



## DECKBLATT

	Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.
		N A A N	N N N N N N N N N N	N N N N N N	X A A X X	A A	N N N N
EU 125.8	9K		-	HF	RB	0009	00

<b>Titel der Unterlage:</b> Experimentelle Untersuchungen zur Radionuklidmigration in der Umgebung des geplanten Endlagers für radioaktive Abfälle in der Schachtanlage Konrad, Untersuchungsprogramm II, GSF-Bericht 35/86	Seite:
	I.
	Stand:
	Dez. 1985

<b>Ersteller:</b> GSF	Textnummer:
--------------------------	-------------

**Stempelfeld:**

PSP-Element TP.....: 9K/212855	zu Plan-Kapitel: 3.9.5
--------------------------------	------------------------

	PL	PL
	06.07.87	
	Freigabe für Behörden	Freigabe im Projekt

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 der PTB.

# Revisionsblatt



EU 125.8	Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev
	N A A N	N N N N N N N N N N	N N N N N N	X A A X X	A A	N N N N	N N
	9K		-	HF	RB	0009	00

Titel der Unterlage:  Experimentelle Untersuchungen zur Radionuklidmigration in der Umgebung des geplanten Endlagers für radioaktive Abfälle in der Schachtanlage Konrad, Untersuchungsprogramm II, GSF-Bericht 35/86	Seite: II.
	Stand: Dez. 1985

Rev.	Revisionsst. Datum	verant. Stelle	Gegenzeichn. Name	rev. Seite	Kat. *)	Erläuterung der Revision

\*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur  
 Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung  
 Kategorie S = substantielle Änderung  
 Mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden.

Experimentelle Untersuchungen  
zur Radionuklidmigration  
in der Umgebung  
des geplanten Endlagers  
für radioaktive Abfälle in der  
**Schachtanlage Konrad**

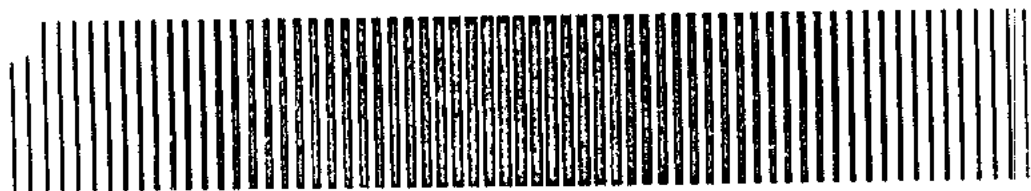
Untersuchungsprogramm II



Institut für Radiohydrometrie

---

GSF-Bericht 35/86



Gesellschaft für  
Strahlen- und  
Umweltforschung  
München

Endlagerung radioaktiver Abfälle in der  
Schachtanlage Konrad

Experimentelle Untersuchungen zur Migration der  
Radioisotope von  $I^-$ ,  $CO_3^{2-}$  und  $Cs^+$   
Untersuchungsprogramm II


durchgeführt im Auftrag der

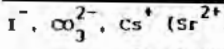
Physikalisch - Technischen - Bundesanstalt (PTB)  
Braunschweig

Dezember 1985

GSP-Bericht 75/86

Institution : Gesellschaft für Strahlen-  
und Umweltforschung (GUF)  
Inst. f. Radiohydrometrie

Leiter des Vorhabens : 

wissenschaftliche Bearbeiter: 

Untersuchte Ionen :  $I^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Cs^+$  ( $Sr^{2+}$ ,  $Rb^+$ )

Berichtszeitraum : 1.1.1985 - 31.12.1985

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
<b>Tabellenverzeichnis</b>	5
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	7
<b>Zusammenfassung</b>	10
<b>1. Aufgabenstellung</b>	11
<b>2. Probenauswahl</b>	11
2.1 Charakterisierung der Gesteinsproben	13
2.2 Charakterisierung der Grundwässer sowie Zuordnung der Wasser- und Gesteinsproben	15
<b>3. Grundlagen</b>	16
<b>4. Versuchsdurchführung</b>	17
4.1 Auswahl der Tracer und Radionuklide	17
4.2 Strahlungsmeßanordnungen	17
4.3 Siebversuche	17
4.4 Batch-Versuche	18
4.4.1 Allgemeine methodische Bemerkungen	18
4.4.2 Durchführung der Batch-Versuche	18
4.4.3 Versuchsprogramm	19
4.5 Durchlaufsäulenversuche	20
4.5.1 Versuchsaufbau	20
4.5.2 Einbau der Materialien	20
4.5.3 Meßgrößen	21
4.5.4 Versuchsprogramm	22
4.6 Diffusionsversuche	23
4.6.1 Allgemeine methodische Bemerkungen	23
4.6.2 Versuchsdurchführung	23

5.	Ergebnisse	26
5.1	Ergebnisse der Siebversuche an den in Durchlaufssäulen eingesetzten Materialien	26
5.2	Batch-Versuche	29
5.2.1	Zeitliche Einstellung der Sorptions- und Desorptionsgleichgewichte	29
5.2.2	Sorptions- und Desorptionsgleichgewichtskoeffizienten	32
5.2.3	Sorptionsdaten des $14\text{-CO}_3^{2-}$	32
5.2.4	Variation des Massen-Volumen-Verhältnisses	34
5.2.5	Einfluß von HCl auf die Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten	35
5.2.6	Einfluß von EDTA auf die Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten	36
5.2.7	Temperaturabhängigkeit der Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten	38
5.2.8	Trägerabhängigkeit	40
5.3	Durchlaufssäulenversuche	49
5.3.1	Vorversuche zur Auswahl der Referenztracer	49
5.3.2	Physikalische Parameter der in den Durchlaufssäulen eingesetzten Wässer	49
5.3.3	Totale Porositäten und Trockenraumdichten der in den Durchflußssäulen eingesetzten Materialien	50
5.3.4	Stabilität des Korngerüstes	51
5.3.5	Sorptionseigenschaften	51
5.3.6	Aus den Retardationsfaktoren berechnete Verteilungskoeffizienten	52
5.4	Diffusionsversuche	53
5.4.1	Physikalische Eigenschaften der verwendeten Gesteinsproben	53
5.4.2	Diffusionskoeffizienten und Verteilungen der Radionuklide in den Festgesteinsproben	54
6.	Diskussion, Wertung und Vergleich der Ergebnisse	57
6.1	Allgemeine Betrachtungen zu den Sorptionsergebnissen	57
6.1.1	Batch-Versuche	55
6.1.2	Durchlaufssäulenversuche	59

<b>6.1.3 Diffusionsversuche</b>	67
<b>6.2 Zusammenfassung der Sorptionsdaten</b>	68
<b>6.2.1 Cäsium</b>	68
<b>6.2.2 Karbonat</b>	68
<b>6.2.3 Iodid</b>	69
<b>6.2.4 Strontium und Rubidium</b>	69
<b>7. Mitarbeiter und Finanzierung</b>	70
<b>Literaturverzeichnis</b>	71

<u>Tabellenverzeichnis</u>	Seite
<u>Tab.1:</u> Entnahmetiefen und Stratigraphie der 10 Gesteinsproben S 1 - S 10 der Bohrung K 101 sowie vergleichbare Proben aus dem Untersuchungsprogramm "Konrad I".	13
<u>Tab.2:</u> Die analytisch ermittelten Gehalte an karbonatischem und organischem Kohlenstoff sowie die Porosität, Dichte und Permeabilität der Proben S 1 - S 10.	14
<u>Tab.3:</u> Spezifische Oberflächen der Festgesteinsproben, gemessen durch Stickstoffadsorption (BET-Methode).	14
<u>Tab.4:</u> Analytische Zusammensetzung der für die Untersuchungen eingesetzten Wässer sowie die den Wässern zugeordneten Gesteinsproben.	15
<u>Tab.5:</u> Zusammenstellung der in den Säulen- und Batch-Versuchen verwendeten Radionuklide.	17
<u>Tab.6:</u> Kornkenngrößen der in Durchlaufssäulen eingesetzten zerkleinerten Festgesteine S 1, S 2, S 3, S 4 und S 10 sowie des nichtbindigen quartären Sandes Qs.	27
<u>Tab.7:</u> Sorptions- und Desorptionsgleichgewichtskoeffizienten von $^{131}\text{I}^-$ , $^{134}\text{Cs}^+$ und $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ sowie die im Sorptionsgleichgewicht gemessenen pH- und $\sigma$ (elektrolytische Leitfähigkeit)-Werte.	32
<u>Tab.8:</u> pH- und $\sigma$ (elektrolytische Leitfähigkeit)-Werte der Gleichgewichtslösung des Batchansatzes S1/Söhlde bei Zugabe von Salzsäure im Konzentrationsbereich von $10^{-5}$ mol/l bis $10^{-1}$ mol/l.	36
<u>Tab.9:</u> Abhängigkeit der Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten von der Temperatur.	39
<u>Tab.10:</u> Zusammenstellung der in den Abb.11 bis Abb.13 dargestellten Abhängigkeiten der $R_s$ - und $R_d$ -Werte von den zugesetzten Isotopen Trägermengen.	44
<u>Tab.11:</u> Die aus den Abhängigkeiten der $R_s$ - und $R_d$ -Werte von $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ und $\text{CO}_3^{2-}$ von der Trägerkonzentration berechneten Konstanten K und N der FREUNDLICH-Isotherme.	45
<u>Tab.12:</u> Die aus den Abhängigkeiten der $R_s$ - und $R_d$ -Werte von $\text{Rb}^+$ , $\text{Cs}^+$ und $\text{CO}_3^{2-}$ von der Trägerkonzentration berechneten maximalen Sorptionskapazitäten ( $Q_m$ ) und Konstanten b der LANGMUIR-Kenndaten.	48



<b><u>Tab.13:</u></b> Retardationsfaktoren und Wiedererhaltungsraten von $^{82}\text{Br}^-$ für die zerkleinerten Festgesteine S 1, S 2, S 3, S 4 und S 10 sowie für den nichtbindigen quartären Sand Qs, bezogen auf J-H <sub>2</sub> O.	49
<b><u>Tab.14:</u></b> Dichte, elektrolytische Leitfähigkeit, pH- und Eh-Werte der in den Durchlaufsäulen eingesetzten Ausgangswässer und der im Säulenauslauf gesammelten Wässer.	50
<b><u>Tab.15:</u></b> Trockenraumdichten und totale Porositäten der in den Durchlaufsäulenversuchen eingesetzten Materialien.	50
<b><u>Tab.16:</u></b> Retardationsfaktoren und Wiedererhaltungsraten von $\text{I}^-$ , $\text{Sr}^{2+}$ und $\text{Cs}^+$ und $\text{CO}_3^{2-}$ , gemessen an den Proben S 1 S 2, S 3, S 4, S 10 und Qs.	52
<b><u>Tab.17:</u></b> Aus den Retardationsfaktoren $R_f$ berechnete dynamische Verteilungskoeffizienten $K_d$ .	52
<b><u>Tab.18:</u></b> Dichten und Porositäten der für die Diffusionsversuche eingesetzten Gesteinsproben.	53
<b><u>Tab.19:</u></b> Diffusionskoeffizienten und Durchbruchzeiten, gemessen an den Proben S 1 - S 10.	54

<u>Abbildungsverzeichnis</u>	Seite
<b>Abb.1:</b> Geologischer Aufbau des geplanten Endlagerstandortes "Konrad 2" sowie Lage der Bohrung K 101.	12
<b>Abb.2:</b> Schematische Darstellung der verwendeten Diffusionsanordnung.	24
<b>Abb.3:</b> Siebkurven der in den Durchlaufssäulenversuchen eingesetzten zerkleinerten Gesteinsproben der Körnung 2-6 mm.	28
<b>Abb.4:</b> Zeitliche Einstellung der Sorptions- und Desorptionskoeffizienten von $^{131}\text{I}^-$ , $^{134}\text{Cs}^+$ und $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ , gemessen an den Proben S1/Söhle und S3/Hils.	30
<b>Abb.5:</b> Zeitliche Einstellung der relativen Sorptions- und Desorptionsgleichgewichte von $^{131}\text{I}^-$ , $^{85}\text{Sr}^{2+}$ und $^{134}\text{Cs}^+$ , gemessen an den Proben S6/Ort 300 und S7/Ort 300.	31
<b>Abb.6:</b> Vergleich der Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten von $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ , gemessen an den Proben S1/Söhle und S3/Hils, bezogen auf die Ausgangslösung und die Vergleichslösung.	33
<b>Abb.7:</b> Abhängigkeit der Sorptions- und Desorptionsgleichgewichtskoeffizienten von $\text{I}^-$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Cs}^+$ und $\text{Rb}^+$ in Batch-Ansätzen von $10\text{ cm}^3$ Söhle-Wasser und 0.5 g bis 4 g der Probe S 1.	34
<b>Abb.8:</b> Sorptions- und Desorptionsgleichgewichtskoeffizienten von $\text{I}^-$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Cs}^+$ und $\text{Rb}^+$ an der Probe S1/Söhle bei Zugabe von Salzsäure im Konzentrationsbereich von $10^{-5}\text{ mol/l}$ bis $10^{-1}\text{ mol/l}$ .	35
<b>Abb.9:</b> Sorptions- und Desorptionsgleichgewichtskoeffizienten von $\text{I}^-$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{Rb}^+$ und $\text{CO}_3^{2-}$ an der Probe S1/Söhle bei Zugabe von EDTA im Konzentrationsbereich von $10^{-8}\text{ g/cm}^3$ bis $10^{-3}\text{ g/cm}^3$ .	37
<b>Abb.10:</b> Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von $0^\circ\text{C}$ bis $60^\circ\text{C}$ , gemessen an der Probe S2/MW S2 in der Umlaufsäulenapparatur.	38
<b>Abb.11:</b> Abhängigkeit der Sorptions- und Desorptionsgleichgewichtskoeffizienten von $\text{I}^-$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Cs}^+$ und $\text{Rb}^+$ bei Zugabe von $\text{RbCl}$ im Konzentrationsbereich von $10^{-8}\text{ mol/l}$ bis $10^{-2}\text{ mol/l}$ , gemessen an den Proben S1/Söhle und S3/Hils.	41
<b>Abb.12:</b> Abhängigkeit der Sorptions- und Desorptionsgleichgewichtskoeffizienten von $\text{I}^-$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Cs}^+$ und $\text{Rb}^+$ bei Zugabe von $\text{CsCl}$ im Konzentrationsbereich von $10^{-8}\text{ mol/l}$ bis $10^{-2}\text{ mol/l}$ , gemessen an den Proben S1/Söhle und S3/Hils.	42

- Abb.13:** Abhängigkeit der Sorptions- und Desorptionsgleichgewichtskoeffizienten von  $^{14}\text{CO}_3^{2-}$  bei Zugabe von  $\text{CO}_3^{2-}$  im Konzentrationsbereich von  $10^{-8}$  mol/l bis  $10^{-2}$  mol/l, gemessen an den Proben S1/Söhle und S3/Hils. 43
- Abb.14:** Sorptions- und Desorptions-Isothermen nach FREUNDLICH für die Radionuklide von  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ , ermittelt an den Proben S1/Söhle und S3/Hils. 46
- Abb.15:** Sorptionsisotherme nach LANGMUIR für die Radionuklide von  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Rb}^+$ , ermittelt an der Probe S3/Hils. 48
- Abb.16:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S1/Söhle. 55
- Abb.17:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S2/HW2. 56
- Abb.18:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S3/Hils. 57
- Abb.19:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S4/Hils. 58
- Abb.20:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S5/Hils. 59
- Abb.21:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S6/Ort 300. 60
- Abb.22:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S7/Ort 300. 61

- Abb.23:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S8/Ort 300. 62
- Abb.24:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S9/Ort 300. 63
- Abb.25:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S10/Ort 300. 64

### Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen dienen der Beschreibung des Transportes von Radionukliden aus dem geplanten Endlager für radioaktive Abfälle in der Schachanlage Konrad zur Biosphäre. Hierzu wurden in Laborexperimenten an zerkleinerten Festgesteinsproben aus der Bohrung K 101 Durchlaufsäulen-, Batch- und Diffusionsversuche mit  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{I}^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  unter Verwendung von natürlichen oder nach analytischen Daten erstellten Grundwässern durchgeführt. Zum besseren Vergleich der in diesem Untersuchungsprogramm experimentell gewonnenen Daten mit denen aus vorangegangenen Arbeiten /KL-85b/ wurde zusätzlich bei einigen Experimenten  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Rb}^+$  eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, daß für den Transport der Radionuklide durch die untersuchten Festgesteine mit einer Verzögerung im Vergleich zum strömenden Grundwasser zu rechnen ist deren Größe durch die Art der eingesetzten Festgesteinsproben und den Salzgehalt des zugehörigen Grundwassers bestimmt wird. Andere Versuchsparameter wie Temperatur, Komplexbildner oder Säuregehalt der Grundwässer zeigen im allgemeinen nur einen untergeordneten Einfluß. Der Einfluß der Radionuklidkonzentration auf die Lage der Sorptionsgleichgewichte wird in erster Näherung gut durch die FREUNDLICH-Isotherme beschrieben, wogegen eine Auswertung der Versuchsergebnisse unter Anwendung der LANGMUIR-Isotherme nicht zu sinnvollen Ergebnissen führt. Genaue Untersuchungen der Sorptionskinetik ergaben, daß diese durch mindestens zwei unabhängige Vorgänge bestimmt wird, nämlich durch eine sehr schnelle Reaktion, der die Ionen-/Isotopenaustauschvorgänge zugeordnet werden können, und einen erheblich langsameren Vorgang, der durch die Diffusion der Nuklide in die poröse Kornmatrix verursacht wird. Die Ergebnisse der Diffusionsexperimente lassen darauf schließen, daß selbst für üblicherweise nur gering sorbierende Ionen in den untersuchten porösen Festgesteinen mit einer verzögerten Ausbreitung gerechnet werden kann.

## 1. Aufgabenstellung

Die am GSF-Institut für Radiohydrometrie durchgeführten Arbeiten sollen fehlende Kenntnisse über die Wanderung von Radionukliden in tieferen Grundwasserleitern des Standortes Konrad ergänzen. Hierzu sollte das Sorptionsverhalten von radioaktivem  $I^-$ ,  $Cs^+$  und  $CO_3^{2-}$  an zerkleinerten Festgesteinen aus der Umgebung des geplanten Endlagers unter wassergesättigten Bedingungen untersucht werden. Zum besseren Vergleich der gewonnenen Daten mit bereits vorliegenden Ergebnissen aus ähnlichen Untersuchungsprogrammen wurden in einzelnen Experimenten zusätzlich die ebenfalls im radioaktiven Abfall enthaltenen Radionuklide  $Sr^{2+}$  und  $Rb^+$  eingesetzt. Ferner wurden Durchlaufssäulenversuche an einem nicht-blindigen quartären Sand aus dem Untersuchungsprogramm Konrad I (s. /KL-85b/) fortgeführt.

## 2. Probenauswahl

Die Auswahl der Proben erfolgte durch Vertreter der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover, unter Mitwirkung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB), Braunschweig, und der TU-Clausthal-Zellerfeld. Ausschlaggebend für die Probenauswahl waren ihre standortspezifische Bedeutung und ihr Erhaltungszustand. Die Proben wurden

- als ca. 10 cm Bohrkerne für Diffusionsversuche,
- gebrochen und trocken gesiebt in einer Fraktion von 2-6 mm zur Durchführung von Durchlaufssäulenversuchen und
- gebrochen und trocken gesiebt in einer Fraktion von < 2 mm zur Durchführung von Batch-Versuchen

angeliefert (ausgenommen Probe S 8, von der nur ein Bohrkern vorlag).

In Abb.1 ist der geologische Aufbau des geplanten Endlagerstandortes "Konrad 2" sowie die Lage der Bohrung K 101 dargestellt.

