



DECKBLATT

Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev
EU 139.1	9K	352137.31	-	MR	RB	0008 00

Titel der Unterlage:
Bestimmung des Sorptions-/Desorptionsverhaltens ausgewählter Radionuklide (U, Th, Ra u.a.) an repräsentativen Gesteinen für den Standort Schachtanlage Konrad (Untersuchungsprogramm I)

Seite:
I.
Stand:
31.12.84
Textnummer:

Ersteller:
Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg

Stempelfeld:

PSP-Element TP..... 9K/212854	zu Plan-Kapitel: 3.9.4
	PL
	PL
	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 139.1	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	352137.31	-	MR	RB	0008	00

Titel der Unterlage: Bestimmung des Sorptions-/Desorptionsverhaltens ausgewählter Radionuklide (U, Th, Ra u.a.) an repräsentativen Gesteinen für den Standort Schachtanlage Konrad (Untersuchungsprogramm I)	Seite: II.
	Stand: 31.12.84

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.



Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg

Bestimmung des Sorptions-/Desorptionsverhaltens ausgewählter Radionuklide (U, Th, Ra u.a.) an repräsentativen Gesteinen für den Standort Schachtanlage Konrad

Projekt: Endlager für radioaktive Abfälle
Schachtanlage Konrad
Salzgitter

Bamberg, 31. Dezember 1984

Der Bericht wurde im Auftrag der PHYSIKALISCH TECHNISCHEN BUNDESANSTALT (PTB) erstellt. Die PTB behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit Zustimmung der PTB zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.

Zusammenfassung

Bestimmung des Sorptions-/Desorptionsverhaltens ausgewählter Radionuklide (U, Th, Ra u.a.) an repräsentativen Gesteinen für den Standort Schachanlage Konrad

Batchversuche, Diffusionsmessungen, Konradendlager, Radionuklidmigration, Sorptionsparameter, Uranreihe.

Der Bericht faßt die Ergebnisse von Untersuchungen zusammen, die zur Klärung des Migrationsverhaltens von Uran und Folgeprodukten an den für die Deckgebirgsschichten der Schachanlage Konrad repräsentativen Gesteinen und Grundwasserproben durchgeführt wurden. Zum einen kommt dabei der Einfluß verschiedener Parameter, wie Fremdionenkonzentration, pH-Wert, Volumen/Massen-Verhältnis, Komplexbildner oder Temperatur auf das mittels Batch-Technik bestimmte Sorptions- und Desorptionsverhalten von Uran und Folgeprodukten zur Sprache. Zum anderen enthält der Bericht Sorptions- und Desorptionsdaten für U-233, Th-234, Ra-226, Pa-233, Ac-227, Pb-210 und Ni-63, die den Konrad-Deckgebirgsschichten zugrundegelegt werden können. Außerdem wird über die Ergebnisse ergänzender Säulendurchlauf- und Diffusionsversuche berichtet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Versuchsdurchführung	3
2.1. Bearbeitete Gesteins- und Wasserproben	
2.2. Probenvorbereitung	4
2.3. Eingesetzte Radionuklide und deren Messung	
2.3.1. Radionuklidübersicht	
2.3.2. Nuklidbestimmung	5
2.3.2.1. Strahlungsmessung	
2.3.2.2. Kalibrierungen	6
2.3.2.2.1. Kalibrierung über die α - bzw. β -Strahlung	
2.3.2.2.2. Kalibrierung über die γ - Strahlung	7
2.3.3. Analytik	9
2.3.3.1. Flüssigszintillationsmessung	
2.3.3.2. γ -spektroskopische Messung	10
2.3.4. Analytische Parameter	11
2.3.4.1. Anmerkung zur LSC-Messung einzelner Radionuklide	
2.3.4.1.1. Ra-226	
2.3.4.1.2. Ni-63	
2.3.4.1.3. U-233	14
2.3.4.1.4. Pa-233, Ac-227, Th-234/ Th-228 und Pb-210	16
2.3.4.2. Nachweisgrenzen	
2.4. Versuchsdurchführung bei Batchver- suchen	18
2.4.1. Versuchsauswertung	
2.4.1.1. Bestimmungsgleichungen	

	Seite
2.4.1.2. Kontrollmessungen	19
2.4.2. Versuchsablauf	20
2.4.3. Anmerkungen zu den Einzelschritten des Versuchsablaufs	21
2.4.3.1. Markierung der Wasserproben	
2.4.3.2. Schütteltechnik	22
2.4.3.3. Probenbehälter	
2.4.3.4. Schüttelversuchsbedingungen	23
2.4.3.5. Phasentrennung	
2.4.3.6. Kontrollmessungen	
2.5. Versuchsführung bei Säulendurchlaufmessungen	
2.5.1. Auswertungsgrundlagen	
2.5.2. Versuchsablauf	25
2.5.2.1. Apparatur	
2.5.2.2. Einbringen der Gesteine	26
2.5.2.3. Tracerzugabe	
2.5.2.4. Versuchsparameter	
2.5.2.5. Versuchsauswertung	27
2.6. Versuchsführung bei Diffusionsmessungen	
2.6.1. Meßverfahren	
2.6.2. Auswertung	29
2.7. Randbedingungen der Sorptions-/Desorptionsexperimente	30
2.7.1. Batchversuche	
2.7.2. Säulendurchlaufversuche	31
2.7.3. Diffusionsversuche	
3. Ergebnisse	32
3.1. Analytische Bestimmungen	
3.1.1. Cs- und Sr-Bestimmung	
3.1.2. Bestimmung von Uran, Thorium und Kalium	33

	Seite
3.2. Messung der spezifischen Oberfläche (BET)	34
3.3. Batchversuche	35
3.3.1. Parameteruntersuchungen	
3.3.1.1. Zusammenhang zwischen Sorptions-/Desorptionsverhalten und sorptiver Oberfläche bzw. Korngröße	
3.3.1.2. Einfluß der Phasentrennung bzw. des Filtrationsschritts	45
3.3.1.2.1. U-233	
3.3.1.2.2. Th-234	46
3.3.1.2.3. Ra-226	47
3.3.1.2.4. Ac-227	48
3.3.1.2.5. Pa-233	49
3.3.1.2.6. Pb-210	50
3.3.1.2.7. Ni-63	
3.3.1.3. Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte von der Schüttelzeit	51
3.3.1.4. Einfluß des Volumen-Massen- Verhältnisses	54
3.3.1.5. Einfluß der Nuklidkonzentra- tion	58
3.3.1.5.1. Uran	
3.3.1.5.2. Nickel	59
3.3.1.6. Einfluß der NaCl-Konzentra- tion	63
3.3.1.6.1. Uran	
3.3.1.6.2. Radium	64
3.3.1.6.3. Blei	65
3.3.1.7. Einfluß eines NaHCO_3 -Zusatzes	66
3.3.1.8. Einfluß von Komplexbildnern	68
3.3.1.8.1. EDTA	

	Seite
3.3.1.8.1.1. Radium	68
3.3.1.8.1.2. Blei	69
3.3.1.8.1.3. Actinium	70
3.3.1.8.1.4. Protactinium	
3.3.1.8.1.5. Nickel	74
3.3.1.8.2. Citronensäure	75
3.3.1.9. Einfluß von Detergentien	
3.3.1.10. Einfluß von Huminsäuren	77
3.3.1.11. Temperatureinfluß	78
3.3.1.11.1. Meßergebnisse	
3.3.1.11.1.1. Radium	
3.3.1.11.1.2. Uran	79
3.3.1.11.1.3. Nickel	81
3.3.1.11.1.4. Actinium	83
3.3.1.11.1.5. Blei	84
3.3.1.11.2. Folgerungen	85
3.3.1.12. Auswirkungen stark mineralisierter Wässer verschiedener Herkunft auf das Sorptions- und Desorptionsverhalten	90
3.3.1.13. Auswirkungen verschiedener Wässer auf das Sorptionsverhalten eines Gesteins	92
3.3.2. R_S/R_D -Verteilungsprofile für das Konrad-Deckgebirge	93
3.4. Säulendurchlaufversuche	101
3.5. Diffusionsversuche	109
3.5.1. Geprüfte Systeme	
3.5.2. Diffusionsverhalten der Radionuklid/Gesteins/Wasser-Systeme	111
3.5.2.1. Systeme mit nicht-diffusivem Radionukliddurchbruch	

	Seite
3.5.2.2. Systeme mit verzögertem Durchbruch	113
3.5.3. Aus Diffusionsmessungen abgeleitete Verteilungskoeffizienten	120
4. Chemische und geochemische Einordnung der an Konrad-Deckgebirgsschichten gemessenen Sorptions- und Desorptionsparameter	121
4.1. Fehlerbetrachtung	
4.1.1. Fehlerursachen	
4.1.2. Abschätzung der Fehler	
4.2. Vergleich der R_S/R_D -Daten mit Literaturwerten	122
4.3. Geochemische Einordnung	123
5. Literaturverzeichnis	126
6. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis	129
6.1. Tabellen	
6.2. Abbildungen	135
7. Abkürzungsverzeichnis	138

1. Einleitung

Bei der Migration gelöster Radionuklide durch Gesteinsschichten muß mit dem Zusammenwirken verschiedener Effekte gerechnet werden. Eine entscheidende Rolle spielt dabei vor allem das Sorptions- und Desorptionsverhalten der als Ionen oder in kolloidaler Form vorhandenen Nuklide an den Gesteinsschichten bzw. Mineralbestandteilen, das u.a. von der Art des Sorptionsprozesses, vom chemischen Verhalten der Nuklide, von Fremdionen, von der Kontaktzeit, von der Temperatur und vom pH-Wert beeinflusst wird. Diffusionsprozesse in den mit Wasser gefüllten Zwischenräumen und Kapillaren und die Filterwirkung der Gesteinsschichten auf die als Kolloide oder Partikel in Konvektions- oder Grundwasserströmungen mitgeführten Radionuklide können zusätzlich auf den Transport einwirken.

Trotz der mit hydrothermalen Prozessen und Verwitterungsvorgängen verbundenen Elementmigration ist über die Beweglichkeit von Elementen in wässrigen Lösungen der Geosphäre noch verhältnismäßig wenig bekannt. Es liegen nur allgemeine Aussagen zu den das Migrationsverhalten der Elemente bestimmenden Faktoren, über Beweglichkeitsabstufungen und über den nicht zu vernachlässigenden Transport von Radium und Uran in geologischen Systemen vor [1-7]. Insbesondere fehlen Angaben über Sorptions- und Desorptionsgesetzmäßigkeiten der in wässrigen Lösungen transportierten Radionuklide und über Auswirkungen der vielfältigen chemischen, physikalisch-chemischen und geochemischen Parameter.

Zur Erfassung des Ausbreitungsverhaltens von Radionukliden sind somit systematische Laborversuche notwendig. Wesentlich ist in diesem Zusammenhang, daß die Versuche den komplexen geologischen Systemen und den jeweiligen Bedingungen weitgehend angepaßt werden: Nur eine Simulation der natürlichen Migrationsverhältnisse schafft die Voraussetzungen für realistische Voraussagen und Berechnungen [8-10].

Zur Klärung des für die Deckgebirgsschichten der Schachtanlage Konrad charakteristischen Migrationsverhaltens von Uran und Folgeprodukten mußten deshalb entsprechende Versuche durchgeführt werden. Die Untersuchungen umfaßten dabei zum einen systematische Messungen mittels Batch-Technik über den Einfluß verschiedener Parameter, wie Fremdionenkonzentration, pH-Wert, Komplexbildner, Volumen/Massen-Verhältnis oder Temperatur, auf das Sorptions- und Desorptionsverhalten von U-233, Th-234, Ra-226, Pa-233, Ac-227, Pb-210 und Ni-63. Zum anderen wurden für die genannten Radionuklide an den für den Standort der Schachtanlage Konrad repräsentativen Gesteinen und Grundwasserproben Sorptionsdaten bestimmt, die den Rechnungen zur Ausbreitung von Uran, Thorium, Radium, Actinium, Protactinium, Blei und Nickel im Deckgebirge des geplanten Endlagers zugrundegelegt werden können. Außerdem wurden zur Ergänzung der Sorptions- und Desorptionsdaten Säulendurchlauf- und Diffusionsversuche angesetzt.

Der folgende Bericht faßt die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammen.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Bearbeitete Gesteins- und Wasserproben

Über die zur Bearbeitung vorgelegten und zusammengehörigen Gesteins- und Wasserproben informiert Tab. 2-1.

Tab. 2-1 Übersicht der zur Bearbeitung vorgelegten Gesteins- und Wasserproben

Gestein	Geologische Formation/ Abteilung	Wasser	Teufe (Schacht- anlage) [m]
Quartär sandig	Quartär	Q - W	< 100
Quartär bindig	Quartär	Q - W	< 100
Lamarcki Pläner	Obere Kreide	Söhlde	109
Rotpläner	Obere Kreide	Söhlde	165
Rhotomagensis Pläner	Obere Kreide	Söhlde	189
u/m Cenoman	Obere-Untere Kreide	Söhlde Str.670	230
Erzkalke	Jura/Malm	Str.670	550
Kimmeridge	Jura/Malm	Str.670	950
Hangendes Erz	Jura/Malm	Str.670	1001
Liegendes Erz	Jura/Malm	Str.670	1005
Fladentonstein	Jura/Malm	Str.670	1100
Heersumer Schichten	Jura/Malm	Str.670	1200
Cornbrash	Jura/Dogger	Str.670	~1240
Versatzmaterial		Oberjura (k)	

Die Gesteine wurden in den Kornfraktionen

20 > Fr > 6 mm

6 > Fr > 2 mm

2 > Fr > 0,2 mm

angeliefert.

Zu Beginn der Untersuchungen wurde anstelle der stark mineralisierten Wasserprobe der Strecke 670 eine entsprechende Hilswasserprobe eingesetzt.

2.2. Probenvorbereitung

Die Lagerung der Gesteins- und Wasserproben erfolgte unter Stickstoff bei 15⁰ C.

Vor den Versuchen wurden zusammengehörige Gesteins- und Wasserproben mehrere Wochen ins Gleichgewicht gesetzt und durch 0,45 µm Filter filtriert.

2.3. Eingesetzte Radionuklide und deren Messung

2.3.1. Radionuklidübersicht

Die für Batch-Experimente, Säulendurchlaufversuche und Diffusionsmessungen eingesetzten Radionuklide sind in Tab. 2-2 zusammengestellt. Für die Auswahl waren Halbwertszeit, Zerfallsart und Verfügbarkeit entscheidend.

Tab. 2-2 Zur Verteilungsmessung eingesetzte Radionuklide

Radio-nuklid	$t_{1/2}$	Zerfallsart
U-233	$1,59 \cdot 10^5$ a	α
Ra-226	1622 a	α
Th-234	20 d	β^- (200 keV) γ (63,93 keV)

Radio-nuklid	$t_{1/2}$	Zerfallsart
Th-228	1,91 a	α
		γ (216 keV)
Pa-233	27 d	β^- (200 keV)
		γ (312 keV)
Ac-227	21,6 a	β^- (40 keV)
Pb-210	22 a	β^- (20,60 keV)
		γ (47 keV)
Ni-63	100 a	β^- (70 keV)

2.3.2. Nuklidbestimmung

2.3.2.1. Strahlungsmessung

Zur Messung der Alpha- bzw. Betastrahlung kamen die Flüssigszintillations-Spektrometer BF 5001 (Firma Berthold, Wildbad) und Tricarb 4000 (Firma Packard, Frankfurt) zum Einsatz. Beide Geräte ermöglichten eine Messung in ausgewählten Energiebereichen mit jeweils bis zu drei Paar eingestellten Diskriminatorschwellen.

Bei den zur Überprüfung der Sorptions- und Desorptionsdaten durchgeführten gammaspektrometrischen Messungen wurde ein 102 x 102 NaJ(Tl)-Bohrlochdetektor (Firma Quarz und Silice) mit angeschlossenem Vielkanalanalysatorsystem Elvira (Firma Kugelfischer) eingesetzt. Die Energieauflösung des Systems betrug 7,5 % bezogen auf die 661 keV Linie des Cs-137.

Zur Absolutbestimmung der Aktivität der γ -emittierenden Radionuklide fand eine kalibrierte Ge(Li)-Spektrometeranlage (gekoppelt mit Analysatorsystem Elvira; Auflösung 2 keV bezogen auf die 661 keV Linie des Cs-137) Anwendung, dessen Wirkungsgrad $\eta(E)$ mit mehreren Nukliden bekannter Aktivität bei Energien von 70 bis 1800 keV ermittelt worden war.

2.3.2.2. Kalibrierungen

2.3.2.2.1. Kalibrierung über die α - bzw. β -Strahlung

Der Wirkungsgrad $\eta(E)$ der Flüssigszintillationsmessung (LSC) hängt bei Batch-, Säulendurchlauf- und Diffusionsversuchen von der Menge der zur Messung gebrachten wässrigen Lösungen, von deren Salzgehalt, der Art des Szintillators und der Energie der β^- - bzw. α -Strahlung ab. Die Konzentrationsbestimmung der einzelnen Radionuklide setzt deshalb eine die verschiedenen Versuchsbedingungen erfassende Kalibrierung mit Standardlösungen voraus.

Beim Vorhandensein von Radionuklidlösungen bekannter spezifischer Aktivität A_0 (z.B. in [BQ/ μ l] oder [dpm/ μ l]) wurden deshalb Standards ($n \approx 15$) aus 7 bis 20 μ l Stammlösung, 1 ml Grundwasser und 15 ml Szintillator hergestellt und im Flüssigszintillations-Spektrometer nach Einstellung der dem Nuklid angepaßten Schwellen vermessen. Mit der aus den Kalibriergeraden mittels Regressionsrechnung abgeleiteten Nachweisempfindlichkeit m bzw. mit dem aus Einzelwerten ermittelten Kalibrierfaktor K konnten dann analytische Parameter (Nachweisgrenze, Standardabweichung der Aktivitätsmessung, Wirkungsgrad) bestimmt und Konzentrationswerte berechnet werden. Die Gleichungen 2-1 bis 2-4 fassen die hierbei genutzten Beziehungen zusammen:

$$I = H \cdot \epsilon(E) \cdot (1 - a) \cdot g \cdot z \cdot \frac{A_o \cdot V_A}{V_G} + I_B \quad (2-1)$$

bzw.
$$I = \eta(E) \cdot z \cdot C_A + I_B \quad (2-2)$$

und
$$m = \eta(E) \cdot z \hat{=} \frac{I}{A_o \cdot V_A / V_G} \quad (2-3)$$

bzw.
$$K_{LSC} = \frac{1}{H \cdot \epsilon(E) \cdot (1 - a) \cdot g \cdot z} \hat{=} \frac{A_o \cdot V_A / V_G}{I} \quad (2-4)$$

In den Gleichungen 2-1 bis 2-4 bedeuten:

I = Impulsrate [ipm]. A_o = Spezifische Aktivität [dpm/ μ l] bzw. [nCi/ μ l]. V_A = Volumen der Stammlösung [μ l]. V_G = Volumen der Grundwasserlösung (meist 1 [ml]). C_A = spezifische Aktivitätskonzentration [dpm/ml] oder [nCi/ml]. $\eta(E)$ = Wirkungsgrad der Aktivitätsmessung. H = Häufigkeit des Zerfallsprozesses. $\epsilon(E)$ = Zählausbeute [ipm/dpm]. g = Geometriefaktor. a = Gesamtabsorption. z = präparative Ausbeute. m = Nachweisempfindlichkeit [ipm \cdot ml/dpm]. K = Kalibrierfaktor [dpm/ipm \cdot ml]. I_B = Leerwert [ipm].

2.3.2.2.2. Kalibrierung über die γ -Strahlung

Bei den nicht mit bekannter spezifischer Aktivität zu erhaltenden Radionukliden, deren β - bzw. α -Zerfall von γ -Strahlung begleitet wird, mußte die Aktivität auf einem γ -Kalibrierstand über die γ -Strahlung bestimmt werden. Hierzu wurden dünne Präparate der zu messenden Nuklide auf einer dünnen Polyäthylenfolie durch vorsichtiges Eindampfen hergestellt, die Impulsraten der γ -Strahlung gemessen und die Aktivität A unter Berücksichtigung der γ -Übergangswahrscheinlichkeit w_γ und des der γ -Energie ent-

sprechenden Wirkungsgrads $\eta(E)$ mittels Gleichung 2-5 bzw. 2-6 berechnet

$$A = \frac{I_{\gamma}}{w_{\gamma} \cdot \eta(E_{\gamma})} \quad (2-5)$$

$$A = \frac{I_{\gamma}}{0,37 \cdot 60 \cdot w_{\gamma} \cdot \eta(E)} \quad [\text{nCi}] \quad (2-6)$$

(I_{γ} in [ipm]).

Die zusätzliche Emission von γ -Strahlung ließ sich bei den α - bzw. β -strahlenden Nukliden auch zur Kontrolle des Batchversuchsverlaufs heranziehen. Hierzu wurden Aktivitätsstandards mit Gesteinsproben hergestellt, Kalibriergeräten im NaJ(Tl)-Bohrlochdetektor gemessen und Nachweisempfindlichkeiten bzw. Kalibrierfaktoren mit den den Gleichungen 2-4 und 2-5 entsprechenden Gleichungen 2-7 und 2-8 berechnet (M_S = Gesteinsmasse [g])

$$m = \frac{I}{A_o \cdot V_A/M_S} \hat{=} \frac{I}{M_R/M_S} \quad (2-7)$$

$$K_{\gamma} = \frac{A_o \cdot V_A/M_S}{I} \hat{=} \frac{M_R/M_S}{I} \quad (2-8)$$

Zur Umrechnung der gemessenen γ -Impulsraten (bzw. γ -Aktivitäten) eines Radionuklids in LSC-Impulsraten (bzw. β/α -Aktivitäten) wurde der in Kalibrierungsversuchen bestimmte Umrechnungsfaktor \bar{F} genutzt, der aus den Gleichungen 2-9 bis 2-11 hervorgeht

$$\frac{I_{LSC}}{V_A} = \frac{m_{LSC} \cdot A_o}{V_G} \quad (2-9)$$

$$\frac{I_Y}{V_A} = \frac{m_Y \cdot A_o}{M_S} \quad (2-10)$$

bzw.
$$\bar{F} \hat{=} \frac{I_{LSC}}{I_Y} = \frac{m_{LSC} \cdot M_S}{m_Y \cdot V_G} \quad (2-11)$$

und die Ableitung der LSC-Impulsraten (bzw. β/α -Aktivitäten) aus γ -Impulsraten (bzw. γ -Aktivitäten) mittels Gleichung 2-12 erlaubt:

$$I_{LSC} = \bar{F} \cdot I_Y . \quad (2-12)$$

Für den am Pa-233 gemessenen Umrechnungsfaktor gilt beispielsweise $\bar{F} = 2504$.

2.3.3. Analytik

2.3.3.1. Flüssigszintillationsmessung

Bei den Batch-, Säulendurchlauf- und Diffusionsversuchen wurden von den Sorptions-, Desorptions- und Fraktionslösungen jeweils 4 Parallelproben zu je 1 ml mit jeweils 15 ml Szintillator gemischt, im LSC-Spektrometer gemessen und die Impulsraten unter Berücksichtigung des Leerwerts und gegebenenfalls auch der Halbwertszeit abgeleitet: Als Szintillatoren kamen bei wenig mineralisierten Grundwässern Optifluor und Monophase und bei stark mineralisierten Wässern Quicksint 401 zum Einsatz.

Die Bestimmung der Radionuklidmasse m_R erfolgte durch Einsetzen der aus der umgeformten Gleichung 2-4 nach

$$A = K_{LSC} \cdot I \quad [\text{dpm/ml}] \quad (2-13)$$

berechneten Aktivität A in Gleichung 2-14 bzw. 2-15

$$m_R = \frac{A \cdot M}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot \lambda} \quad [\text{g/ml}] \quad (2-14)$$

$$\text{bzw. } m_R = 0,888 \cdot 10^{-13} \cdot M \cdot t_{1/2} \cdot A \quad [\text{g/ml}] \quad (2-15)$$

($t_{1/2}$ = Halbwertszeit [sec]; λ = Zerfallskonstante [sec^{-1}]; M = Atomgewicht. A in Gleichung 2-14 [Bq/ml] und in Gleichung 2-15 [Ci/ml]).

2.3.3.2. γ -spektroskopische Messung

Zur Erfassung der nach Desorptions- und Säulendurchlaufversuchen an Gesteinsproben sorbierten Radionuklide wurden γ -Spektren der Gesteinsproben mit dem NaJ(Tl)-Bohrlochdetektor registriert und nach Korrektur des Untergrunds und der Zerfallszeit Impulsraten über Gleichung 2-16 mit Hilfe des Kalibrierfaktors K_γ in Aktivitäten umgerechnet:

$$A = K_\gamma \cdot I \quad [\text{dpm/g}] \quad (2-16)$$

Die Radionuklidmassen m_R [g] folgten analog zu LSC-Messungen aus Gleichung 2-14 bzw. 2-15.

