁴ C (6 x)	Flüssigszintillationsspektrometrie (LSC) nach radiochemischer Trennung

Bemerkungen: Die hier vorliegende Revision 1 ersetzt die Revision 0 vom 21.08.2013. In der Überschrift der Ergebnistabelle wurde die Einheit Bq/g nach Bq/kg korrigiert.

freigegeben:

Name: [Redacted]
Funktion: Abteilungsleiter
Unterschrift: [Redacted]

¹⁾ nicht akkreditiertes Verfahren ²⁾ vom Nachauftragnehmer durchgeführt

Die Prüfergebnisse beziehen sich nur auf die Prüfgegenstände.

Ohne Genehmigung des Labors darf der Prüfbericht nicht auszugsweise vervielfältigt werden.

Durch die DAkkS nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiertes Prüflaboratorium.
Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren.



Analysenergebnisse

Probe	Dichte [g/cm ³]	Größe	¹⁴ C	⁹⁹ Tc	Größe	¹⁴ C	⁹⁹ Tc
			[Bq/kg]	[Bq/kg]		[Bq/l]	[Bq/l]
			LSC	MS		LSC	MS
2532.1/20 L658020	1,205	a _i 1 * s s/a _i g*	< 0,15	-	c _i 1 * s s/c _i g*	< 0,19	-
			0,077			0,093	
2532.1/8 L658008	1,205	a _i 1 * s s/a _i g*	< 0,20	-	c _i 1 * s s/c _i g*	< 0,24	-
			0,10			0,12	
2532.1/49 P750049	1,309	a _i 1 * s s/a _i g*	-	< 0,28	c _i 1 * s s/c _i g*	-	< 0,36
				0,14			0,18
2532.1/41 P750041	1,317	a _i 1 * s s/a _i g*	1,2 0,6 50%	0,35 0,04 12%	c _i 1 * s s/c _i g*	1,5 0,8 50%	0,46 0,06 12%
			0,10	0,11		0,14	0,15
2532.1/42 P750042	1,235	a _i 1 * s s/a _i g*	176 35 20%	< 0,44	c _i 1 * s s/c _i g*	218 44 20%	< 0,54
			0,10	0,22		0,13	0,27
2532.1/43 P750043	1,256	a _i 1 * s s/a _i g*	20 4 20%	< 0,25	c _i 1 * s s/c _i g*	25 5 20%	< 0,32
			0,11	0,13		0,14	0,16
2532.1/44 P750044	1,295	a _i 1 * s s/a _i g*	0,83 0,17 20%	< 0,23	c _i 1 * s s/c _i g*	1,07 0,21 20%	< 0,30
			0,092	0,12		0,12	0,15
2532.1/23 P750023	1,358	a _i 1 * s s/a _i g*	-	< 0,32	c _i 1 * s s/c _i g*	-	< 0,44
				0,16			0,22

Legende:

- a_i spezifische Aktivität
- c_i Aktivitätskonzentration
- s Gesamtunsicherheit
- s/a_i, s/c_i relative Gesamtunsicherheit
- g* Erkennungsgrenze nach DIN 25 482

Für ein Vertrauensniveau von 90% ist der Vertrauensbereich durch a_i ± 1,645 s bzw. durch c_i ± 1,645 s gegeben.

Das Bezugsdatum für alle Aktivitätsangaben ist der 21.08.2013 12:00.

Für die Umrechnung zwischen Bq/l und Bq/kg wurde die durch den Auftraggeber ermittelte Dichte verwendet.

---- Ende des Prüfberichtes ----




Bundesaamt für Strahlenschutz

**Beprobung und Analyse von Salzlösungen,
Salzen und Grundwässern 2013 –
Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	B1944693	Seite: F1 von 17
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 25.10.2013
9A	65161000	LE	RB	0013	00		

ANHANG F

**ERGEBNISSE DER CHEMISCH-PHYSIKALISCHEN ANALYTIK,
VEREIN FÜR KERNVERFAHRENSTECHNIK UND ANALYTIK
ROSSENDORF E.V., PRÜFBERICHT 2405.7**

 KERNVERFAHRENSTECHNIK UND ANALYTIK Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<h1>Prüfbericht</h1>	Seite	1 von 15
		Revision	0
	<h2>2405.7</h2>	vom	14.08.2013