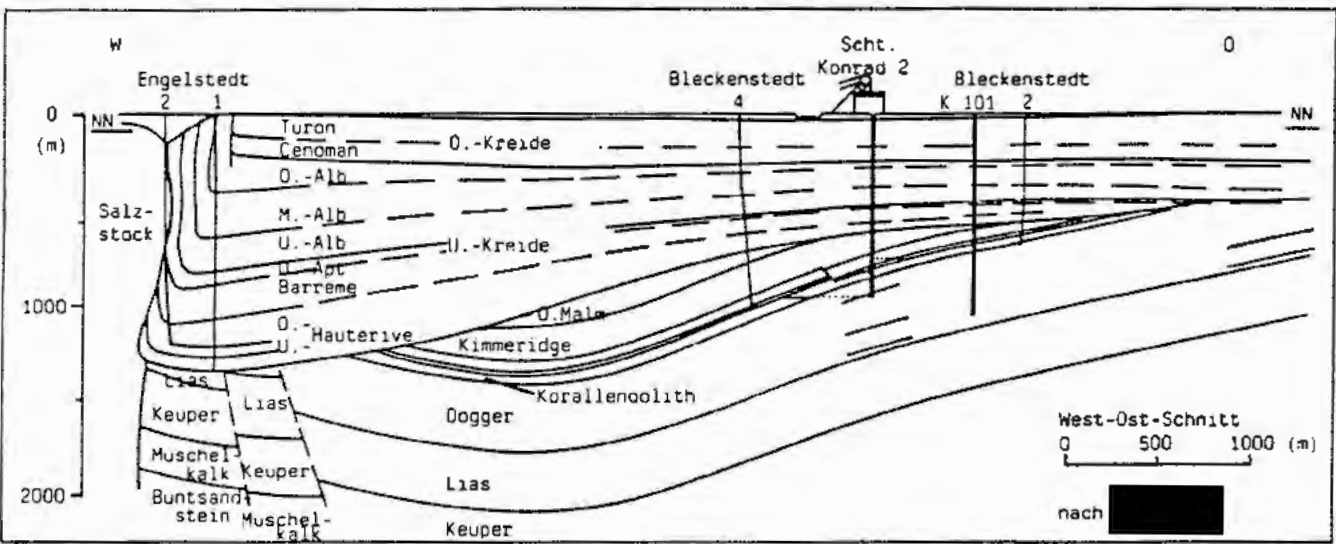


Abb. 1: Geologischer Aufbau des geplanten Endlagerstandortes "Konrad 2" sowie Lage der Bohrung K 101.

## 2.1 Charakterisierung der Gesteinsproben

In Tab.1 sind die Entnahmetiefen und die Stratigraphie der Gesteinsproben S 1 - S 10 der Bohrung K 101 sowie vergleichbare Proben aus dem vorausgegangenen Untersuchungsprogramm "Konrad I" /KL-85b/ zusammengestellt.

Probe	Entnahmetiefe [m].	Stratigraphie	Vergleichbare Proben aus dem Untersuchungsprogramm "Konrad I"
S 1	110.9-111.7	Oberkreide, Turon	Lamarki Pläner, Rot Pläner
S 2	195-205	Oberkreide, Cenoman	Cenoman, Rhotomagenesis Pläner
S 3	308.5-310.1	Unterkreide, Alb	-
S 4	422.8-423.2	Unterkreide, Unter Alb	-
S 5	456.4-457.9	Hilssandstein	-
S 6	572.9-573.7	Hauterive	-
S 7	902.8-906.3	u. Cornbrash	Cornbrash
S 8	892.6-893.1	o. Cornbrash	Cornbrash
S 9	936.6-938.3	Ober-Bajocium	-
S 10	1000 m Sohle	Kimmeridge	Kimmeridge

**Tab.1:** Entnahmetiefen und Stratigraphie der 10 Gesteinsproben S 1 - S 10 der Bohrung K 101 sowie vergleichbare Proben aus dem Untersuchungsprogramm "Konrad I" /KL-85b/.

Die Ermittlung von Gesteinsparameter erfolgte im Auftrag der PTB an der TU-Clausthal-Zellerfeld /CZ-85/. In Tab.2 sind die Ergebnisse für die analytisch ermittelten Gehalte an karbonatischem und organischem Kohlenstoff sowie für Porosität, Dichte und Permeabilität zusammengestellt.



Probe	Gehalt		Porosität [%]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Permeabilität [mD]
	Karbonat Gew. %	C-org Gew. %			
S 1	55.5	<0.1	14.7	2.31	2.3 10 <sup>-2</sup>
S 2	50.8	<0.1	8.1	2.46	1.8 10 <sup>-4</sup>
S 3	12.1	0.4	18.1	2.18	4.4 10 <sup>-2</sup>
S 4	<0.1	0.6	20.3	2.15	9.5 10 <sup>-4</sup>
S 5	1.1	<0.1	34.1	1.75	1400
S 6	12.4	1.0	14.8	2.29	1 10 <sup>-2</sup>
S 7/1	18.3	0.3	5.5	2.54	7 10 <sup>-5</sup>
S 7/2	6.0	0.6	9.9	2.39	4 10 <sup>-5</sup>
S 7/3	15.7	0.4	6.6	2.59	3 10 <sup>-5</sup>
S 8	29.7	0.1	1.9	2.70	5 10 <sup>-5</sup>
S 9	15.1	0.4	5.7	2.52	3.7 10 <sup>-5</sup>
S 10	50.8	0.2	3.0	2.63	1 10 <sup>-5</sup>

**Tab.2:** Die analytisch ermittelten Gehalte an karbonatischem und organischem Kohlenstoff sowie die Porosität, Dichte und Permeabilität der Proben S 1- S 10 (nach /CZ-85/).

Die spezifischen Oberflächen der Proben wurden im Auftrag der PTB, Braunschweig, am staatlichen Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg, durch Adsorption von Stickstoff (BET-Methode) bestimmt /MH-85/. Die gemessenen Oberflächen sind in Tab.3 zusammengestellt.

Probe	spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
S 1	3.98 ± 0.3
S 2	8.31 ± 0.3
S 3	31.02 ± 0.9
S 4	36.49 ± 1.8
S 5	7.16 ± 0.3
S 6	21.85 ± 0.3
S 7	12.83 ± 0.01
S 8	2.34 ± 0.01
S 9	31.44 ± 0.1
S 10	13.73 ± 0.2

**Tab.3:** Spezifische Oberflächen der Festgesteinsproben, gemessen durch Stickstoffadsorption (BET-Methode) /MH-85/.

**2.2 Charakterisierung der Grundwässer sowie Zuordnung der Wasser- und Gesteinsproben**

Die Untersuchungen wurden mit drei natürlichen Wasserproben (Söhle, Hils, Ort 300) und einem nach analytischen Angaben erstellten Modellwasser (MW S 2) durchgeführt.

Die Tab.4 enthält die vorliegenden analytischen Angaben zu den Wässern sowie die Zuordnung der Wasser- und Gesteinsproben.

Gehalt	Wasser-Probe			
	Söhle	MW S 2	Hils	Ort 300
pH	6.5	7.2	5.4	5.99
$\sigma$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	860	3280	163000	168000
Bh (mV)	+183	+145	+110	-
$\text{Li}^+$ (mg/l)	0.02	-	1.5	3.37
$\text{Na}^+$ (mg/l)	17	585	52300	61778.4
$\text{K}^+$ (mg/l)	4.7	8.9	150	285.6
$\text{Rb}^+$ (mg/l)	0.005	-	<1.0	-
$\text{Cs}^+$ (mg/l)	<0.005	-	-	-
$\text{Mg}^{2+}$ (mg/l)	12	21	1300	2280.3
$\text{Ca}^{2+}$ (mg/l)	142	130	4450	11349
$\text{Sr}^{2+}$ (mg/l)	4.4	-	460	486.8
$\text{Ba}^{2+}$ (mg/l)	0.015	-	-	0.8
$\text{Fe}_{\text{ges}}$ (mg/l)	0.02	3.7	18	73.9
$\text{Al}^{3+}$ (mg/l)	0.007	-	-	3.2
$\text{NH}_4^+$ (mg/l)	0.02	-	<1.0	-
$\text{Mn}^{2+}$ (mg/l)	0.004	0.3	1.0	-
$\text{NO}_3^-$ (mg/l)	9.3	3	-	-
$\text{F}^-$ (mg/l)	0.19	-	<1.0	-
$\text{Cl}^-$ (mg/l)	46.9	888	94500	117326.5
$\text{Br}^-$ (mg/l)	0.08	-	265	652.6
$\text{I}^-$ (mg/l)	0.002	-	8.5	63.5
$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	158.4	85	313	599.9
$\text{PO}_4^{3-}$ (mg/l)	0.0	-	<0.01	-
$\text{BO}_3^{3-}$ (mg/l)	0.86	-	42	53.4
$\text{HCO}_3^-$ (mg/l)	174.5	473	91	60.4
$\text{SiO}_2$ (mg/l)	17.4	-	-	5.5
$\text{CO}_2\text{fr.}$ (mg/l)	-	-	-	130.1
zugeordnete Gesteinsprobe	S1	S2	S3, S4 S5	S6, S7, S8, S9, S10

**Tab.4:** Analytische Zusammensetzung der für die Untersuchungen eingesetzten Wässer sowie die den Wässern zugeordneten Gesteinsproben.

$\sigma$  = elektrolytische Leitfähigkeit; Bh = Redoxpotential

- = keine Angaben vorhanden

### 3. Grundlagen

Der Transport von Wasserinhaltsstoffen (z.B. Radionukliden) durch das strömende Grundwasser kann durch Wechselwirkung dieser Inhaltsstoffe am Korngerüst des durchströmten Mediums sowie durch Diffusion in die Kornmatrix und Haftwasseranteile verzögert werden. Die Verzögerung des gelösten Stoffes wird durch den Retardationsfaktor  $R_f$  (Verzögerungsfaktor) beschrieben, der sich aus dem Verhältnis der mittleren Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  des Wassers und der mittleren Transportgeschwindigkeit  $v_t$  des gelösten Stoffes ergibt:

$$R_f = v_a / v_t . \quad (1)$$

Im Fall der Reversibilität wird zur Beschreibung der Sorption der Verteilungskoeffizient  $K_d$  verwendet. Er ist als das Verhältnis der Aktivität eines Radionuklids ( $c_s$ ), sorbiert am porösen Medium und bezogen auf dessen Masse  $m$  (g), und der Aktivität des Radionuklids ( $c_l$ ) in der Lösung, bezogen auf deren Volumen  $V$  ( $\text{cm}^3$ ), definiert:

$$K_d = \frac{V}{m} \cdot \frac{c_s}{c_l} \quad (\text{cm}^3/\text{g}) . \quad (2)$$

Zwischen dem Retardationsfaktor  $R_f$  und dem Verteilungskoeffizient  $K_d$  besteht in Näherung die Beziehung:

$$R_f = 1 + K_d \cdot \rho / n . \quad (3)$$

$\rho$  = Trockenraumdichte des porösen Mediums  
 $n$  = totale Porosität des porösen Mediums

#### 4. Versuchsdurchführung

##### 4.1 Auswahl der Tracer und Radionuklide

Die Bestimmung der Sorptionsdaten erfolgte unter Verwendung der in Tab.5 zusammengestellten Radionuklide.

Radionuklid	Halbwertszeit	Nachweisstrahlung	chem. Form	spezifische Aktivität
131-I	8.1 d	$\gamma$	NaI	5-20 Ci/mg
134-Cs	2.07 a	$\gamma$	CsCl	1-10 Ci/g
85-Sr	60 d	$\gamma$	SrCl <sub>2</sub>	0.2-5 Ci/mg
86-Rb	18.7 d	$\gamma$	RbCl	1-8 Ci/g
14-C	5730 a	$\beta$	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.5 Ci/g
3-H	12.4 a	$\beta$	H <sub>2</sub> O	1 Ci/g
82-Br	36.0 h	$\gamma$	NH <sub>4</sub> Br	1.7 Ci/g

**Tab.5:** Zusammenstellung der in den Säulen- und Batch-Versuchen verwendeten Radionuklide (1 Ci = 3.7 E10 Bq).

##### 4.2 Strahlungsmeßanordnungen

Die Gamma-Strahlung von 131-I, 85-Sr, 134-Cs, 86-Rb und 82-Br wurde l.a. mit Halbleiterdetektoren in Verbindung mit Vielkanalanalysatoren gemessen. Der Nachweis der Beta-Strahlung des 14-C und 3-H erfolgte in üblichen Flüssigkeitsszintillations-Spektrometern.

##### 4.3 Siebversuche

Die Kornkenngrößen der zerkleinerten Festgesteine der Körnung 2-6 mm und des nichtbindigen quartären Sandes wurden durch Siebversuche bestimmt. Hierzu wurde das trocken eingewogene zerkleinerte Festgestein bzw. der Sand durch Prüf-siebe verschiedener Maschenweite geschlämmt bzw. gesiebt (s. Abschn. 5.1).

#### 4.4 Batch-Versuche

##### 4.4.1 Allgemeine methodische Bemerkungen

Ziel der Batch-Versuche ist die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten  $K_d$ . Hierzu wird die Gleichgewichtskonzentrations- bzw. -aktivitätsverteilung eines Radionuklids zwischen der zerkleinerten Festgesteinsprobe mit bekanntem Trockengewicht und einer Lösung mit bekanntem Volumen ermittelt (s. Gl.(2)). Die Bestimmung der Aktivität  $c_s$  des an der Festgesteinsprobe sorbierten Radionuklids erfolgt dabei indirekt aus der Aktivitätskonzentration  $c_o$  der Ausgangslösung und der Aktivitätskonzentration  $c_l$  der Gleichgewichtslösung nach:

$$c_s = c_o - c_l \quad (4)$$

Definitionsgemäß setzt der  $K_d$ -Wert eine vollständig reversible Sorption der Radionuklide am Festgestein voraus. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden Sorptionskoeffizienten ( $R_s$ ) und Desorptionskoeffizienten ( $R_d$ ) bestimmt. Hierzu wird nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts 80 % der Gleichgewichtslösung gegen inaktive Ausgangslösung ausgetauscht und der Batch-Versuch bis zur Einstellung des Desorptionsgleichgewichtes fortgeführt.

##### 4.4.2 Durchführung der Batch-Versuche

Die Versuche wurden im allgemeinen unter Verwendung von Rotationsschüttelmaschinen durchgeführt. Die Phasentrennung der Batch-Ansätze erfolgte normalerweise durch Zentrifugation. Eine Abschätzung der Trennleistung der verwendeten Laborzentrifuge (Fa. Christ, Osterode, Typ Sigma 3) läßt eine Separierung von Teilchen mit dem Durchmesser  $\geq 0.1 \mu\text{m}$  innerhalb von 30 min aus der Lösung erwarten. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten wurde unter Verwendung einer temperierbaren Umlaufsäulenordnung mit einer kontinuierlichen Filtration durch  $0.8 \mu\text{m}$  Millipore-Filter durchgeführt (s.a. /KL-85a/, /KL-85b/).

#### 4.4.3 Versuchsprogramm

Das Versuchsprogramm wurde so ausgelegt, daß neben der Bestimmung der Sorptions- und Desorptionskoeffizienten auch Beiträge zu folgenden Teilaufgaben geleistet werden konnten:

- Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Einstellung der Sorptions- und Desorptionsgleichgewichte.
- Ermittlung des Einflusses der Konzentration von Trägerionen der verwendeten Radionuklide auf die Lage der Sorptions- und Desorptionsgleichgewichte.
- Ermittlung des Einflusses von Komplexbildnern (z.B. EDTA) auf die Sorptions- und Desorptionsgleichgewichte.
- Ermittlung des Einflusses des in den Batch-Versuchen eingesetzten Massen-Volumen-Verhältnisses auf die Sorptions- und Desorptionsgleichgewichte der Radionuklide.
- Ermittlung des Einflusses von zugesetzter Säure auf die Lage der Sorptionsgleichgewichte und auf den pH-Wert des Grundwassers.
- Ermittlung des Einflusses der Temperatur auf die Lage der Sorptionsgleichgewichte.

#### 4.5 Durchlaufssäulenversuche

Ziel der Durchlaufssäulenversuche ist die Bestimmung von Retardationsfaktoren und Wiedererhaltungsraten der Radionuklide in den zu untersuchenden Materialien. Hierzu wird der Transport von idealen Tracern mit dem der Radionuklide für Fließgeschwindigkeiten von ca.  $7 \cdot 10^{-4}$  cm/s verglichen.

##### 4.5.1 Versuchsaufbau

Die experimentelle Durchführung der Durchlaufssäulenversuche (s. /KL-85a/, /KL-85b/) wurde durch die zur Verfügung stehenden geringen Material- und Wassermengen sowie durch den Untersuchungszeitraum von max. 9 Monaten mitbestimmt. Für die Versuche wurden daher verhältnismäßig kleine Plexiglassäulen mit 50 mm Durchmesser und 500 mm Länge verwendet.

##### 4.5.2 Einbau der Materialien

Die zerkleinerten Festgesteine wurden in dünnen Schichten von ca. 1 cm unter Wasser in die Säulen eingegeben und durch leichtes Klopfen mit einem Gummihammer an der Außenseite der Säule verdichtet. Der nichtbindige quartäre Sand (Qs) aus dem Untersuchungsprogramm Konrad I (s. a. /KL-85b/) wurde unter Wasser in dünnen Schichten von 1 cm eingegeben und nachfolgend mit einem Rundstab verdichtet. Die so entstandene Lagerung erwies sich über die gesamte Versuchszeit (ca. 6 Monate) hinweg als stabil.

#### 4.5.3 Meßgrößen

Folgende Meßgrößen wurden eingestellt bzw. bestimmt:

- die totale Porosität  $n$  aus dem Säulenvolumen  $V_S$  und dem während des Einbaus des Materials in die Säulen aufgefüllten Wasservolumen  $V$ :

$$n = \frac{V}{V_S} . \quad (8)$$

- die Trockenraumdichte  $\gamma$  durch die in das Säulenvolumen  $V_S$  eingebrachte Gesteinsmasse  $m$

$$\gamma = \frac{m}{V_S} . \quad (9)$$

- die Filtergeschwindigkeit  $v_f$  in den Säulen,

$$v_f = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s} .$$

- die Temperatur  $T$  des verwendeten Wassers ( $T = 21^\circ\text{C}$ ),
- die elektrolytische Leitfähigkeit, die pH- und Eh-Werte sowie die Dichte des verwendeten Wassers vor dem Säuleneinlauf und nach dem Säulenauslauf,
- die Abstands ( $v_a$ )- und die Transport ( $v_t$ )-Geschwindigkeit aus der am Säulenauslauf registrierten Konzentration-Zeit-Verteilung des Radionuklids bzw. aus der am Versuchsende registrierten Konzentration-Orts-Verteilung und
- die Wiedererhaltungsrate  $W$  aus der Aktivität  $A$  des zugegebenen Radionuklids im Verhältnis zur Aktivität  $A_w$  des im Säulenauslauf gemessenen Radionuklids

$$W = \frac{A_w}{A} . \quad (10)$$



#### 4.5.4 Versuchsprogramm

Für die Untersuchungen an den zerkleinerten Festgesteinen und am nicht-bindigen quartären Sand wurden sechs Durchlaufssäulen aufgebaut, welche zur Einstellung eines konstanten Korngerüstes zunächst für zwei Wochen mit den entsprechenden Wässern durchströmt wurden. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Retardationsfaktoren und Wiedererhaltungsraten der Radionuklide  $^{131}\text{I}^-$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{134}\text{Cs}^+$  und  $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ , die in chemischen Mengen  $<10^{-6}$  mol auf die Säulen aufgegeben wurden. Folgende drei Meßreihen wurden durchgeführt:

Meßreihe 1: Vergleich der Referenztracer  $^3\text{HHO}$  und  $^{82}\text{Br}^-$

Meßreihe 2: Sorptionsversuche mit  $^{14}\text{CO}_3^{2-}$  im Vergleich zum Tracer  $^{82}\text{Br}^-$ .

Meßreihe 3: Sorptionsversuche mit  $^{131}\text{I}^-$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$  und  $^{134}\text{Cs}^+$  im Vergleich zum Tracer  $^3\text{HHO}$ .