2.3.4. Analytische Parameter

2.3.4.1. Anmerkung zur LSC-Messung einzelner Radionuklide

2.3.4.1.1. Ra-226

Aus Kalibriergeraden konnte für Ra-226 eine Gesamtausbeute der LSC-Messung von $\bar{f} = 6,43$ abgeleitet werden. Dies bedeutet nach Gleichung 2-17 (bzw. 2-1)

$$\bar{f} = \frac{I}{A_0 \cdot V_A/V_G} = \eta(E) \cdot z \hat{=} H \cdot \epsilon(E) \cdot (1 - a) \cdot g \cdot z , \quad (2-17)$$

daß eine hohe Meßausbeute von rd. 100 % aufgrund der 4 π -Geometrie gegeben ist und daß neben dem α -Zerfall des Ra-226 die α - und β -Strahlung der Folgeprodukte erfaßt werden kann.

Bei den Messungen mußte somit die weitgehende Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts abgewartet, d.h., jeweils eine Wartezeit von rd. 14 Tagen eingeschoben werden.

2.3.4.1.2. Ni-63

Die in Abb. 2-1 und Abb. 2-2 wiedergegebenen LSC-Spektren von Ni-63 zeigen, daß die β -Intensität in stark mineralisiertem Wasser (Strecke 670) im Vergleich zum schwach mineralisiertem Wasser (Söhldewasser) nur geringfügig zu niedrigeren Energien verschoben wird.

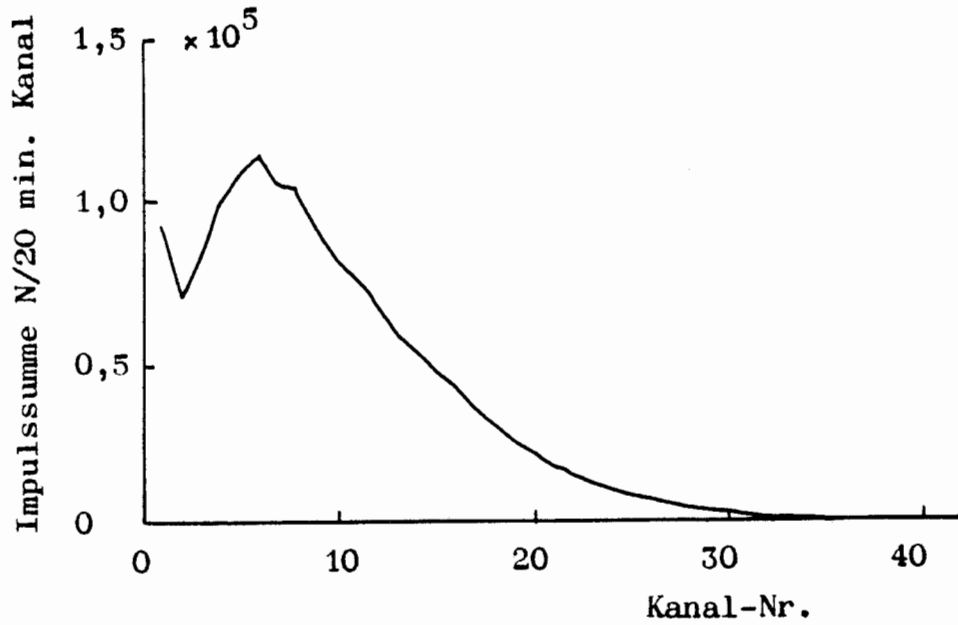


Abb. 2-1 β -Energiespektrum (LSC) von Ni-63 in schwach mineralisiertem Söhldewasser. Szintillator: Optifluor. Tricarb 4000.

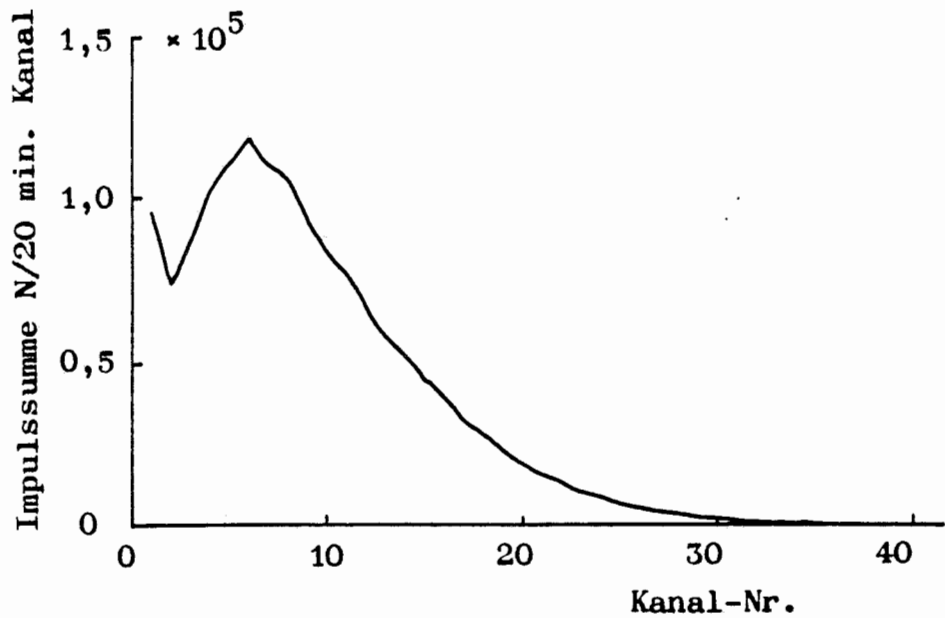


Abb. 2-2 β -Energiespektrum (LSC) von Ni-63 in stark mineralisiertem Wasser der Strecke 670. Szintillator: Quickszint 401. Tricarb 4000.

Mit angepaßten Szintillatoren kann somit Ni-63 in den nach Verteilungsmessungen anfallenden Wasserproben unterschiedlichen Mineralisierungsgrads direkt, d.h., durch Mischung von 15 ml Szintillator und 1 ml Wasser, im Spektrometer bestimmt werden. Dies wird auch durch Kalibrierungsversuche bestätigt, die mit ^{63}Ni -Standardlösungen ($n = 14$ zwischen 7 und 20 $\mu\text{l} \hat{=} 602$ bis 1720 ng) in verschiedenen Wässern durchgeführt wurden (vgl. Abb. 2-3).

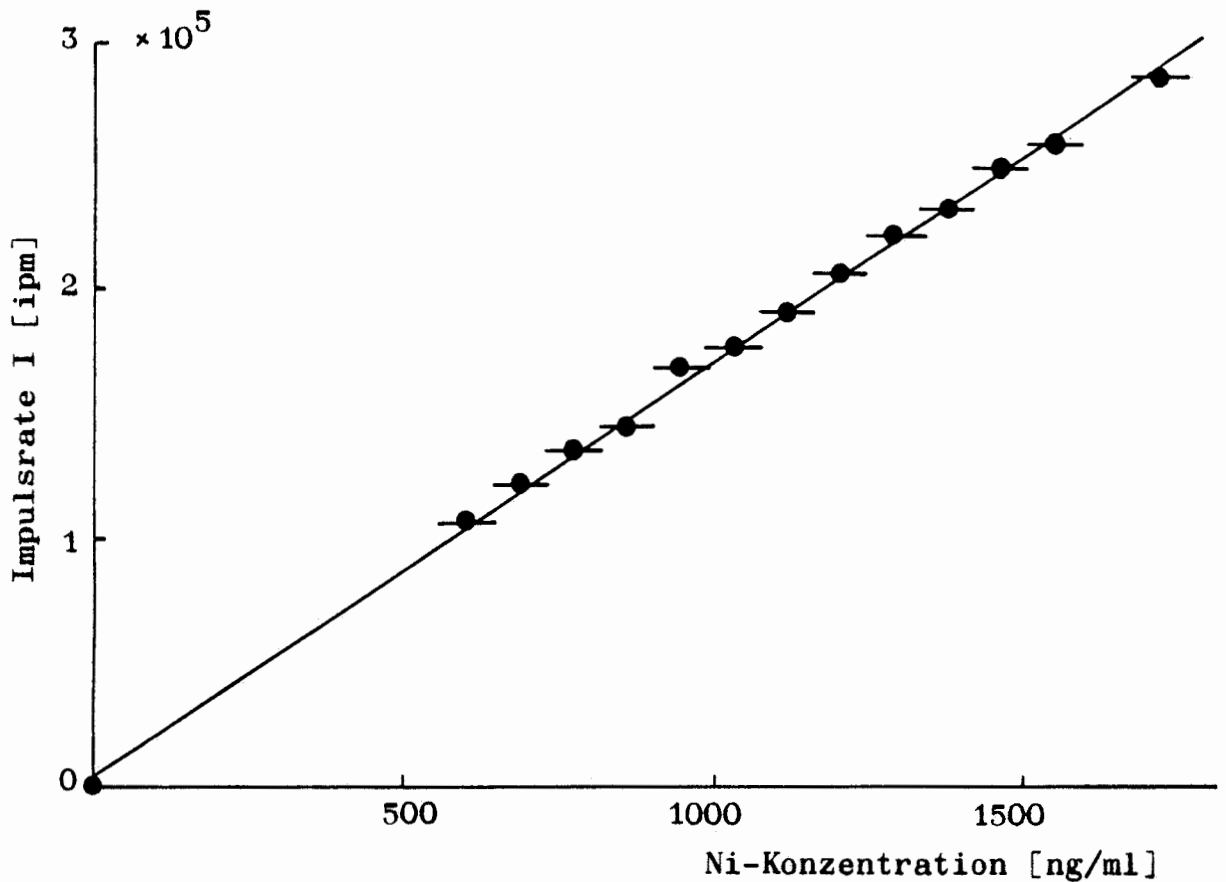


Abb. 2-3 Kalibriergerade der LSC-Messung von Ni-63 im Wasser der Strecke 670. Szintillator Quickszint 401.

Die aus den Kalibriergeraden mittels Regressionsrechnung abgeleiteten Kenndaten, die in Tab. 2-3 zusammengestellt

sind, zeigen nämlich eine gute Übereinstimmung für stark mineralisiertes und schwach mineralisiertes Wasser.

Tab. 2-3 Kennwerte der LSC-Messung von Ni-63 in stark mineralisiertem (Strecke 670) und schwach mineralisiertem Wasser (Söhlde) bei Anwendung von jeweils 15 ml Szintillator und 1 ml Wasser (Meßzeit: 20 min)

Kenngröße	Söhlde-Wasser (Optifluor)	Strecke 670 (Quickszint 401)
Leerwert I_0	50 ipm	68 ipm
Reststreuung R_c	39 ng	18 ng
Empfindlichkeit m	166,2 ipm/ng	165,7 ipm/ng
Wirkungsgrad η *)	0,603 ips/dps	0,602 ips/dps
Kalibrierfaktor K	0,006 ng/ipm	0,006 ng/ipm
Nachweisgrenze stat. (P = 99,9 %)	0,4 ng	0,3 ng
Nachweisgrenze real (P = 95 %)	104 ng	50 ng

*) Anm.: Wirkungsgrad der ^{63}Ni -Messung in deionisiertem Wasser und Monophase: $\eta = 0,698$ ips/dps. $A_0 = 4,39$ dps/ng.

2.3.4.1.3. U-233

Durch Anpassung der Szintillatoren an den Mineralisierungsgrad der Versuchswässer konnten auch ^{233}U -haltige Wasserproben nach den Verteilungsexperimenten direkt mittels LSC untersucht werden. Abbildung 2-4 zeigt als Beispiel das in stark mineralisiertem Wasser direkt gemessene

LSC- α -Spektrum von U-233.

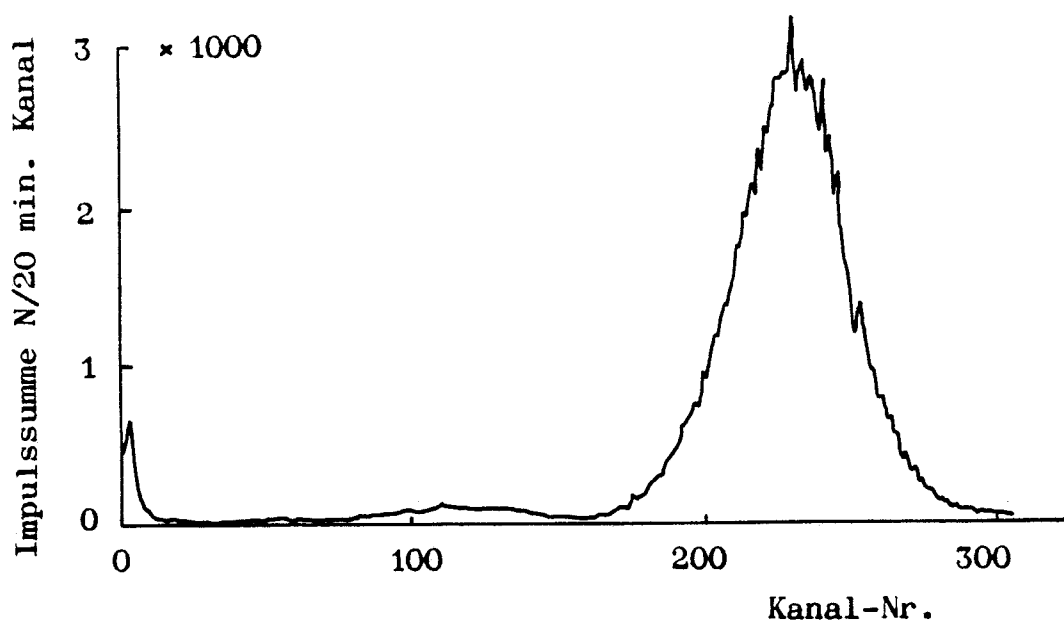


Abb. 2-4 α -Energiespektrum (LSC) von U-233 in schwach mineralisiertem Wasser. Szintillator: Optifluor. Tricarb 4000.

Über die analytischen Kenngrößen bei Messung von U-233 in schwach mineralisiertem Wasser informiert Tab. 2-4

Tab. 2-4 Kennwerte der LSC-Messung von U-233 in schwach mineralisiertem Wasser bei Anwendung von 15 ml Szintillator Optifluor und 1 ml Wasser (Meßzeit: 20 min)

Kenngröße	Wert
Leerwert I_0	29 ipm
Reststreuung R_c	2,6 ng
Empfindlichkeit m	20,68 ipm/ng

Kenngröße	Wert
Wirkungsgrad η	0,966 ips/dps
Kalibrierfaktor K	0,048 ng/ipm
Nachweisgrenze stat. (P = 99,9 %)	0,175 ng
Nachweisgrenze real (P = 95 %)	8,1 ng

2.3.4.1.4. Pa-233, Ac-227, Th-234/Th-228 und Pb-210

In Grundsatzuntersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß sich auch die Radionuklide Pa-233, Ac-227, Th-234/Th-228 und Pb-210

- in schwach mineralisiertem Söhlde Wasser mit Optifluor
- in stark mineralisiertem Wasser der Strecke 670 mit Quickszint

direkt bestimmen lassen.

2.3.4.2. Nachweisgrenzen

Tab. 2-5 enthält die aus den LSC-Kalibriergeraden mit Hilfe der Regressionsrechnung ermittelten Nachweisgrenzen der untersuchten Radionuklide. Die γ -spektrometrischen Nachweisgrenzen liegen etwa um den Faktor 10 höher.

Tab. 2-5 Reale Nachweisgrenzen $C_{g,real}$ (P = 95 %) der eingesetzten Radionuklide

Nuklid	$C_{g,real}$ [mol/l]	$C_{g,real}$ [g/ml]
U-233	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$8,2 \cdot 10^{-9}$
Th-234	$6,0 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$
Ra-226	$2,8 \cdot 10^{-11}$	$6,3 \cdot 10^{-11}$
Pa-233	$4,3 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
Ac-227	$\sim 1,0 \cdot 10^{-12}$	$\sim 2,3 \cdot 10^{-13}$
Pa-210	$2 \cdot 10^{-12}$	$4,2 \cdot 10^{-13}$
Ni-63	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$

Über die bei den Versuchen eingesetzten Nuklidkonzentrationen informiert Tab. 2-6. Die Werte wurden aus den niedrigsten und höchsten Impulsraten von LSC-Bezugsmessungen abgeleitet, die parallel zu allen Verteilungsversuchen liefen.

Tab. 2-6 Bei Batchversuchen meist eingesetzte Konzentrationsbereiche der Radionuklide

Nuklid	Niedrigste Konzentration [mol/l]	Höchste Konzentration [mol/l]
U-233	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$8,7 \cdot 10^{-7}$
Th-234	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$4,2 \cdot 10^{-13}$
Ra-226	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-9}$

Nuklid	Niedrigste Konzentration [mol/l]	Höchste Konzentration [mol/l]
Pa-233	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$4,3 \cdot 10^{-11}$
Ac-227	$\sim 3,3 \cdot 10^{-11}$	$\sim 8,4 \cdot 10^{-10}$
Pb-210	$1,09 \cdot 10^{-10}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$

2.4. Versuchsdurchführung bei Batchversuchen

2.4.1. Versuchsauswertung

2.4.1.1. Bestimmungsgleichungen

Zur Gewährleistung der aus Sorptions- und Desorptionsversuchen abgeleiteten K_d -Werte ist wesentlich, daß die Gleichgewichtsbedingung

$$K_d = \frac{c_1}{c_2} \quad (2-18)$$

erfüllt ist (c_1 , c_2 = Gleichgewichtskonzentration der Elemente in den Phasen 1 [fest] und 2 [Lösung]). Es wurde deshalb darauf geachtet,

- daß der Zustand der Komponenten während des Verteilungsprozesses möglichst nicht verändert wird
- daß die Zusammensetzung beider Phasen möglichst konstant bleibt und
- daß die Einstellung des u.a. von Alterungs- und Diffusionsprozessen abhängigen thermodynamischen Gleichgewichts - wenn man von den zur Klärung dieser zeit-

abhängigen Vorgänge durchgeführten Versuche ab-
sieht - weitgehend gegeben ist.

Die Bestimmung der Sorptions- R_S -Werte und Desorptions- R_D -
Werte erfolgte unter Anwendung der allgemeinen Bestim-
mungsgleichungen 2-19 bis 2-22:

$$\text{Sorpton: } R_S = \frac{m_S/M}{m_1/V} = \left(\frac{m_S}{m_1} \right) \cdot \frac{V}{M} = q \cdot \frac{V}{M} \quad (2-19)$$

$$\text{bzw. } R_S = \frac{c_A^S - c_E^S}{c_E^S} \cdot \frac{V}{M} \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right] \quad (2-20)$$

$$\text{Desorption: } R_D = \frac{m_S - m_1'}{m_1'} \cdot \frac{V}{M} = \left(\frac{m_S'}{m_1'} \right) \cdot \frac{V}{M} \quad (2-21)$$

$$\text{bzw. } R_D = \frac{(c_A^S - c_E^S) - c_E^S}{c_E^d} \cdot \frac{V}{M} \left[\frac{\text{ml}}{\text{g}} \right] \quad (2-22)$$

In den Gleichungen bedeuten: m_S , m_S' , m_1 , m_1' = Massen der
Nuklide am Feststoff (s) bzw. in Lösung (l) beim Sorp-
tions- bzw. Desorptionsversuch. V = Lösungsvolumen [ml].
 M = Masse der Gesteinsprobe [g]. c_A^S , c_E^S , c_E^d = Aktivitäts-
bzw. Massenkonzentration (nCi/ml; ng/ml etc.) des Nuklids
in der Lösung zu Beginn (c_A) bzw. am Ende (c_E) der Sorp-
tions- bzw. Desorptionsmessung. q = Verteilungskoeffizient.

2.4.1.2. Kontrollmessungen

Zur Überprüfung der Richtigkeit der mittels Flüssigszintil-
lationsmessung im Batchversuch ermittelten Sorptions- und

Desorptionswerte wurden Sandproben nach dem Desorptions-schritt bei den hierfür geeigneten Radionukliden gamma-spektrometrisch ausgewertet. Durch Messung der am Sand nach der Desorption haftenden Radionuklide können nämlich die mittels LSC erhaltenen Aktivitätskonzentrationen c_A^S , c_E^S und c_E^d überprüft werden, da für den Desorptions- R_D -Wert gilt

$$R_D = \frac{c_{\text{Sand}}^d}{c_E^d} \quad (2-23)$$

und außerdem für die am Sand sorbierte Radionuklidkonzentration anzusetzen ist:

$$c_{\text{Sand}} = (c_A^S - c_E^S) - c_E^d \quad (2-24)$$

Aus der Übereinstimmung der mittels LSC und gammaspektrometrisch ermittelten R_D -Werte ließ sich somit der störungsfreie Ablauf des Batchexperiments feststellen.

2.4.2. Versuchsablauf

Die im Batchverfahren angewandte Versuchstechnik umfaßte im Einklang mit den Richtlinien des US/FRG-Workshops [11] folgende Einzelschritte:

1. Herstellung der Nuklidlösungen mit den Grundwasser-simulaten, Lagerung der Lösungen und Filtration
2. Messung der Nuklid-Anfangskonzentration c_A
3. Einstellung der für die Sorptionsmessungen vorgesehenen Bedingungen (pH-Wert, Fremdsalze usw.)
4. Zugabe der geologischen Probe der Masse M [g] zum Lösungsvolumen V [ml]

5. Schütteln der Wasser/Feststoff-Mischungen über einen bestimmten Zeitraum
6. Zentrifugieren der Proben, Abziehen der Lösung bzw. eines Lösungsanteils (1 ml) mit einer Kolbenpipette unter Einschaltung eines 0,4 μm Nucleoporefilters
7. Messung des pH-Werts und der Nuklidkonzentration c_E
8. Zugabe eines nuklid-freien Grundwasser-Volumens V' zur beladenen Feststoffprobe für die Durchführung des Desorptionsversuchs über verschiedene Schüttelzeiten
9. Zentrifugieren der Probe zur Phasentrennung, Abziehen der Lösung bzw. eines Lösungsanteils (von 1 ml)
10. Messung der Konzentration c_E^d und des pH-Werts
11. Berechnung der Sorptions- und Desorptionswerte R_S bzw. R_D mit Gl. 2-20 bzw. 2-22.

2.4.3. Anmerkungen zu den Einzelschritten des Versuchsablaufs

2.4.3.1. Markierung der Wasserproben

Für die Batchversuche wurden jeweils 100 ml Grundwasser unter Ausgleich von pH-Änderungen und Filtration eventuell gebildeter Niederschläge (0,4 μm \emptyset Nucleoporefilter) mit 0,1 - 1 ml Nuklid-Stammlösungen versetzt und 4 Wochen bis zur Gleichgewichtseinstellung belassen, d.h., konditioniert. Zur Kontrolle der Stabilität der Tracerlösungen bzw. zur Feststellung eventueller Konzentrationsänderungen wurde die Radioaktivität ausgewählter Lösungen während dieses Zeitraums wöchentlich einmal gemessen und außerdem die Radionuklidkonzentration der übrigen Proben jeweils nach 4 Wochen bestimmt.

Die Stammlösungen waren hergestellt worden

- aus $^{226}\text{RaCl}_2$ -Lösungen (pH = 2,5)
- durch geringe Verdünnung einer auf 1 ml eingeeengten 8 n salzsauren $^{234}\text{ThCl}_4$ -Lösung, die nach der Säulenabtrennung von Uran anfiel
- durch Verdünnung von $^{233}\text{UO}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen
- aus dem $^{233}\text{Pa}/^{232}\text{Th}$ -Mischoxid durch Lösung in HNO_3 + Flußsäure (1 Tropfen), Eindampfen zur Trockne, Aufnahme mit Wasser und Filtration
- aus im Verhältnis 1 : 5000 verdünnten, salzsauren $^{227}\text{Ac(III)}$ -Lösungen
- durch Verdünnung einer (1 mCi) $^{210}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung
- durch Verdünnung einer 0,1 molaren salzsauren $^{63}\text{NiCl}_2$ -Lösung.

2.4.3.2. Schütteltechnik

Bei den Batchexperimenten wurde mit jeweils fünf langsamen Umdrehungen (von je 10 sec) in 10 min über Kopf geschüttelt. Es lagen aerobe Versuchsbedingungen vor.

Bei Messung von Temperatureinflüssen erfolgte das Schütteln mit Hilfe einer langsam drehenden Scheibe, die in einem Wärme- bzw. Kühlschrank stand.

2.4.3.3. Probenbehälter

Als Probenbehälter wurden Polyäthylenfläschchen (Firma Zinser) mit einem Durchmesser von 2,5 cm und einem Volumen von 25 ml eingesetzt.

Für die Wahl des Behältermaterials waren Versuche entscheidend, die an konditionierten Lösungen eine von der Art des Gefäßmaterials abhängige zeitliche Abnahme der Nuklidkonzentration erkennen ließen.

2.4.3.4. Schüttelversuchsbedingungen

Bei einem Teil der Schüttelversuche betrug das Lösungsvolumen $V = 7$ ml und die Gesteinseinwaage $M = 4$ g. Zur besseren Anpassung an die geologischen Bedingungen wurden die Versuche aber auch mit $V = 7$ ml und $M = 6$ g angesetzt.

Als Kontaktzeiten wurden für die Sorption meist 14 Tage und für die Desorption zusätzlich 7 Tage gewählt. Sorptions(R_S)- und Desorptions(R_D)-Werte der untersuchten Nuklide blieben nach diesen Versuchszeiten weitgehend konstant.

2.4.3.5. Phasentrennung

Die Proben wurden nach Abschluß der Sorptions- bzw. Desorptionsversuche jeweils 20 min bei 3000 U/min zentrifugiert und anschließend durch Nucleoporefilter (0,4 μm \emptyset) gesaugt. Spritzen und Filtrationsvorsätze bestanden aus Polycarbonat.