Anschrift des Labors: Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e. V.
 Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik
 PF 510119, 01314 Dresden
 Bautzner Landstraße 400, 01328 Dresden
 Tel.: 0351 / 260 3489, Fax: 0351 / 260 3190

Auftraggeber: Ercosplan Ingenieurgesellschaft-Geotechnik und Bergbau mbH
 Herr [REDACTED]
 Arnstädter Str. 28
 99096 Erfurt
 [REDACTED]@ercosplan.com

Auftragsnummer:

Auftragsdatum: 22.07.2013

Auftragsgegenstand: saline Lösungen

Probenzahl: 26

Probenahme durch: Asse GmbH

Probeneingang: 25.07.2013

Prüfzeitraum: 25.07.2013 – 14.08.2013

Analysenverfahren: siehe Analysenergebnisse



Bemerkungen: siehe Ende des Prüfberichts

freigegeben:

Name: [REDACTED]
Funktion: Projektverantwortliche
Unterschrift: [REDACTED]

¹⁾ nicht akkreditiertes Verfahren ²⁾ vom Nachauftragnehmer durchgeführt

Die Prüfergebnisse beziehen sich nur auf die Prüfgegenstände.
 Ohne Genehmigung des Labors darf der Prüfbericht nicht auszugsweise vervielfältigt werden.

<p>Durch die DAkkS nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren.</p>	  <p>Deutsche Akkreditierungsstelle D-PL-14498-01-00</p>
---	--

Analysenergebnisse:

		L658008/20130619/01			2405.7		Probe 1	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,205				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	30,9					
Natrium	(2)	DIN 38406 E 14			116	9,63%	104	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			3,04	0,252%	1,61	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			1,07	0,089%	0,553	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			8,49	0,705%	7,23	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,091
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,207
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,24
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,118
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						16,5
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,13
Blei		DIN 38406 E 16						0,049
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,044
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			198	16,4%	116	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						43,6
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			8,00	0,664%	1,72	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			0,380	0,032%	0,098	315
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						43,6

		P725004/20130619/01			2405.7		Probe 2	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,215				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,5					
Natrium	(2)	DIN 38406 E 14			101	8,31%	90,7	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			7,69	0,633%	4,06	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,626	0,052%	0,323	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			16,6	1,37%	14,1	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,198
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,008
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,56
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,69
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						17,2
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,90
Blei		DIN 38406 E 16						0,317
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,052
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			200	16,5%	116	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						90,5
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			16,5	1,36%	3,55	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			0,803	0,066%	0,208	661
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						90,5

		L725005/20130619/01			2405.7		Probe 3	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,361				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	34,2					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			1,89	0,139%	1,74	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,99	0,073%	0,536	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,041	0,003%	0,022	
Magnesium	(2)	DIN 38406 E 14			124	9,11%	108	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						5,93
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						9,77
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						10,4
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						17,9
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,057
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,317
Blei		DIN 38406 E 16						0,224
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						4,70
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			350	25,7%	209	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						0,00
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			27,9	2,05%	6,14	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			4,40	0,323%	1,16	3233
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						0,0

		P725010/20130619/01			2405.7		Probe 4	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,304				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	33,2					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			8,72	0,669%	7,70	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			15,5	1,19%	8,05	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,053	0,004%	0,027	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			92,8	7,12%	77,6	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						2,06
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						7,35
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						12,4
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						29,8
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,023
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						12,1
Blei		DIN 38406 E 16						0,176
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,859
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			265	20,3%	152	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						362
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			30,8	2,36%	6,51	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			4,35	0,334%	1,11	3336
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						362

		L725006/20130619/01			2405.7		Probe 5	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,211				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,9					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			98,8	8,16%	87,0	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			6,36	0,525%	3,29	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,766	0,063%	0,387	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			14,5	1,20%	12,1	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,165
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,041
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						4,83
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,92
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						16,5
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,43
Blei		DIN 38406 E 16						0,047
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,116
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			188	15,5%	107	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						72,2
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			12,8	1,05%	2,69	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			0,709	0,059%	0,18	585
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						72,2

		P725007/20130619/01			2405.7		Probe 6	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,244				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	33,1					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			67	5,39%	58,6	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			17,8	1,43%	9,16	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,267	0,021%	0,134	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			35,8	2,88%	29,6	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,273
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						7,57
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						6,86
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						16,8
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,146
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						8,20
Blei		DIN 38406 E 16						0,004
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,211
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			185	14,9%	105	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						213,8
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			41,4	3,33%	8,66	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			1,69	0,136%	0,425	1359
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						214