#### 4.6 Diffusionsversuche

##### 4.6.1 Allgemeine methodische Bemerkungen

Ziel der Diffusionsversuche ist die Bestimmung der Geschwindigkeit und der Menge, mit welcher die untersuchten Radionuklide in feste Gesteine eindringen. In Anlehnung an die Versuchsdurchführung anderer Arbeitsgruppen /KS-82/ wurden Gesteinsplättchen zwischen zwei mit Grundwasser gefüllte Tanks von je  $100 \text{ cm}^3$  Inhalt gebracht, von denen der eine Tank die Radionuklide enthält (aktiver Tank). Anschließend wurden die zeitlichen Änderungen der Aktivitätskonzentrationen beider Tanks registriert. Unter der Voraussetzung, daß sich die Anfangskonzentration der Radionuklide im aktiven Tank nicht wesentlich verändert, ergibt sich der Diffusionskoeffizient D nach /CJ-75/ zu:

$$D = \frac{V \cdot L}{F \cdot c_0} \cdot \frac{c_t'' - c_t'}{t'' - t'} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (11)$$

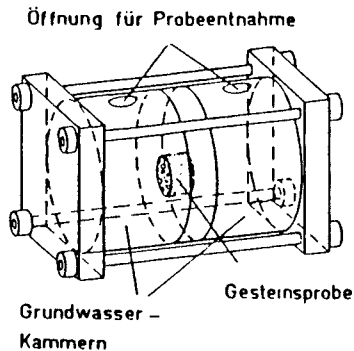
- V = Volumen eines Probengefäßes ( $\text{cm}^3$ )
- F = Fläche der Gesteinsprobe ( $\text{cm}^2$ )
- L = Dicke der Gesteinsprobe (cm)
- $c_0$  = Radionuklidkonzentration zu Versuchsbeginn ( $\text{Bq}/\text{cm}^3$ )
- $c_t$  = Radionuklidkonzentration im inaktiven Tank nach der Zeit  $t'$  bzw.  $t''$  ( $\text{Bq}/\text{cm}^3$ )

Eine Berechnung von Verteilungskoeffizienten, wie sie unter Anwendung von Gl. (11) theoretisch möglich wäre, wird aufgrund von Unstetigkeiten in der Verteilung der Radionuklide innerhalb der Gesteinsplättchen als nicht sinnvoll erachtet (s. Abb.16-25).

##### 4.6.2 Versuchsdurchführung

Zur Herstellung der Gesteinsplättchen wurden senkrecht aus den Stirnflächen der angelieferten Bohrerkerne kleinere Kerne mit ca. 15 mm Durchmesser gebohrt, welche in ca. 10 mm dicke Scheiben zerschnitten wurden.

In Abb.2 ist schematisch der Aufbau der verwendeten Versuchsanordnung dargestellt. Die beiden Tanks (je  $100 \text{ cm}^3$  Inhalt) bestehen aus klarem PVC, die beiden Abschlußplatten und die Trennwand zwischen den Tanks aus grauem PVC. Die Trennwand zwischen den Tanks enthält eine Bohrung von 17 mm Durchmesser, in welche das Gesteinsplättchen mit Silikonkleber (Wacker B-43) eingeklebt wurde. In einer Testreihe mit handelsüblichen Klebern, erwies sich der verwendete Silikonkleber hinsichtlich seiner Klebeeigenschaften und seines Sorptionsvermögens bezüglich der verwendeten Radionuklide als bester Kompromiß.



**Abb.2:** Schematische Darstellung der verwendeten Diffusionsanordnung.

Vor Beginn der Diffusionsversuche wurden Fläche, Volumen, Trockengewicht und Dichte der Gesteinsplättchen bestimmt. Eine weitere Wägung der Gesteinsplättchen zur Ermittlung der Porosität erfolgte nach einwöchiger Wassersättigung im Vakuum.

Aus meßtechnischen Gründen wurden getrennte Versuche für die  $\gamma$ -Strahler  $^{131}\text{I}^-$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{134}\text{Cs}^+$ ,  $^{85}\text{Rb}^+$  und für den  $\beta$ -Strahler  $^{14}\text{C}^{2-}$  durchgeführt.

Nach Abschluß der Versuche wurden die Gesteinsplättchen aus den Kammern ausgebaut und stufenweise in Schichten von ca. 1.25 mm aufgebohrt. Der Bohrstaub wurde gesammelt und der Gehalt an Radionukliden bestimmt. Nach Normierung der Meßergebnisse (Konzentration der Radionuklide pro g Bohrstaub, Konzentration der Radionuklide in den beiden Tanks am Ende der Versuche) erhält man eine relative Ortsverteilung der Radionuklide in den Plättchen.

## 5. Ergebnisse

### 5.1 Ergebnisse der Siebversuche an den in Durchlaufssäulen eingesetzten Materialien

Die zerkleinerten Festgesteine der Körnung 2-6 mm enthielten Feinkornbestandteile, die verhältnismäßig fest auf der Oberfläche der größeren Körner hafteten. Dieser Feinkornanteil läßt sich nicht durch Preßluft beseltigen. Der Kontakt der Materialien mit Wasser führt zu einer Zersplitterung der Körner. Dieser Effekt verstärkt sich bei mechanischer Beanspruchung z.B. beim Verdichten des Materials in der Säule und bei Siebversuchen mit hoher Siebfrequenz.

Zur Ermittlung der bei den Durchlaufssäulenversuchen vorliegenden Körnungen wurden daher die Kornkenngrößen durch Schlämzung (ohne Schütteln) bestimmt. Dabei wurden je 500 g Material für rund 1 h mit ca. 10 l des zugehörigen Wassers durch einen Siebsatz gespült. Die durch diese Schlämzung bestimmten Kornkenngrößen der zerkleinerten Festgesteine sind in Tab.6 zusammengestellt. Die in Abb.3 dargestellten Siebkurven dürften damit dem Körnungszustand der in den Durchlaufssäulen eingebauten zerkleinerten Festgesteine entsprechen (s.a. /KL-85b/).

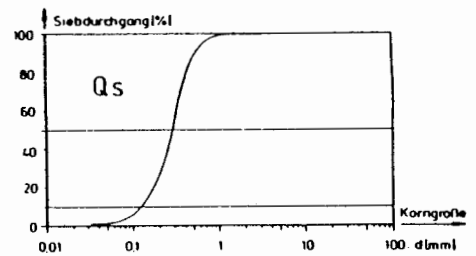
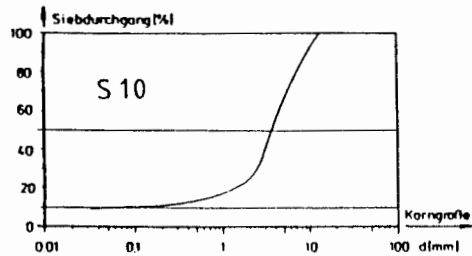
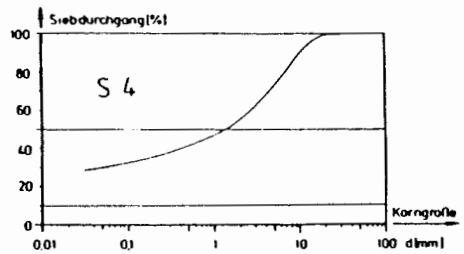
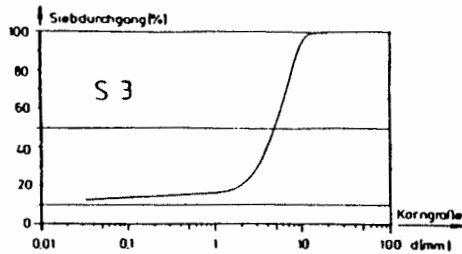
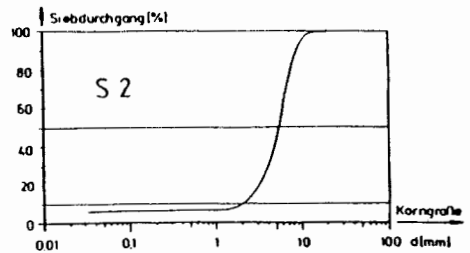
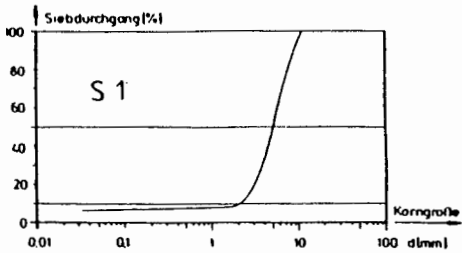
Ebenfalls in Abb.3 bzw. Tab.6 enthalten sind die Siebkurven bzw. die Kornkenngrößen für den nichtblindigen quartären Sand, welche durch Trockensiebung bestimmt wurden.

Aus Tab.6 folgt, daß die in Süßwasser untersuchten Materialien (S 1, S 2 und Qs) in den Durchlaufssäulenversuchen als Quasi-Feinkornmaterialien (kleiner Ungleichförmigkeitsgrad) vorliegen. Dagegen weisen die in salinen Wässern untersuchten Materialien (S 3, S 4 und S 10) einen großen Unterkornanteil auf, was auf eine geringe mechanische Stabilität der Materialien hindeutet.

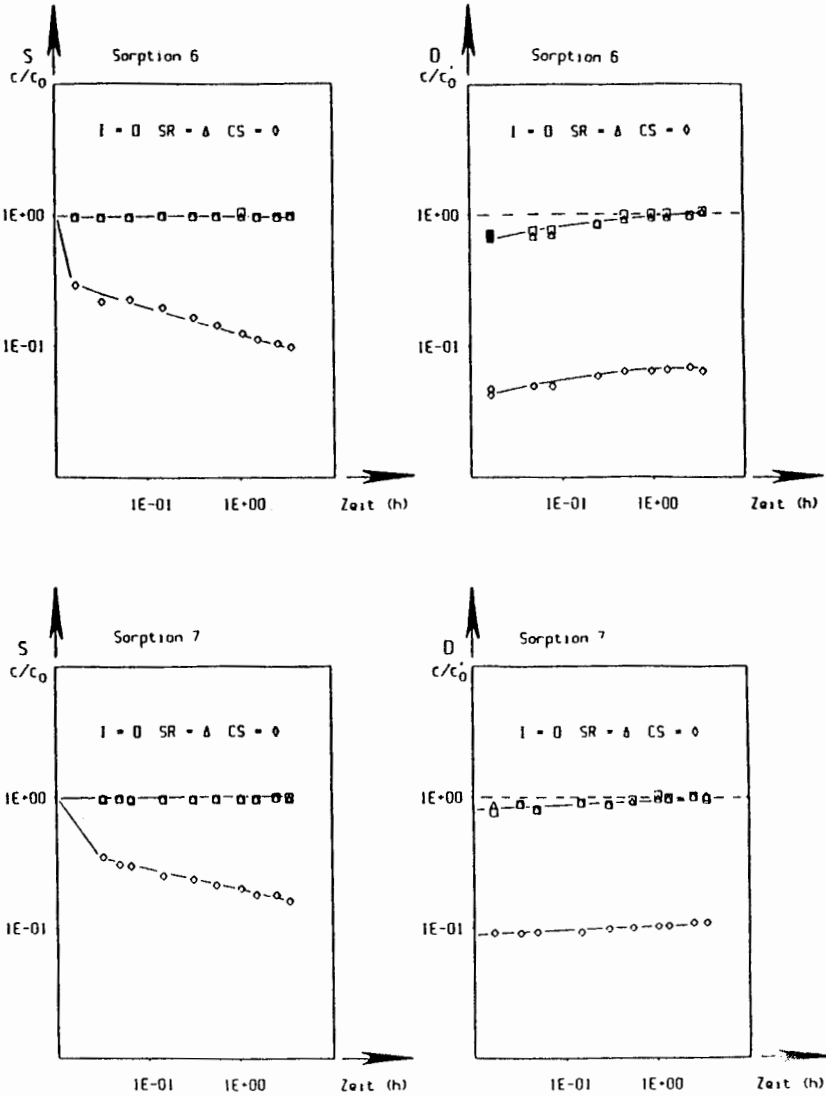
Probe	Entnahme- tiefe [m]	d <sub>10</sub> [mm]	d <sub>50</sub> [mm]	U
S 1	108.8-115.8	2.1	5.3	2.9
S 2	202-205	2.0	5.5	3.0
S 3	308.5-310.1	<0.06	4.8	>90
S 4	419.8-423.6	<0.06	1.4	>50
S 10	1000m Schlie-	0.06	3.6	70
Qs		0.12	0.29	2.7

**Tab.6:** Kornkenngrößen der in Durchlaufsäulen eingesetzten zerkleinerten Festgesteine S 1, S 2, S 3, S 4 und S 10 sowie des nichtbindigen quartären Sandes Qs.

- d<sub>10</sub> = wirksamer Korndurchmesser
- d<sub>50</sub> = mittlerer Korndurchmesser
- U = Ungleichförmigkeitsgrad



**Abb.3:** Siebcurven der in Durchlaufsäulenversuchen eingesetzten zerkleinerten Gesteinsproben der Körnung 2-6 mm.



**Abb.5:** Zeitliche Einstellung der relativen Sorptions- und Desorptions-Gleichgewichte ( $c/c_0$ ) von  $^{131}\text{I}^-$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$  und  $^{134}\text{Cs}^+$ , gemessen an der Proben S6/Ort 300 und S7/Ort 300.



### 5.2.2 Sorptions- und Desorptionsgleichgewichtskoeffizienten

Die ermittelten Sorptions- und Desorptions-Gleichgewichtskoeffizienten sowie die im Sorptionsgleichgewichtswasser gemessenen pH- und  $\sigma$  (elektrolytische Leitfähigkeit)-Werte sind in Tab.7 zusammengestellt.

Probe	Wasser	Gleichgewichts-		Rs [cm <sup>3</sup> /g]			Rd [cm <sup>3</sup> /g]		
		pH	$\sigma$ [ $\mu$ S/cm]	I <sup>-</sup>	Cs <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	I <sup>-</sup>	Cs <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
S 1	Söhle	7.8	1050	2.0	610	5.5	12	820	11
S 2	MW S 2	7.7	5000	8.8	600	1.6	30	790	3.9
S 3	Hils	7.5	134000	0.03	55	53	0.1	63	55
S 4	Hils	7.4	138000	0.03	77	2.5	1.0	14	2.9
S 5	Hils	7.3	136000	0.05	11	0.9	0.5	90	5.1
S 6	Ort 300	6.7	150000	0.05	28	14	0.0	33	39
S 7	Ort 300	6.8	147000	0.0	16	8.1	0.3	21	19
S 9	Ort 300	6.2	139000	0.1	40	12	0.5	42	16
S10	Ort 300	6.5	142000	0.1	25	14	0.8	26	17

Tab.7: Sorptions (Rs)- und Desorptions (Rd)- Gleichgewichtskoeffizienten von <sup>131</sup>I<sup>-</sup>, <sup>134</sup>Cs<sup>+</sup> und <sup>14</sup>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sowie die im Sorptionsgleichgewicht gemessenen pH- und  $\sigma$  (elektrolytische Leitfähigkeit)-Werte.

### 5.2.3 Sorptionsdaten des <sup>14</sup>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

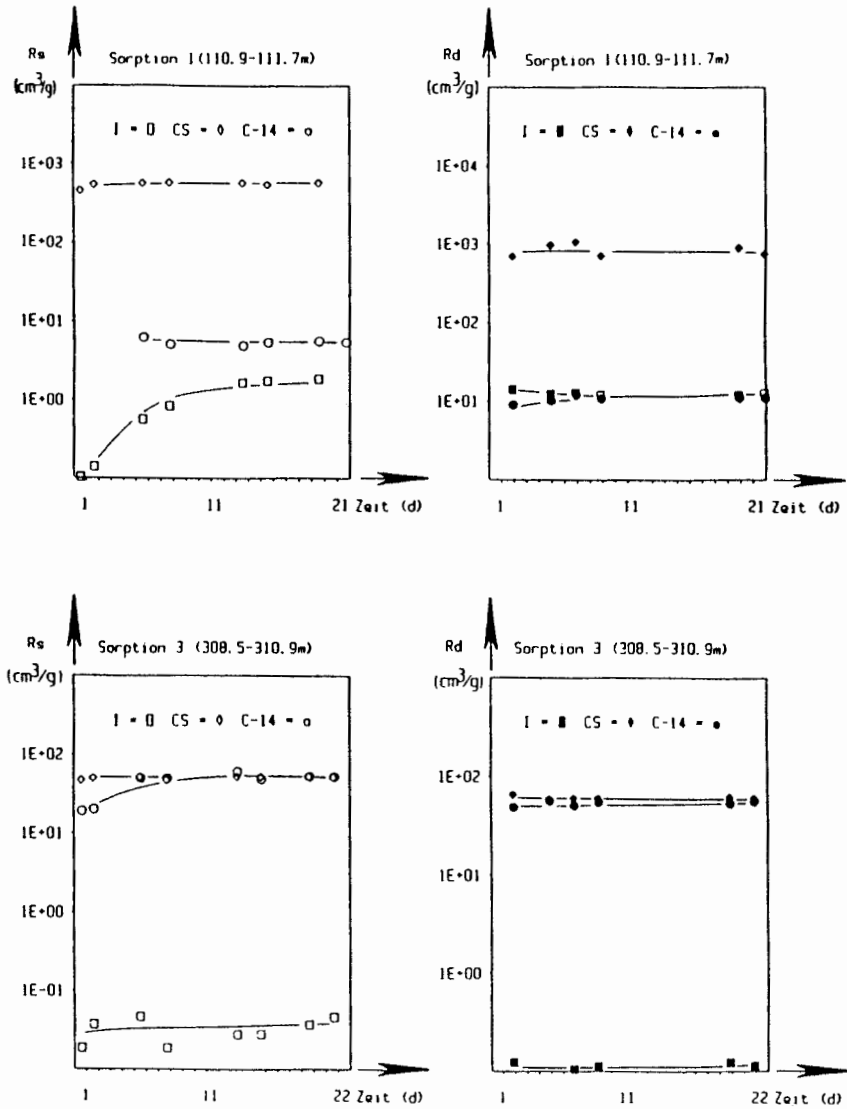
Im allgemeinen erfolgt die Bestimmung der Sorptions- und Desorptionskoeffizienten durch den Bezug der Aktivität der Gleichgewichtslösungen auf die Aktivität der Ausgangslösung, wobei aus der relativen Abnahme der Aktivität der Verteilungskoeffizient berechnet wird.

Dieses Verfahren führt bei den Versuchen mit <sup>14</sup>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> zu einem erheblichen Fehler. Die Ursache hierfür ist der sehr rasche Austausch von <sup>14</sup>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> aus der Lösung mit dem CO<sub>2</sub> der Luft bzw. die Abgabe von

## 5.2 Batch-Versuche

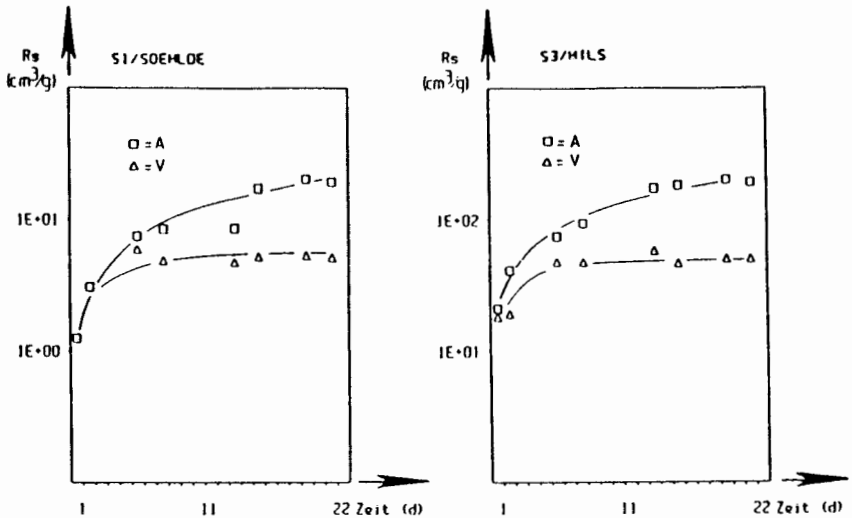
### 5.2.1 Zeitliche Einstellung der Sorptions- und Desorptionsgleichgewichte

Die zeitliche Einstellung der Sorptions ( $R_s$ )- und Desorptions ( $R_d$ )- Gleichgewichtskoeffizienten an den Proben S 1, S 3, S 6, S 7 ist in Abb.4 und Abb.5 dargestellt. Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten des Sorptions- und Desorptionsvorgangs erfolgten die Messungen an den Proben S 6 und S 7 in erheblich kürzeren zeitlichen Abständen.