2.4.3.6. Kontrollmessungen

Parallel zum Batchversuch wurden jeweils Grundwasser/Radionuklid-Proben ohne Sediment zur Feststellung und Korrektur von Wandadsorptionseffekten geschüttelt und vermessen.

2.5. Versuchsführung bei Säulendurchlaufmessungen

2.5.1. Auswertungsgrundlagen

Die Säulendurchlaufversuche wurden mit den in [12-15] beschriebenen Grundsatzgleichungen, die auf allgemeinen säulenchromatographischen Beziehungen aufbauen, ausgewertet. Nach diesen Beziehungen besteht zwischen dem aus mittlerer Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers (v_a) und mittlerer Transportgeschwindigkeit des Radionuklids (v_T)

abgeleiteten Verzögerungsfaktor r_D

$$r_D = \frac{v_a}{v_T} \quad (2-25)$$

und dem Verteilungskoeffizienten K_d der Zusammenhang

$$r_D = 1 + \frac{\varrho}{n_{\text{eff}}} \cdot K_d \quad (2-26)$$

(n_{eff} = effektiver Porenraum. ϱ = Trockenraumdichte [g/cm³]).

Zur Ableitung von K_d -Werten aus Verzögerungsfaktoren mußten deshalb jeweils bestimmt werden

- die mittlere H₂O-Abstandsgeschwindigkeit v_a nach Gl. 2-27 bzw. 2-28 aus der Zeit t_{50} , die ³H¹HO bis zum 50 %igen Durchlaufen einer Säule der Länge l benötigt

$$v_a = \frac{l}{t_{50}} \quad (2-27)$$

bzw.

$$v_a = \frac{l}{\frac{V_{50}^{\text{H}_2\text{O}}}{V_w} / v_t} \quad (2-28)$$

($V_{50}^{\text{H}_2\text{O}}$ = Volumen bis zum Durchbruch von 50 % ³H¹HO
= Porenvolumen V_w . v_t = Tropfgeschwindigkeit)

- die mittlere Radionuklid-Transportgeschwindigkeit v_T nach Gl. 2-29 aus dem in der Zeit t_{50}^{RN} von 50 % des aufgegebenen Radionuklids in der Säule zurückgelegten Weg d

$$v_T = \frac{d}{t_{50}^{RN}} = \frac{d}{V_{50}^{RN}/v_t} \quad (2-29)$$

bzw. nach Gl. 2-30 aus der bis zur Elution von 50 % des Radionuklids aus der Säule der Länge l benötigten Zeit t_{50}^{RN}

$$v_T = \frac{l}{t_{50}^{RN}} = \frac{l}{V_{50}^{RN}/v_t} \quad (2-30)$$

(V_{50}^{RN} = Volumen bis zur Verschiebung von 50 % Radionuklid um d [cm] in der Säule bzw. bis zur 50 %igen Elution des Radionuklids. v_t = Tropfgeschwindigkeit)

- die Trockenraumdichte ϱ aus der Lockergesteinsmasse M und dem Säulenvolumen V_s (= Sand-Feuchtvolumen)

$$\varrho = \frac{M}{V_s} \quad (2-31)$$

- die effektive Porosität n_{eff} des in der Säule eingelagerten Sediments aus dem mit $^3H^1HO$ gemessenen Durchbruchvolumen $V_{50}^{H_2O} = V_w$ und dem Säulenvolumen V_s nach Gl. 2-32

$$n_{eff} = \frac{V_w}{V_s} \quad (2-32)$$

2.5.2. Versuchsablauf

2.5.2.1. Apparatur

Für die Versuche wurden aufgrund der verhältnismäßig großen Verteilungskoeffizienten von Uran und Folgeprodukten

zwei verschieden dimensionierte Säulenarten eingesetzt:

- Typ I mit 20 cm Füllhöhe und 3 cm Durchmesser
- Typ II mit 12 cm Füllhöhe und 2 cm Durchmesser.

Als Materialien wurden benutzt: Polyäthylen für das Rohr, PVC für die Stopfen und Silikonkautschuk für den Zuleitungsschlauch.

2.5.2.2. Einbringen der Gesteine

Die mit dem zugehörigen Grundwasser ins Gleichgewicht gesetzten Gesteine wurden naß in die Säulen eingebracht und durch leichtes Andrücken verdichtet.

2.5.2.3. Tracerzugabe

Die für Säulenversuche eingesetzten Tracerlösungen entsprachen den zu Batchversuchen herangezogenen Lösungen; sie enthielten jedoch meist höhere Radionuklidkonzentrationen.

Von den Lösungen wurden jeweils 3 ml auf das Gestein aufgebracht, bis zum Einziehen der Lösungen in die Lockergesteinsprobe gewartet und dann mit 3 ml Grundwasser mit einer dem Säulendurchlaufversuch entsprechenden Tropfgeschwindigkeit nachgespült.

2.5.2.4. Versuchsparameter

Die bei den Säulendurchlaufversuchen eingestellten Tropfgeschwindigkeiten v_t lagen zwischen 2 - 8 ml/h und entsprachen somit Filtergeschwindigkeiten

$$v_f = \frac{v_t}{F} \quad (2-33)$$

von $8,3 \cdot 10^{-5}$ bis $7,0 \cdot 10^{-4}$ cm/s (F = Säulenquerschnitt).

Für die nach Gl. 2-32 bestimmten effektiven Porositäten n_{eff} wurden Werte zwischen 0,36 und 0,79 erhalten. Das zur Ableitung von n_{eff} notwendigen Porenvolumen folgte dabei aus den ^3H -Konzentrationsdurchgangskurven von $^3\text{H}^1\text{HO}$ -Tracerlösungen.

2.5.2.5. Versuchsauswertung

Die Versuchsauswertung mußte danach ausgerichtet werden, ob das aufgegebene Radionuklid in der vorgegebenen Versuchszeit auf der Säule verblieb oder im Säulenauslauf vollständig zur Elution kam.

Beim Verbleib des Radionuklids auf der Säule wurde der Sand in mehreren, meist 5 - 6 Fraktionen aus der Säule herausgedrückt, mit 2 n HNO_3 eluiert und das Nuklid im Eluat bestimmt.

Bei der Elution des Radionuklids wurden am Säulenauslauf mit einem Fraktionssammler Fraktionen von 4 - 8 ml entnommen und die Aktivität in je 1 ml dieser Fraktionen bestimmt. Die Elutionsmaxima (v_{50}^{RN}) der auf diese Weise erhaltenen Konzentrationsdurchgangssummen führten mit der Sedimenthöhe l und dem eingestellten Säulendurchfluß v_t nach Gl. 2-30 zur Transportgeschwindigkeit v_T .

Die verschieden ermittelten Radionuklid-Transportgeschwindigkeiten v_T ergaben mit den aus den Konzentrationsdurchgangskurven des $^3\text{H}^1\text{HO}$ abgeleiteten Abstandsgeschwindigkeiten v_a nach Gl. 2-25 die Verzögerungsfaktoren, die mit der effektiven Porosität n_{eff} der beladenen Säule und der Trockenraumdichte Q in K_d -Werte (Gl. 2-26) umgerechnet werden konnten.

2.6. Versuchsführung bei Diffusionsmessungen

2.6.1. Meßverfahren

Für Diffusionsuntersuchungen an Festgesteinsproben (vgl.

hierzu [16,17]) wurde das in Abb. 2-5 wiedergegebene Diffusionsgefäß konstruiert und eingesetzt.

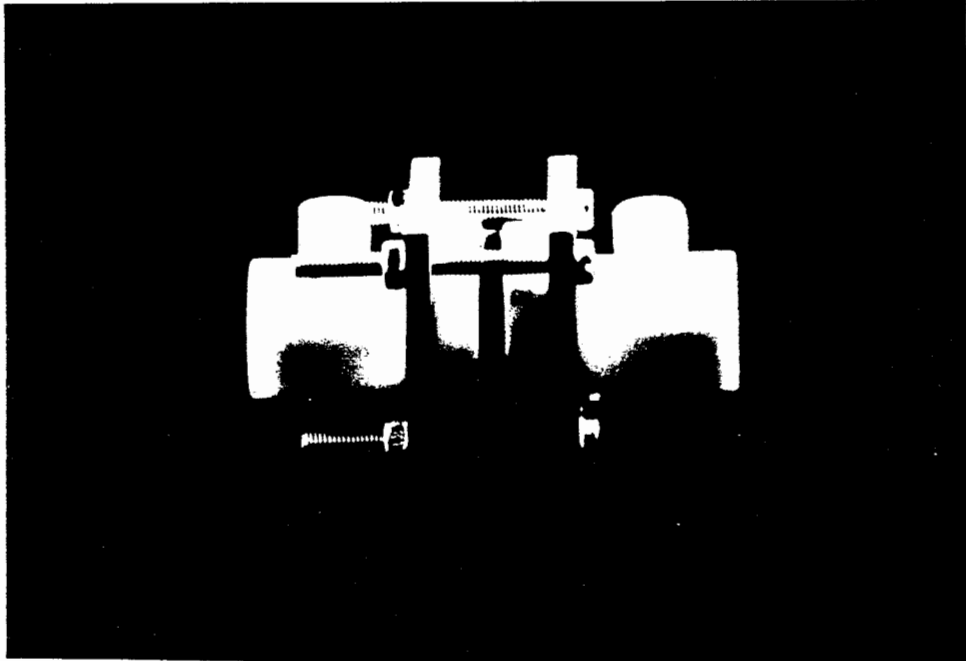


Abb. 2-5 Diffusionsgefäß zur Bestimmung der Migration von Radionukliden durch Festgesteinsproben.
Volumen der Teilbehälter: 14 ml
Gesteinsschnitt-Größe: $F \approx 20 \times 20$ mm.
 $d > 1,4$ mm
Entnahmenvolumen: 0,1 - 1 ml

Im Gefäß trennt jeweils ein eingebetteter Gesteinsschnitt die mit dem zur Untersuchung vorgesehenen Radionuklid versetzte Lösung von der nuklidfreien Ausgangslösung. Durch Analyse der in bestimmten Abständen der nuklidfreien Ausgangslösung entnommenen Proben kann somit die Migration von Radionukliden durch das Gestein an Hand der zeitlichen Zunahme der Radionuklidkonzentration erfaßt werden.

2.6.2. Auswertung

Die Berechnung des Verteilungskoeffizienten K_d verlangt die Ableitung des Diffusionskoeffizienten D und des Kapazitätsfaktors α aus den Migrationskurven. Aus Gl. 2-34

$$r_D = 1 + \frac{\varrho}{n} \cdot K_d \quad (2-34)$$

folgt nämlich

$$K_d = \frac{r_D n - n}{\varrho}, \quad (2-35)$$

so daß mit

$$\alpha = n \cdot r_D \quad (2-36)$$

gilt:

$$K_d = \frac{\alpha - n}{\varrho} \quad (2-37)$$

(ϱ = Gesteinsdichte. n = Porosität).

Die zur Berechnung von α bzw. K_d erforderlichen Werte können dabei den Durchbruch- bzw. Migrationskurven entnommen werden:

1. Der Diffusionskoeffizient D [cm^2/s] ergibt sich aus der Steigung der Durchbruchkurve mittels Gl. 2-38:

$$D = \frac{\frac{c_2''}{c_1} \frac{V \cdot l}{F} - \frac{c_2'}{c_1} \frac{V \cdot l}{F}}{t'' - t'} \quad (2-38)$$

In Gl. 2-38 bedeuten:

- c_2'' , c_2' = Radionuklidkonzentration auf der inaktiven
Versuchsseite nach der Zeit t_2'' bzw. t_2'
in [ipm/ml]
 c_1 = Radionuklidkonzentration zu Versuchsbeginn
[ipm/ml]
 F = Gesteinsfläche ($\hat{=} 4$ [cm²])
 l = Gesteinsdicke [cm]
 V = Volumen des Probengefäßes ($\hat{=} 14,5$ ml).

2. Der Kapazitätsfaktor α folgt mit dem Diffusionskoeffi-
enten D aus der (extrapolierten) Durchbruchzeit t_D [s]
nach

$$\alpha = \frac{6 \cdot t_D \cdot D}{l^2} \quad (2-39)$$

2.7. Randbedingungen der Sorptions-/Desorptionsexperi- mente

2.7.1. Batchversuche

Zur Feststellung der Beeinflußbarkeit des Sorptions- und
Desorptionsverhaltens wurden bei den Batchversuchen an
einigen ausgewählten Nukliden folgende Randbedingungen
festgelegt:

- Korngröße der Gesteinsfraktionen (20 \gg Fr \gg 6.
6 \gg Fr \gg 2. 2 \gg Fr \gg 0,2 mm)
- Schüttelzeit (bis 8 Wochen)
- Volumen-Massen-Verhältnis (0,5 - 7 ml/g)
- Nuklidkonzentration (10^{-4} - 10^{-8} mol/l)
- NaCl-Konzentration (0,5 - 4 mol/l)
- NaHCO₃-Konzentration (0,5 - 4 mol/l)
- EDTA-Konzentration (10^{-4} - 10^{-2} mol/l)
- Detergentienzusatz (Maranilsäure 1 mg/ml)
- Huminsäurezusatz ($2 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-1}$ mg/ml)
- Temperatur (5 - 50⁰ C).

3. Ergebnisse

3.1. Analytische Bestimmungen

3.1.1. Cs- und Sr-Bestimmung

Cs- und Sr wurden mit dem Flammenphotometer M 7 DC in den mit 2 n HCl aufgeschlossenen Festgesteinsproben gemessen. Die in Tab. 3-1 zusammengestellten Meßwerte folgen aus jeweils 5 Einzelbestimmungen.

Tab. 3-1 Sr- und Cs-Gehalte der Konrad-Festgesteinsproben in µg/g (bzw. ppm). Flammenphotometrische Messung. Fraktion: 2 mm > Fr > 0,2 mm. Jeweils 5 Einzelbestimmungen.

Proben-Bezeichnung	Nr.	Sr [µg/g]	Cs [µg/g]
Lamarcki Pläner	6	3035 ± 22	25,3 ± 0,1
Rotpläner	22	2513 ± 25	28,9 ± 0,2
Rhotomagensis Pläner	40	3030 ± 21	26,6 ± 0,2
u/m Cenoman	5	2685 ± 29	29,7 ± 0,5
Erzkalke	17	2500 ± 1	32,3 ± 0,3
Kimmeridge	33	3515 ± 38	36,0 ± 0,2
Hangendes Erz	18	1500 ± 15	25,3 ± 0,4
Liegendes Erz	16	1567 ± 11	23,7 ± 0,1
Fladentonstein	32	1961 ± 11	32,3 ± 0,0
Heersumer Schichten	40	1665 ± 13	86,1 ± 3,7

3.1.2. Bestimmung von Uran, Thorium und Kalium

Die U-, Th- und K-Gehalte wurden aus den γ -Spektren der Konrad-Festgesteinsproben bestimmt (102 x 102 Bohrloch-Szintibloc mit Elvira), wobei für den Nachweis

- von Thorium der γ -Peak bei 2860 keV (Tl-208)
- von Uran der γ -Peak bei 1760 keV (Bi-214)
- von Kalium der γ -Peak bei 1460 keV (K-40)

zur Auswertung kam. Aufgrund der gegenseitigen Störung der γ -Peaks mußten über eine Kalibrierung mit Standards Korrekturgleichungen für die U-, Th- und K-Gehaltsbestimmung aufgestellt werden. Die dabei erreichten Nachweisgrenzen betragen für Uran $C_g = 0,12$ ppm, Thorium $C_g = 0,5$ ppm und K = 0,01 %.

Tab. 3-2 U-, Th- und K-Gehalte der Konrad-Festgesteinsproben in $\mu\text{g/g}$ (ppm) bzw. %. Jeweils 3 Einzelbestimmungen der Fraktionen \sphericalangle 20 mm, \sphericalangle 6 mm und \sphericalangle 2 mm.

Proben-Bezeichnung	Nr.	Uran [$\mu\text{g/g}$]	Thorium [$\mu\text{g/g}$]	Kalium [%]
Lamarcki Pläner	6	0,68	1,29	0,35
Rotpläner	22			
20 \sphericalangle Fr \sphericalangle 6		0,57	2,21	0,53
6 \sphericalangle Fr \sphericalangle 2		0,69	2,97	0,84
2 \sphericalangle Fr \sphericalangle 0,2		0,62	3,88	1,00
Rhotomagensis Pläner	40	0,81	2,20	0,41
u/m Cenoman	5	1,55	3,53	0,75
Erzkalke	17	1,42	6,25	0,64

Proben-Bezeichnung	Nr.	Uran [$\mu\text{g/g}$]	Thorium [$\mu\text{g/g}$]	Kalium [%]
Kimmeridge	33	1,82	4,02	0,75
Hangendes Erz	18	2,41	26,3	0,28
Liegendes Erz	16	2,99	25,6	0,48
Fladentonstein	32	1,85	7,79	1,19
Heersumer Schichten	40	3,29	22,9	2,2

3.2. Messung der spezifischen Oberfläche (BET)

Zur Feststellung des Einflusses innerer und äußerer Oberflächen auf das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Radionukliden wurde mittels Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption in dem auf der Basis der BET-Methode arbeitenden AREA-Meter die spezifische Oberfläche der Kornfraktionen gemessen. Die verschiedenen Fraktionen, von denen nach Entfernung von anhaftendem Staub mittels Aceton und Trocknen bei 150°C jeweils 1 - 3 g vermessen wurden, ergaben die in Tab. 3-3 zusammengestellten Werte.

Tab. 3-3 Spezifische Oberflächen der verschiedenen Kornfraktionen ($20 \mu\text{Fr} > 6$, $6 \mu\text{Fr} > 2$ und $2 \mu\text{Fr} > 0,2$) der Kornrad-Festgesteinsproben. Messung im AREA-Meter (BET). Doppelbestimmungen.

Proben-Bezeichnung	Nr.	Spez. Oberfläche in m^2/g		
		$2 \mu\text{Fr} > 0,2$	$6 \mu\text{Fr} > 2$	$20 \mu\text{Fr} > 6$
Lamarcki Pläner	6	$8,0 \pm 0,08$	$8,9 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,04$
Rotpläner	22	$13,5 \pm 0,04$	$13,2 \pm 0,1$	$15,4 \pm 0,5$

Proben-Bezeichnung	Nr.	Spez. Oberfläche in m ² /g		
		2 >Fr > 0,2	6 >Fr > 2	20 >Fr > 6
Rhotomagensis Pläner	40	6,6 [±] 0,07	5,3 [±] 0,1	5,6 [±] 0,06
u/m Cenoman	5	14,3 [±] 0,18	13,7 [±] 0,5	12,7 [±] 0,5
Erzkalke	17	7,9 [±] 0,2	8,5 [±] 1,2	3,8 [±] 0,9
Kimmeridge	33	15,8 [±] 0,3	15,7 [±] 0,8	15,6 [±] 0,8
Hangendes Erz	18	18,0 [±] 0,1	15,5 [±] 0,1	17,3 [±] 0,2
Liegendes Erz	16	15,8 [±] 0,4	18,3 [±] 0,07	15,9 [±] 1,3
Fladentonstein	32	19,8 [±] 0,4	19,9 [±] 0,2	20,0 [±] 0,01
Heersumer Schichten	40	32,9 [±] 0,07	29,4 [±] 0,07	25,6 [±] 1,3

Nach diesen Ergebnissen überwiegt bei den verschiedenen Kornfraktionen die innere Oberfläche: Zum einen zeigen die Messungen der einzelnen Körnungen nur geringe Schwankungen. Zum anderen unterscheiden sich die Oberflächen der Körnungen des gleichen Gesteins jeweils nur wenig voneinander.

3.3. Batchversuche

3.3.1. Parameteruntersuchungen

3.3.1.1. Zusammenhang zwischen Sorptions-/Desorptionsverhalten und sorptiver Oberfläche bzw. Korngröße

Zur Erfassung des Sorptions- und Desorptionsverhaltens der verschiedenen Kornfraktionen wurde geprüft, inwieweit die einzelnen Konrad-Festgesteinsproben die für den Batch- bzw. Säulenversuch erforderliche Stabilität in wässrigen Lösun-

gen aufweisen. Das Ergebnis dieser Versuche zeigt Tab. 3-4.

Tab. 3-4 Stabilität der Konrad-Festgesteinsproben beim Schütteln mit Wasser.

Behandlung: Horizontal schüttelnde Maschine.
48 Std.

Wasser: 2121 k. Proben: 3 Stücke 20 }Fr }
6 mm.

Proben-Bezeichnung	Ecken/Kanten + vorhanden - nicht vorh.	Niederschlags- bildung (Ab- rieb/Staub)	Anmerkung
Lamarcki Pläner	-	viel	stark zerfallen
Rotpläner	+	gering	noch s.gut erhalten
Rhotomagensis Pläner	+	gering	s. gut erhalten
u/m Cenoman	-	sehr viel	s. stark zerfallen
Erzkalke	+	gering	noch s.gut erhalten
Kimmeridge	-	sehr viel	s. stark zerfallen
Hangendes Erz	+	gering	noch s.gut erhalten
Liegendes Erz	-	mittelmäßig	stark zerfallen
Fladentonstein	-	viel	stark zerfallen
Heersumer Schichten	-	sehr viel	s. stark zerfallen

Aus den Versuchen ist abzuleiten, daß die Proben

- Rotpläner
- Rhotomagensis Pläner

- Erzkalke und
- Hangendes Erz

bei Behandlung mit Wasser weitgehend unverändert bleiben. Vor allem von diesen Proben kann deshalb das Sorptions- und Desorptionsverhalten verschiedener Kornfraktionen untersucht werden.

Zur Feststellung eines Einflusses der Größe der Festgesteinsproben auf das Sorptions- und Desorptionsverhalten wurde die Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte von der Kontaktzeit und Korngröße deshalb an diesen Gesteinen getestet.

Hierzu wurden jeweils 15 g Gesteinsprobe der verschiedenen Korngrößen in 100 ml Polyäthylenflaschen mit 30 ml konditionierten wässrigen Lösungen der Nuklide mit einer Schüttelgeschwindigkeit von 1 Hin- und Herbewegung pro Sekunde geschüttelt. Die Probenahme, Phasentrennung erfolgt analog zur erprobten Batch-Technik.

Über die zeitliche Abhängigkeit der an den verschiedenen Kornfraktionen gemessenen R_S/R_D -Werte von Uran, Radium, Actinium und Blei informieren die Tab. 3-5 bis 3-10 sowie die Abb. 3-1 bis 3-4.

Tab. 3-5 Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte des Urans ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) von Schüttelzeit und Korngröße. Messung am Rhotomagensis Pläner mit nichtsalinem Modellwasser GoHy 1011.

Fraktion [mm]	Schüttelzeit [Wochen]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
20 \gg Fr \gg 6 (5,6 m ² /g)	1	3,4	12,8
	2	3,4	12,1
	3	5,4	11,9
	4	3,5	13,6
	6	4,1	
	8	4,6	

Fraktion [mm]	Schüttelzeit [Wochen]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
6 > Fr > 2 (5,3 m ² /g)	1	6,7	21,6
	2	7,5	12,3
	3	10,9	12,7
	4	10,5	16,2
	6	8,0	
	8	8,8	
2 > Fr > 0,2 (6,6 m ² /g)	1	16,1	33,6
	2	18,0	15,1
	3	21,5	17,2
	4	16,1	16,7
	6	18,0	
	8	19,0	

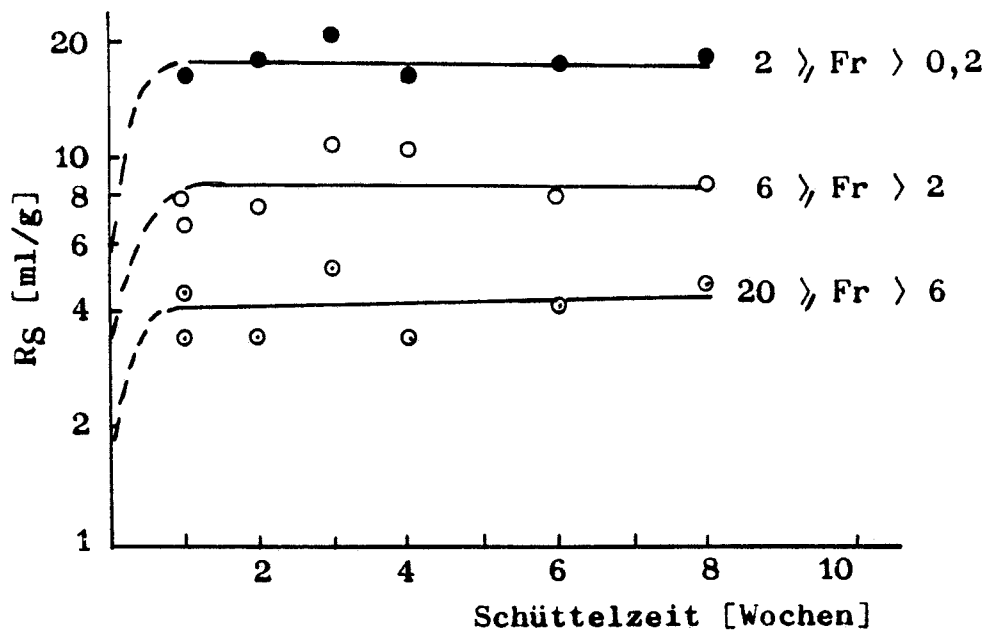


Abb. 3-1 Zeitabhängigkeit der Sorptions- R_S -Werte für Uran an verschiedenen Kornfraktionen der Probe Rhotomagensis Plänen. (Modellwasserprobe GoHy 1011).