		P750006/20130619/01			2405.7		Probe 7	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,306				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	33,6					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			9,9	0,758%	8,65	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			16,6	1,27%	8,53	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,072	0,005%	0,036	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			85	6,52%	70,5	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						7,89
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						1,26
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						13,4
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						41,7
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,056
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						14,9
Blei		DIN 38406 E 16						1,06
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,94
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			253	19,4%	143	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						276
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			41,0	3,14%	8,6	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			4,24	0,325%	1,07	3247
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						276

		P750006/20130619/02			2405.7		Probe 8	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,24				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,8					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			51,2	4,13%	44,5	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			14,7	1,19%	7,51	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,275	0,022%	0,137	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			44,6	3,60%	36,6	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						8,02
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						1,66
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						8,79
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						13,6
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,40
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						12,2
Blei		DIN 38406 E 16						3,27
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,01
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			200	16,1%	113	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						260
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			25,7	2,07%	5,34	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			1,87	0,151%	0,467	1508
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						260

		P750023/20130619/01			2405.7		Probe 9	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,358				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	33,7					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			2	0,147%	1,79	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			1,38	0,102%	0,728	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,038	0,003%	0,019	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			117	8,62%	99	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						2,01
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,037
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						14,3
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						17,2
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,171
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,758
Blei		DIN 38406 E 16						0,884
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,55
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			330	24,3%	192	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						363
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			28,4	2,09%	6,09	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			5,61	0,413%	1,45	4131
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						363

		P750009/20130619/01			2405.7		Probe 10	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,351				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,6					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			3,38	0,250%	3,18	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			2,81	0,208%	1,55	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,066	0,005%	0,036	
Magnesium	(2)	DIN 38406 E 14			125	9,25%	111	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						1,17
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,607
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						4,94
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						14,5
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,314
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,95
Blei		DIN 38406 E 16						0,450
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,087
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			336	24,8%	205	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						1066
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			45,9	3,40%	10,3	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			4,62	0,342%	1,25	3420
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						1066

		P750010/20130619/01			2405.7		Probe 11	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,339				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	33,0					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			3,33	0,249%	2,98	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			3,25	0,243%	1,71	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,039	0,003%	0,020	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			111	8,29%	94	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						4,34
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,10
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						17,3
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						29,4
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,594
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,09
Blei		DIN 38406 E 16						4,66
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,150
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			310	23,1%	179	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						697
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			28,9	2,16%	6,18	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			5,63	0,420%	1,45	4201
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						697

		P750061/20130619/01			2405.7		Probe 12	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,34				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,7					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			3,79	0,283%	3,38	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			3,25	0,243%	1,71	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,046	0,003%	0,024	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			108	8,06%	91	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						20,7
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						4,43
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						31,9
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						39,0
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,435
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,10
Blei		DIN 38406 E 16						3,40
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,69
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			306	22,9%	177	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						590
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			35,9	2,68%	7,67	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			4,70	0,351%	1,21	3507
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						590

		P750064/20130619/01			2405.7		Probe 13	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,305				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,3					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			6,02	0,461%	5,34	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			8,61	0,660%	4,49	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,411	0,031%	0,209	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			100	7,66%	83,9	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,797
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,046
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,35
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,08
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,739
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						9,73
Blei		DIN 38406 E 16						0,774
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,039
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			287	22,0%	165	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						935
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			14,4	1,10%	3,05	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			3,92	0,300%	1,00	3004
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						935

		P750040/20130619/01			2405.7		Probe 14	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,312				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	29,7					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			6,23	0,475%	5,50	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			8,63	0,658%	4,48	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,034	0,003%	0,017	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			99	7,54%	82,6	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						1,31
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,175
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,47
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						6,04
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,281
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						13,95
Blei		DIN 38406 E 16						5,45
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,239
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			278	21,2%	159	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						524
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			29,3	2,23%	6,19	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			3,55	0,271%	0,90	2706
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						524