**Abb.4:** Zeitliche Einstellung der Sorptions (Rs)- und Desorptions (Rd)-koeffizienten von  $^{131}\text{I}^-$ ,  $^{134}\text{Cs}^+$  und  $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ , gemessen an den Proben S1/Söhle und S3/Hils.

$14\text{-CO}_2$  an die Schutzgasatmosphäre. Die Abgabe von  $14\text{-CO}_3^{2-}$  aus der Lösung ist u.a. abhängig vom pH-Wert, der Ionenstärke und der Temperatur der Lösung. Um diese Einflußfaktoren zu eliminieren, wurden parallel zu den Batch-Versuchen ein Röhrchen mit der  $14\text{-CO}_3^{2-}$  Ausgangslösung, jedoch ohne zerkleinertes Festgestein mitgeschüttelt. Alle Meßwerte der Batch-Probe wurden zur Auswertung auf die Aktivität dieser Vergleichsprobe bezogen, wobei vorausgesetzt ist, daß Batch-Probe und Vergleichslösung das gleiche chemische und physikalische Verhalten hinsichtlich des Kohlenstoffhaushalts zeigen. In Abb.6 ist der Unterschied in den Sorptionskoeffizienten der Proben S 1 und S 3, bezogen auf die Ausgangslösung (A) und bezogen auf die Vergleichslösung (V), dargestellt.



**Abb.6:** Vergleich der Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten ( $R_s$ ) von  $14\text{-CO}_3^{2-}$  gemessen an den Proben S1/Söhlde und S3/Hils, bezogen auf die Ausgangslösung (A) und die Vergleichslösung (V).

### 5.2.4 Variation des Massen-Volumen-Verhältnisses

An der Probe SI/Söhle wurde der Einfluß des in den Batch-Versuchen eingesetzten Massen-Volumen-Verhältnisses untersucht. Hierzu wurde in den Batch-Ansätzen ein konstantes Volumen von  $10 \text{ cm}^3$  Söhle-Wasser vorgelegt und die zugegebene zerkleinerte Festgesteinsprobe zwischen 0.5 g und 4 g in 0.5 g Schritten variiert. In Abb.7 sind die ermittelten Sorptions- und Desorptionsgleichgewichtsverteilungen für die Radioisotope von  $\text{I}^-$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Rb}^+$  dargestellt.

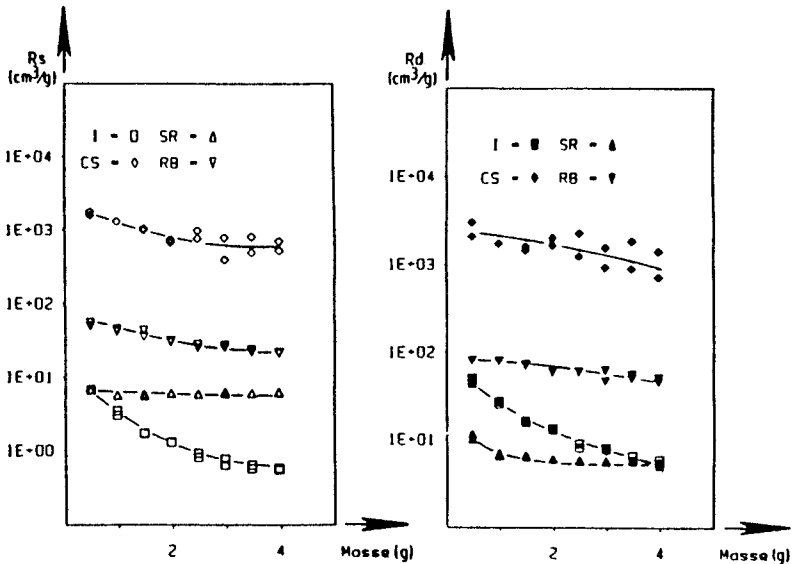
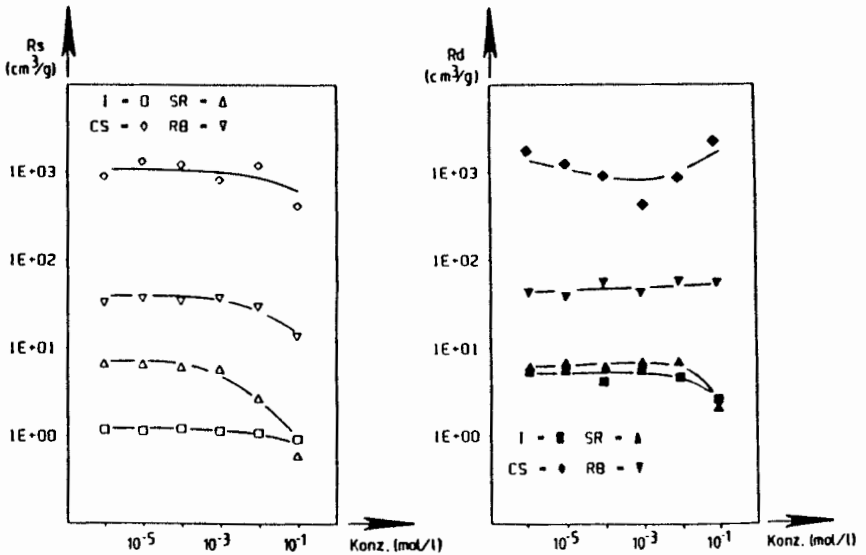


Abb.7: Abhängigkeit der Sorptions ( $R_s$ )- und Desorptions ( $R_d$ )- Gleichgewichtskoeffizienten von  $\text{I}^-$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Rb}^+$  in Batchansätzen von  $10 \text{ cm}^3$  Söhle-Wasser und 0.5 g bis 4 g der Probe SI.

Der Versuch zeigt eine verhältnismäßig geringe Abhängigkeit der  $R_s$ - und  $R_d$ -Werte von  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Rb}^+$  vom eingesetzten Massen-Volumen-Verhältnis, jedoch einen deutlichen Einfluß auf die Gleichgewichtskoeffizienten des  $\text{I}^-$ . Dieses Verhalten des  $\text{I}^-$  wurde auch an Proben aus anderen Untersuchungsprogrammen beobachtet /KL-85c/.

### 5.2.5 Einfluß von HCl auf die Sorptionsgleichgewichte

Um den Einfluß von Säure auf die Sorptions- und Desorptionsgleichgewichtskoeffizienten von  $I^-$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cs^+$  und  $Rb^+$  zu testen, wurde einem Batch-Ansatz von 4 g und  $10\text{ cm}^3$  Söhle-Wasser Salzsäure (HCl) im Konzentrationsbereich von  $10^{-5}\text{ mol/l}$  bis  $10^{-1}\text{ mol/l}$  zugesetzt. Das Ergebnis ist in Abb.8 dargestellt.



**Abb.8:** Sorptions ( $R_s$ )- und Desorptions ( $R_d$ )- Gleichgewichtskoeffizienten von  $I^-$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cs^+$  und  $Rb^+$  an der Probe SI/Söhle bei Zugabe von Salzsäure (HCl) im Konzentrationsbereich von  $10^{-5}\text{ mol/l}$  bis  $10^{-1}\text{ mol/l}$ .

Die in der Gleichgewichtslösung gemessenen Werte für pH und die elektrolitische Leitfähigkeit sind in Tab.8 zusammengestellt.

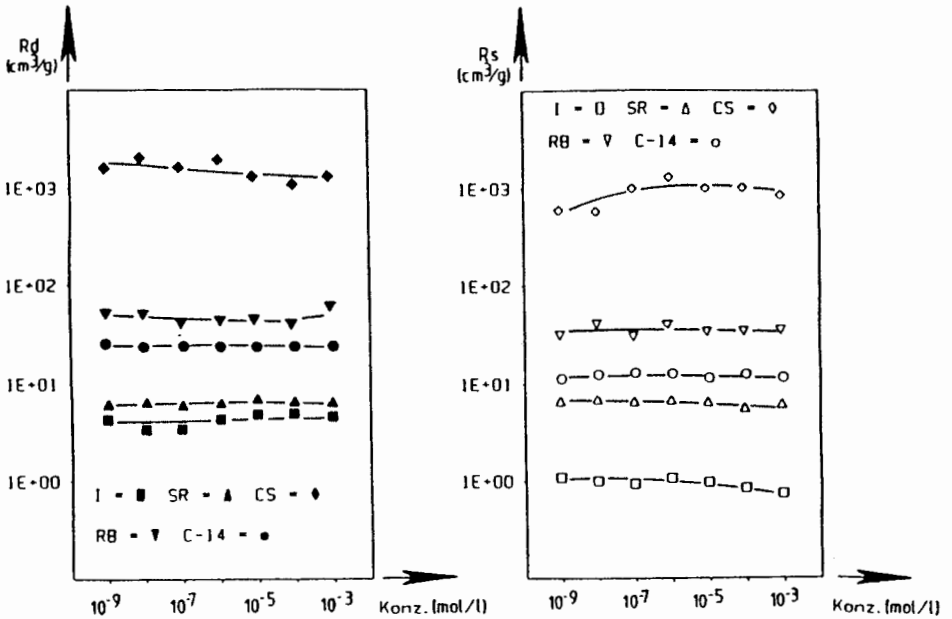
Konz. HCl [mol/l]	Gleichgewichts-	
	pH	$\sigma$ [ $\mu\text{s/cm}$ ]
0	7.7	980
$10^{-5}$	7.7	1005
$10^{-4}$	7.6	1015
$10^{-3}$	7.6	1140
$10^{-2}$	7.5	1890
$10^{-1}$	6.7	9300

**Tab.8:** pH- und  $\sigma$  (elektrolytische Leitfähigkeit)-Werte der Gleichgewichtslösung des Batch-Ansatzes SI/Söhle bei Zugabe von Salzsäure (HCl) im Konzentrationsbereich von  $10^{-5}$  mol/l bis  $10^{-1}$  mol/l.

Der Versuch zeigt die starke Puffer-Wirkung der Gesteinsproben. Die deutliche Verringerung der  $R_s$ -Werte bei einer Zugabe von  $10^{-1}$  mol/l HCl zum Batch-Ansatz ist auf die starke Zunahme der Elektrolytkonzentration in der Lösung zurückzuführen.

#### 5.2.6 Einfluß von EDTA auf die Sorptionsgleichgewichte

Zur Überprüfung des Einflusses von eventuell im Grundwasser vorhandenen Komplexbildnern auf die Lage der Sorptionsgleichgewichtsverteilungen wurde dem Batch-Ansatz SI/Söhle EDTA im Konzentrationsbereich von  $10^{-8}$  g/cm<sup>3</sup> bis  $10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup> zugesetzt. Die dabei ermittelten  $R_s$ - und  $R_d$ -Werte sind in Abb.9 dargestellt.



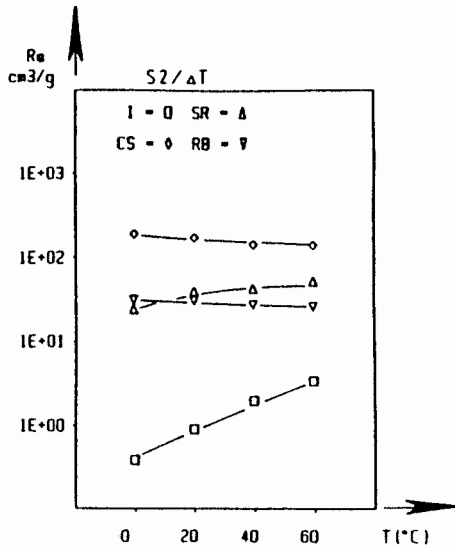
**Abb.9:** Sorptions ( $R_s$ )- und Desorptions ( $R_d$ )- Gleichgewichtskoeffizienten von  $I^-$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$  und  $CO_3^{2-}$  an der Probe SI/Söhle bei Zugabe von EDTA im Konzentrationsbereich von  $10^{-8}$  g/cm<sup>3</sup> bis  $10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup>.

Aus den in Abb.9 dargestellten Ergebnissen ergibt sich, daß die Anwesenheit von Komplexbildern im untersuchten Konzentrationsbereich keinen merklichen Einfluß auf die Lage der Sorptionsgleichgewichte hat.



5.2.7 Temperaturabhängigkeit der Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten

Der Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichtslage der Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten wurde unter Verwendung einer temperierbaren Umlaufsäulenapparatur durchgeführt. Hierbei wurden 100 g der Probe S2 in die Säule gefüllt und 250 cm<sup>3</sup> des Wassers MW S2 in Kreislauf durch die Säule gepumpt. Vor Beginn des Meßprogramms wurden bei Raumtemperatur (20°C) die Radionuklide ins Sorptionsgleichgewicht gebracht. Danach erfolgte eine Temperierung der Säule zwischen 0°C bis 60°C in Schritten von 20°C. Die ermittelten Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten für die Sorption von I<sup>-</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cs<sup>+</sup> und Rb<sup>+</sup> in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abb.10 dargestellt.



**Abb.10:** Sorptions ( $R_s$ )-Gleichgewichtskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 0°C bis 60°C, gemessen an der Probe S2/MW S2 in der Umlaufsäulenapparatur.

Die in Abb.14 dargestellten Ergebnisse sind für die weitere Auswertung in Tab.9 zusammengefaßt.

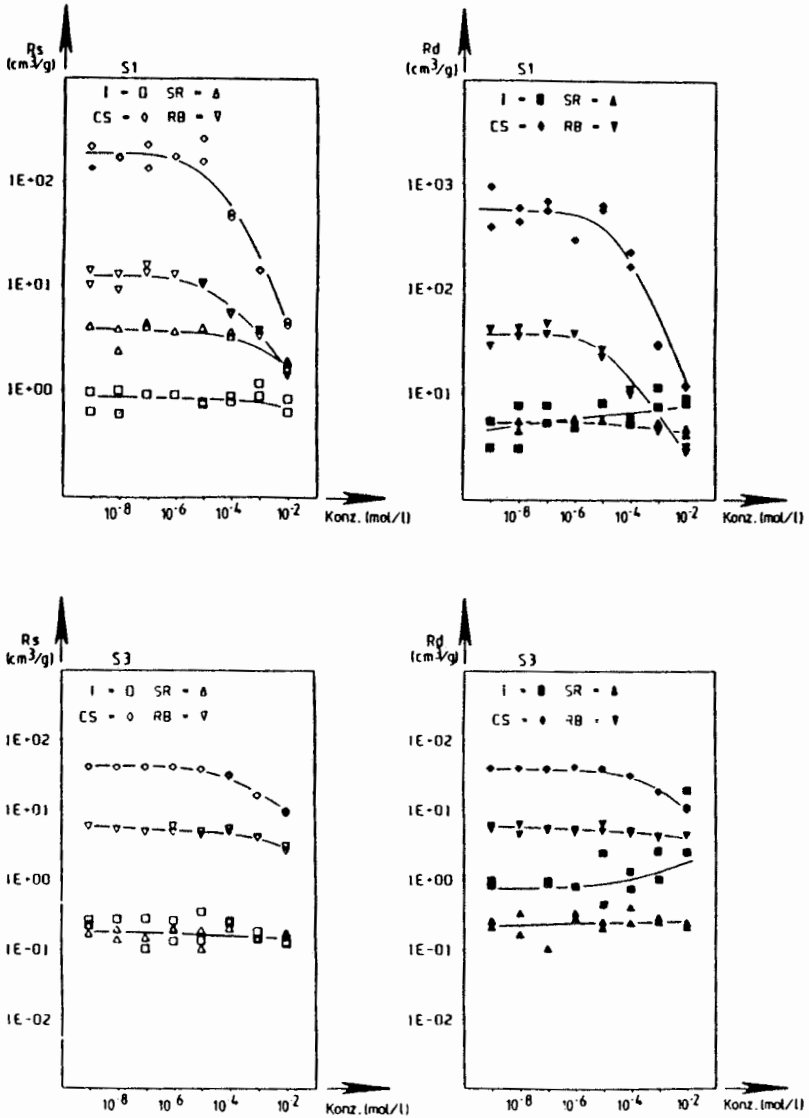
Temp. [°C]	Rs (cm <sup>3</sup> /g)			
	I <sup>-</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>
20	1.3	37.5	195	30.0
0	0.41	26.3	207	33.8
20	0.96	42.8	185	32.9
40	2.1	46.3	153	29.5
60	3.6	56.2	150	27.9

**Tab.9:** Abhängigkeit der Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten (Rs) von der Temperatur.

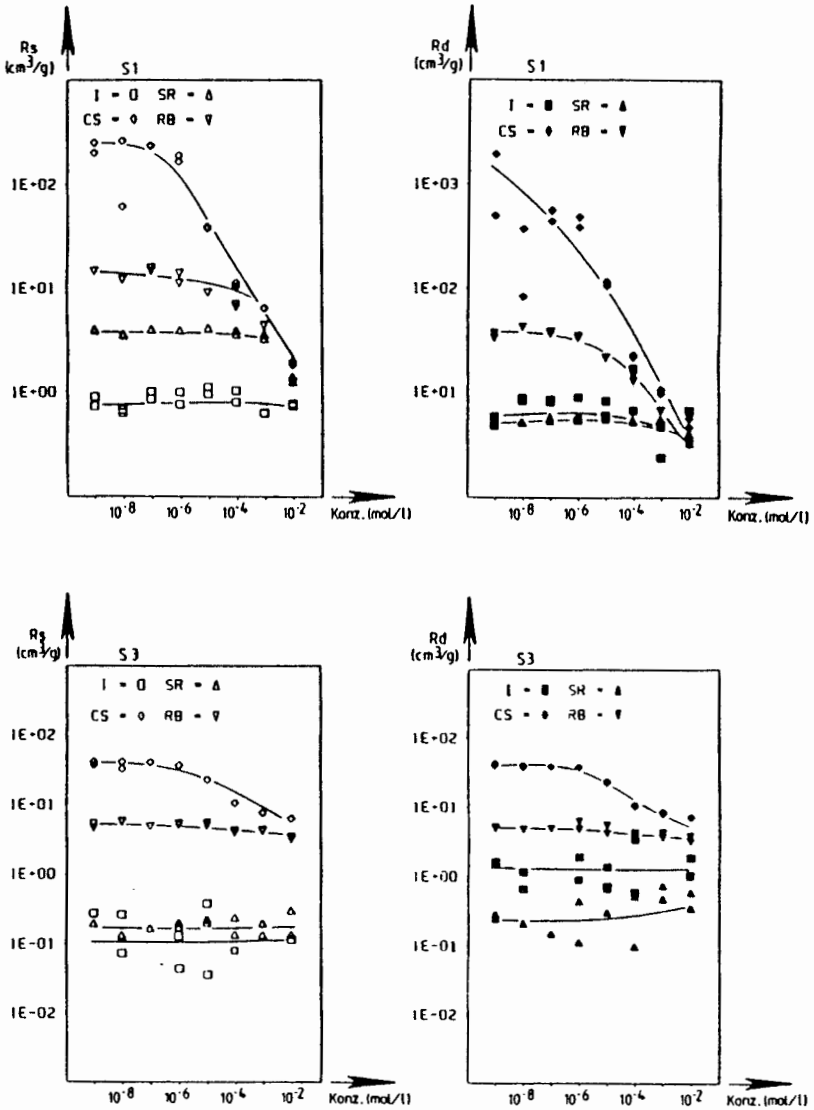
### 5.2.8 Trägerabhängigkeit

Die Lage der Sorptions- und Desorptionsgleichgewichtskoeffizienten in Abhängigkeit von den Radionuklidkonzentrationen wurde durch Zugabe von inaktiven Trägern zu den Batch-Ansätzen im Konzentrationsbereich von  $10^{-8}$  mol/l bis  $10^{-2}$  mol/l an den Proben SI/Söhlde und S3/Hils überprüft. Abb.11 und Abb.12 zeigen hierzu die Abhängigkeit der Rs- und Rd-Gleichgewichtskoeffizienten von  $I^{-}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cs^{+}$  und  $Rb^{+}$  bei Zugabe von  $10^{-6}$  mol/l bis  $10^{-2}$  mol/l  $Cs^{+}$  und  $Rb^{+}$ . Daraus folgt, daß die Gleichgewichtskoeffizienten des  $Sr^{2+}$  und  $I^{-}$  durch die Zugabe von  $Cs^{+}$  oder  $Rb^{+}$  nicht wesentlich beeinflusst werden. Jedoch beeinflussen sich  $Rb^{+}$  und  $Cs^{+}$  gegenseitig, d.h. die Erhöhung der  $Rb^{+}$ -Konzentration in der Lösung führt zu einer Abnahme der Rs- und Rd-Werte des  $Cs^{+}$  bzw. eine Erhöhung der  $Cs^{+}$ -Konzentration zu einer Abnahme der Rs- und Rd-Werte des  $Rb^{+}$ .