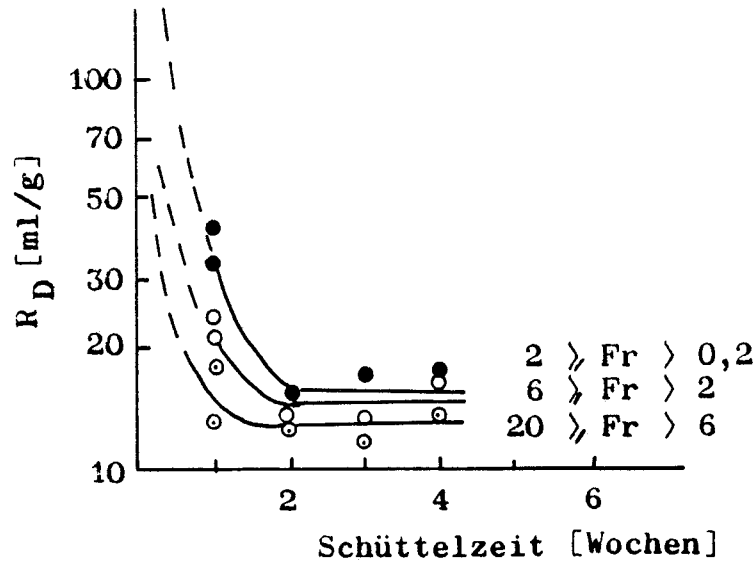


Abb. 3-2 Zeitabhängigkeit der Desorptions- R_D -Werte für Uran an verschiedenen Kornfraktionen der Probe Rhotomagensis Pläner (Modellwasserprobe GoHy 1011).

Tab. 3-6 Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte des Urans ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) von Schüttelzeit und Korngröße. Messung am Rhotomagensis Pläner mit schwach mineralisiertem Söhldewasser.

Fraktion [mm]	Schüttelzeit [Wochen]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
20 >> Fr > 6 (5,6 m ² /g)	1	12,2	19,5
	2	9,1	21,4
	3	9,1	21,4
	4	9,1	19,8
	6	8,8	-
6 >> Fr > 6 (5,3 m ² /g)	1	17,0	22,5
	2	11,7	18,8
	3	11,7	22,4

Fraktion [mm]	Schüttelzeit [Wochen]	R _S [ml/g]	R _D [ml/g]
	4	12,6	21,0
	6	12,6	-
2 > Fr > 0,2 (6,6 m ² /g)	1	20,2	22,2
	2	17,0	20,3
	3	17,0	23,5
	4	17,0	23,5
	6	16,1	-

Tab. 3-7 Abhängigkeit der R_S/R_D-Werte des Urans
(5 · 10⁻⁵ mol/l) von Schüttelzeit und
Korngröße. Messung am Rotpläner mit
schwach mineralisiertem Söhldewasser.

Fraktion [mm]	Schüttelzeit [Wochen]	R _S [ml/g]	R _D [ml/g]
20 > Fr > 6 (15,4 m ² /g)	1	6,8	23,8
	2	7,5	21,5
	3	7,0	19,6
	4	6,8	23,6
	6	6,8	-
6 > Fr > 2 (13,2 m ² /g)	1	11,3	23,3
	2	7,4	19,0
	3	10,5	20,4
	4	7,5	19,0
	6	10,9	-

Fraktion [mm]	Schüttelzeit [Wochen]	R _S [ml/g]	R _D [ml/g]
2 > Fr > 0,2 (15,4 m ² /g)	1	14,6	23,1
	2	10,5	20,4
	3	9,4	20,0
	4	10,1	20,2
	6	9,4	-

Tab. 3-8 Abhängigkeit der R_S/R_D-Werte des Urans
(5 · 10⁻⁵ mol/l) von Schüttelzeit und
Korngröße. Messung an Erzkalk-Serie mit
stark mineralisiertem Wasser der Strecke 670

Fraktion [mm]	Schüttelzeit [Wochen]	R _S [ml/g]	R _D [ml/g]
20 > Fr > 6 (7,9 m ² /g)	1	2,7	7,6
	2	3,1	6,1
	3	3,1	5,3
	4	3,0	5,5
	6	3,2	-
6 > Fr > 2 (8,5 m ² /g)	1	4,8	6,6
	2	3,2	5,7
	3	3,5	6,5
	4	3,7	5,8
	6	4,6	-
2 > Fr > 0,2	1	6,0	8,6
	2	4,2	7,0
	3	4,6	7,3
	4	3,5	6,5
	6	4,1	-

Tab. 3-9 Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte des Pb ($\approx 10^{-5}$ mol/l) von Schüttelzeit und Korngröße. Messung am Probensystem Erzkalk/Hilswasser.

Fraktion [mm]	Schüttelzeit [Tage]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
20 > Fr > 6 (3,8 m ² /g)	7	20,4	23,3
	14	34,3	19,0
	21	35,0	23,9
	28	25,0	
	42	23,6	
6 > Fr > 2 (8,5 m ² /g)	7	19,2	25,4
	14	31,3	19,6
	21	35,0	19,5
	28	27,4	
	42	24,6	
2 > Fr > 0,02 (7,9 m ² /g)	7	19,7	24,7
	14	30,7	21,4
	21	33,7	19,8
	28	28,7	
	42	23,6	

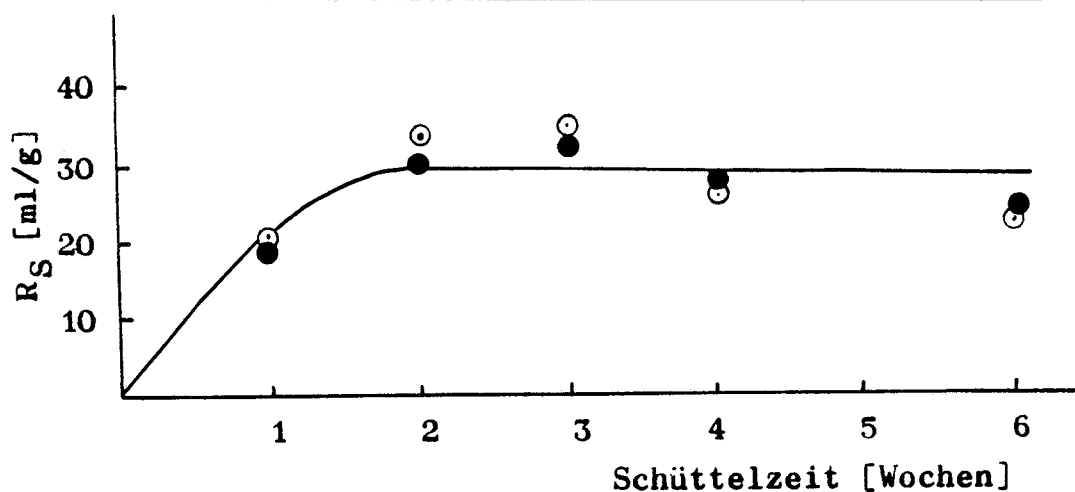


Abb. 3-3 Zeitabhängigkeit der Sorptions- R_S -Werte für Blei an verschiedenen Kornfraktionen der Probe Erzkalk (Modellwasserprobe Hils).

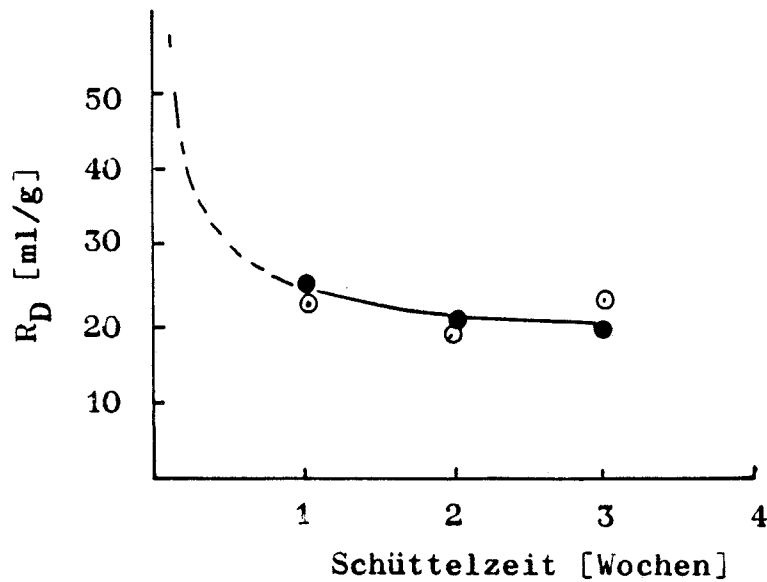


Abb. 3-4 Zeitabhängigkeit der Desorptions- R_D -Werte für Blei an verschiedenen Kornfraktionen der Probe Erzcalc (Modellwasserprobe Hils).

Tab. 3-10 Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte von der Korngröße. Messungen an Erzcalc-Serie und Hangendem Erz mit stark mineralisiertem Hilswasser. Nuklide: U-233, Ra-226, Ac-227 und Pb-210. 6 g Gestein/7 ml Wasser. Doppelbestimmungen.

Nuklid	R_S/R_D [ml/g]	Erzkalke		Hangendes Erz	
		6 \gg Fr \gg 2 (3,8 \pm 0,9)	2 \gg Fr \gg 0,2 (7,9 \pm 0,2)	6 \gg Fr \gg 2 (17,3 \pm 0,2)	2 \gg Fr \gg 0,2 (18 \pm 0,1)
U-233	R_S	9,6 \pm 0,4	3,7 \pm 0,3	126 \pm 15	101 \pm 4
	R_D	12,1 \pm 3,1	7,4 \pm 2,1	93 \pm 3,0	179 \pm 13
Ra-226	R_S	1,36 \pm 0,06	1,63 \pm 0,02	1,23 \pm 0,06	1,36 \pm 0,02
	R_D	1,92 \pm 0,03	1,77 \pm 0,03	1,65 \pm 0,24	1,40 \pm 0,03
Ac-227	R_S	53,5 \pm 0,2	57,5 \pm 0,3	48,8 \pm 2,7	51,7 \pm 0,6
	R_D	71,1 \pm 4,5	81,9 \pm 2,2	68,4 \pm 1,1	73,8 \pm 0,9

Nuklid	R_S/R_D [ml/g]	Erzkalke		Hangendes Erz	
		6 $\gg Fr > 2$ (3,8 \pm 0,9)	2 $\gg Fr > 0,2$ (7,9 \pm 0,2)	6 $\gg Fr > 2$ (17,3 \pm 0,2)	2 $\gg Fr > 0,2$ (18 \pm 0,1)
Pb-210	R_S	681 \pm 10	1,3 \pm 0,04 $\cdot 10^3$	519 \pm 15	> 100
	R_D	2,9 \pm 0,2 $\cdot 10^3$	1,8 \pm 0,08 $\cdot 10^3$	580 \pm 29	> 100
Pb-210	R_S	82 \pm 8	169 \pm 18	103 \pm 3,5	115 \pm 4
(Str.670)	R_D	193 \pm 23	362 \pm 10	146 \pm 15	149 \pm 12

Den Messungen ist zu entnehmen,

- daß sich die R_S/R_D -Gleichgewichtswerte für Uran und Blei an den verschiedenen großen Kornfraktionen der Festgesteinsproben nach etwa 14 Tagen einstellen
- daß beim Uran die am Rhotomagensis Pläner und Rotpläner im schwach mineralisierten Wasser gemessenen Sorptions- R_S -Werte mit abnehmender Kornfraktion trotz übereinstimmender spezifischer Oberflächen bei weitgehend konstanten Desorptions- R_D -Werten zunehmen
- daß beim Uran die an Erzkalke im salinen Wasser der Strecke 670 gemessenen R_S - und R_D -Werte mit dem Übergang zu kleineren Kornfraktionen geringfügig voneinander abweichen
- daß beim Blei sowohl die Sorptions- R_S -Werte als auch die Desorptions- R_D -Werte der verschiedenen Kornfraktionen der Probe Erzkalke und Hangendes Erz im stark mineralisierten Wasser weitgehend unverändert bleiben
- daß beim Ra-226 und Ac-227 keine Unterschiede der im stark salinen Wasser an verschiedenen Kornfraktionen bestimmten R_S - und R_D -Werte festgestellt werden können.

3.3.1.2. Einfluß der Phasentrennung bzw. des Filtrations- schritts

Zur Klärung der Auswirkung der Phasentrennung bzw. des Filtrationsschritts auf Sorptions- und Desorptionsmessungen wurde das Verhalten der in schwach bzw. stark mineralisierten Wasserproben gelösten Radionuklide bei längerer Lagerung durch zeitlichen Aktivitätsvergleich der unfiltrierten und der durch 0,4 µm Nucleoporefilter filtrierten Lösungen untersucht. Die Auswertung der Versuche erfolgte mittels Gl. 3-1

$$S = \left(\frac{I_{o,a} - I_{o,t}}{I_{o,a}} \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (3-1)$$

($I_{o,a}$ bzw. $I_{o,t}$ = spez. Impulsraten zu Beginn der Lagerung bzw. nach der Lagerzeit t).

Durch diese Untersuchungen konnten nicht nur die auf eine Adsorption der Radionuklide an Probengefäßen zurückgehenden Störungen erkannt werden. Vor allem wurden auch Aussagen über die Neigung der Nuklide zur Bildung schwerlöslicher Hydrolyseprodukte bzw. Kolloide und über deren Beeinflussung der Sorptions- und Desorptionsmessungen möglich.

3.3.1.2.1. U-233

Über die Aktivitätsabnahme von U-233 im Süßwasser (Söhle) und Salzwasser (Strecke 670) informiert die Abb. 3-5.

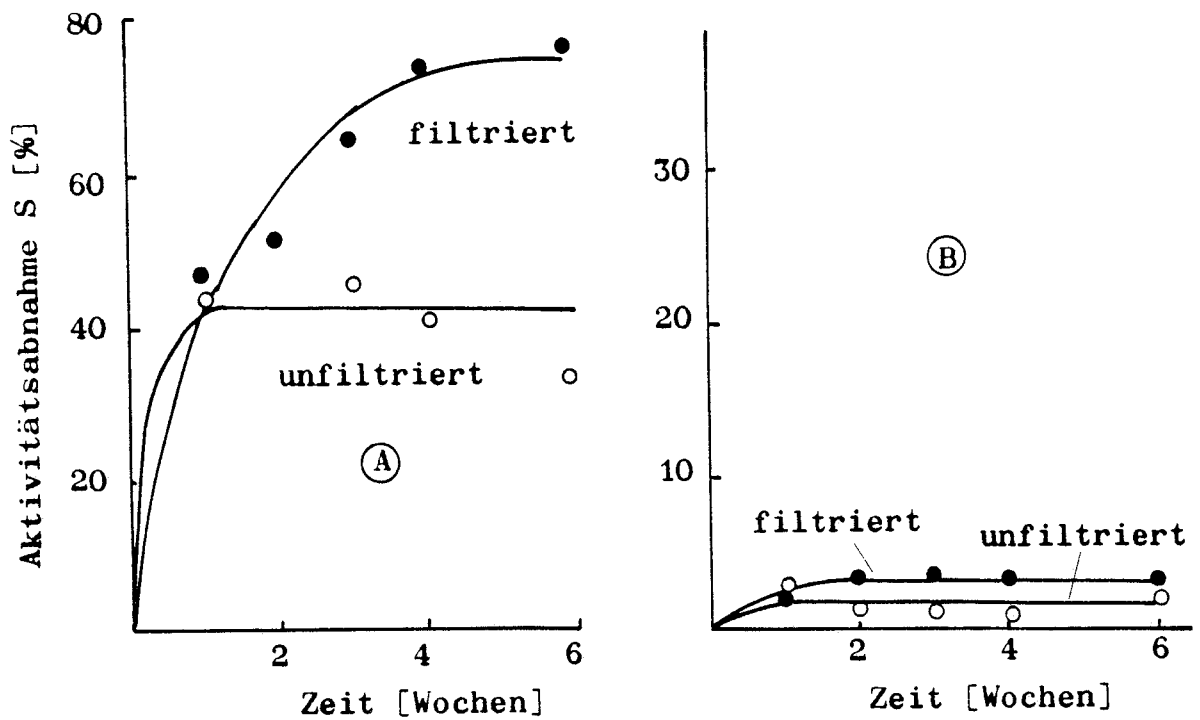


Abb. 3-5 Lagerungsverhalten von U-233 in

- (A) stark mineralisiertem Wasser der Strecke 670
- (B) schwach mineralisiertem Söhlde- wasser.

Nach den Messungen erreicht die Aktivitätsabnahme im stark mineralisierten Wasser der Strecke 670 unfiltriert rd. 40 % und nach Filtration rd. 75 %. Im schwach mineralisierten Söhlde- wasser ist die Abnahme weitgehend vernachlässigbar ($S \approx 3 \%$). Für die starke Abnahme im salzhaltigen Wasser kann wahrscheinlich eine Adsorption von UO_2OH^+ an nach und nach ausfallendem $Fe(OH)_3$ verantwortlich gemacht werden.

3.3.1.2.2. Th-234

Das Lagerungsverhalten von Thorium wird von dessen Übergang in schwerlösliche, polymere Hydrolyseprodukte geprägt. Im

3.3.1.2.4. Ac-227

Aus den in Abb. 3-7 wiedergegebenen Konditionierungskurven von Ac-227 ist zu ersehen, daß die Aktivitätsabnahme im stark mineralisierten Wasser der Strecke 670 unter 15 % liegt, während im Süßwasser nach Filtration nur noch 30 % bzw. ohne Filtrationsschritt 70 % in Lösung bleiben.

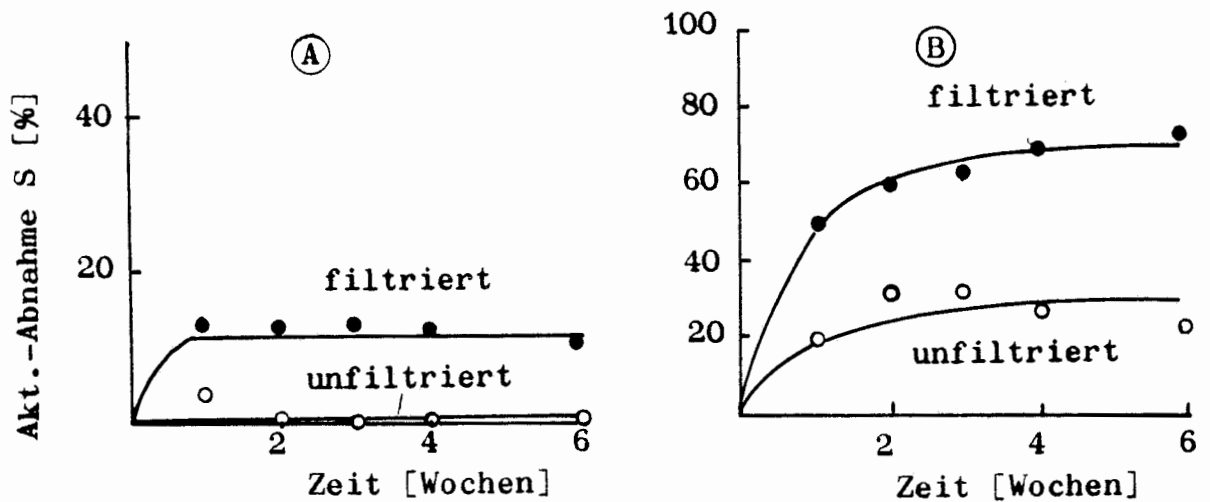


Abb. 3-7 Lagerungsverhalten von Ac-227 in

- Ⓐ stark mineralisiertem Wasser der Strecke 670
- Ⓑ schwach mineralisiertem Söhlde- wasser.

Auch für das Lagerungsverhalten des Ac-227 ist wahrscheinlich eine stärkere Sorption an filtrierbaren Kieselsäure- teilchen als am polynuklearen Eisenhydroxid verantwortlich.

Süßwasser (Söhlde) und Salzwasser (Strecke 670) geht deshalb Th-234 in eine filtrierbare Form über.

3.3.1.2.3. Ra-226

Die zeitliche Aktivitätsabnahme von Ra-226 in den unterschiedlich mineralisierten Wässern zeigt Abb. 3-6.

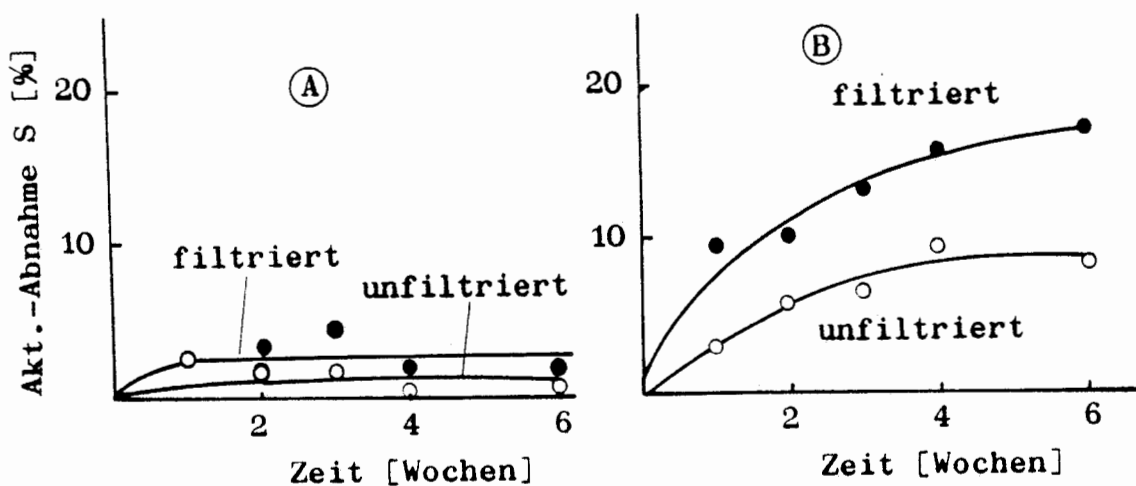


Abb. 3-6 Lagerungsverhalten von Ra-226 in

- Ⓐ stark mineralisiertem Wasser der Strecke 670
- Ⓑ schwach mineralisiertem Söhlde-wasser.

Die im Vergleich zum Salzwasser stärkere Abnahme des gelösten Ra-226 im Süßwasser hängt wahrscheinlich mit einer vernachlässigbaren Sorption der Ra^{2+} -Ionen an Eisenhydroxyd, jedoch mit einer merklichen Sorption an der im Söhldewasser vorhandenen Kieselsäure zusammen.

3.3.1.2.5. Pa-233

Die Neigung zur Bildung schwerlöslicher Hydrolyseprodukte zeigt sich in der raschen Aktivitätsabnahme S ($\sim 99\%$) des in filtrierte Lösungen verbliebenen Pa-233. In stark mineralisiertem Wasser scheinen die mononuklearen Hydrolyseprodukte, wie $\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+}$ oder $\text{PaO}(\text{OH})^{2+}$, sowie die polynuklearen Produkte weniger an den Gefäßwänden sorbiert zu werden als im Süßwasser (vgl. Abb. 3-8):

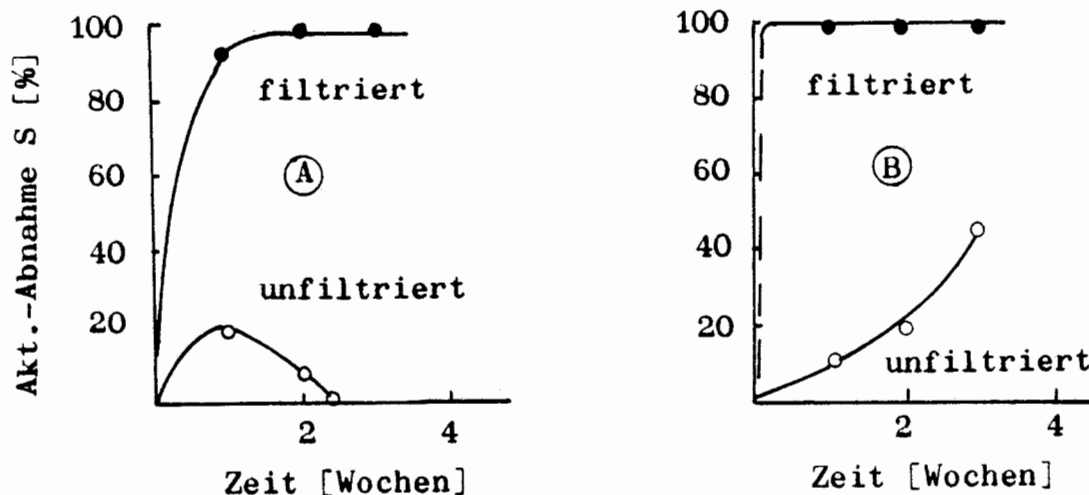


Abb. 3-8 Lagerungsverhalten von Pa-233 in

- Ⓐ stark mineralisiertem Wasser der Strecke 670
- Ⓑ schwach mineralisiertem Söhlde-wasser.