		P750039/20130619/01			2405.7		Probe 15	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,345				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	28,6					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			2,75	0,204%	2,53	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			1,72	0,128%	0,932	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,042	0,003%	0,022	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			119	8,85%	104	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,952
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,335
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						4,45
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						9,81
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,369
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,621
Blei		DIN 38406 E 16						2,05
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,375
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			336	25,0%	201	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						766
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			30,5	2,26%	6,72	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			4,83	0,359%	1,28	3591
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						766

		P750049/20130619/01			2405.7		Probe 16	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,309				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	26,9					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			6,62	0,506%	5,87	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			10,3	0,787%	5,37	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,056	0,004%	0,029	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			97	7,40%	81,3	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,527
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,084
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,79
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,26
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,077
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						16,8
Blei		DIN 38406 E 16						2,30
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,121
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			277	21,1%	159	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						701
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			30,6	2,34%	6,50	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			3,67	0,280%	0,94	2804
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						701

		L658020/20130619/01			2405.7		Probe 19	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,205				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	30,6					
Natrium	(2)	DIN 38406 E 14			113	9,38%	101,5	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			2,73	0,227%	1,44	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			1,01	0,084%	0,520	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			8,90	0,739%	7,56	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,174
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,108
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,83
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,101
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						15,7
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,09
Blei		DIN 38406 E 16						0,030
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,005
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			200	16,6%	116	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						45
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			7,53	0,625%	1,62	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			0,372	0,031%	0,096	309
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						45

		P750041/20130619/01			2405.7		Probe 21	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,317				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,1					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			5,71	0,43%	5,0	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			7,59	0,576%	3,87	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,085	0,006%	0,042	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			99,0	7,52%	81,2	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						2,26
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,296
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						15,6
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						22,0
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,4
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						5,63
Blei		DIN 38406 E 16						3,54
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,16
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			269	20,4%	151	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						774
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			27,8	2,110%	5,77	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			4,58	0,348%	1,14	3478
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						774

		P750042/20130619/01			2405.7		Probe 22	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ bzw. µg g ⁻¹
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,235				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,3					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			77,4	6,27%	69,1	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			12,8	1,036%	6,71	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,360	0,029%	0,184	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			31,2	2,53%	26,3	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						1,68
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,672
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						8,18
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						50,4
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						4,3
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						12,2
Blei		DIN 38406 E 16						0,035
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,772
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			199	16,1%	115	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						248
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			34,2	2,77%	7,30	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			2,15	0,174%	0,552	1741
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						248

		P750043/20130619/01			2405.7		Probe 23	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,256				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,0					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			38,2	3,04%	33,3	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			18,0	1,43%	9,22	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,147	0,012%	0,073	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			56,0	4,46%	46,1	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						3,40
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						2,49
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						10,7
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						70,4
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,1
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						15,0
Blei		DIN 38406 E 16						0,658
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,49
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			204	16,3%	115	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						261
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			37,3	2,97%	7,77	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			2,57	0,205%	0,644	2046
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						261

		P750044/20130619/01			2405.7		Probe 24	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,297				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,7					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			13,2	1,02%	12,1	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			23,1	1,78%	12,4	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,090	0,007%	0,047	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			87,7	6,76%	76,0	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						38,1
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						14,1
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						4,40
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						170
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,047
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						19,4
Blei		DIN 38406 E 16						10,4
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						2,09
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			277	21,4%	164	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						279
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			36,7	2,83%	8,03	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			3,41	0,263%	0,898	2629
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						279

		P750045/20130619/01			2405.7		Probe 25	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,362				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	33,5					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			1,87	0,14%	1,70	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			1,03	0,076%	0,551	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,034	0,003%	0,018	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			119	8,74%	102	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						1,34
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,323
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						16,7
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						49,4
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,294
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,336
Blei		DIN 38406 E 16						2,34
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						3,15
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			344	25,2%	203	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						546
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			27,8	2,04%	6,06	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			7,43	0,546%	1,95	5455
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						546

		P750071/20130619/01			2405.7		Probe 26	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,351				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,2					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			1,77	0,13%	1,58	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,88	0,065%	0,462	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,046	0,003%	0,024	
Magnesium	(2)	DIN 38406 E 14			121	8,96%	102	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,984
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,104
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						17,6
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						14,5
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,328
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,179
Blei		DIN 38406 E 16						2,01
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,851
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			330	24,4%	191	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						509
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			13,6	1,01%	2,91	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			6,87	0,509%	1,77	5085
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						509