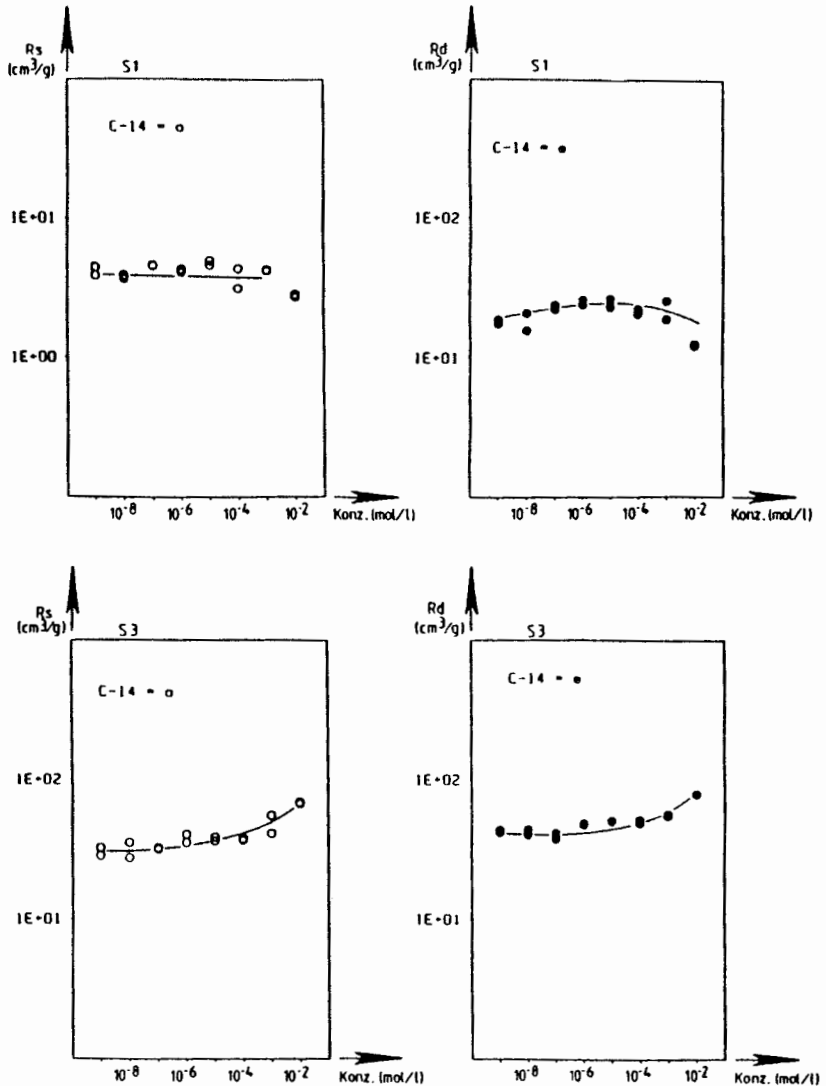
Die Abhängigkeit der Rs- und Rd-Werte des  $14-CO_3^{2-}$  vom Karbonat-Gehalt der Lösungen ist in den Abb.13 dargestellt. Hierzu wurde den Proben SI/Söhlde und S3/Hils geringe Mengen  $14-CO_3^{2-}$  sowie inaktives  $CO_3^{2-}$  im Konzentrationsbereich von  $10^{-8}$  mol/l bis  $10^{-2}$  mol/l zugesetzt. Danach erfolgt an der Probe SI/Söhlde eine Abnahme, an der salinen Probe S3/Hils, vermutlich durch Karbonat-Fällung, eine Erhöhung der Rs- und Rd-Werte.



**Abb.11:** Abhängigkeit der Sorptions ( $R_s$ )- und Desorptions ( $R_d$ )-Gleichgewichtskoeffizienten von  $I^-$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cs^+$  und  $Rb^+$  bei Zugabe von  $RbCl$  im Konzentrationsbereich von  $10^{-8}$  mol/l bis  $10^{-2}$  mol/l, gemessen an den Proben S1/Söhle und S3 Hils.



**Abb.12:** Abhängigkeit der Sorptions ( $R_s$ )- und Desorptions ( $R_d$ )-Gleichgewichtskoeffizienten von  $I^-$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cs^+$  und  $Rb^+$  bei Zugabe von CsCl im Konzentrationsbereich von 10<sup>-8</sup> mol/l bis 10<sup>-2</sup> mol/l, gemessen an den Proben S1/Söhle und S3/Hils.



**Abb.13:** Abhängigkeit der Sorptions ( $R_s$ )- und Desorptions ( $R_d$ )- Gleichgewichtskoeffizienten von  $^{14}\text{CO}_3^{2-}$  bei Zugabe von  $\text{CO}_3^{2-}$  im Konzentrationsbereich von  $10^{-8}$  mol/l bis  $10^{-2}$  mol/l, gemessen an den Proben S1/Söhle und S3/Hils.

Aus den in den Abb.11 bis Abb.13 dargestellten Abhängigkeiten sind für weitere Auswertungen die Rs- und Rd-Gleichgewichtskoeffizienten der Isotopen Trägerabhängigkeiten in Tab.10 zusammengestellt.

Diese Werte wurden für die Berechnung der Sorptionsisothermen nach FREUNDLICH und LANGMUIR verwendet.

Probe: S1/Söhle						
Träger [mol/l]	85-Rb <sup>+</sup>		134-Cs <sup>+</sup>		14-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
	Rs	Rd	Rs	Rd	Rs	Rd
0	13	37	237	1200	4.0	18.4
1E-8	12	41	247	390	3.7	18.5
1E-7	16	44	245	460	4.6	23.2
1E-6	14	40	185	455	4.2	25.2
1E-5	11	26	40	118	4.7	25.2
1E-4	6	11	12	24	3.7	21.9
1E-3	4	5	7	10	4.2	22.7
1E-2	1.5	3	2	6	2.8	12.6

Probe: S3/Hils						
Träger [mol/l]	85-Rb <sup>+</sup>		134-Cs <sup>+</sup>		14-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
	Rs	Rd	Rs	Rd	Rs	Rd
0	6.3	6.1	42	45	30	43
1E-8	5.7	5.8	40	43	31	42
1E-7	5.2	5.8	44	41	31	40
1E-6	5.8	5.5	40	41	38	49
1E-5	5.1	6.0	25	25	38	51
1E-4	5.6	5.2	11	12	38	51
1E-3	4.4	4.5	8	9	49	56
1E-2	3.1	3.6	6.7	7.8	68	79

**Tab.10:** Zusammenstellung der in den Abb.11-13 dargestellten Abhängigkeiten der Rs- und Rd-Werte von den zugesetzten Isotopen Trägermengen.

Die Isotherme nach [REDACTED] ist gegeben durch

$$Q = K \cdot C^N \quad (12)$$

C = Konzentration der Radionuklide pro cm<sup>3</sup> Lösung (= c<sub>1</sub>/V)

Q = Konzentration der Radionuklide sorbiert pro g Festkörper (= c<sub>2</sub>/m)

K, N = FREUNDLICH-Konstanten

Die errechneten Konstanten K und N der FREUNDLICH-Isothermen sind in Tab.11 zusammengestellt.

Probe	Wasser	Sorption						Desorption					
		Rb <sup>+</sup>		Cs <sup>+</sup>		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		Rb <sup>+</sup>		Cs <sup>+</sup>		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
		N	K	N	K	N	K	N	K	N	K	N	K
S 1	Söhlde	0.88	1.42	0.79	2.22	0.99	3.26	0.85	1.70	0.78	1.83	1.08	90.2
S 3	Hils	0.96	2.83	0.88	3.91	1.01	54.5	0.94	1.89	0.89	3.53	1.03	81.8

**Tab.11:** Die aus den Abhängigkeiten der R<sub>s</sub>- und R<sub>d</sub>-Werte von Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> von der Trägerkonzentration berechneten Konstanten K und N der [REDACTED] Isotherme.

In Abb.14 sind die [REDACTED] Isothermen für die Trägerabhängigkeit der Sorptions- und Desorptionsgleichgewichte an den Proben S1/Söhlde und S3/Hils dargestellt.



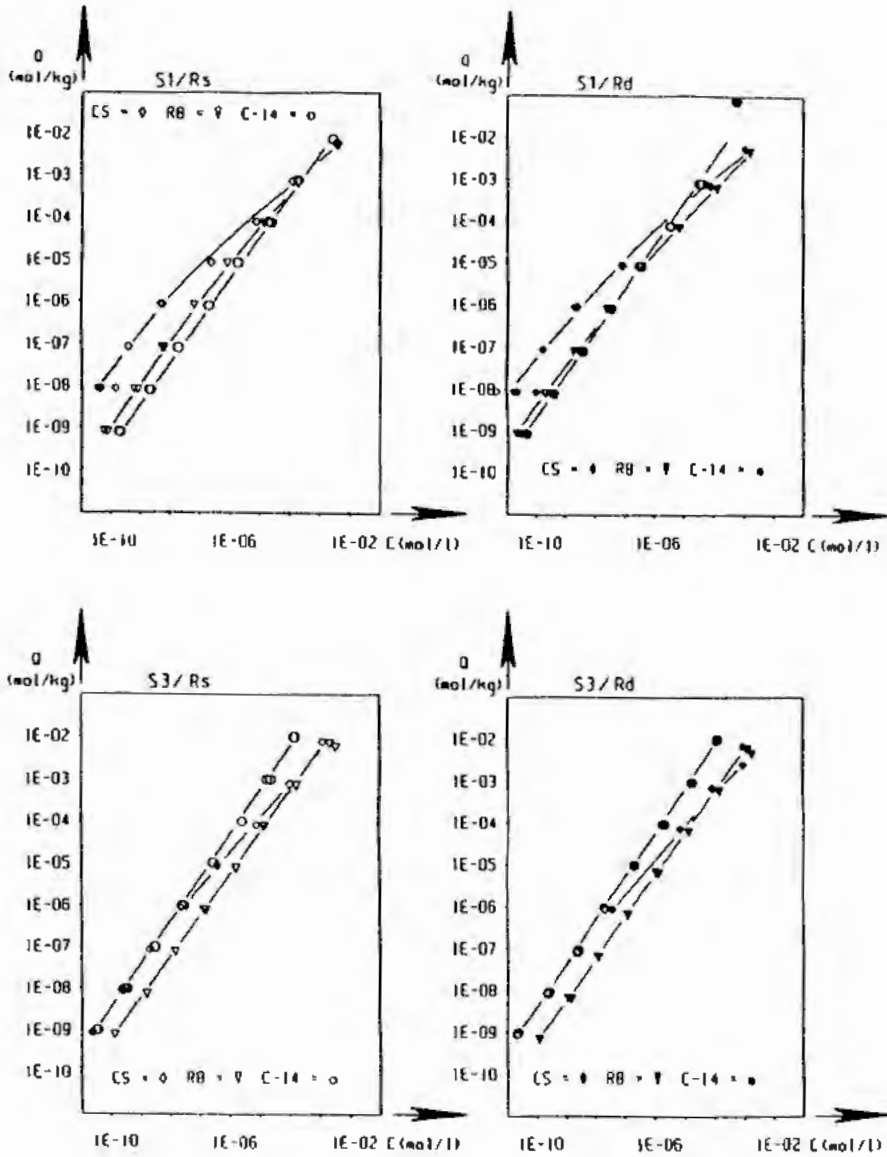


Abb.14: Sorptions- und Desorptions-Isothermen nach [redacted] für die Radionuklide von Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ermittelt an den Proben S1/Söhle und S3/Hils.

Die logarithmische Darstellung der [REDACTED] Isothermen in Abb.11 zeigen insbesondere für die Sorption und Desorption von  $Cs^+$  nicht die theoretisch zu erwartenden Geraden, sondern bei geringer Trägerkonzentration eine überproportionale Abnahme der sorbierten Nuklidmenge (s.a. /K1-85a/). Es wurde daher für die Probe S3/Hils für die Radionuklide  $85-Rb^+$  und  $134-Cs^+$  eine Auswertung der Meßwerte nach der [REDACTED]-Isotherme durchgeführt, welche auch Sättigungskonzentrationen berücksichtigt. Diese Isotherme ist gegeben durch:

$$Q = \frac{b \cdot Q_m \cdot C}{1 + bC} \quad (13)$$

- Q = Konzentration der Radionuklide sorbiert pro g Festkörper (=  $c_s/m$ )
- C = Konzentration der Radionuklide pro  $cm^3$  Lösung (=  $c_l/V$ )
- $Q_m$  = Sättigungskonzentration der Radionuklide am Festgestein
- b = Langmuirkonstante

In Abb.15 sind die [REDACTED]-Isothermen für die Sorptionsgleichgewichte von  $Cs^+$  und  $Rb^+$  an der Probe S3/Hils dargestellt.

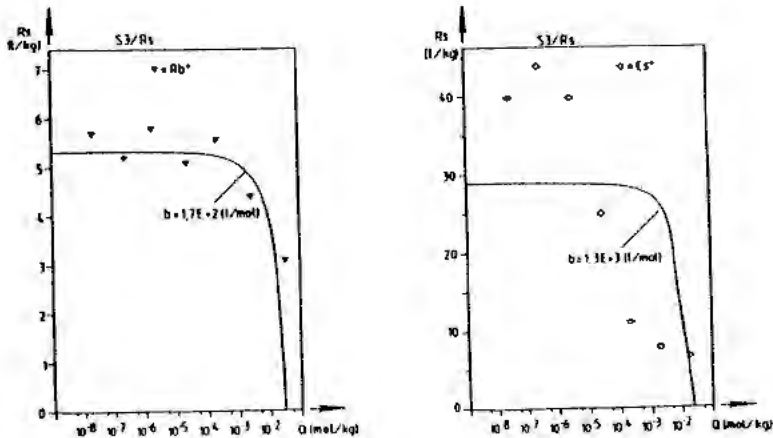


Abb.15: Sorptionsisotherme nach [REDACTED] für die Radionuklide von  $Cs^+$  und  $Rb^+$ , ermittelt an der Probe S3/Hils.

Unter Anwendung der Regressionsgeradenanalyse an den in Tab.10 zusammengestellten  $R_s$ - und  $R_d$ -Werten von  $Cs^+$  und  $Rb^+$  wurden die in Tab.12 angegebenen  $K_d$ -Konstanten  $b$  (l/mol) und maximale Sorptionskapazitäten  $Q_m$  (mol/kg) (s. Gl. (13)) errechnet.

Probe	Sorption				Desorption			
	$Rb^+$		$Cs^+$		$Rb^+$		$Cs^+$	
	$b$	$Q_m$	$b$	$Q_m$	$b$	$Q_m$	$b$	$Q_m$
S1	1.1E+3	9.9E-3	1.3E+4	9.8E-3	4.4E+3	6.8E-3	3.1E+4	8.5E-3
S3	1.7E+2	3.2E-2	1.3E+3	2.2E-2	2.1E+2	2.6E-2	1.6E+3	1.8E-2

**Tab.12:** Die aus den Abhängigkeiten der  $R_s$ - und  $R_d$ -Werte von  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  und  $CO_3^{2-}$  von der Trägerkonzentration berechneten maximalen Sorptionskapazitäten ( $Q_m$ ) und Konstanten  $b$  der  $K_d$ -Daten.

Die berechneten Sättigungskonzentrationen  $Q_m$  liegen in sinnvollen Größenordnungen und zeigen verhältnismäßig gute Übereinstimmung. Die Korrelationskoeffizienten  $r$  für  $Rb^+$  betragen  $-0.7 < r < -0.9$ , die für  $Cs^+$  jedoch nur  $-0.5 < r < -0.6$ . Ob die Annahme einer Sättigungskonzentration nach LANGMUIR an natürlichen Grundwasser-Sediment-Mischungen zu einer sinnvollen Interpretation der Batch- und Säulenversuche beitragen kann, bleibt jedoch zunächst offen.

### 5.3 Durchflußsäulenversuche

#### 5.3.1 Vorversuche zur Auswahl der Referenztracer

Als Referenztracer wurden tritiiertes Wasser und  $82\text{-Br}^-$  eingesetzt (s.a. /KL-85b/). Ein Vergleichstest beider Referenztracer ergab die in Tab.12 aufgelisteten Ergebnisse. Danach bleibt das  $3\text{-H}_2\text{O}$  in den zerkleinerten Festgesteinen geringfügig hinter dem  $82\text{-Br}^-$  zurück. Der Wiedererhalt des  $3\text{-H}_2\text{O}$  liegt im Bereich  $98\% < W < 100\%$ , der des  $82\text{-Br}^-$  im Bereich  $90\% < W < 97\%$ . Für den quartären Sand ergaben sich innerhalb der Fehlergrenzen für  $82\text{-Br}^-$  und  $3\text{-H}_2\text{O}$  keine Unterschiede im Transportverhalten.

Probe Nr.	Wasser	Rf	W [%]
S 1	Söhle	0.93	95.5
S 2	MW S2	0.99	96.5
S 3	Hils	0.98	95.5
S 4	Hils	0.96	90.0
S 10	Ort 300	0.98	95.5
QS	Q	1.01	100.6

**Tab.13:** Retardationsfaktoren Rf und Wiedererhaltungsraten W von  $82\text{-Br}^-$  für die zerkleinerten Festgesteine S 1, S 2, S 3, S 4 und S 10 sowie für den nichtbindigen quartären Sand QS, bezogen auf  $3\text{-H}_2\text{O}$ .

#### 5.3.2 Physikalische Parameter der in den Durchlaufssäulen eingesetzten Wasser

In Tab.14 sind die Dichten  $\rho$ , die elektrolytischen Leitfähigkeiten  $\sigma$  sowie die pH- und Rh-Werte der in den Durchlaufssäulen verwendeten Ausgangswässer sowie die entsprechenden Mittelwerte der im Säulenauslauf gesammelten Wässer zusammengestellt. Die im Säulenauslauf ermittelten

Werte weisen folgende Schwankungsbreiten auf:

$\Delta \sigma = \pm 15 \%$  für Süßwässer und  $\pm 10 \%$  für saline Wässer,  $\Delta \text{pH} = \pm 5 \%$ ,

$\Delta \text{Eh} = \pm 5 \%$

Probe	Wasser	am Säuleneinlauf				am Säulenauslauf		
		$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\sigma$ [uS/cm]	pH	Eh [mV]	$\sigma$ [uS/cm]	pH	Eh [mV]
S 1	Söhle	1.000	680	7.2	+ 358	739	8.0	+ 394
S 2	MW S2	1.000	3530	6.3	+ 413	3500	8.3	+ 403
S 3	Hils	1.105	181000	6.8	+ 462	184000	7.2	+ 474
S 4	Hils	1.105	181000	6.8	+ 462	183000	7.3	+ 534
S 10	Ort 300	1.131	201000	5.7	+ 302	195000	7.0	+ 525
Qs	Q	1.000	1450	8.1	+ 375	1470	7.1	+ 400

**Tab.14:** Dichte  $\rho$ , elektrolytische Leitfähigkeit  $\sigma$ , pH- und Eh-Wert der für die Durchlaufsäulenversuche eingesetzten Ausgangswässer und der im Säulenauslauf gesammelten Wässer.