3.3.1.2.6. Pb-210

Bei Lagerung der ^{210}Pb -haltigen Lösungen wird nach Filtration im Salzwasser eine Aktivitätsabnahme S von 15 - 20 % und im Süßwasser aufgrund der Bildung polymerer Hydrolyseprodukte eine Abnahme von 70 - 80 % beobachtet. Wahrscheinlich spielt bei der relativ geringen Sorption im stark mineralisierten Wasser auch die Bildung von PbCl_3^- -Ionen eine Rolle (vgl. hierzu Abb- 3-9):

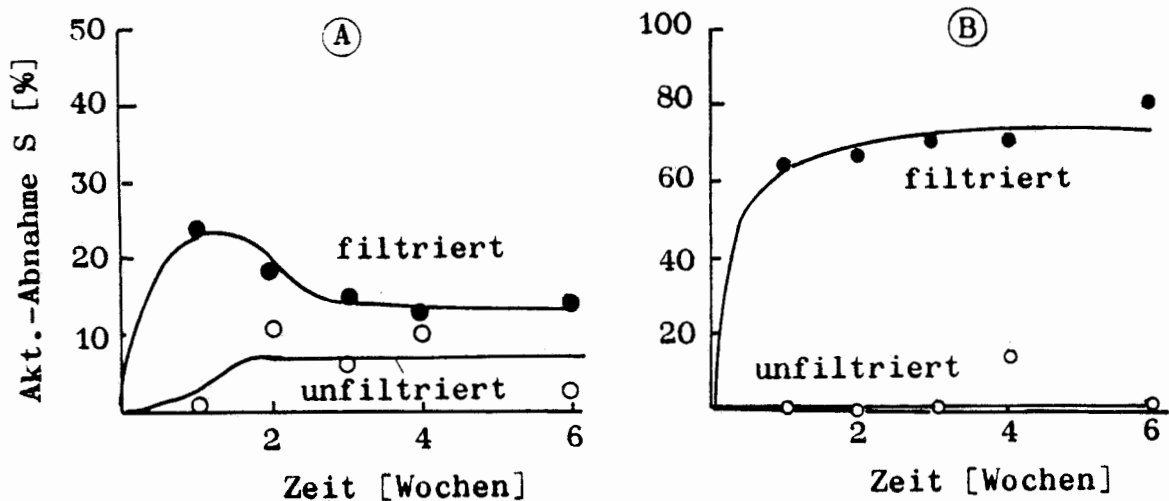


Abb. 3-9 Lagerungsverhalten von Pb-210 in

- (A) stark mineralisiertem Wasser der Strecke 670
- (B) schwach mineralisiertem Söhlde-wasser.

3.3.1.2.7. Ni-63

Messungen des Lagerungsverhaltens von Ni-63 ließen in den salinen Wässern (Strecke 670, Hils) keine Abnahme der Aktivität mit und ohne Filtration erkennen. Nur am schwach

mineralisierten Söhldewasser nahm die Aktivität geringfügig, d.h., um 3,5 bzw. 5 %, in unfiltrierten bzw. filtrierten Lösungen ab. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der geringen Sorptionsneigung der Ni^{2+} -Ionen.

3.3.1.3. Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte von der Schüttelzeit

In Ergänzung der an verschiedenen Korngrößenfraktionen gemessenen Zeitabhängigkeit der R_S/R_D -Werte von Uran und Blei wurde auch die Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte von der Schüttelzeit für Ra-226, Ac-227 und Ni-63 bestimmt. Die Ergebnisse zeigen die Tab. 3-11 bis 3-14 sowie Abb. 3-10.

Tab. 3-11 Abhängigkeit der ^{226}Ra - R_S/R_D -Werte von der Schüttelzeit. Hangendes Erz/Wasser Strecke 670. $V/M \approx 1,1$. Doppelbestimmungen. Fraktion 2 \rangle Fr \rangle 0,2.

Schüttelzeit [Wochen]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
1	1,42	$1,85 \pm 0,02$
2	1,48	$1,93 \pm 0,05$
3	$1,47 \pm 0,01$	$1,60 \pm 0,02$
4	$1,52 \pm 0,04$	$1,82 \pm 0,08$

Tab. 3-12 Abhängigkeit der $^{227}\text{Ac}-R_S/R_D$ -Werte von der Schüttelzeit. Erzkalk/Hilswasser. $V/M \approx 1,1$. Doppelbestimmungen. Fraktion: $2 \gg Fr > 0,2$.

Schüttelzeit [Wochen]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
1	$24,9 \pm 0,05$	$122,9 \pm 11$
2	$20,7 \pm 0,1$	$131,7 \pm 11$
3	$74,4 \pm 1,3$	
4	$84,6 \pm 1,1$	175 ± 11
6	55	98

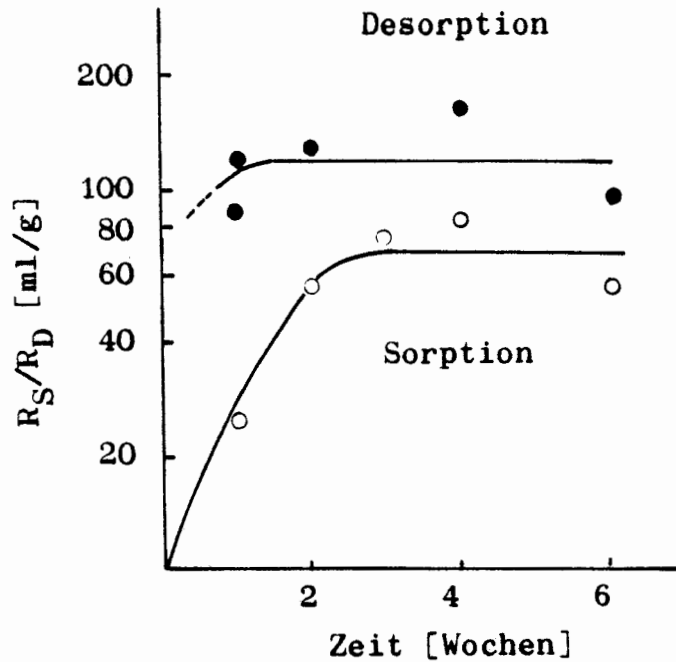


Abb. 3-10 Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte von der Schüttelzeit. Ac-^{227} ($\sim 8 \cdot 10^{-10}$ mol/l). Erzkalk/Hilswasser. $2 \gg Fr > 0,2$. $V/M \approx 1,1$.

Tab. 3-13 Abhängigkeit der ^{63}Ni - R_S/R_D -Werte von der Schüttelzeit. Lamarcki Pläner/Söhldewasser. $V/M \simeq 1,1$. Doppelbestimmungen. Fraktion: 2 \gg Fr $> 0,2$.

Schüttelzeit [Wochen]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
1	21,1 \pm 0,5	56,1 \pm 1,4
2	21,2 \pm 0,06	54,7 \pm 0,3
3	22,7 \pm 0,25	51,9 \pm 1,3
4	23,1 \pm 0,13	53,5 \pm 1,4

Tab. 3-14 Abhängigkeit der ^{63}Ni - R_S/R_D -Werte von der Schüttelzeit. Kimmeridge/Wasser Strecke 670. $V/M \simeq 1,1$. Doppelbestimmungen. Fraktion: 2 \gg Fr $> 0,2$.

Schüttelzeit [Wochen]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
1	2,15 \pm 0,07	5,76 \pm 0,30
2	2,63 \pm 0,01	6,06 \pm 0,13
3	3,08 \pm 0,02	7,21 \pm 0,02
4	4,03 \pm 0,07	9,23 \pm 0,11

Die Messungen bestätigen die bereits bei Untersuchung der Konrgrößenabhängigkeit beobachtete rasche Einstellung der R_S - und R_D -Werte. Die am System

Kimmeridge/Wasser Strecke 670 angedeutete zeitliche Vergrößerung der R_S - und R_D -Werte kann möglicherweise auf einen mit der Schüttelzeit verbundenen Zerfall der Gesteinskörner zurückgeführt werden.

3.3.1.4. Einfluß des Volumen-Massen-Verhältnisses

Für den in Gl. 3-2 definierten Verteilungskoeffizienten q

$$q = \frac{m_S}{m_1} \quad (3-2)$$

folgt aus Gl. 2-19

$$q = R_S \cdot \frac{M}{V} \quad (3-3)$$

Da außerdem gilt

$$\frac{m_S}{M} = R_S \cdot \frac{m_1}{V} \hat{=} R_S \cdot c_{Me} \quad (3-4)$$

sollte der Sorptions- R_S -Wert somit vom Massen-Volumenverhältnis M/V unabhängig sein, solange die Metallionen-Konzentration c_{Me} unter einem zur Sättigungs-Sorption führenden Wert liegt.

Im Gegensatz zur Theorie wurde jedoch sowohl bei der Sorption als auch bei der Desorption an einigen Nukliden ein deutlicher Einfluß des V/M - bzw. M/V -Verhältnisses auf die R_S - und R_D -Werte festgestellt [18]: Die R_S - und R_D -Werte werden mit abnehmendem V/M -Verhältnis kleiner. Insbesondere liegen unter den den geologischen Bedingungen entsprechenden V/M -Verhältnissen, d.h., bei $V/M < 1$ ml/g, die niedrigsten R_S - und R_D -Werte vor (zur Deutung s. [19]).

Für U-233, Ra-226, Pa-233 und Ni-63 enthalten die Tab. 3-15 bis 3-20 Meßbeispiele.

Tab. 3-15 V/M-Einfluß beim U-233 auf R_S/R_D -Werte.
System Hangendes Erz/Wasser Strecke 670.
Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage.
Lösungsvolumen: 7 ml. 2 γ Fr $>$ 0,2.

V/M	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
7	87 \pm 9	67 \pm 5
2,33	65 \pm 3	62 \pm 7
1,16	56 \pm 4	59 \pm 0,1
0,78	44 \pm 4	48 \pm 5
0,58	49 \pm 3	52 \pm 7

Tab. 3-16 V/M-Einfluß beim Ra-226 auf R_S/R_D -Werte.
System Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser.
Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage.
Lösungsvolumen: 7 ml. 2 γ Fr $>$ 0,2.

V/M	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
7	263 \pm 5	284 \pm 28
2,33	232 \pm 4	266 \pm 6
1,17	217 \pm 8	265 \pm 14
0,77	207 \pm 4	251 \pm 10
0,58	204 \pm 8	256 \pm 0,1

Tab. 3-17 V/M-Einfluß beim Pa-233 auf R_S/R_D -Werte.
System Cenoman/Söhldewasser. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage. Lösungsvolumen: 7 ml. 2 γ Fr $>$ 0,2.

V/M	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
7	$(1,53 \pm 0,08) \cdot 10^4$	$(1,68 \pm 0,27) \cdot 10^4$
2,33	$(1,15 \pm 0,04) \cdot 10^4$	$(1,08 \pm 0,11) \cdot 10^4$
1,17	$(5,05 \pm 0,6) \cdot 10^3$	$(4,62 \pm 0,54) \cdot 10^3$
0,77	$(5,45 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(4,39 \pm 1,35) \cdot 10^3$
0,58	$(3,43 \pm 0,45) \cdot 10^3$	$(4,44 \pm 2,02) \cdot 10^3$

Tab. 3-18 V/M-Einfluß beim Pa-233 auf R_S/R_D -Werte.
System Liegendes Erz/Wasser Strecke 670. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage. Lösungsvolumen: 7 ml. 2 γ Fr $>$ 0,2.

V/M	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
7	$(6,02 \pm 0,57) \cdot 10^3$	$(1,59 \pm 0,12) \cdot 10^4$
2,33	$(2,84 \pm 0,06) \cdot 10^3$	$(1,36 \pm 0,18) \cdot 10^4$
1,17	$(1,43 \pm 0,02) \cdot 10^3$	$(6,90 \pm 0,24) \cdot 10^3$
0,77	$(1,13 \pm 0,11) \cdot 10^3$	$(3,93 \pm 0,23) \cdot 10^3$
0,58	$(9,83 \pm 0,58) \cdot 10^2$	$2,94 \cdot 10^3$

Tab. 3-19 V/M-Einfluß beim Ni-63 auf R_S/R_D -Werte.
System Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser.
Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage.
Lösungsvolumen: 7 ml. 2 γ Fr γ 0,2.

V/M	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
7	169 \pm 6	323
2,33	134 \pm 4	282
1,17	120 \pm 2	244
0,77	111 \pm 3	213
0,58	101 \pm 0,5	188

Tab. 3-20 V/M-Einfluß beim Ni-63 auf R_S/R_D -Werte.
System Kimmeridge/Wasser Strecke 670.
Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage.
Lösungsvolumen: 7 ml. 2 γ Fr γ 0,2.

V/M	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
7	3,06 \pm 0,03	6,16 \pm 0,07
2,33	2,37 \pm 0,09	4,03 \pm 0,02
1,17	2,02	3,11 \pm 0,07
0,77	1,86 \pm 0,11	2,86 \pm 0,06
0,58	1,96 \pm 0,1	2,64 \pm 0,14

Angemerkt sei noch, daß an Konrad-Gesteinen die Auswirkungen des V/M-Einflusses auf R_S - und R_D -Werte geringer sind als an Gorleben-Sandproben.

3.3.1.5. Einfluß der Nuklidkonzentration

3.3.1.5.1. Uran

Die in den Tab. 3-21 und 3-22 angeführten Meßwerte informieren über den Einfluß der Urankonzentration (U-238 + U-235) auf die an den Systemen Lamarcki Pläner/Söhlde-
wasser und Fladentonstein/Wasser Strecke 670 gemessenen R_S - und R_D -Werte.

Tab. 3-21 Abhängigkeit der R_S - und R_D -Werte von der Urankonzentration. System Lamarcki Pläner/Söhlde-
wasser. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1,1$.

Ausgangs- konzentration [µg/ml]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
0,009	12	14,5 ± 1,3
0,088	10,5 ± 0,5	12,5 ± 0,6
0,189	8,69 ± 0,31	9,61 ± 0,46
2,31	6,03 ± 0,03	7,27 ± 0,11
21,82	2,36 ± 0,04	4,32 ± 0,14
108,9	1,74 ± 0,04	2,37 ± 0,07

Tab. 3-22 Abhängigkeit der R_S - und R_D -Werte von der Urankonzentration. System Fladentonstein/Wasser Strecke 670. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1,1$.

Ausgangs- konzentration [$\mu\text{g/ml}$]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
0,009	8,07	11,54
0,075	5,30 \pm 0,02	7,33
2,31	4,45	6,25 \pm 0,03
21,82	3,11 \pm 0,07	4,43 \pm 0,23
108,9	2,38 \pm 0,06	3,40 \pm 0,08

Den Messungen ist zu entnehmen, daß R_S - und R_D -Werte von Uran bereits ab einer Konzentration $c_U > 10^{-7}$ mol/l abnehmen.

3.3.1.5.2. Nickel

Aus den in den Tab. 3-23 und 3-24 zusammengestellten Meßwerten kann der Einfluß der Nickelkonzentration (Ni-63 + Nickel) auf die an den Systemen Cenoman/Söhldewasser und Heersumer Schichten/Wasser Strecke 670 gemessenen R_S - und R_D -Werte abgelesen werden.

Tab. 3-23 Abhängigkeit der R_S - und R_D -Werte von der Nickelkonzentration. System Cenoman/Söhlde-
wasser. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1,1$.

Ausgangs- konzentration [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
$4,3 \cdot 10^{-8}$	70 ± 10	$159 \pm 0,03$
$4,3 \cdot 10^{-7}$	71 ± 1	108 ± 3
$5,1 \cdot 10^{-6}$	81 ± 2	167 ± 3
$1 \cdot 10^{-5}$	74 ± 1	143 ± 2
$1 \cdot 10^{-4}$	$67 \pm 0,5$	$117 \pm 0,1$

Tab. 3-24 Abhängigkeit der R_S - und R_D -Werte von der Nickelkonzentration. System Heersumer
Schichten/Wasser Strecke 670. Doppelbestim-
mungen. $V/M \approx 1,1$.

Ausgangs- konzentration [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
$9,3 \cdot 10^{-8}$	45 ± 6	46 ± 3
$8,4 \cdot 10^{-7}$	$40 \pm 0,2$	$53 \pm 0,3$
$7,6 \cdot 10^{-6}$	42 ± 3	57 ± 4
$1 \cdot 10^{-5}$	42 ± 1	58 ± 1
$1 \cdot 10^{-4}$	31 ± 3	42 ± 4

Den Messungen ist zu entnehmen, daß R_S - und R_D -Werte von Nickel erst ab einer Konzentration $c_{Ni} > 10^{-5}$ mol/l abnehmen.

Im Einklang mit diesem Ergebnis zeigen doppeltlogarithmische Auftragungen der bei Sorption und Desorption gemessenen Sorptionskonzentrationen S [mol/g] gegen die Lösungskonzentration C [mol/ml] einen der Freundlich'schen Isothermengleichung entsprechenden linearen Verlauf (vgl. Abb. 3-11 und 3-12). D.h., es gilt

$$S = K_d \cdot C^{1/n} \quad (3-5)$$

bzw. $\log S = \log R_S + \frac{1}{n} \cdot \log C \quad (3-6)$

$$\log S = \log R_D + \frac{1}{n} \cdot \log C . \quad (3-7)$$

Sowohl aus den Sorptions- als auch Desorptionsisothermen ($T = 20^{\circ} C$) folgt $1/n \approx 1$.

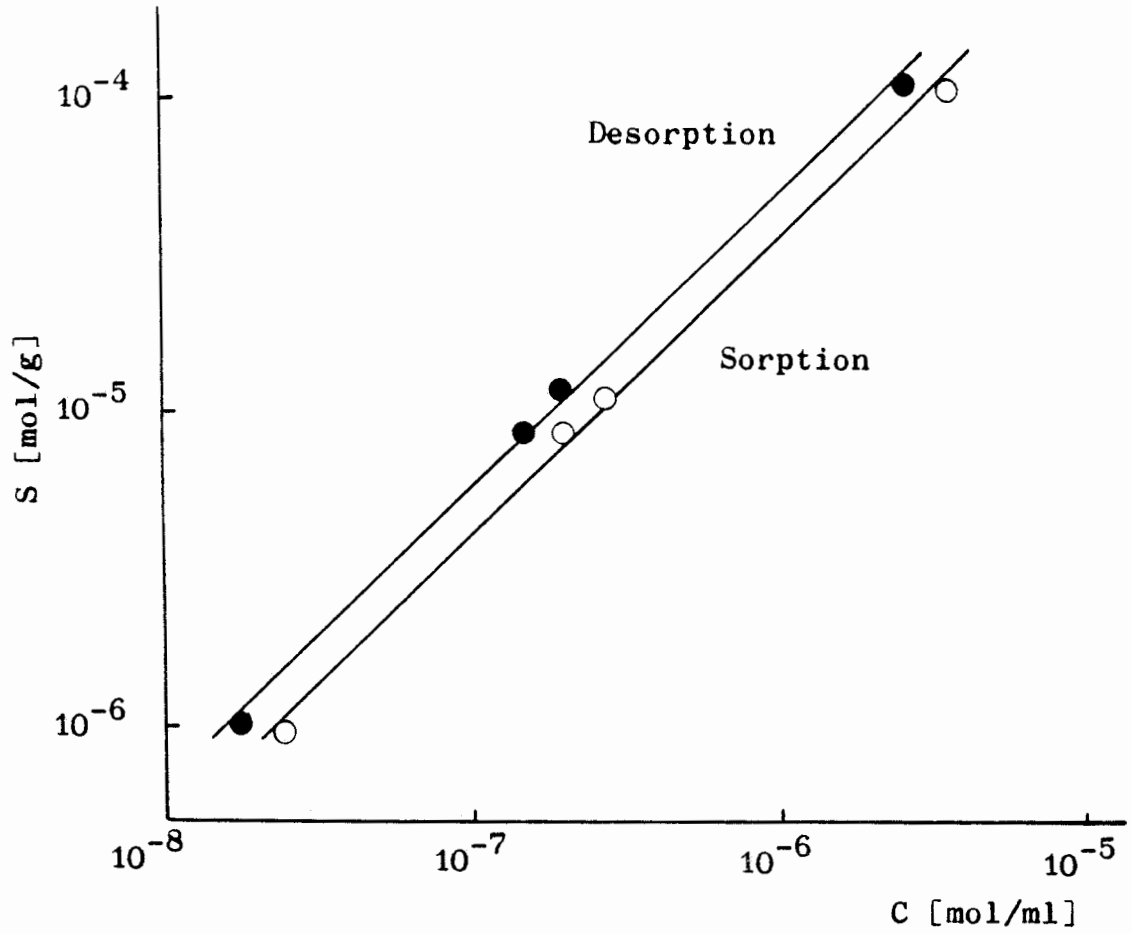


Abb. 3-11 Isothermenauftragung $\log S = f(\log C)$. 20°C .
Ni-63 + Ni. System Cenoman/Söhldewasser.
 $V/M \approx 1,1$.

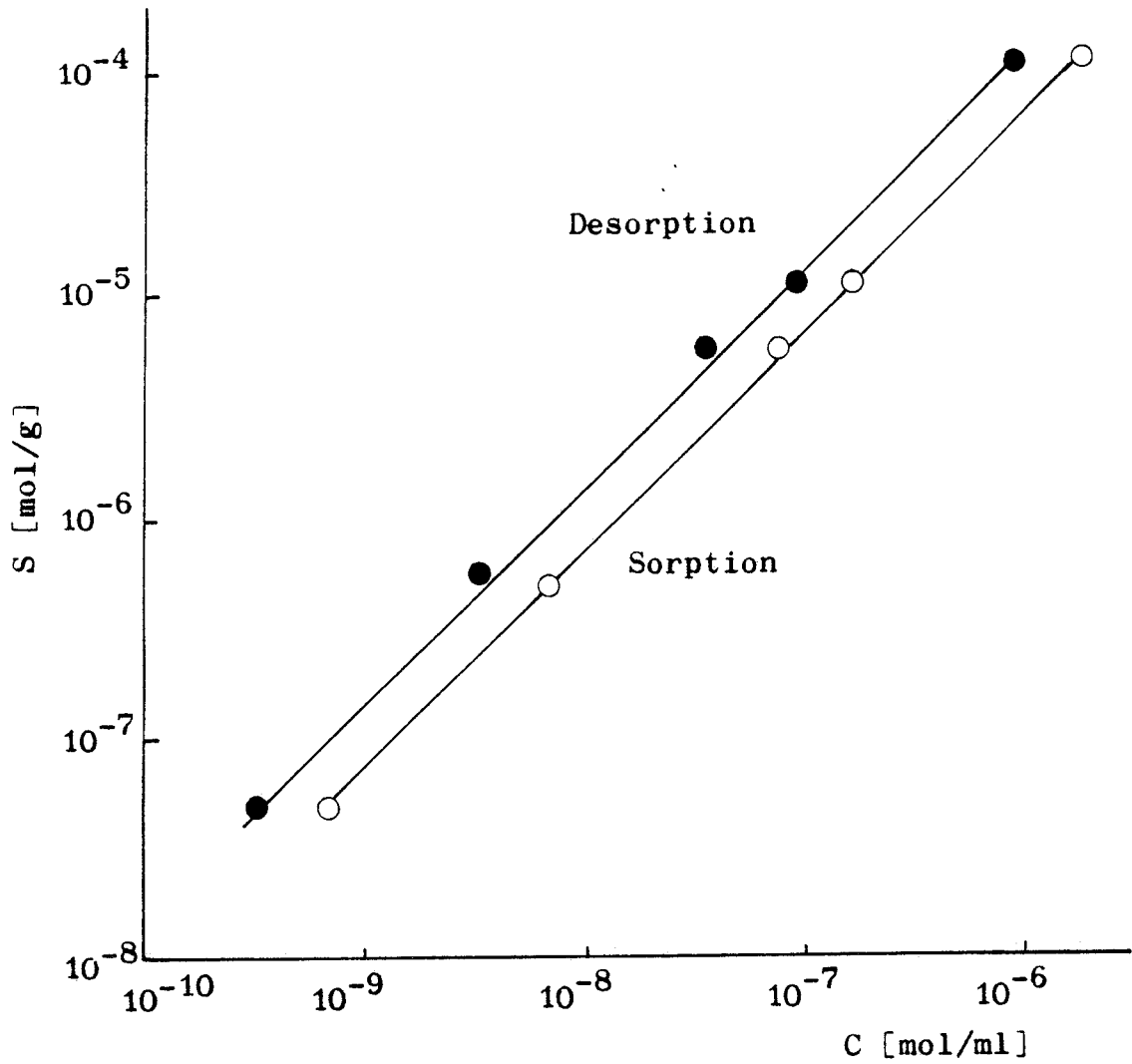


Abb. 3-12 Isothermenauftragung $\log S = f(\log C)$. 20° C.
Ni-63 + Ni. System Heersumer Schichten/Wasser
Strecke 670. $V/M \approx 1,1$.

3.3.1.6. Einfluß der NaCl-Konzentration

3.3.1.6.1. Uran

Das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Uran wird durch NaCl geringfügig beeinflusst, wie die in Tab. 3-25 zusammengestellten Meßwerte zeigen.

Tab. 3-25 Einfluß von NaCl auf R_S - und R_D -Werte von Uran-233 am System Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser. Fraktion 2 γ , Fr $> 0,2$. Doppelbestimmungen.