		P750131/20130619/01			2405.7		Probe 27	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,341				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,0					
Natrium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			2,52	0,19%	2,3	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			1,59	0,119%	0,85	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,040	0,003%	0,021	
Magnesium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			116,00	8,650%	100,22	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,984
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,104
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						15,29
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						18,121
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,6
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,27
Blei		DIN 38406 E 16						2,349
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,372
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			337	25,2%	200	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						273
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			18,64	1,390%	4,07	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			7,040	0,525%	1,850	5250
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						273

		L553007/20130619/01			2405.7		Probe 28	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ bzw. µg g ⁻¹
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,289				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	32,0					
Natrium	(2)	DIN 38406 E 14			83,7	6,49%	76,3	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			37,00	2,870%	19,83	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,091	0,007%	0,048	
Magnesium	(2)	DIN 38406 E 14			30,60	2,374%	26,38	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,683
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,233
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						4,41
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,728
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,2
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						8,38
Blei		DIN 38406 E 16						0,019
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,024
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			180	14,0%	106	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						235
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			97,20	7,541%	21,20	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			0,970	0,075%	0,254	753
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						235

		L574006/20130619/01			2405.7		Probe 29	
Parameter	Kenn.	Verfahren	°C	g cm ⁻³	g L ⁻¹	Masse%	mol/(1000 mol Wasser)	mg kg ⁻¹ Lösung
Dichte		vor-Ort-Parameter		1,293				
Temperatur		vor-Ort-Parameter	31,4					
Natrium	(2)	DIN 38406 E 14			82,8	6,40%	77,7	
Kalium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			40,0	3,09%	22,1	
Calcium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)			0,067	0,005%	0,036	
Magnesium	(2)	DIN 38406 E 14			33,9	2,62%	30,1	
Eisen (als Fe(II))		DIN 38406 E1						0,688
Eisen (als Fe(III))		DIN 38406 E1						0,070
Lithium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						5,03
Zink		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						1,11
Strontium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,114
Rubidium		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						9,20
Blei		DIN 38406 E 16						0,016
Kupfer		DIN EN ISO 17294-2 (E29)						0,033
Chlorid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			190	14,7%	115	
Hydrogencarbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						214
Carbonat		DIN 38409 H7-1/DEV D8						
Sulfat		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			111	8,58%	24,9	
Bromid		DIN EN ISO 10304-1 (D19)			0,675	0,052%	0,182	522
Gesamtcarbonatgehalt		DIN 38409 H7-1/DEV D8						214

				Ionenbilanz = (Anionkonz.-Kationkonz.)*2/(Anionkonz.+Kationkonz.) Konz. in mmol/L eq	
Auftrag	SNr	PrNr	Externe Kenn.	IB-Fehler (%)	
2405	7	1	L658008/20130619/01	1,95	
2405	7	2	P725004/20130619/01	-0,1	
2405	7	3	L725005/20130619/01	-1,9	
2405	7	4	P725010/20130619/01	2,9	
2405	7	5	L725006/20130619/01	2,0	
2405	7	6	P725007/20130619/01	3,7	
2405	7	7	P750006/20130220/01	-2,2	
2405	7	8	P750006/20130220/02	1,5	
2405	7	9	P750023/20130619/01	-2,3	
2405	7	10	P750009/20130619/01	0,1	
2405	7	11	P750010/20130619/01	-0,5	
2405	7	12	P750061/20130619/01	-3,3	
2405	7	13	P750064/20130619/01	3,0	
2405	7	14	P750040/20130619/01	1,7	
2405	7	15	P750039/20130619/01	-2,2	
2405	7	16	P750049/20130619/01	0,3	
2405	7	19	L658020/20130619/01	-0,5	
2405	7	21	P750041/20130619/01	4,4	
2405	7	22	P750042/20130619/01	-1,1	
2405	7	23	P750043/20130619/01	2,5	
2405	7	24	P750044/20130619/01	-2,7	
2405	7	25	P750045/20130619/01	-4,7	
2405	7	26	P750071/20130619/01	3,9	
2405	7	27	P750131/20130619/01	-3,0	
2405	7	28	L553007/20130619/01	-0,1	
2405	7	29	L574006/20130619/01	-3,3	

Bemerkungen: Die Ionenbilanzen liegen für alle Proben unter 5%.

---- Ende des Prüfberichtes ----