### 5.3.3 Totale Porosität und Trockenraumdichte der in den Durchlaufsäulen eingesetzten Materialien

Beim Einbau der Proben in die Durchlaufsäulen wurden die in Tab.15 zusammengestellten totalen Porositäten und Trockenraumdichten entsprechend Gl. (8) und Gl. (9) bestimmt.

Probe	Wasser	$\rho'$ [g/cm <sup>3</sup> ]	n
S 1	Söhle	1.53	0.416
S 2	MW S2	1.52	0.431
S 3	Hils	1.38	0.408
S 4	Hils	1.30	0.461
S 10	Ort 300	1.48	0.433
Qs	Q	1.93	0.306

**Tab.15:** Trockenraumdichten  $\rho'$  und totale Porositäten n der in Durchlaufsäulenversuchen eingesetzten Materialien.

#### 5.3.4 Stabilität des Korngerüstes

Bei den Säulenexperimenten konnte aufgrund der eingestellten kleinen Filtergeschwindigkeiten und des daraus resultierenden zugerungen Druckabfalls längs der Säulen keine Durchlässigkeitsmessungen durchgeführt werden. Die eingebauten Materialien wurden im Säulenauslauf durch eine ca. 10 mm starke Quarzsandschicht der Körnung 0.5-1.5 mm abgeschlossen. Diese bewirkte, daß nach ca. 1 Woche Durchströmung der Säulen keine Ausspülung von Feinbestandteilen aus den eingebrachten Materialien mehr beobachtet werden konnte. Die Sorptionsversuche wurden nach zweiwöchentlicher Durchströmung der Säulen begonnen.

#### 5.3.5 Sorptionseigenschaften

In den Durchlaufsäulenversuchen wurden die Retardationsfaktoren  $R_f$  und Wiedererhaltungsraten  $W$  der Radionuklide  $^{131}\text{I}^-$ ,  $^{134}\text{Cs}^+$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$  und  $^{14}\text{CO}_3^{2-}$  an den zerkleinerten Festgestellen S 1, S 2, S 3, S 4 und S 10 der Körnung 2-6 mm und am nichtbindigen quartären Sand Qs bestimmt.

Die Retardationsfaktoren  $R_f$  und Wiedererhaltungsraten  $W$  der Radionuklide  $^{131}\text{I}^-$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$ ,  $^{134}\text{Cs}^+$  und  $^{14}\text{CO}_3^{2-}$  wurden bei Filtergeschwindigkeiten  $v_f \approx 2 \cdot 10^{-4}$  cm/s aus der im Säulenauslauf registrierten Konzentration-Zeit-Verteilung bestimmt. Die Versuche mit den Radionukliden  $^{131}\text{I}^-$ ,  $^{85}\text{Sr}^{2+}$  und  $^{134}\text{Cs}^+$  wurden auf den Referenztracer tritiliertes Wasser, die Versuche mit  $^{14}\text{CO}_3^{2-}$  auf  $^{82}\text{Br}^-$  bezogen.

Die gemessenen Retardationsfaktoren  $R_f$  und Wiedererhaltungsraten  $W$  sind in Tab.16 zusammengestellt. An den Proben S 3, S 4 und S 10 konnten im Untersuchungszeitraum nur zwischen 2 % bis 25 % des eingesetzten  $^{134}\text{Cs}^+$  im Säulenauslauf nachgewiesen werden. Die  $R_f$ -Werte des  $^{134}\text{Cs}^+$  wurden deshalb nach Abbau der Säulen aus der Konzentration-Orts-Verteilung des in den Säulen verbliebenen  $^{134}\text{Cs}^+$  bestimmt.

Die an den Proben S 4 und S 10 gemessenen Retardationsfaktoren für  $\text{Sr}^{2+}$  von  $< 1$  sind vermutlich durch Veränderungen der Kornmatrix während des Versuches bedingt. Die Meßwerte liegen jedoch innerhalb der Fehlerbandbreiten von 15 % (s. Abschn. 6.2.3).

Probe Nr.	Wasser	I <sup>-</sup>		Sr <sup>2+</sup>		Cs <sup>+</sup>		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
		Rf	W(%)	Rf	W(%)	Rf	W(%)	Rf	W(%)
S 1	Söhle	0.92	86.6	13.6	96.1	2020	(0.0)	2.0	72.4
S 2	MW S2	0.95	76.1	99	94.1	2390	(0.0)	1.7	72.5
S 3	Hils	0.98	99.0	1.02	96.8	134	(2.1)	1.08	7.0
S 4	Hils	*		[0.88]	87.5	170	(1.7)	1.11	29.9
S 10	Ort 300	0.83	94.7	[0.90]	89.9	71	(25.3)	4.1	31.7
Qs	Q	0.97	98.0	7.7	65.1	1620	(0.0)	1.34	20.6

**Tab.16:** Retardationsfaktoren Rf und Wiedererhaltungsraten W von I<sup>-</sup>, Sr<sup>2+</sup> und Cs<sup>+</sup> (bezogen auf 3-HHO) und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (bezogen auf 82-Br<sup>-</sup>), gemessen an den Proben S 1, S 2, S 3, S 4, S 10 und Qs.  
 \*) = der Versuch konnte nicht ausgewertet werden  
 ( ) = Rf-Werte wurden aus Konzentration-Orts-Verteilungen ermittelt.  
 [ ] = Werte nicht gesichert.

### 5.3.6 Aus den Retardationsfaktoren berechnete Verteilungskoeffizienten

Aus den in Tab.16 aufgeführten Retardationsfaktoren und den in Tab.15 gezeigten Porositäten und Trockenraumdichten lassen sich unter Annahme der Gültigkeit von Gl.(3) die in Tab.17 zusammengestellten dynamischen Verteilungskoeffizienten Kd berechnen. Diese Kd-Werte berücksichtigen jedoch nicht die experimentell ermittelten Wiedererhaltungsraten der eingesetzten Radionuklide.

Probe	Kd (cm <sup>3</sup> /g)			
	14-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	131-I <sup>-</sup>	85-Sr <sup>2+</sup>	134-Cs <sup>+</sup>
S 1	0.3	-0.02	3.4	550
S 2	0.2	-0.01	28	680
S 3	0.02	-0.01	0.01	39
S 4	0.04	-	[-0.04]	60
S 10	0.09	-0.05	[-0.03]	20
Qs	0.05	0.00	1.1	260

**Tab.17:** Aus den Retardationsfaktoren Rf nach Gl.(3) berechnete dynamische Verteilungskoeffizienten Kd.  
 [ ] = Werte nicht gesichert.

#### 5.4 Diffusionsversuche

##### 5.4.1 Physikalische Eigenschaften der verwendeten Gesteinsproben

Tab.18 enthält die Dichten und Porositäten der für die Diffusionsversuche eingesetzten Gesteinsproben. Die Dichten wurden aus den Trockengewichten und den Volumina der Plättchen, die Porositäten aus der Gewichtszunahme der Proben nach 7-tägiger Wassersättigung mit dem jeweiligen Grundwasser im Vakuum ermittelt.

Probe	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Porosität (%)
S 1	2.24	15.0
S 2	2.43	17.8
S 3	2.11	25.0
S 4	2.07	29.3
S 5	1.66	30.6
S 6	2.31	29.6
S 7	2.37	15.1
S 8	2.67	2.8
S 9	2.30	22.2
S 10	2.54	8.0

**Tab.18:** Gemessene Dichten und Porositäten der für die Diffusionsversuche eingesetzten Gesteinsproben.



**5.4.2 Diffusionskoeffizienten und Verteilungen der Radionuklide in den Festgesteinsproben**

Aus der Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank wurde nach Gl.(11) der Diffusionskoeffizient D ermittelt. Hierzu wurden Ausgleichsgeraden durch die mit der Zeit linear ansteigenden Meßpunkte der Aktivitätskonzentration berechnet, wobei aus der Steigung der Geraden der Diffusionskoeffizient D und aus dem Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der Zeitachse die Durchbruchzeit t ermittelt wird.

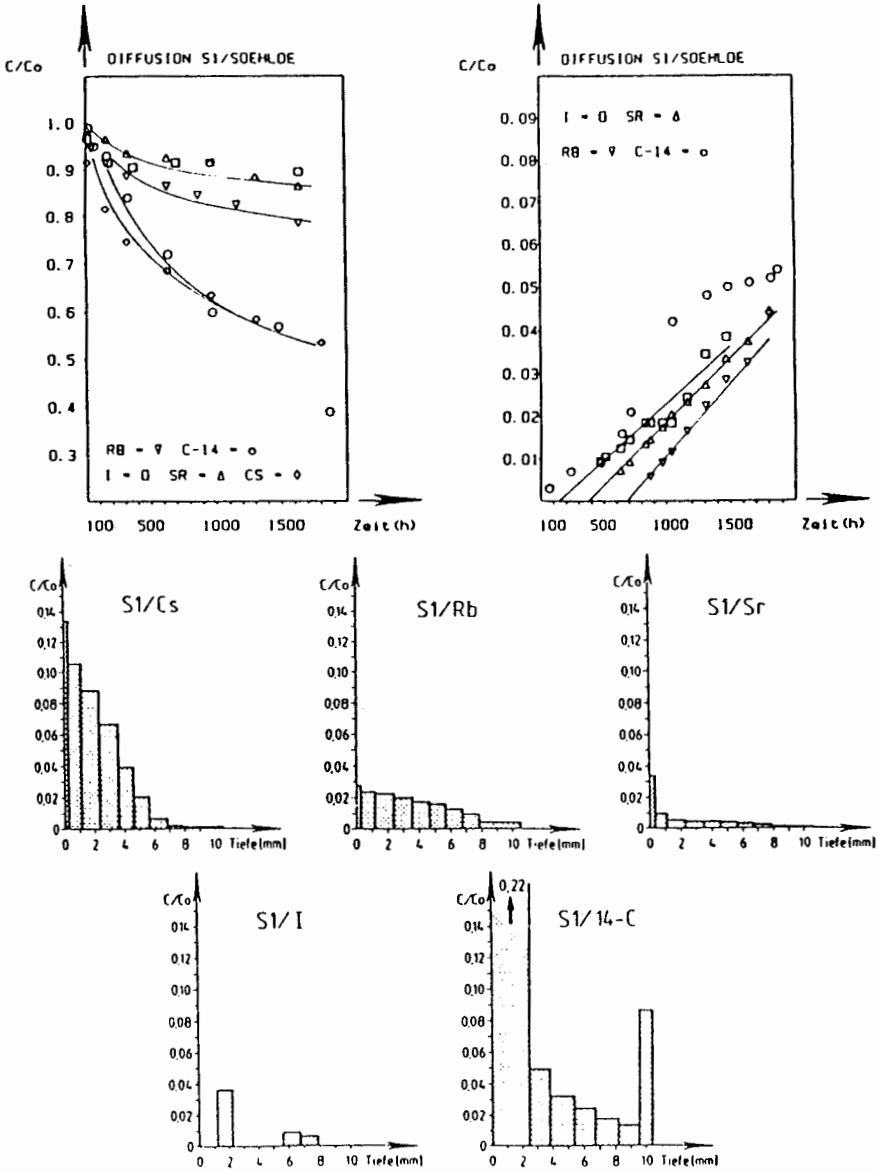
Die Diffusionskoeffizienten D und Durchbruchzeiten t sind in Tab.19 aufgelistet. Den Verlauf der Diffusionsexperimente geben die Abb.16-25. In diesen ist die relative Abnahme der Ausgangskonzentrationen im aktiven Tank, die relative Zunahme der Aktivitätskonzentrationen in dem ursprünglich inaktiven Tank sowie die Verteilung der Aktivität in den Gesteinsplättchen nach Abschluß der Versuche dargestellt.

Probe	I <sup>-</sup>		Sr <sup>2+</sup>		Cs <sup>+</sup>		Rb <sup>+</sup>		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	
	t [h]	D [cm <sup>2</sup> /s]	t [h]	D [cm <sup>2</sup> /s]	t [h]	D [cm <sup>2</sup> /s]	t [h]	D [cm <sup>2</sup> /s]	t [h]	D [cm <sup>2</sup> /s]
S 1	114	2.6E-7	338	2.5E-7	-	-	695	3.3E-7	-	-
S 2	194	2.4E-7	320	2.2E-6	-	-	631	1.4E-6	-	-
S 3	137	1.6E-7	171	1.2E-7	957	1.0E-7	469	5.1E-7	-	-
S 4	319	1.8E-7	149	1.1E-7	802	1.3E-7	381	5.6E-7	-	-
S 5	-	(2.4E-6)	226	1.3E-6	373	1.7E-7	90	2.0E-6	-	-
S 6	49	5.8E-7	94	3.5E-7	830	2.2E-7	132	6.6E-7	-	-
S 7	(262)	(6.1E-8)	269	1.4E-7	-	-	201	1.5E-7	22	7.4E-5
S 8	936	2.3E-7	(436)	(7.5E-8)	(366)	(1.2E-7)	574	4.5E-7	(15)	(4.5E-4)
S 9	724	8.2E-7	912	2.2E-7	-	-	1206	8.2E-7	-	-
S 10	135	1.5E-7	506	1.3E-7	-	-	400	2.7E-7	104	5.2E-7

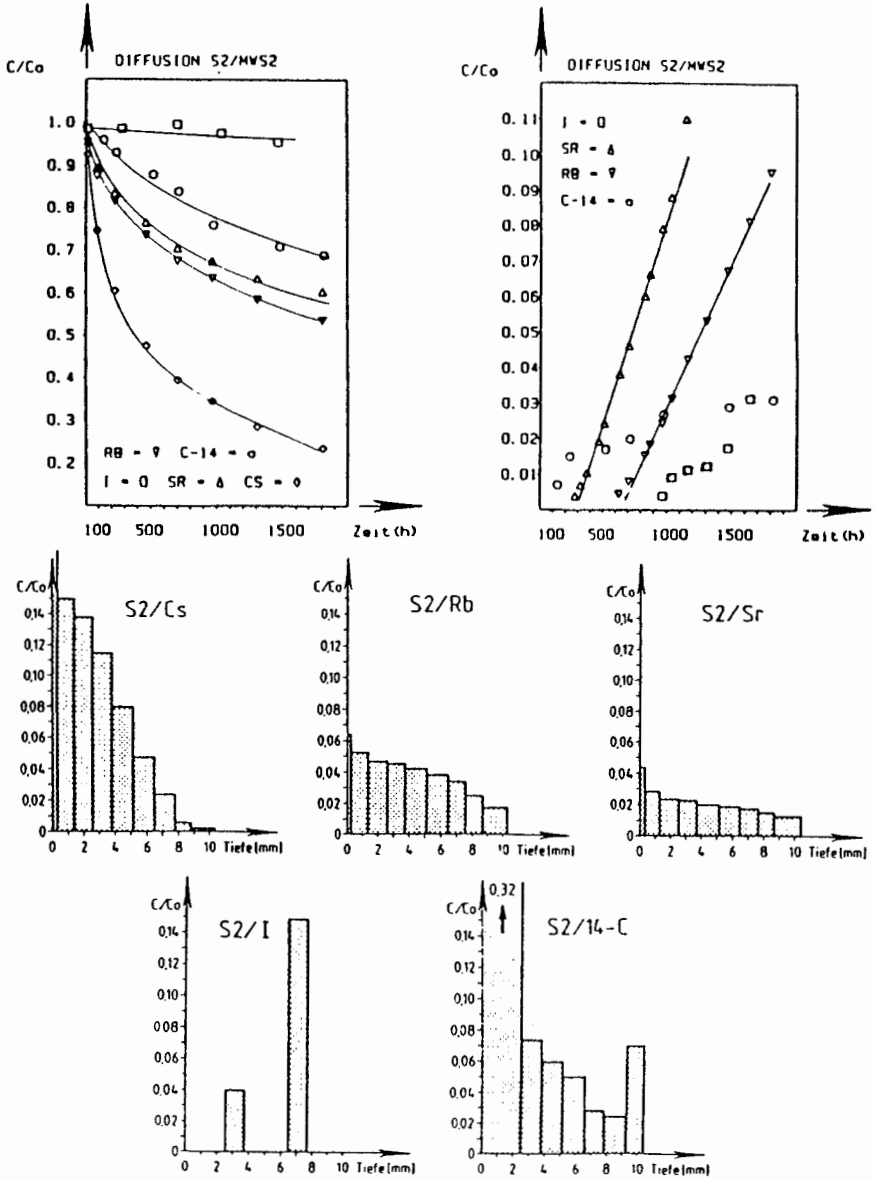
**Tab.19:** Diffusionskoeffizienten D und Durchbruchzeiten t, gemessen an den Proben S 1 - S 10.

- = Auswertung der Meßwerte führte zu nicht sinnvollen Ergebnissen

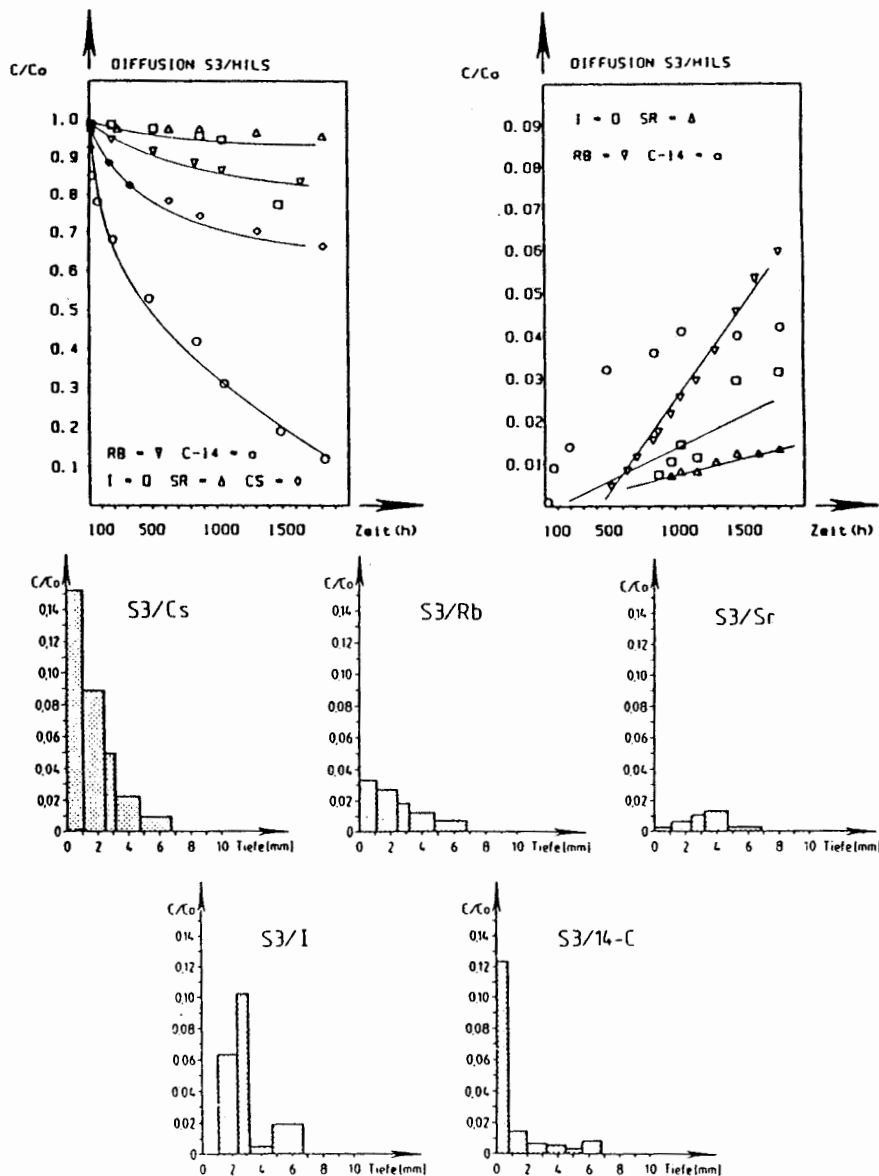
( ) = Meßwerte weisen große Schwankungen auf.