NaCl-Konzentration [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
-	15,8 \pm 1,0	17,5 \pm 1,1
0,5	9,5 \pm 0,3	10,9 \pm 0,3
1,0	8,2 \pm 0,06	7,9 \pm 0,03
2,0	6,2 \pm 0,1	5,4 \pm 0,1
3,0	5,3 \pm 0,1	4,5 \pm 0,07
4,0	5,5 \pm 0,04	4,6 \pm 0,07

3.3.1.6.2. Radium

Beim Radium nehmen die R_S - und R_D -Werte mit zunehmendem NaCl-Gehalt der Wasserprobe merklich ab; vgl. hierzu Tab. 3-26.

Tab. 3-26 Einfluß von NaCl auf R_S - und R_D -Werte von Ra-226 am System Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser. Fraktion 2 γ , Fr $> 0,2$. Doppelbestimmungen.

NaCl-Konzentration [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
-	264 \pm 9	274 \pm 7
0,5	12,4 \pm 0,3	14,1 \pm 0,2

NaCl-Konzentration [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
1,0	$7,1 \pm 0,3$	$9,4 \pm 0,5$
2,0	$4,0 \pm 0,05$	$5,9 \pm 0,1$
3,0	$3,2 \pm 0,06$	$4,6 \pm 0,09$
4,0	$2,6 \pm 0,06$	$3,8 \pm 0,05$

Diese Ergebnisse deuten an, daß für die Sorption und Desorption der Ra^{++} -Ionen im untersuchten Wasser/Gestein-System ein Ionenaustausch verantwortlich ist.

3.3.1.6.3. Blei

Die R_S - und R_D -Werte von Pb-210 nehmen mit zunehmendem NaCl-Gehalt des Wassers ebenfalls merklich ab, wie die Meßwerte der Tab. 3-27 erkennen lassen.

Tab. 3-27 Einfluß von NaCl auf R_S - und R_D -Werte von Pb-210 am System Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser. Fraktion 2 γ Fr $> 0,2$. Doppelbestimmungen.

NaCl-Konzentration [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
-	$> 3 \cdot 10^3$	$> 3 \cdot 10^3$
0,5	$> 3 \cdot 10^3$	$> 3 \cdot 10^3$
1,0	$> 3 \cdot 10^3$	$> 3 \cdot 10^3$

NaCl-Konzentration [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
2,0	$2,3 \cdot 10^3$	$(2,6 \pm 0,8) \cdot 10^3$
3,0	702	$1,4 \cdot 10^3$
4,0	250	451 ± 14

Die Abnahme der R_S/R_D -Werte dürfte auf die mit der NaCl-Konzentration zunehmende Bildung löslicher $PbCl_3^-$ -Komplexe zurückgehen, die am Gestein nur schwach adsorbiert werden.

3.3.1.7. Einfluß eines $NaHCO_3$ -Zusatzes

Messungen über den Einfluß eines zunehmenden $NaHCO_3$ -Gehalts der Grundwasserlösungen ließen am Uran, Radium und Blei eine Abnahme der R_S - und R_D -Werte erkennen (vgl. hierzu die Tab. 3-28 bis 3-30). Wahrscheinlich dürften diese Änderungen auf die Bildung von Karbonatkomplexen (z.B. $UO_2(CO_3)_2^{2-}$) zurückgehen. Auch Verdrängungseffekte können eine Rolle spielen.

Tab. 3-28 Einfluß von $NaHCO_3$ auf R_S - und R_D -Werte von Uran-233 am System Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser. $V/M \approx 1,1$. Doppelbestimmungen.

$NaHCO_3$ [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
-	$15,8 \pm 1,0$	$17,5 \pm 1,1$
0,5	$0,31 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,11$

NaHCO_3 [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
1,0	0,31 \pm 0,01	0,26 \pm 0,05
2,0	0,34 \pm 0,01	0,25 \pm 0,03
3,0	0,38 \pm 0,01	0,31 \pm 0,01
4,0	0,42 \pm 0,01	0,33 \pm 0,03

Tab. 3-29 Einfluß von NaHCO_3 auf R_S - und R_D -Werte von Ra-226 am System Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser. $V/M \approx 1,1$. Doppelbestimmungen.

NaHCO_3 [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
-	264 \pm 9	274 \pm 7
0,5	139 \pm 1	146 \pm 1
1,0	72 \pm 1	75 \pm 2
2,0	23 \pm 0,2	25 \pm 0,2
3,0	22 \pm 0,8	24 \pm 0,6
4,0	23 \pm 0,1	26 \pm 0,8

Tab. 3-30 Einfluß von NaHCO_3 auf R_S - und R_D -Werte von Pb-210 am System Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser. $V/M \approx 1,1$. Doppelbestimmungen.

NaHCO_3 [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
-	$> 3,0 \cdot 10^3$	$> 3,0 \cdot 10^3$
0,5	$(1,09 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,47 \pm 0,3) \cdot 10^3$
1,0	181 ± 7	388 ± 21
2,0	121 ± 3	$256 \pm 0,2$
3,0	121 ± 1	356 ± 9
4,0	126 ± 2	339 ± 8

3.3.1.8. Einfluß von Komplexbildnern

Komplexbildner, wie Äthylendiamintetraacetat (EDTA), wirken sich bei einzelnen Nukliden unterschiedlich auf deren Sorptions- und Desorptionsverhalten aus.

3.3.1.8.1. EDTA

3.3.1.8.1.1. Radium

Die R_S/R_D -Werte der Tab. 3-31 zeigen, daß EDTA das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Radium nicht beeinflußt.

Tab. 3-31 EDTA-Einfluß auf R_S - und R_D -Werte von Ra-226.
 $V/M \approx 1,1$. System Hangendes Erz/Wasser Strecke
 670. Doppelbestimmungen.

EDTA [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
-	1,27 \pm 0,3	1,67 \pm 0,06
10^{-4}	1,27 \pm 0,04	1,64 \pm 0,05
10^{-2}	1,20 \pm 0,01	1,25 \pm 0,01

3.3.1.8.1.2. Blei

Über die Auswirkungen eines EDTA-Zusatzes auf das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Pb-210 (Konzentrationsbereich 10^{-8} - 10^{-10} mol/l) informieren die in Tab. 3-32 angegebenen Meßwerte.

Tab. 3-32 EDTA-Einfluß auf R_S - und R_D -Werte von Pb-210.
 $V/M \approx 1,1$. System Rotpläner/Söhldewasser.
 Doppelbestimmungen.

EDTA [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
-	$> 1,2 \cdot 10^3$	$> 1,2 \cdot 10^3$
10^{-4}	6,61 \pm 0,51	6,27 \pm 0,77
10^{-2}	0,55 \pm 0,01	0,61 \pm 0,01

Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, daß Pb(II) durch EDTA (schon ab $c < 10^{-4}$ mol/l) sehr beweglich werden kann.

3.3.1.8.1.3. Actinium

Die in Tab. 3-33 zusammengestellten R_S - und R_D -Werte zeigen, daß die R_S - und R_D -Werte von Ac-227 mit zunehmender EDTA-Konzentration (ab 10^{-4} mol/l) im stark und schwach mineralisierten Wasser abnehmen.

Tab. 3-33 EDTA-Einfluß auf R_S - und R_D -Werte von Ac-227. $V/M \approx 1,1$. Doppelbestimmungen. u/m Cenoman.

EDTA [mol/l]	Wasser	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
-	Strecke 670	96 ± 4	95 ± 6
10^{-4}	"	68 ± 1	84 ± 6
10^{-3}	"	$28 \pm 0,03$	$31 \pm 0,7$
10^{-2}	"	$4,2 \pm 0,04$	$4,5 \pm 0,1$
-	Söhlde	329	493
10^{-4}	"	96 ± 32	86 ± 9
10^{-3}	"	51 ± 15	39 ± 11
10^{-2}	"	$9,2 \pm 0,1$	$10,5 \pm 0,1$

3.3.1.8.1.4. Protactinium

An den Sand/Wasser-Systemen des Gorlebener Deckgebirges wurde aufgrund der Neigung des Pa(V) zur Bildung eines stabilen EDTA-Komplexes mit EDTA eine starke Abnahme der

R_S - und R_D -Werte beobachtet. Die an Konrad/Wasser-Systemen bei konstantem bzw. unterschiedlichem V/M-Verhältnis durchgeführten Messungen (vgl. Tab. 3-34 bis 3-36) ließen nun jedoch erkennen,

- daß bei einem vorgegebenen V/M-Wert die R_S/R_D -Werte sowohl an den mit stark mineralisierten als auch mit schwach mineralisierten Wässern äquilibrierten Gesteinen mit zunehmender EDTA-Konzentration nur schwach zurückgehen und
- daß die mit abnehmenden V/M-Verhältnissen verbundene geringe Abnahme der R_S/R_D -Werte auch in EDTA-haltigen Grundwasserlösungen erhalten bleibt.

Tab. 3-34 EDTA-Einfluß auf R_S - und R_D -Werte von Pa-233. V/M \approx 1,1. Doppelbestimmungen.

System		EDTA	R_S	R_D
Gestein	Wasser	[mol/l]	[ml/g]	[ml/g]
Liegen- des Erz	Strecke 670	-	$1,74 \pm 0,42 \cdot 10^3$	$1,35 \pm 0,12 \cdot 10^4$
		10^{-4}	$3,0 \cdot 10^3$	$1,09 \pm 0,04 \cdot 10^4$
		10^{-3}	$2,85 \pm 0,19 \cdot 10^3$	$7,27 \pm 1,1 \cdot 10^3$
		10^{-2}	$2,54 \pm 0,22 \cdot 10^3$	$5,35 \pm 0,25 \cdot 10^3$
Rot- pläner	Söhlde	-	$2,05 \pm 0,49 \cdot 10^4$	$1,97 \pm 0,57 \cdot 10^3$
		10^{-4}	$1,05 \cdot 10^4$	$1,46 \pm 0,30 \cdot 10^4$
		10^{-3}	$7,23 \cdot 10^3$	$4,80 \pm 1,95 \cdot 10^3$
		10^{-2}	$2,70 \pm 0,03 \cdot 10^3$	$3,03 \pm 0,84 \cdot 10^3$

Tab. 3-35 Beeinflussung der R_S/R_D -Werte des Pa-233 durch EDTA unter verschiedenen V/M-Bedingungen. System Cenoman/Söhlidewasser. Doppelbestimmungen. Lösungsvolumen: 7 ml.

V/M	EDTA [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
7	-	$(1,53 \pm 0,08) \cdot 10^4$	$(1,68 \pm 0,27) \cdot 10^4$
	10^{-4}	$(7,30 \pm 0,78) \cdot 10^3$	$(7,03 \pm 0,53) \cdot 10^3$
	10^{-3}	$(6,36 \pm 0,84) \cdot 10^3$	$(8,03 \pm 0,11) \cdot 10^3$
	10^{-2}	$(5,20 \pm 0,96) \cdot 10^3$	$(8,16 \pm 0,5) \cdot 10^3$
2,33	-	$(1,15 \pm 0,04) \cdot 10^3$	$(1,08 \pm 0,11) \cdot 10^4$
	10^{-4}	$(3,64 \pm 0,09) \cdot 10^3$	$(3,40 \pm 0,50) \cdot 10^3$
	10^{-3}	$6,07 \cdot 10^3$	$(3,17 \pm 0,05) \cdot 10^3$
	10^{-2}	$(3,54 \pm 0,52) \cdot 10^3$	$(4,90 \pm 0,23) \cdot 10^3$
1,17	-	$(5,05 \pm 0,6) \cdot 10^3$	$(4,62 \pm 0,54) \cdot 10^3$
	10^{-4}	$(5,70 \pm 0,8) \cdot 10^3$	$(2,70 \pm 0,1) \cdot 10^3$
	10^{-3}	$(4,93 \pm 0,24) \cdot 10^3$	$(1,89 \pm 0,17) \cdot 10^3$
	10^{-2}	$(2,79 \pm 0,25) \cdot 10^3$	$(2,06 \pm 0,23) \cdot 10^3$
0,77	-	$(5,45 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(4,39 \pm 1,35) \cdot 10^3$
	10^{-4}	$(3,80 \pm 0,54) \cdot 10^3$	$(2,19 \pm 0,19) \cdot 10^3$
	10^{-3}	$3,82 \cdot 10^3$	$(1,76 \pm 0,53) \cdot 10^3$
0,58	-	$(3,43 \pm 0,45) \cdot 10^3$	$(4,44 \pm 2,02) \cdot 10^3$
	10^{-4}	$(3,18 \pm 0,74) \cdot 10^3$	$(1,79 \pm 0,16) \cdot 10^3$
	10^{-3}	$(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(1,41 \pm 0,12) \cdot 10^3$

Tab. 3-36 Beeinflussung der R_S/R_D -Werte des Pa-233 durch EDTA unter verschiedenen V/M-Bedingungen. System Liegendes Erz/Wasser Strecke 670. Doppelbestimmungen. Lösungsvolumen: 7 ml.

V/M	EDTA [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
7	-	$(6,02^{+0,57}) \cdot 10^3$	$(1,59^{+0,20}) \cdot 10^4$
	10^{-4}	$(7,15^{+0,25}) \cdot 10^3$	$(3,63^{+0,80}) \cdot 10^4$
	10^{-3}	$(5,84^{+0,18}) \cdot 10^3$	$(1,15^{+0,25}) \cdot 10^3$
	10^{-2}	$(4,62^{+0,10}) \cdot 10^3$	$(1,22^{+0,06}) \cdot 10^3$
2,33	-	$(2,84^{+0,06}) \cdot 10^3$	$(1,36^{+0,18}) \cdot 10^4$
	10^{-4}	$(2,70^{+0,02}) \cdot 10^3$	$(1,16^{+0,07}) \cdot 10^4$
	10^{-3}	$(2,38^{+0,07}) \cdot 10^3$	$(6,55^{+0,22}) \cdot 10^3$
	10^{-2}	$(2,19^{+0,03}) \cdot 10^3$	$(5,48^{+0,56}) \cdot 10^2$
1,17	-	$(1,43^{+0,02}) \cdot 10^3$	$(6,90^{+0,24}) \cdot 10^3$
	10^{-4}	$(1,61^{+0,04}) \cdot 10^3$	$(5,31^{+0,14}) \cdot 10^3$
	10^{-3}	$(1,55^{+0,04}) \cdot 10^3$	$(2,93^{+0,59}) \cdot 10^3$
	10^{-2}	$(1,23^{+0,08}) \cdot 10^3$	$(5,56^{+0,02}) \cdot 10^2$
0,77	-	$(1,13^{+0,11}) \cdot 10^3$	$(3,93^{+0,23}) \cdot 10^3$
	10^{-4}	$(1,06^{+0,20}) \cdot 10^3$	$2,65 \cdot 10^3$
	10^{-3}	$(1,17^{+0,04}) \cdot 10^3$	$(1,80^{+0,03}) \cdot 10^3$
	10^{-2}	$(1,01^{+0,03}) \cdot 10^3$	$(4,55^{+0,20}) \cdot 10^3$
0,58	-	$(9,83^{+0,58}) \cdot 10^2$	$2,94 \cdot 10^3$
	10^{-4}	$(1,01^{+0,03}) \cdot 10^3$	$(1,89^{+0,11}) \cdot 10^3$
	10^{-3}	$(1,12^{+0,05}) \cdot 10^3$	$(1,70^{+0,12}) \cdot 10^3$
	10^{-2}	$(8,29^{+0,22}) \cdot 10^2$	$(3,98^{+0,22}) \cdot 10^2$

3.3.1.8.1.5. Nickel

Der Einfluß von EDTA auf das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Ni-63 kann den Meßwerten der Tab. 3-37 entnommen werden.

Tab. 3-37 EDTA-Einfluß auf R_S - und R_D -Werten von Ni-63. $V/M \approx 1,1$. Doppelbestimmungen.

System		EDTA	R_S	R_D
Gestein	Wasser	[mol/l]	[ml/g]	[ml/g]
Heersumer Schichten	Strecke 670	-	$99^{+2,5}$	$130^{+1,4}$
		10^{-5}	$28,1^{+0,2}$	$39,8^{+0,2}$
		10^{-4}	$6,9^{+0,2}$	$10,7^{+0,04}$
		10^{-3}	$1,09^{+0,01}$	$1,45^{+0,03}$
		10^{-2}	$0,78^{+0,07}$	$0,94^{+0,13}$
Rotpläner	Söhlde	-	$138^{+1,6}$	$244^{+3,6}$
		10^{-5}	$27^{+1,2}$	$44^{+0,07}$
		10^{-4}	$2,6^{+0,2}$	$4,5^{+0,1}$
		10^{-3}	$0,49^{+0,01}$	$0,49^{+0,01}$
		10^{-2}	$0,37^{+0,02}$	$0,23^{+0,04}$

Nach diesen Ergebnissen muß für Ni mit einer starken Abnahme der R_S - und R_D -Werte durch EDTA gerechnet werden.

3.3.1.8.2. Citronensäure

Über die Auswirkungen eines Citronensäure-Zusatzes auf das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Ni-63 informieren die Meßwerte der Tab. 3-38.

Tab. 3-38 Citronensäure-Einfluß auf R_S - und R_D -Werte von Ni-63. $V/M \approx 1,1$. System Lamarcki Pläner/Söhldewasser. Doppelbestimmungen.

Citronensäure [mol/l]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
-	$50,9 \pm 1,2$	$71,8 \pm 1,8$
10^{-5}	$5,27 \pm 0,02$	$16,4 \pm 0,4$
10^{-4}	$5,91 \pm 0,01$	$18,1 \pm 0,5$
10^{-3}	$6,08 \pm 0,04$	$19,0 \pm 0,3$

Nach diesen Ergebnissen ist damit zu rechnen, daß ähnlich wie beim Nickel die Beweglichkeit von Nukliden durch Citronensäure vergrößert werden kann.

3.3.1.9. Einfluß von Detergentien

Die in Tabelle 3-39 zusammengestellten Meßwerte informieren über den Einfluß des als Modellsubstanz gewählten Tensids 1-Alkylbenzolsulfonat (LAS/Maranilsäure) auf die R_S/R_D -Werte von Uran, Actinium, Protactinium und Nickel in den Systemen u/m Cenoman/ Söhldewasser bzw. u/m Cenoman/Wasser Strecke 670.

Tab. 3-39 Maranilsäure-Einfluß auf die R_S - und R_D -Werte von U-233, Ra-226, Ac-227, Pa-233 und Ni-63. Gestein u/m Cenoman. Doppelbestimmungen. M = 6 g. V = 7 ml. Maranilgehalt: 1 mg/1 ml.

Nuklid	Wasser	Maranil- säure- zusatz	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
U-233	Söhlde	-	19,2	$24,2^{+0,4}$
		+	$13,6^{+0,2}$	$17,5^{+0,02}$
	Strecke 670	-	$10,7^{+0,6}$	$12,0^{+0,2}$
		+	$10,0^{+0,1}$	$10,6^{+0,2}$
Ra-226	Söhlde	-	420	522
		+	338^{+167}	$(1,42^{+0,67}) \cdot 10^3$
	Strecke 670	-	$2,54^{+0,09}$	$3,55^{+0,8}$
		+	2,52	$4,61^{+0,7}$
Ac-227	Söhlde	-	329	493
		+	67	> 100
	Strecke 670	-	89^{+8}	93^{+5}
		+	83^{+4}	94^{+1}
Pa-233	Söhlde	-	$(1,32^{+0,44}) \cdot 10^4$	$(3,68^{+0,09}) \cdot 10^3$
		+	$(1,29^{+0,1}) \cdot 10^3$	$(1,33^{+0,006}) \cdot 10^3$
	Strecke 670	-	823^{+75}	> $6 \cdot 10^3$
		+	373	385
Ni-63	Söhlde	-	132^{+2}	238^{+8}
		+	$4,13^{+0,04}$	$15^{+0,5}$
	Strecke 670	-	$2,81^{+0,07}$	$3,56^{+0,1}$
		+	$2,40^{+0,02}$	$2,97^{+0,03}$

Den Messungen ist zu entnehmen,

- daß durch Maranilsäure die R_S - und R_D -Werte von U-233, Ac-227, Pa-233 und Ni-63 im schwach mineralisierten Wasser abnehmen
- daß U-233, Ra-226, Ac-227 und Ni-63 im stark mineralisierten Wasser durch Maranilsäure im Sorptions- und Desorptionsverhalten nicht beeinflusst werden
- daß die R_S - und R_D -Werte von Pa-233 durch Maranilsäure jedoch auch im stark mineralisierten Wasser herabgesetzt werden.

3.3.1.10. Einfluß von Huminsäuren

Zur Prüfung des Einflusses von Huminsäuren wurde die Abhängigkeit der R_S - und R_D -Werte des Nickels vom Na-Salz einer von EGA-Chemie gelieferten Huminsäure orientierend gemessen (vgl. Tab. 3-40).

Tab. 3-40 Huminsäureeinfluß (Na-Humat/EGA-Chemie) auf R_S - und R_D -Werte von Ni-63. $V/M \approx 1,1$.
Lamarcki Pläner/Söhldewasser.

Na-Humat [mg/ml]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
-	$50 \pm 0,1$	$71 \pm 1,8$
0,002	$5,55 \pm 0,04$	$18,3 \pm 0,1$
0,02	4,29	$13,1 \pm 0,05$
0,2	4,08	$12,7 \pm 0,5$

Die Meßergebnisse lassen erkennen, daß Nickel durch Huminsäure beweglicher werden kann. Auch andere Nuklide

dürften in dieser Weise beeinflußt werden.

3.3.1.11. Temperatureinfluß

3.3.1.11.1. Meßergebnisse

Über den Einfluß der Temperatur auf das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Uran, Radium, Actinium, Blei und Nickel informieren die Meßwerte in den Tab. 3-41 bis 3-45 sowie die zugehörigen graphischen Darstellungen der Abb. 3-13 bis 3-17.

3.3.1.11.1.1. Radium

Tab. 3-41 Temperatureinfluß auf R_S - und R_D -Werte von Ra-226. Erzkalke/Wasser Strecke 670. V/M \approx 1,1. Doppelbestimmungen.

Temperatur [°C]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
5	1,55 [±] 0,03	2,55
20	1,74 [±] 0,01	2,80 [±] 0,02
35	2,45 [±] 0,05	5,1 [±] 0,02
50	5,10 [±] 0,46	10,5 [±] 1,1

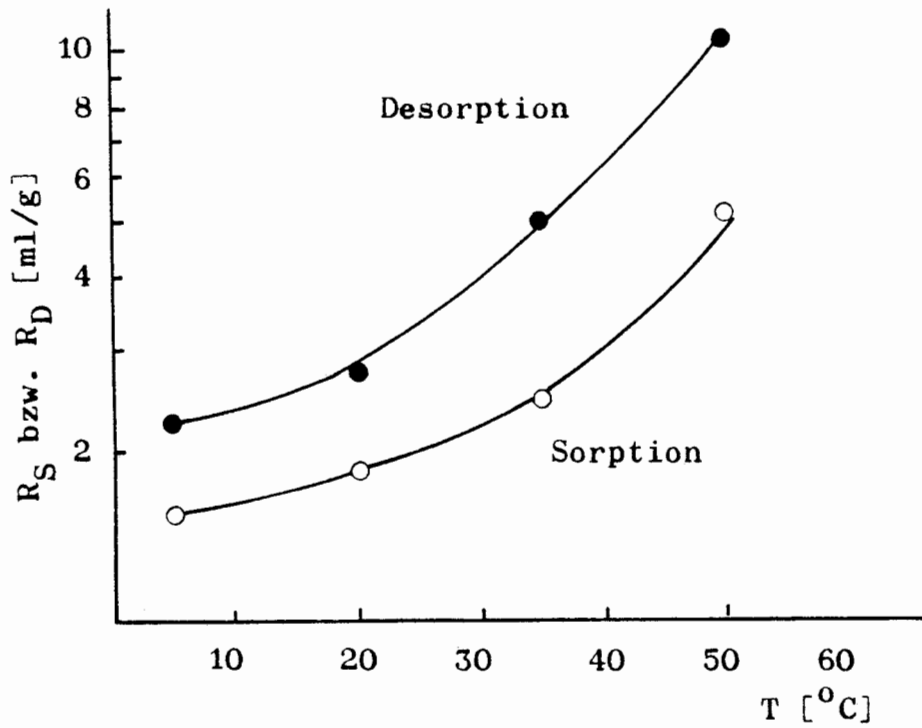


Abb. 3-13 Temperaturabhängigkeit der R_S/R_D -Werte von Ra-226 im System Erzkalke/Wasser Strecke 670. $V/M \approx 1,1$.