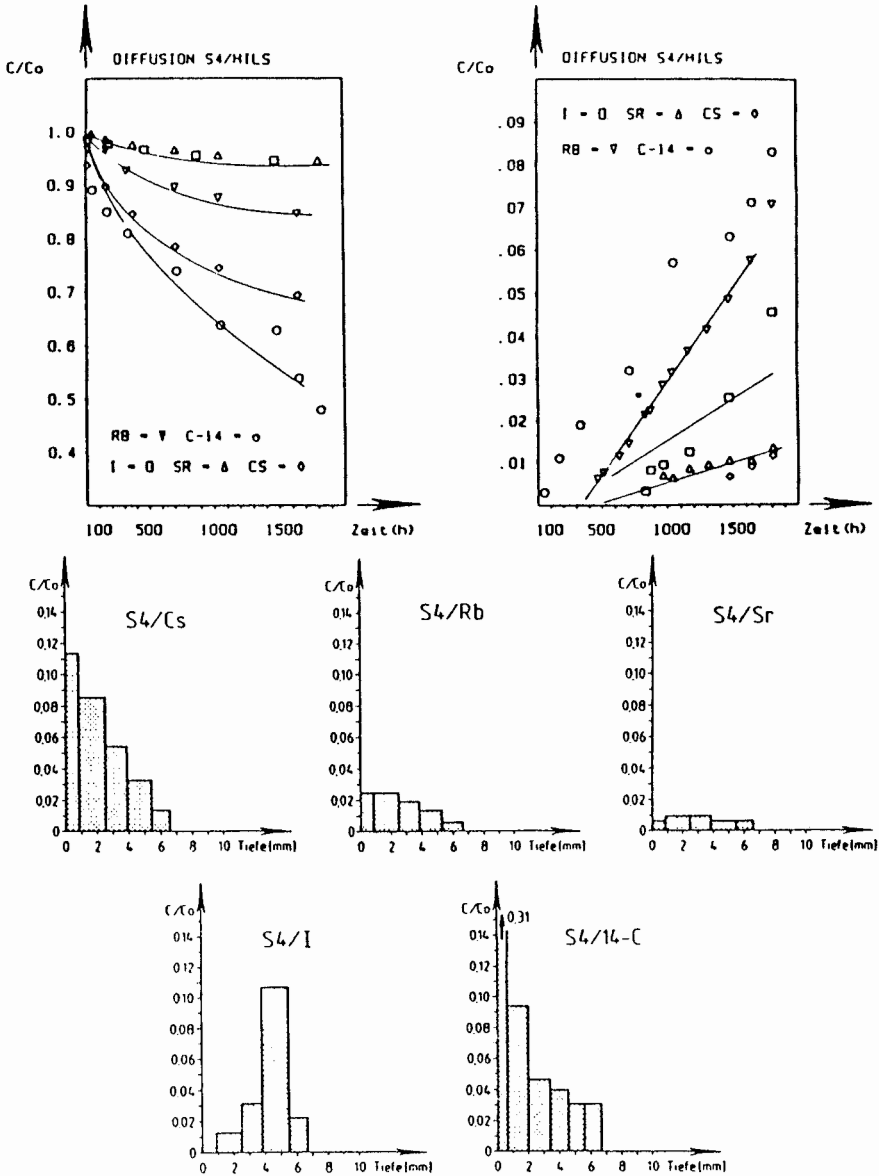
**Abb.16:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität ( $C/C_0$ ) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität ( $C/C_0$ ) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Si/Söhle.



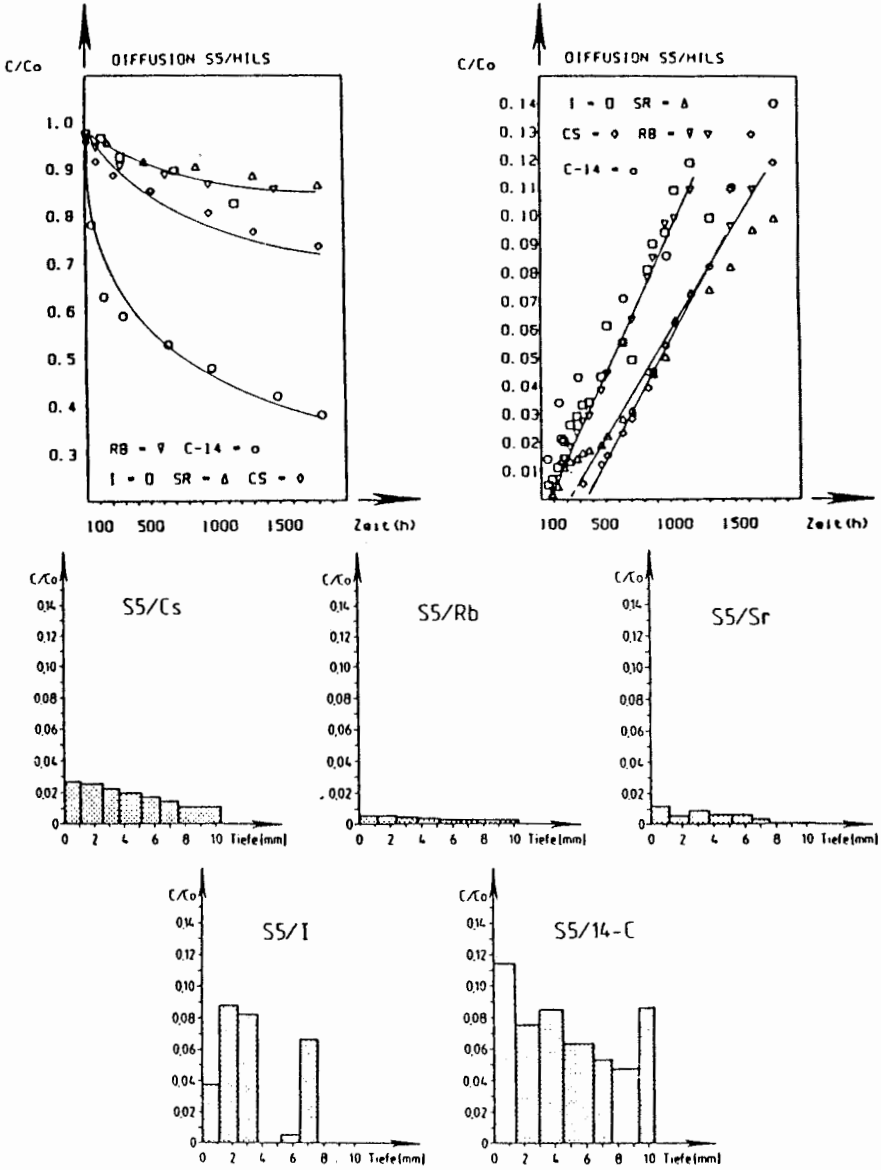
**Abb.17:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität ( $C/Co$ ) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität ( $C/Co$ ) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S2/MW2.



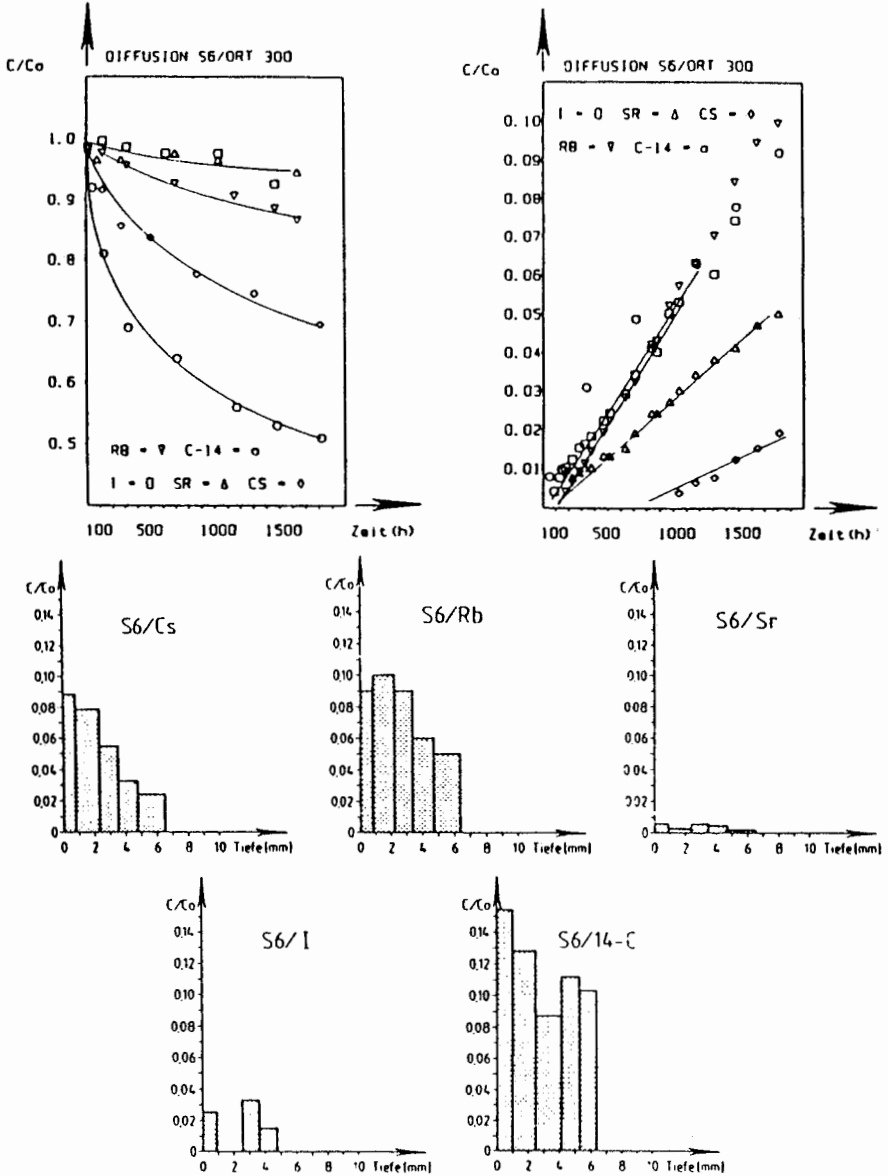
**Abb.18:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität ( $C/C_0$ ) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität ( $C/C_0$ ) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S3/Hils.



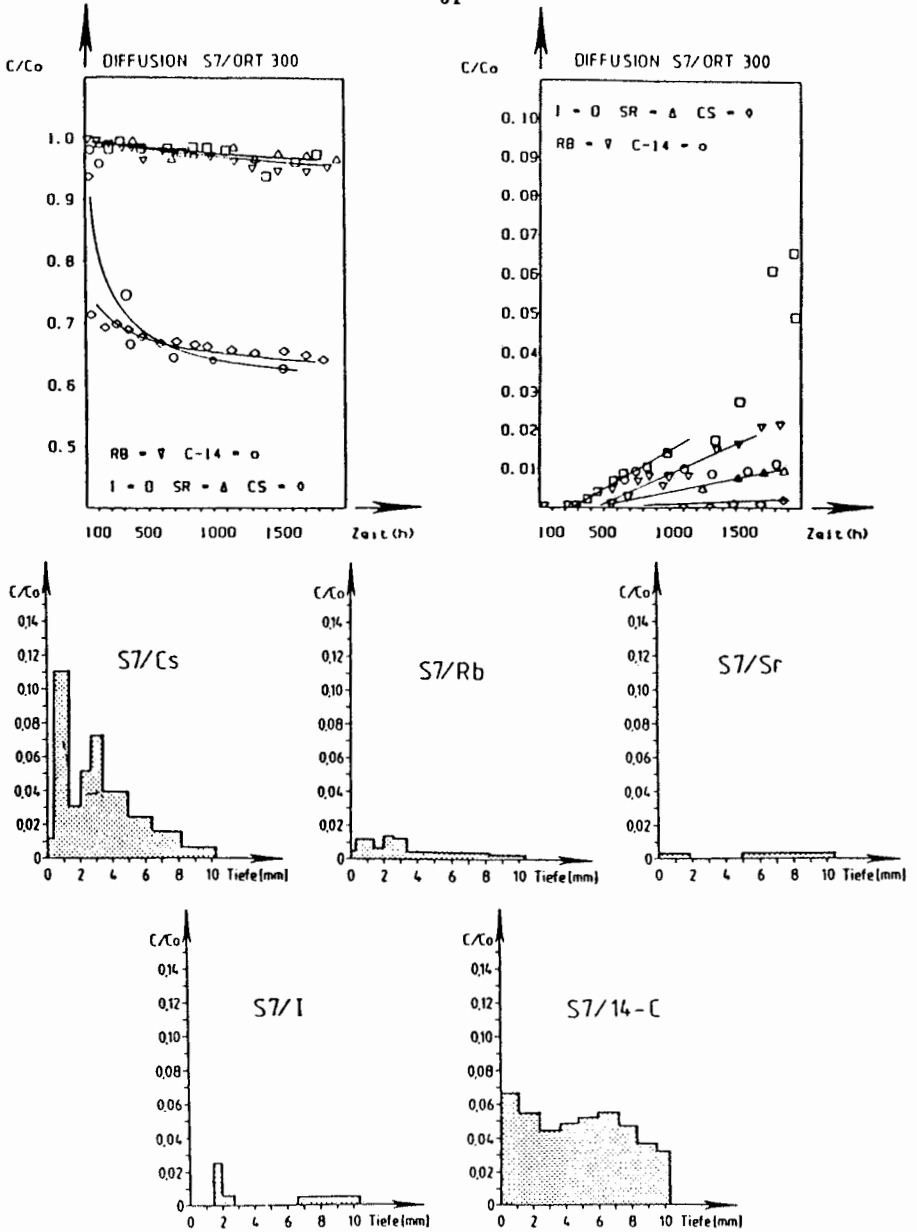
**Abb. 19:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität ( $C/C_0$ ) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität ( $C/C_0$ ) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S4/Hils.



**Abb. 20:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität ( $C/C_0$ ) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität ( $C/C_0$ ) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe SS/Hils.

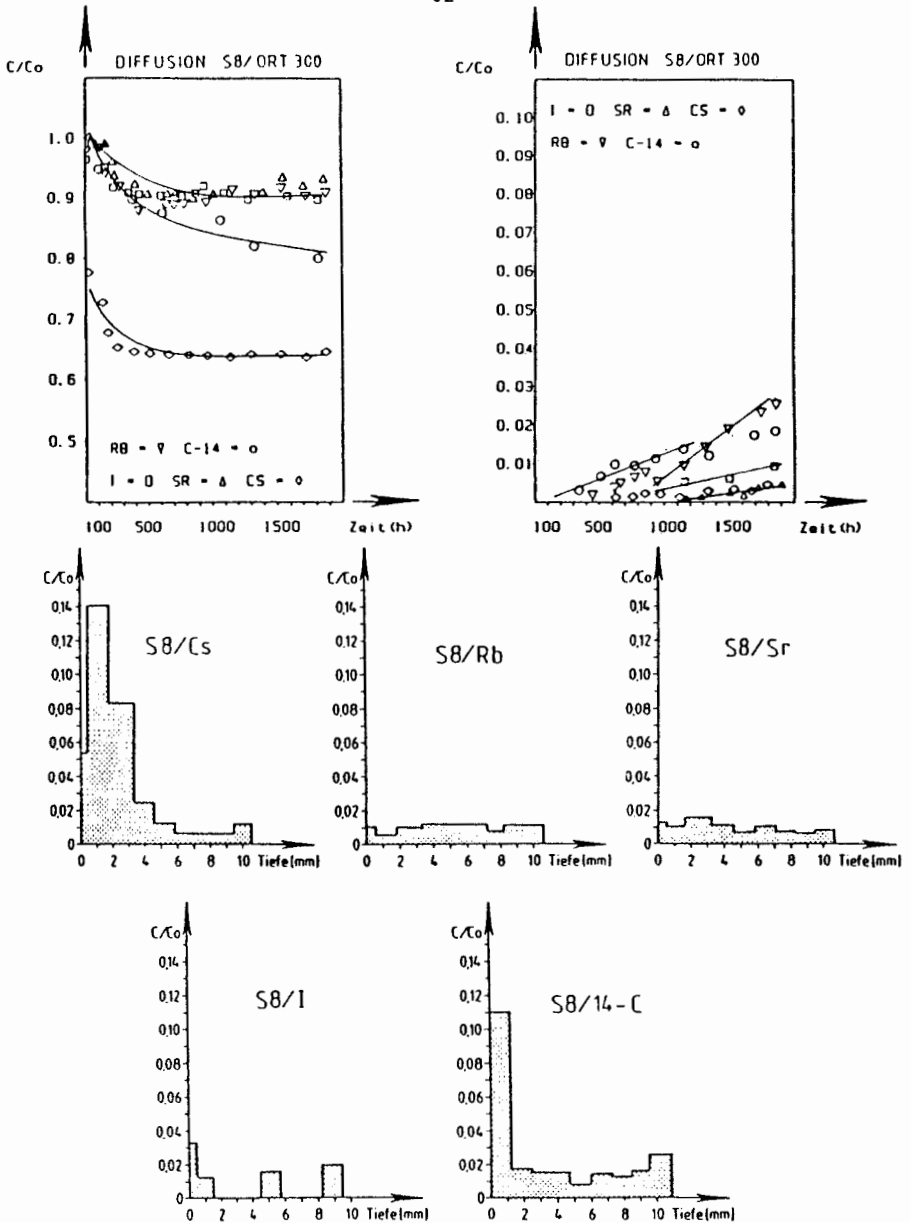


**Abb.21:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität ( $C/C_0$ ) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität ( $C/C_0$ ) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S6/Ort 300.