3.3.1.11.1.2. Uran

Tab. 3-42 Temperatureinfluß auf R_S - und R_D -Werte von U-233. Erzkalke/Wasser Strecke 670. $V/M \approx 1,1$. Doppelbestimmungen

Temperatur [°C]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
5	2,71	3,63 ^{+0,01}
20	4,0 ^{+0,2}	5,4 ^{+0,3}
35	9,0 ^{+0,2}	16,1 ^{+1,9}
50	24,4 ^{+0,7}	34,1 ^{+4,5}

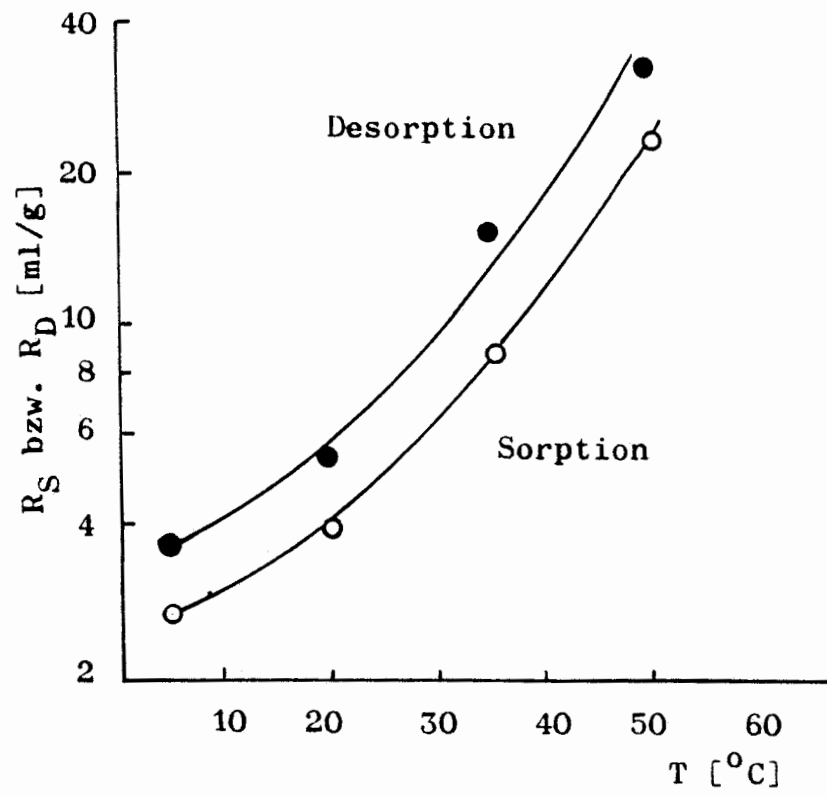


Abb. 3-14 Temperaturabhängigkeit der R_S/R_D -Werte von U-233 im System Erzkalke/Wasser Strecke 670. $V/M \approx 1,1$.

3.3.1.11.1.3. Nickel

Tab. 3-43 Temperatureinfluß auf R_S - und R_D -Werte von Ni-63 an den Systemen Erzkalke/Wasser Strecke 670 und Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser. $V/M \approx 1,1$. Doppelbestimmungen.

Gestein	Wasser	Temperatur [°C]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
Erzkalke	Str.670	5	1,10 [±] 0,1	1,71
		20	1,99 [±] 0,05	3,43 [±] 0,13
		35	5,31 [±] 0,07	11,3 [±] 0,1
		50	17,1 [±] 0,3	42,8 [±] 1,0
Rhotomagensis Pl.	Söhlde	5	5,61 [±] 0,02	18,4 [±] 0,2
		20	2,47 [±] 0,09	8,25 [±] 0,08
		35	2,01 [±] 0,02	6,30 [±] 0,01
		50	1,50 [±] 0,01	4,60 [±] 0,10

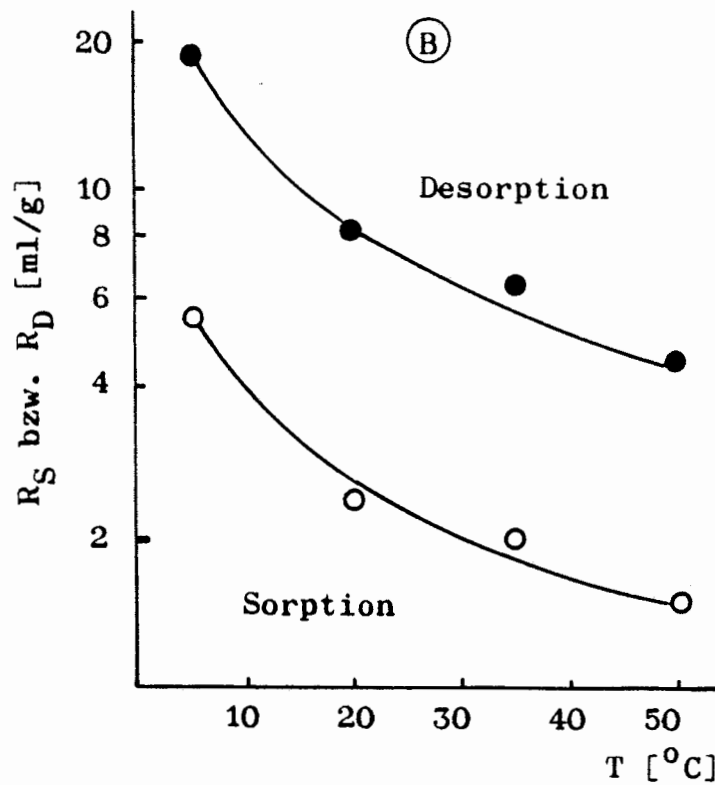
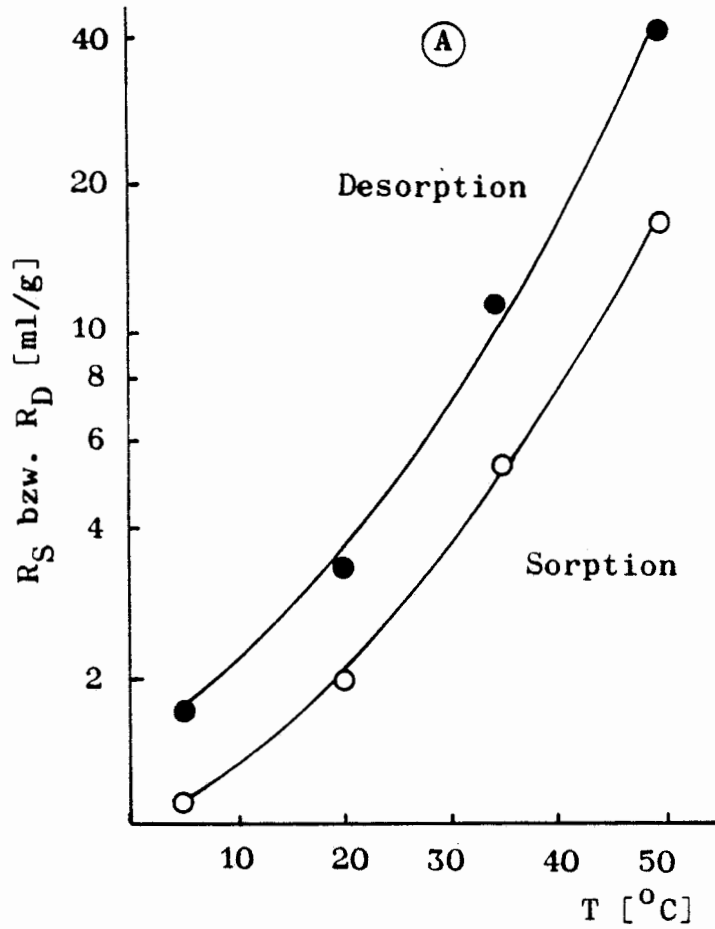


Abb. 3-15 Temperaturabhängigkeit der R_S/R_D -Werte von Ni-63. $V/M \approx 1,1$.
Ⓐ Erzkalke/Wasser Strecke 670 (stark min.)
Ⓑ Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser (schwach min.)

3.3.1.11.1.4. Actinium

Tab. 3-44 Temperatureinfluß auf R_S - und R_D -Werte von Ac-227. Erzkalke/Wasser Strecke 670.
 $V/M \approx 1,1$. Doppelbestimmungen.

Temperatur [°C]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
5	139 ± 14	151 ± 8
20	332 ± 11	396 ± 1
35	> 3000	> 3000
50	> 3000	> 3000

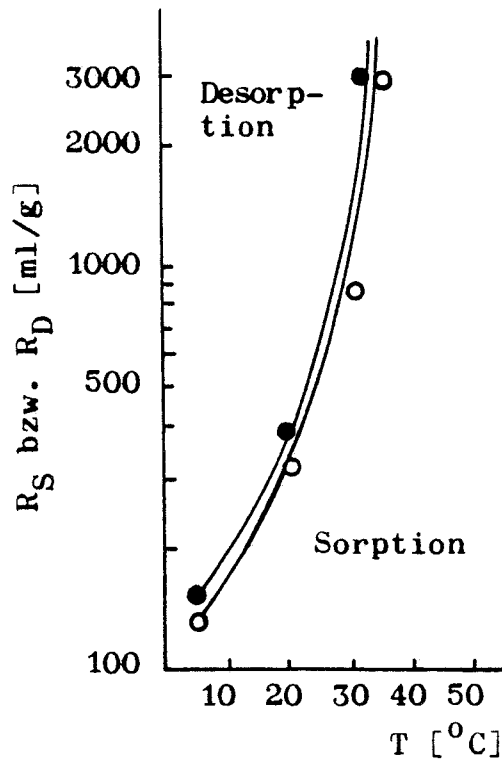


Abb. 3-16 Temperaturabhängigkeit der R_S/R_D -Werte von Ac-227 im System Erzkalke/Wasser Strecke 670. $V/M \approx 1,1$.

3.3.1.11.1.5. Blei

Tab. 3-45 Temperatureinfluß auf R_S - und R_D -Werte von Pb-210. Erzkalke/Wasser Strecke 670. $V/M \approx 1,1$. Doppelbestimmungen.

Temperatur [°C]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
5	75 ± 4	107 ± 5
20	133 ± 19	312 ± 16
35	1374	$(3,35 \pm 0,24) \cdot 10^3$
50	$(8,79 \pm 0,8) \cdot 10^3$	$(1,20 \pm 0,4) \cdot 10^4$

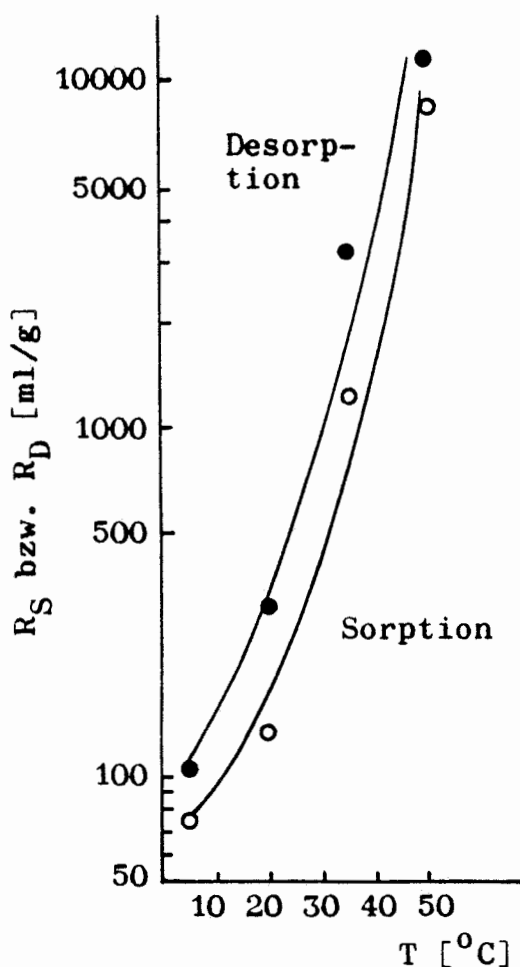


Abb. 3-17 Temperaturabhängigkeit der R_S/R_D -Werte von Pb-210 im System Erzkalke/Wasser Strecke 670. $V/M \approx 1,1$.

3.3.1.11.2. Folgerungen

Die Messungen der Temperaturabhängigkeit des Sorptions- und Desorptionsverhaltens der Nuklide U-233, Ra-226, Ac-227, Pb-210 und Ni-63 lassen folgendes erkennen:

1. Am System Erzkalke/Wasser Strecke 670 (stark mineralisiert) nehmen die R_S - und R_D -Werte mit zunehmender Temperatur mehr oder weniger stark zu.
2. Am System Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser, d.h., im schwach mineralisierten Grundwasser, wird am Ni-63 eine Abnahme der R_S - und R_D -Werte mit zunehmender Temperatur beobachtet.
3. Die Auftragungen der Logarithmen R_S (bzw. R_D) gegen die reziproke Temperatur sind näherungsweise linear (vgl. Beispiele in den Abbildungen 3-18 bis 3-21), so daß aus der Neigung der Kurven nach der van't Hoff'schen Gleichung

$$\frac{d \ln R}{d (1/T)} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (3-8)$$

Verteilungsenthalpien ΔH näherungsweise berechnet werden können.

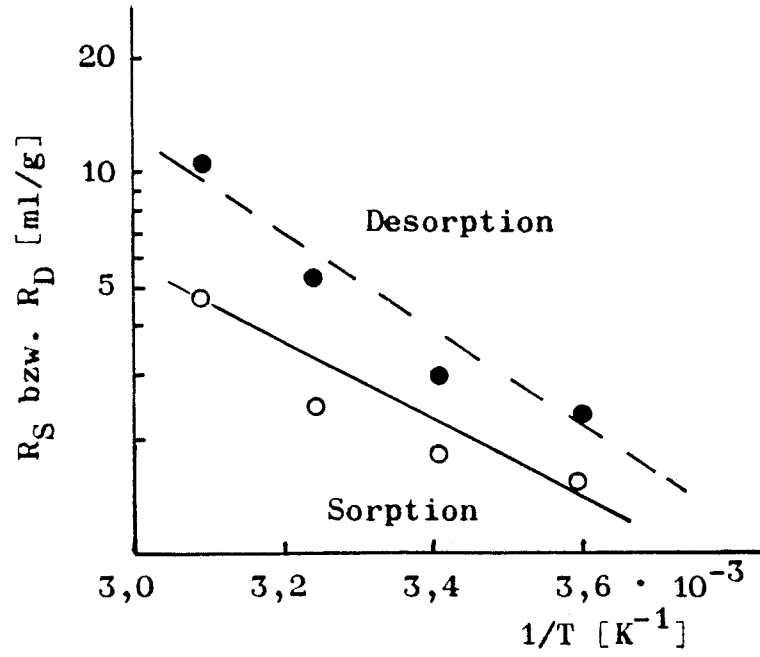


Abb. 3-18 $\log R_S/R_D$ - $1/T$ -Abhängigkeit von Ra-226 im System Erzkalke/Wasser Strecke 670.

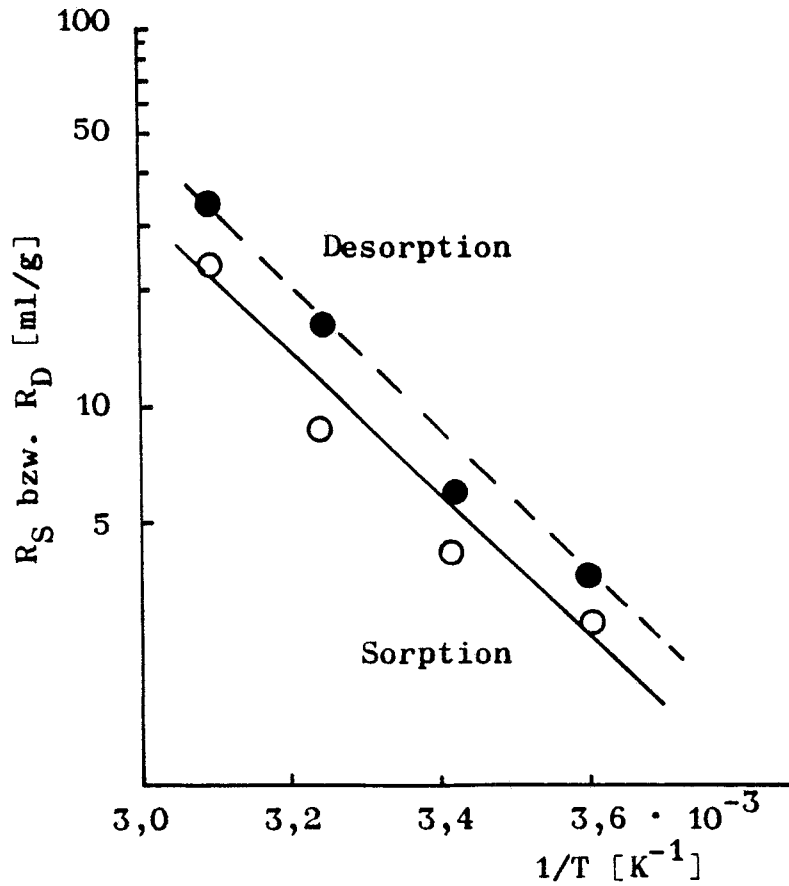


Abb. 3-19 $\log R_S/R_D$ - $1/T$ -Abhängigkeit von U-233 im System Erzkalke/Wasser Strecke 670.

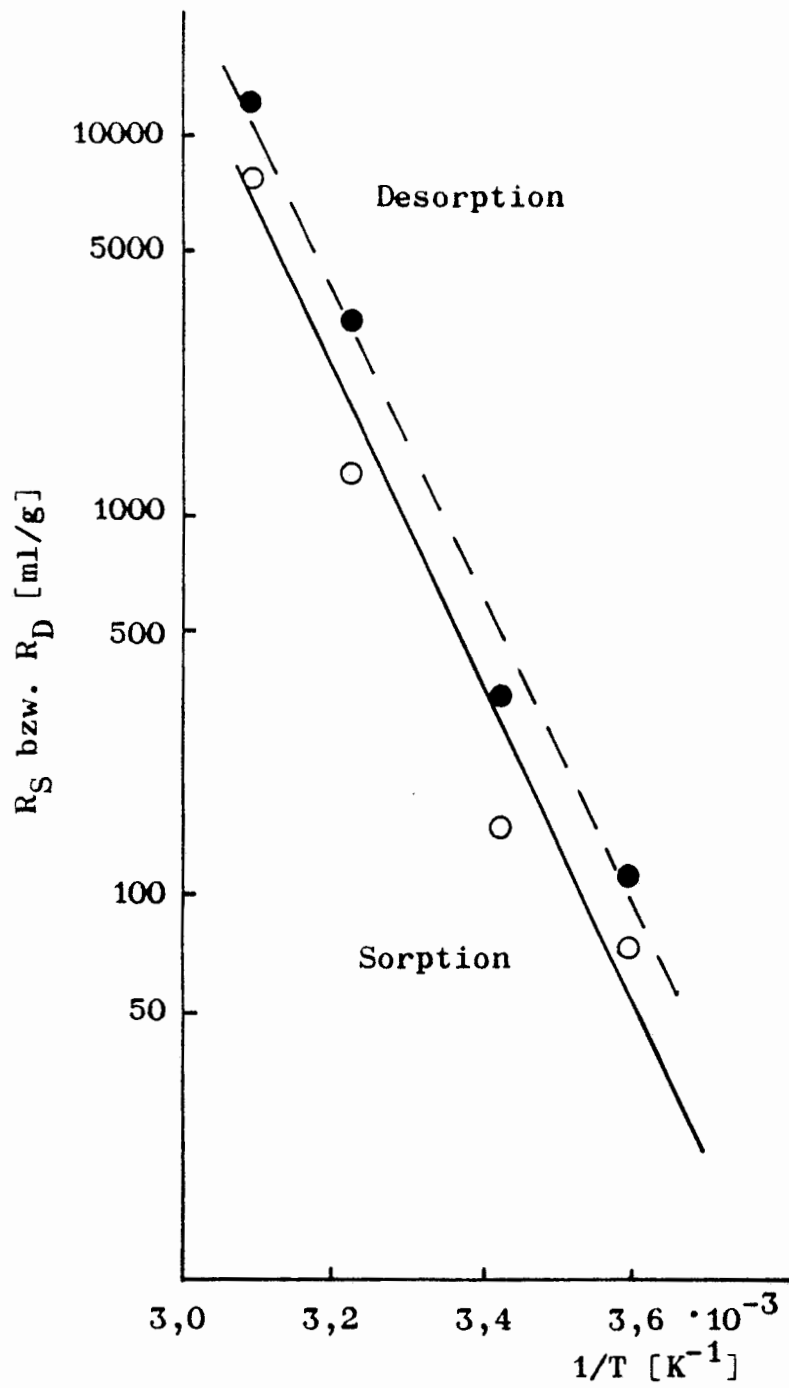


Abb. 3-20 $\log R_S/R_D$ - $1/T$ -Abhängigkeit von Pb-210 im System Erzkalke/Wasser Strecke 670.

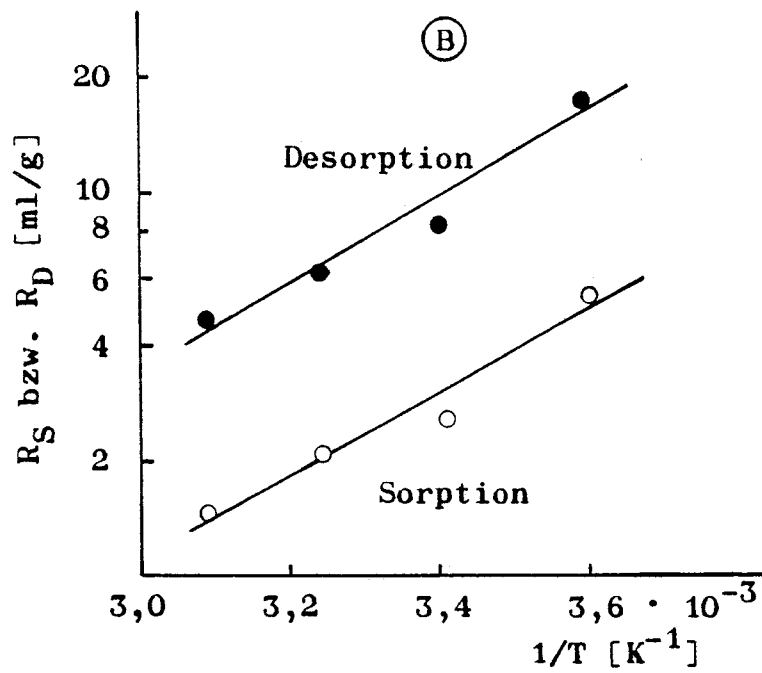
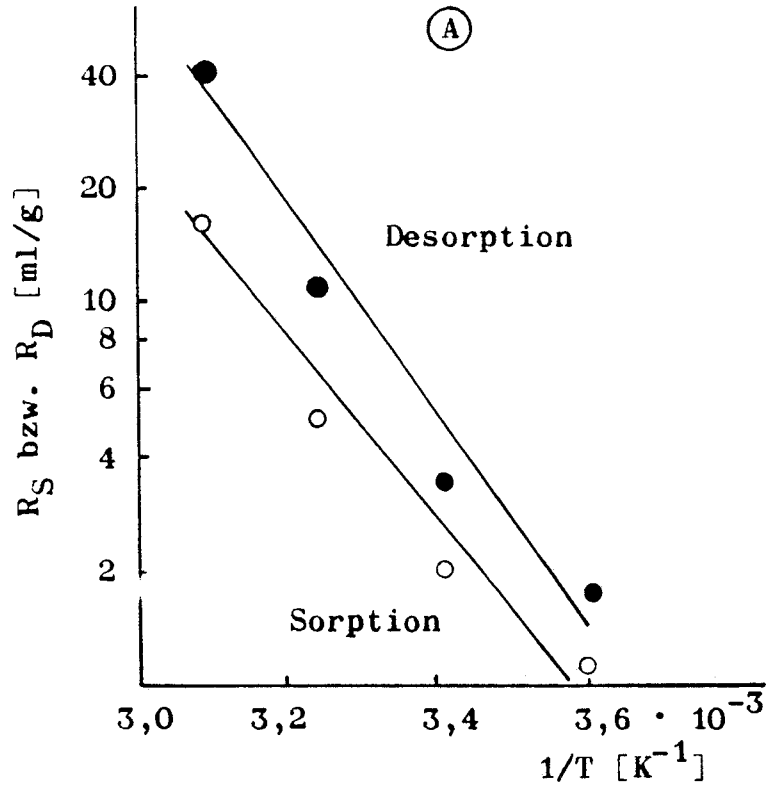


Abb. 3-21 $\log R_S/R_D$ - $1/T$ -Abhängigkeit von Ni-63 in den Systemen

(A) Erzkalke/Wasser Strecke 670

(B) Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser

Die aus den $\log R_S/R_D - 1/T$ -Auftragungen abgeleiteten Verteilungsenthalpien ΔH deuten an,

- daß für die Sorption von U-233, Ra-226, Ac-227, Pb-210 und Ni-63 im stark mineralisierten Wasser der Strecke 670 ein endothermer Prozeß verantwortlich ist, während Ni-63 im schwach mineralisierten Söhldewasser exotherm sorbiert wird
- daß eine Vorausberechnung von R_S - und R_D -Werten für beliebige Temperaturen möglich wird
- daß für die Temperaturabhängigkeit der Sorption bzw. Desorption nach den in Tab. 3-46 zusammengestellten Verteilungsenthalpien ΔH die (mit der Größenordnung der Sorption bzw. Desorption zusammenhängende) Reihenfolge gilt:

$$\text{Pb-210} \approx \text{Ac-227} > \text{Ni-63} \approx \text{U-233} > \text{Ra-226}.$$

Tab. 3-46 Werte der Verteilungsenthalpien ΔH

Nuklid	Gestein	Wasser	ΔH [kcal/mol]	
			Sorption	Desorption
Ra-226	Erzkalke	Str.670	5,88	6,14
U-233	Erzkalke	Str.670	9,56	9,37
Ni-63	Erzkalke	Str.670	11,24	13,20
Ac-227	Erzkalke	Str.670	~ 17	~ 17
Pb-210	Erzkalke	Str.670	18,74	~ 18
Ni-63	Rhotomagensis Pl.	Söhlde- wasser	-5,05	-5,59

Es würde zu weit führen, beim gegenwärtigen Stand der Untersuchungen eine den Temperatureffekt beschreibende Hypothese vorzulegen. Auch die Frage der Übertragung der Beobachtung auf andere Gesteins/Wassersysteme muß noch offen bleiben.