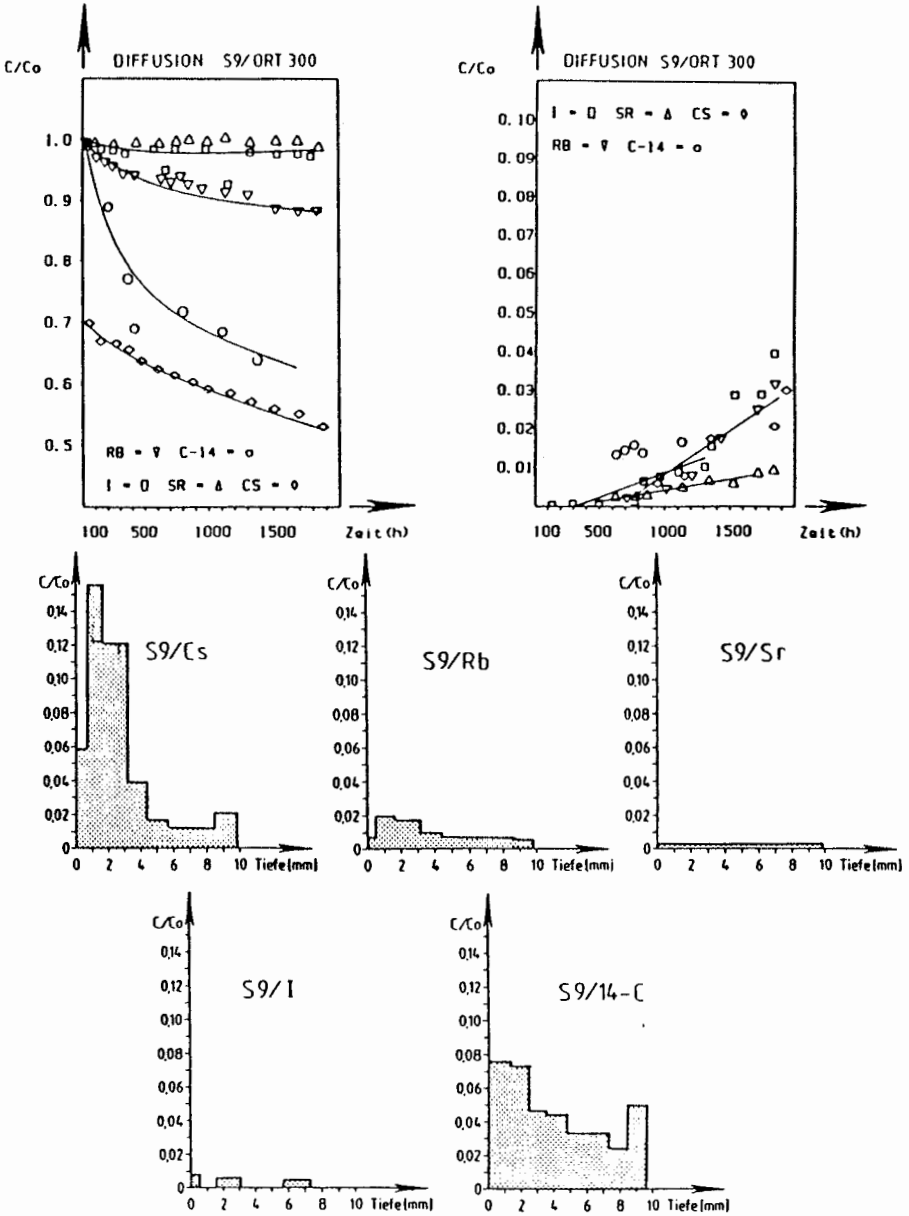


**Abb.22:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität ( $C/C_0$ ) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität ( $C/C_0$ ) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S7/Ort 300.

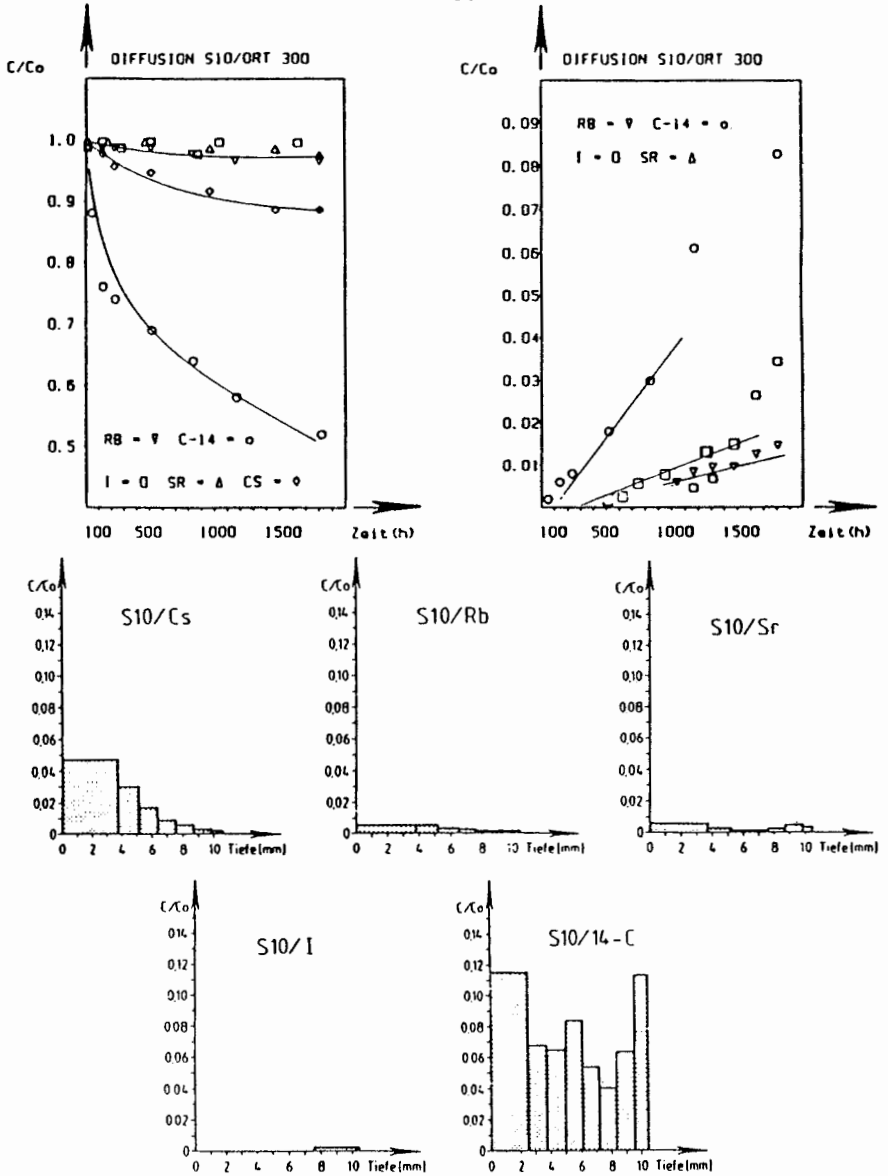




**Abb.23:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität ( $C/C_0$ ) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität ( $C/C_0$ ) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S8/Ort 300.



**Abb.24:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität ( $C/C_0$ ) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität ( $C/C_0$ ) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S9/Ort 300.



**Abb. 25:** Relative Abnahme der Ausgangsaktivität ( $C/C_0$ ) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität ( $C/C_0$ ) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe S10/Ort 300.

## 6. Diskussion, Wertung und Vergleich der Ergebnisse

### 6.1 Allgemeine Betrachtungen zu den Sorptionsergebnissen

#### 6.1.1 Batch-Versuche

Die mittels der Rotationschüttelmaschine durchgeführten Batch-Versuche zeigten für die jeweiligen Sediment- und Wasserproben unterschiedliche Geschwindigkeiten bei der Einstellung der Sorptionsgleichgewichte. Für die einzelnen Nuklide ergaben sich dabei die folgenden Bandbreiten für die Sorption an Probenmaterialien  $\leq 2$  mm Korndurchmesser:

$I^-$	$1 \text{ d} \leq t (R_s) \leq 15 \text{ d}$
$Cs^+$	$1 \text{ d} \leq t (R_s) \leq 10 \text{ d}$
$CO_3^{2-}$	$5 \text{ d} \leq t (R_s) \leq 10 \text{ d}$

Die Einstellung der Desorptionsgleichgewichte erfolgte in etwa der gleichen zeitlichen Größenordnung.

Kinetische Untersuchungen zur Einstellung der Sorptionsgleichgewichte /WL-85/ zeigten, daß diese wahrscheinlich durch zwei voneinander unabhängige Vorgänge, nämlich einen schnellen und einen erheblich langsameren bestimmt wird. Aufgrund der eingesetzten geringen Radionuklid-Konzentration läßt sich dieser Befund physikalisch durch einen schnellen Ionen- oder Isotopenaustausch, welcher von einer erheblich langsameren Diffusion der Radionuklide in die Kornmatrix überlagert wird, erklären.

Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Sorptions- und Desorptionsgleichgewichtskoeffizienten liegt bei 15 % Standardabweichung. Diese wird überwiegend durch die Inhomogenitäten der Probenmaterialien bestimmt.

Da im Untersuchungsprogramm für eine Reihe von Festgesteinen gleiche oder ähnliche Wasserproben (Hils, Ort 300 s. Tab.4) eingesetzt wurden, konnte die Möglichkeit der Korrelation der vorliegenden physikalischen oder analytischen Daten mit den Sorptionsergebnissen überprüft werden. Dabei wurde eine lineare Abhängigkeit der  $R_s$ -Werte von  $Cs^+$  von den spezifischen Oberflächen der Sedimentproben (s. Tab.3) mit einem Korrelationsfaktor  $r = 0.93$  festgestellt. Weitere Abhängigkeiten innerhalb der vorliegenden Daten existieren nicht.

### 6.1.2 Durchlaufsäulenversuche

Wegen der zur Verfügung stehenden geringen Probenmengen konnte die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei Durchlaufsäulenversuchen nicht überprüft werden. Jedoch können Fehlergrenzen aus Untersuchungen mit ähnlichen Materialien wie die zerkleinerten Festgesteine und der quartäre Sand abgeschätzt werden. Die Rf-Werte für die Radionuklide von  $I^-$ ,  $Sr^{2+}$  und  $CO_3^{2-}$  in der zerkleinerten Festgesteinen mit ihren breiten Durchgangskurven im Säulenauslauf (Konzentration-Zeit-Verteilung) sind danach mit einem Fehler von  $\leq 15\%$ , und im verhältnismäßig gleichförmigen quartären Sand nur mit einem Fehler von  $\leq 3\%$  behaftet.

Die Rf-Werte des  $Cs^+$  in den zerkleinerten Festgesteinen und im quartären Sand, die sich aus der Auswertung der Konzentration-Orts-Verteilung ergeben, sind wegen der versuchstechnisch bedingten Schichtdicke von  $\geq 2$  cm beim Abbau der Säulen erfahrungsgemäß mit einem Fehler von ca. 10-20% (abhängig von der Transportgeschwindigkeit) behaftet.

Für die Wiedererhaltungsraten lassen sich mit den vorliegenden Daten keine Fehlerabschätzungen durchführen.

$Br^-$  und  $I^-$  werden schneller durch die Durchlaufsäulen transportiert als der ideale Tracer 3-H<sub>2</sub>O (Rf < 1). Dieser Effekt kann durch Anionenausschluß (räumlich oder ladungsbedingt) oder durch Diffusion oder Isotopenaustausch des Tritiums in stagnierende Wasserbereiche, wie sie z.B. in einseitig geschlossenen Poren oder an der Kornoberfläche (Haftwasser) gegeben sind, verursacht sein. Die ermittelten Wiedererhaltungsraten für  $Br^-$  liegen zwischen 90 % und 97 %, für  $I^-$  zwischen 76 % und 99 %.

Die an den zerkleinerten Festgesteinen gemessenen Rf-Werte von  $Sr^{2+}$  und  $Cs^+$  sind stark abhängig vom Salzgehalt des verwendeten Grundwassers und werden mit zunehmendem Salzgehalt kleiner. Obgleich für  $Sr^{2+}$  zum Teil sehr hohe Transportgeschwindigkeiten gemessen wurden, liegen die Wiedererhaltungsraten nur zwischen 65 % und 97 %. Die gemessenen Rf-Werte von  $CO_3^{2-}$  nehmen (ausgenommen S 10) mit zunehmendem Salzgehalt des Grundwassers ab (s. a. /KL-85b/). Die dabei im Süßwasser ermittelten Wiedererhaltungsraten liegen bei 73 %, die im Salzwasser zwischen 7 % und 32 %.

### 6.1.3 Diffusionsversuche

Bei fast allen Proben wurden nach wenigen Tagen bereits meßbare Anteile der eingesetzten Radionuklide im inaktiven Tank beobachtet.

Dies muß auf reine Diffusionsvorgänge zurückgeführt werden, da an den verwendeten Gesteinsplättchen weder vor noch nach den Versuchen Risse oder Sprünge festgestellt werden konnten. Das zugegebene  $^{14}\text{-CO}_3^{2-}$  zeigte im Verlauf der Versuche eine starke Abnahme der Radionuklidanfangskonzentration im aktiven Tank. Diese Tatsache konnte bisher in den Auswertungen nicht berücksichtigt werden. Die Vernachlässigung der Abnahme der Ausgangskonzentration sowie die verhältnismäßig hohe Diffusionsgeschwindigkeit des  $^{14}\text{-CO}_3^{2-}$  hat zur Folge, daß die Meßwerte von  $^{14}\text{-CO}_3^{2-}$  größtenteils nicht auswertbar sind.

Die schichtweise Abtragung der Gesteinsplättchen zeigte unterschiedliche Verteilungen der Radionuklide innerhalb der Proben.  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Rb}^+$  ergaben zumeist weitgehend exponentielle Verteilungen. Dagegen wurden  $\text{CO}_3^{2-}$  bevorzugt an den Endflächen und  $\text{I}^-$  größtenteils an bisher analytisch nicht weiter bestimmbar Stellen innerhalb der Plättchen angereichert (s. Abb.16-25).

## 6.2 Zusammenfassung der Sorptionsdaten

### 6.2.1 Cäsium

- Die Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten werden mit steigendem Salzgehalt des Grundwassers kleiner.
- Sie sind stark vom  $\text{Cs}^+$ -Trägergehalt des Grundwassers abhängig; bereits  $\text{Cs}^+$ -Konzentrationen von  $> 10^{-7}$  mol/l können zu einer Erniedrigung der Sorptionswerte führen.
- Die Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten werden nicht durch eventuell im Grundwasser vorhandene Komplexbildner beeinflusst.
- Eine Zunahme der Temperatur führt zu einer geringen Abnahme der Sorptionswerte.

### 6.2.2 Karbonat

- Die Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten des Karbonats sind an den untersuchten Proben nicht deutlich vom Salzgehalt des Grundwassers abhängig, jedoch liegen die Wiedererhaltungsraten in Durchlaufsäulenversuchen unter Verwendung von salinen Grundwässern deutlich niedriger als bei nicht salinen Grundwässern.
- Eine Zunahme der Karbonatkonzentration in salinen Wässern führt zu einer Ausfällung von Karbonat.
- Die Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten des Karbonat werden durch die Anwesenheit von Komplexbildnern (EDTA) im Grundwasser nicht beeinflusst.

In den natürlichen pH-Bereichen der untersuchten Grundwässer liegt das den Versuchen zugesetzte  $14\text{-CO}_3^{2-}$  überwiegend als  $\text{HCO}_3^-$  bzw. als gelöstes  $\text{CO}_2$  vor. Über diese Zwischenstufe ist ein schneller Austausch mit  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre möglich, z.B. aus dem Gasraum innerhalb der Proberöhrchen der Batch-Ansätze /KD-60/. Damit wird eine quantitative Auswertung der durchgeführten Versuche erheblich erschwert. Allerdings zeigt eine Analyse der Säuleninhalte nach Abschluß der

Durchlaufssäulenversuche, daß erhebliche Mengen des eingesetzten  $^{14}\text{-CO}_3^{2-}$  an den Sanden "fixiert" worden ist.

Ein verzögerter Transport von  $^{14}\text{-C}$  wird z.B. in /TM-70/ für unwahrscheinlich gehalten. Die durchgeführten Versuche zeigen zwar nur eine geringe Verzögerung beim Transport des  $^{14}\text{-C}$  durch die Säulenmodelle, es traten jedoch erhebliche Verluste der zugesetzten  $^{14}\text{-C}$ -Mengen auf. (s. Tab.16). Die Ursachen hierfür sind Matrixdiffusion (s.a. /HZ-85/) und Lösungs-Fällungs-Reaktionen des  $^{14}\text{-CO}_3^{2-}$  mit  $^{12}\text{-CO}_3^{2-}$  in den untersuchten Sedimenten (s.a. /GC-85/).

### 6.2.3 Iodid

- Mit zunehmendem Salzgehalt im Grundwasser nehmen die Sorptionskoeffizienten des Iodids ab. In Durchlaufssäulenversuchen werden bei ähnlichen Retardationsfaktoren in salinen Grundwässern höhere Wiedererhaltungsraten als in Süßwasser gefunden.
- Eine Zunahme von Fremdlonen im Grundwasser zeigt keinen Einfluß auf das Sorptionsverhalten des Iodids.
- Eine Variation des Volumen-Masse-Verhältnisses führt bei zunehmender Masse zu einer Verringerung der Sorptionswerte.

### 6.2.4 Strontium und Rubidium

Strontium und Rubidium wurden zusätzlich zu den vertraglich festgelegten Radionukliden in einigen orientierenden Experimenten untersucht.

- Die Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten werden mit steigendem Salzgehalt des Grundwassers kleiner.
- Sie sind nicht stark vom Trägergehalt des Grundwassers abhängig; erst eine Träger-Konzentration von  $>10^{-4}$  mol/l führt zu einer Erniedrigung der Sorptionswerte.
- Die Sorptionsgleichgewichtskoeffizienten werden nicht durch eventuell im Grundwasser vorhandene Komplexbildner beeinflusst.
- Eine Zunahme der Temperatur führt bei  $\text{Sr}^{2+}$  zu einer geringen Abnahme der Sorptionswerte, während  $\text{Rb}^{+}$  nicht merklich beeinflusst wird.



## 7. Finanzierung, Mitarbeiter

Die Untersuchungen wurden im Auftrag der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB), Braunschweig durchgeführt.

Am Zustandekommen des Berichts waren beteiligt:

[REDACTED] als Leiter des Vorhabens und des Instituts für Radiohydrometrie mit der Koordination der Arbeiten.

[REDACTED] mit der wissenschaftlichen Bearbeitung und Auswertung der Sieb- und Durchflußsäulenversuche.

[REDACTED] mit der wissenschaftlichen Bearbeitung der Batch-Versuche.

[REDACTED] mit der wissenschaftlichen Bearbeitung der Diffusions-Versuche.

[REDACTED] mit der experimentellen Durchführung und Auswertung der Batch- und Diffusionsversuche.

[REDACTED] mit der experimentellen Durchführung und Betreuung der Sieb- und Durchlaufsäulenversuche.

Literaturverzeichnis

- /CJ-75/** CRANK, J.: The Mathematics of Diffusion. - Clarendon Press, Oxford (1975)
- /CZ-85/** Ermittlungen von Gesteinsparametern an Bohrkernen der Bohrung K 101. - Durchgeführt im Auftrag der PTB von der TU-Clausthal-Zellerfeld (1985). Unveröffentlichter Bericht
- /GC-85/** GARNIER, J., M., CRAMPON, N., PREAUX, C., POREL, G., VREULX, H.: Tracage par  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $\text{I}^-$  et Uranine dans la nappe de la craie senonienne en encoulement radial convergent. - J. Hydrology 78: 379 (1985)
- /KD-60/** KERN, D., M.: The hydration of carbon dioxide. - J. Chemical Education 37: 14 (1960)
- /KL-85a/** KLOTZ, D., LANG, H., MOSBR, H.: Experimentelle Untersuchungen zur Migration von Radionukliden der Elemente I, Sr, Cs, Co und Pd im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben. GSF-Bericht 24/85 (1985)
- /KL-85b/** KLOTZ, D., LANG, H., MOSBR, H.: Endlagerung radioaktiver Abfälle in der Schachanlage Konrad. Experimentelle Untersuchungen zur Migration von Radionukliden der Elemente Sr, Cs, Ni, I und C. (Untersuchungsprogramm I). - GSF-Bericht 34/85
- /KL-85c/** Klotz, D., LANG, H., MOSBR, D.: Experimentelle Untersuchungen zur Migration von Radionukliden der Elemente Sr, Cs, Rb, I und C im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben. Untersuchungsprogramm II.-GSF-Bericht (im Druck)
- /KS-82/** SKAGIUS, K. NERETNIEKS, I.: Diffusion in Crystalline Rocks of Some Sorbing and Nonsorbing Species. SKBF/KBS 82-12 (1982)

- /MI-85/ [REDACTED]: Unveröffentlicher Bericht. Staatliches  
Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg (1985)
- /HL-85/ MALOSIEVSKY, P., ZUBER, A.: On the theory of tracer experiments  
in fissured rocks with a porous matrix. - J. Hydrol. 79: 333  
(1985)
- /TM-70/ THILO, L., KÖNNICH, K., O.: Reliability of carbon-14 dating of  
groundwater: Effect of carbonate exchange. - Isotope Hydrology  
IAEA-SM-129/17 (1970)
- /VL-85/ VOLFRUM, C., LANG, H.: Kinetic aspects of sorption and  
desorption processes. - Proceedings of the Scientific Seminar  
on the Application of Distribution Coefficients to Radiological  
Assessment Models. Louvain-la-Neuve, Belgien, 7.-11. 10. 1985  
(In print)