3.3.1.12. Auswirkungen stark mineralisierter Wasser verschiedener Herkunft auf das Sorptions- und Desorptionsverhalten

Zu Beginn des Vorhabens wurde für die Sorptions- und Desorptionsuntersuchungen der Juragesteine als stark mineralisiertes Wasser Hilswasser eingesetzt. Im weiteren wurde auf das Wasser der Strecke 670 übergegangen, so daß ein Datenvergleich notwendig erschien.

Die Meßwerte der Tab. 3-47 bis 3-49 zeigen Ergebnisse dieser Vergleichsmessungen.

Tab. 3-47 R_S/R_D -Vergleich von Ni-63 bei Anwendung von Hilswasser bzw. Wasser der Strecke 670. $V/M \approx 1,1$. Doppelbestimmungen. $2 \gg Fr > 0,2$.

Gestein	Wasser	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
Erzkalke	Hils	$3,09 \pm 0,09$	$6,03 \pm 0,24$
	Str.670	$2,66 \pm 0,37$	$4,77 \pm 0,64$
Hangendes	Hils	383 ± 20	$476 \pm 0,1$
Erz	Str.670	193 ± 28	$280 \pm 3,0$

Tab. 3-48 R_S/R_D -Vergleich von U-233 bei Anwendung von Hilswasser bzw. Wasser der Strecke 670.
 $V/M \approx 1,1$. Doppelbestimmungen. $2 \gg Fr > 0,2$.

Gestein	Wasser	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
Erzkalke	Hils	$3,7 \pm 0,3$	$7,5 \pm 2,1$
	Str. 670	$5,1 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,25$
Hangendes Erz	Hils	$101 \pm 4,5$	179 ± 13
	Str. 670	43 ± 15	54 ± 6

Tab. 3-49 R_S/R_D -Vergleich von Ac-227 bei Anwendung von Hilswasser bzw. Wasser der Strecke 670.
 $V/M \approx 1,1$. Doppelbestimmungen. $2 \gg Fr > 0,2$.

Gestein	Wasser	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
Erzkalke	Hils	$57 \pm 0,3$	$82 \pm 2,2$
	Str. 670	$53 \pm 0,5$	$66 \pm 0,8$
Hangendes Erz	Hils	$51 \pm 0,6$	$73 \pm 0,9$
	Str. 670	$42 \pm 0,2$	$53 \pm 0,1$

Aus den Meßwerten ist abzuleiten,

- daß beim Ac-227 die mit Hilswasser und Wasser der Strecke 670 gemessenen R_S - und R_D -Werte weitgehend identisch sind

- daß für Ni-63 und U-233, besonders beim Hangenden Erz, im Wasser der Strecke 670 kleinere R_S - und R_D -Werte vorliegen als im Hilswasser.

3.3.1.13. Auswirkungen verschiedener Wässer auf das Sorptionsverhalten eines Gesteins

Zur Feststellung eventueller Änderungen des Sorptions- und Desorptionsverhaltens von Radionukliden beim Übergang aus einem stark mineralisierten Wasserhorizont in einen schwach mineralisierten wurden für den an der Süßwasser/Salzwassergrenze liegenden Cenoman entsprechende Messungen durchgeführt. Ergebnisse dieser Versuche zeigt Tab. 3-50.

Tab. 3-50 Auswirkungen von Süßwasser bzw. Salzwasser auf R_S/R_D -Werte am u/m Cenoman. $V/M \approx 1,1$. Doppelbestimmungen.

Nuklid	Wasser	Art	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
U-233	Söhlde	süß	19,2	24,2 \pm 0,4
	Hils	salin	13,0	21,2
	Str.670	salin	10,7 \pm 0,6	12,0 \pm 0,2
Ra-226	Söhlde	süß	420	522
	Hils	salin	2,7 \pm 0,1	3,4 \pm 0,2
	Str.670	salin	2,54 \pm 0,09	3,5 \pm 0,08
Pb-210	Söhlde	süß	(6,28 \pm 0,35) · 10 ³	(1,77 \pm 0,28) · 10 ⁴
	Str.670	salin	11,9 \pm 0,1	13,9 \pm 0,2
Pa-233	Söhlde	süß	(1,32 \pm 0,44) · 10 ⁴	(3,68 \pm 0,09) · 10 ³
	Str.670	salin	823 \pm 0,7	6 · 10 ³

Nuklid	Wasser	Art	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
Ac-227	Söhlde	süß	621	$3,5 \cdot 10^3$
	Hils	salin	$61^{\pm 2,1}$	$80^{\pm 1,6}$
	Str. 670	salin	$82^{\pm 1}$	$92^{\pm 1}$
Ni-63	Hils	salin	$4,3^{\pm 0,03}$	$3,1^{\pm 0,15}$
	Str. 670	salin	$2,81^{\pm 0,07}$	$3,56^{\pm 0,1}$

Die Messungen lassen erkennen,

- daß vor allem am Ra-226, Ac-227 und Pb-210 die R_S - und R_D -Werte beim Übergang zu salinen Wässern stark abnehmen
- daß U-233 im Wasser der Strecke 670 etwas kleinere R_S - und R_D -Werte aufweist als im Hilswasser.

3.3.2. R_S/R_D -Verteilungsprofile für das Konrad-Deckgebirge

Die mit den Radionukliden U-233, Ra-226, Pa-233, Ac-227, Pb-210, Ni-63 und Th-234 bzw. Th-228 unter gleichen Bedingungen gemessenen Sorptions(R_S)- und Desorptions(R_D)-Werte der Sediment-Grundwasser-Systeme des Konrad-Deckgebirges, die den Migrationsberechnungen zugrundegelegt werden können, sind in den Tab. 3-51 bis 3-57 zusammengestellt.

Tab. 3-51 R_S/R_D -Verteilungsprofil für U-233. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1,1$.

Gesteinsprobe	Wasserprobe	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
Quartär sandig	Quartär	$3,6 \pm 1,7$	$7,5 \pm 1,5$
Quartär bindig	Quartär	$8,5 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,5$
Lamarcki Pläner	Söhlde	$8,6 \pm 0,3$	$9,6 \pm 0,4$
Rotpläner	Söhlde	$9,9 \pm 0,1$	$11,2 \pm 0,1$
Rhotomagensis Pläner	Söhlde	$15,8 \pm 1,0$	$17,5 \pm 1,1$
u/m Cenoman	Söhlde	19,2	$24,2 \pm 0,4$
u/m Cenoman	Strecke 670	$10,7 \pm 0,6$	$12,0 \pm 0,2$
u/m Cenoman	Hils	$13,0 \pm 0,1$	21,2
Erzkalke	Hils	$3,7 \pm 0,3$	$7,4 \pm 2,1$
Erzkalke	Strecke 670	$5,1 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,2$
Kimmeridge	Hils	$6,4 \pm 0,8$	$7,7 \pm 0,05$
Kimmeridge	Strecke 670	$6,1 \pm 0,3$	$8,3 \pm 1,2$
Hangendes Erz	Hils	101 ± 4	179 ± 13
Hangendes Erz	Strecke 670	$43,0 \pm 15,6$	$54,0 \pm 6,1$
Liegendes Erz	Hils	$61,7 \pm 5,5$	$92,7 \pm 0,2$
Liegendes Erz	Strecke 670	$34,9 \pm 0,04$	$40,5 \pm 1,5$
Fladentonstein	Hils	4,3	$9,1 \pm 1,3$
Fladentonstein	Strecke 670	$6,1 \pm 0,1$	$8,3 \pm 0,4$
Heersumer Schichten	Hils	$36,8 \pm 6,2$	$43,9 \pm 4,4$
Heersumer Schichten	Strecke 670	$18,5 \pm 0,62$	$21,5 \pm 1,5$
Cornbrash	Strecke 670	$15,2 \pm 0,2$	$14,6 \pm 0,02$
Versatzmaterial	Oberjura(k)	131 ± 35	$79,9 \pm 1,6$

Tab. 3-52 R_S/R_D -Verteilungsprofil für Ra-226. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1,1$.

Gesteinsprobe	Wasserprobe	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
Quartär sandig	Quartär	31,9 [±] 1,1	28,9 [±] 1,2
Quartär bindig	Quartär	84 [±] 2	110 [±] 1
Lamarcki Pläner	Söhlde	313 [±] 6	380 [±] 14
Rotpläner	Söhlde	886	885
Rhotomagensis Pläner	Söhlde	264 [±] 9	274 [±] 7
u/m Cenoman	Söhlde	420	522 [±] 8
u/m Cenoman	Strecke 670	2,5 [±] 0,1	3,5 [±] 0,1
u/m Cenoman	Hils	2,7 [±] 0,1	3,4 [±] 0,2
Erzkalke	Hils	1,6 [±] 0,02	1,8 [±] 0,03
Erzkalke	Strecke 670	1,6 [±] 0,4	2,5 [±] 0,01
Kimmeridge	Hils	38,3 [±] 11,1	64,7 [±] 18,9
Kimmeridge	Strecke 670	2,5 [±] 0,05	5,1 [±] 1,4
Hangendes Erz	Hils	1,4 [±] 0,02	1,4 [±] 0,03
Hangendes Erz	Strecke 670	1,3 [±] 0,3	1,7 [±] 0,06
Liegendes Erz	Hils	1,6 [±] 0,04	1,6 [±] 0,04
Liegendes Erz	Strecke 670	1,7 [±] 0,01	2,3
Fladentonstein	Hils	6,1 [±] 0,2	10,8 [±] 0,6
Fladentonstein	Strecke 670	1,9 [±] 0,06	2,6 [±] 0,09
Heersumer Schichten	Hils	2,5 [±] 0,04	2,8 [±] 0,03
Heersumer Schichten	Strecke 670	2,7 [±] 0,2	3,4 [±] 0,09
Cornbrash	Strecke 670	3,4 [±] 0,06	4,9 [±] 0,2
Versatzmaterial	Oberjura(k)	2,7 [±] 0,1	3,4 [±] 0,3

Tab. 3-53 R_S/R_D -Verteilungsprofil für Th-228. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1,1$.

Gesteinsprobe	Wasserprobe	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
Lamarcki Pläner	Söhlde	$> 10^3$	$> 10^3$
Rotpläner	Söhlde	$> 10^3$	$> 10^3$
Rhotomagensis Pläner	Söhlde	$> 10^3$	$> 10^3$
u/m Cenoman	Söhlde	$> 10^3$	$> 10^3$
u/m Cenoman	Strecke 670	$(2,1^{\pm 0,1}) \cdot 10^3$	$(2,5^{\pm 0,1}) \cdot 10^3$
Erzkalke	Strecke 670	$(1,1^{\pm 0,2}) \cdot 10^3$	$(1,6^{\pm 0,3}) \cdot 10^3$
Kimmeridge	Strecke 670	$(1,2^{\pm 0,1}) \cdot 10^3$	$(2,0^{\pm 0,01}) \cdot 10^3$
Hangendes Erz	Strecke 670	$(2,9^{\pm 0,5}) \cdot 10^3$	$(4,3^{\pm 0,2}) \cdot 10^3$
Liegendes Erz	Strecke 670	$3,0 \cdot 10^3$	$(3,7^{\pm 0,6}) \cdot 10^3$
Fladentonstein	Strecke 670	$(1,5^{\pm 0,1}) \cdot 10^3$	$(3,7^{\pm 0,6}) \cdot 10^3$
Heersumer Schichten	Strecke 670	$(2,8^{\pm 0,4}) \cdot 10^3$	$(3,7^{\pm 0,1}) \cdot 10^3$

Tab. 3-54 R_S/R_D -Verteilungsprofil für Ac-227. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1,1$.

Gesteinsprobe	Wasserprobe	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
Quartär sandig	Quartär	688^{+31}	$(2,0^{+0,9}) \cdot 10^3$
Quartär bindig	Quartär	$(1,7^{+0,5}) \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^3$
Lamarcki Pläner	Söhlde	594	$1,8 \cdot 10^3$
Rotpläner	Söhlde	548	$(1,9^{+0,7}) \cdot 10^3$
Rhotomagensis Pläner	Söhlde	793	$2,4 \cdot 10^3$
u/m Cenoman	Söhlde	621^{+38}	$3,6 \cdot 10^3$
u/m Cenoman	Strecke 670	89^{+9}	$93^{+1,9}$
u/m Cenoman	Hils	$61,6^{+2,1}$	$80,4^{+1,6}$
Erzkalke	Hils	$57,5^{+0,3}$	$81,9^{+2,2}$
Erzkalke	Strecke 670	333^{+20}	595^{+48}
Kimmeridge	Hils	$74,4^{+0,9}$	112^{+6}
Kimmeridge	Strecke 670	104^{+3}	150^{+1}
Hangendes Erz	Hils	$51,7^{+0,6}$	$73,8^{+0,9}$
Hangendes Erz	Strecke 670	142^{+13}	209^{+26}
Liegendes Erz	Hils	$55,4^{+0,3}$	$75,3^{+1,4}$
Liegendes Erz	Strecke 670	214^{+4}	238^{+20}
Fladentonstein	Hils	$64,4^{+0,4}$	$88,5^{+1,9}$
Fladentonstein	Strecke 670	149^{+4}	203^{+22}
Heersumer Schichten	Hils	83^{+1}	92
Heersumer Schichten	Strecke 670	169^{+13}	292^{+27}
Cornbrash	Strecke 670	81	111^{+8}
Versatzmaterial	Oberjura(k)	236^{+42}	386^{+17}

Tab. 3-55 R_S/R_D -Verteilungsprofil für Pa-233. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1,1$.

Gesteinsproben	Wasserprobe	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
Lamarcki Pläner	Söhlde	$1,1 \cdot 10^4$	$8,1 \cdot 10^4$
Rotpläner	Söhlde	$(2,1^{+0,5}) \cdot 10^4$	$(2,0^{+0,6}) \cdot 10^3$
Rhotomagensis Pläner	Söhlde	$(1,2^{+0,4}) \cdot 10^4$	$(4,2^{+2,5}) \cdot 10^4$
u/m Cenoman	Söhlde	$(1,3^{+0,4}) \cdot 10^4$	$(3,7^{+0,1}) \cdot 10^3$
u/m Cenoman	Strecke 670	$823^{+0,8}$	$> 6,0 \cdot 10^3$
Erzkalke	Strecke 670	$(1,3^{+0,1}) \cdot 10^3$	$(1,3^{+0,1}) \cdot 10^4$
Kimmeridge	Strecke 670	$(2,8^{+0,7}) \cdot 10^3$	$(9,8^{+1,5}) \cdot 10^3$
Hangendes Erz	Strecke 670	$(2,6^{+0,4}) \cdot 10^3$	$(1,3^{+0,2}) \cdot 10^4$
Liegendes Erz	Strecke 670	$(1,7^{+0,4}) \cdot 10^3$	$(1,3^{+0,1}) \cdot 10^4$
Fladentonstein	Strecke 670	$(2,9^{+0,02}) \cdot 10^3$	$(1,1^{+0,06}) \cdot 10^4$
Heersumer Schichten	Strecke 670	$(3,5^{+0,4}) \cdot 10^3$	$(2,4^{+0,9}) \cdot 10^4$
Cornbrash	Strecke 670	692	$1,6 \cdot 10^3$
Versatzmaterial	Oberjura(k)	$(4,8^{+0,1}) \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^4$

Tab. 3-56 R_S/R_D -Verteilungsprofil für Pb-210. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1,1$.

Gesteinsprobe	Wasserprobe	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
Quartär sandig	Quartär	$(9,07 \pm 0,9) \cdot 10^3$	$(2,7 \pm 0,8) \cdot 10^4$
Quartär bindig	Quartär	$6,7 \cdot 10^3$	$> 10^4$
Lamarcki Pläner	Söhlde	$(3,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(8,3 \pm 0,6) \cdot 10^3$
Rotpläner	Söhlde	$(6,8 \pm 2,7) \cdot 10^3$	$(2,1 \pm 0,7) \cdot 10^4$
Rhotomagensis Pläner	Söhlde	$(2,9 \pm 1,2) \cdot 10^3$	$(3,8 \pm 2,5) \cdot 10^3$
u/m Cenoman	Söhlde	$(6,3 \pm 0,4) \cdot 10^3$	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^4$
u/m Cenoman	Strecke 670	$11,9 \pm 0,1$	$13,9 \pm 0,2$
Erzkalke	Strecke 670	169 ± 18	362 ± 10
Kimmeridge	Strecke 670	84 ± 12	126 ± 6
Hangendes Erz	Strecke 670	115 ± 4	149 ± 12
Liegendes Erz	Strecke 670	126 ± 6	150 ± 3
Fladentonstein	Strecke 670	99	136 ± 3
Heersumer Schichten	Strecke 670	141 ± 3	168 ± 2
Cornbrash	Strecke 670	110 ± 9	123 ± 14
Versatzmaterial	Oberjura(k)	411 ± 43	672 ± 14

Tab. 3-57 R_S/R_D -Verteilungsprofil für Ni-63. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1,1$.

Gesteinsprobe	Wasserprobe	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
Quartär sandig	Quartär	33,7 [±] 3,2	49,5 [±] 4,1
Quartär bindig	Quartär	46,1 [±] 1,5	83,5 [±] 0,3
Lamarcki Pläner	Söhlde	50,9 [±] 1,2	71,8 [±] 1,8
Rotpläner	Söhlde	138 [±] 1	244 [±] 3
Rhotomagensis Pläner	Söhlde	92,5 [±] 2,6	147,8 [±] 1,0
u/m Cenoman	Söhlde	74,4 [±] 6,4	144,9 [±] 31,8
u/m Cenoman	Strecke 670	2,8 [±] 0,07	3,6 [±] 0,1
u/m Cenoman	Hils	4,3 [±] 0,03	3,1 [±] 0,1
Erzkalke	Hils	3,1 [±] 0,1	6,0 [±] 0,2
Erzkalke	Strecke 670	2,7 [±] 0,4	4,8 [±] 0,6
Kimmeridge	Hils	3,0 [±] 0,2	5,1 [±] 0,2
Kimmeridge	Strecke 670	2,8 [±] 1,0	3,8 [±] 1,0
Hangendes Erz	Hils	383 [±] 20	476 [±] 0,1
Hangendes Erz	Strecke 670	193 [±] 2	280 [±] 3
Liegendes Erz	Hils	259 [±] 3	333 [±] 2
Liegendes Erz	Strecke 670	91 [±] 9	120 [±] 18
Fladentonstein	Hils	8,3 [±] 0,3	12,3 [±] 0,3
Fladentonstein	Strecke 670	3,9 [±] 0,01	6,5 [±] 0,08
Heersumer Schichten	Hils	99 [±] 2	130 [±] 1
Heersumer Schichten	Strecke 670	36,5 [±] 0,1	53,0 [±] 0,2
Cornbrash	Strecke 670	8,6 [±] 0,7	10,1 [±] 0,1
Versatzmaterial	Oberjura(k)	174 [±] 0,8	248 [±] 3

Die Messungen zeigen bei einigen Nukliden eine merkliche Abhängigkeit der R_S - bzw. R_D -Werte von der Art des Gesteins bzw. Grundwassers, die mit speziellen, für einzelne Systeme charakteristischen Verdrängungs-, Komplexbildungs-, Fällungs- und Hydrolysereaktionen in Zusammenhang stehen dürften.

3.4. Säulendurchlaufversuche

Zur Absicherung der im Batchversuch ermittelten R_S - und R_D -Werte wurden auch Säulendurchlaufversuche durchgeführt. Aufgrund der verhältnismäßig großen R_S - und R_D -Werte wurden verschieden dimensionierte Säulen eingesetzt und die Filtergeschwindigkeiten dem Sorptionssystem angepaßt.

Beispiele der bei diesen Versuchen erhaltenen Konzentrationsdurchgangskurven sind in den Abb. 3-22 bis 3-26 wiedergegeben.

Ra[ipm/ml] T_2O [ipm/ml]

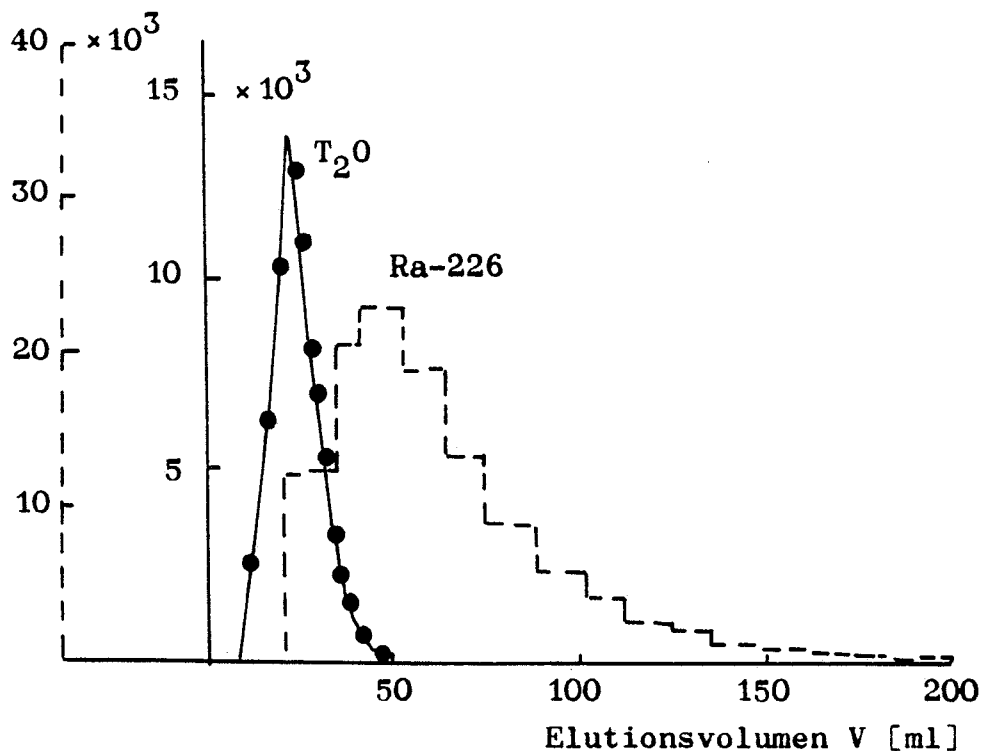


Abb. 3-22 Konzentrationsdurchgangskurven für Ra-226 und $^3H^1HO$ am System Erzkalke/Hilswasser (Kornfraktion 0,2 - 2 mm). Säule: 2 cm \varnothing . 12 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit $v_t = 8$ ml/h.

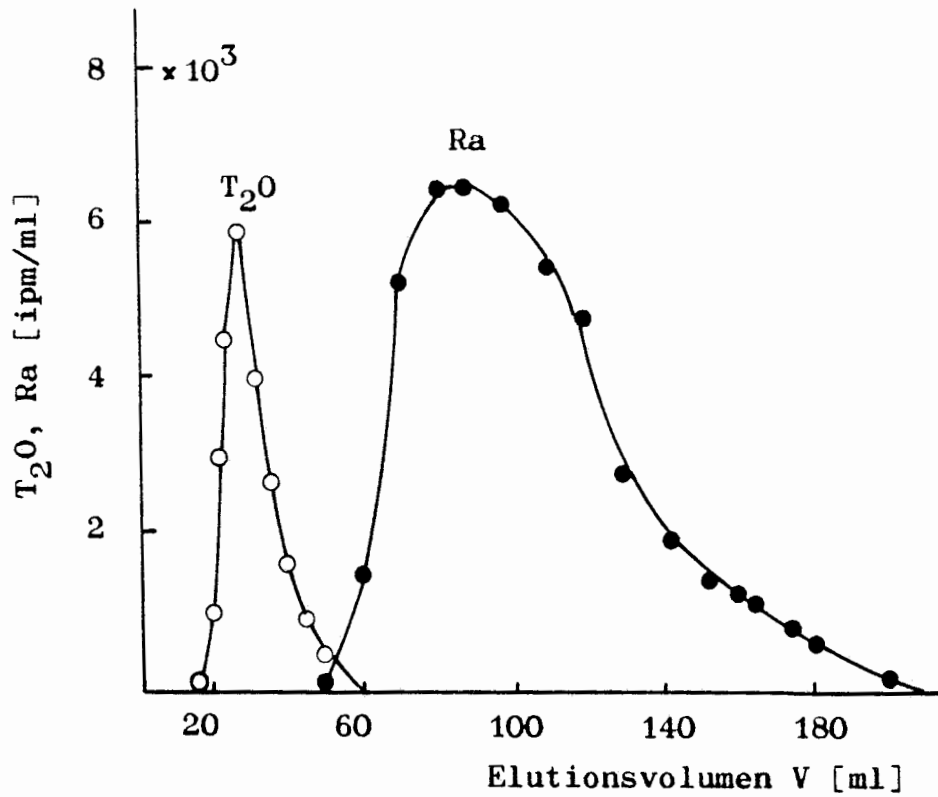


Abb. 3-23 Konzentrationsdurchgangskurven für Ra-226 und $^3H^1HO$ am System Hangendes Erz/Hilswasser (Kornfraktion 0,2 - 2 mm). Säule: 2 cm \emptyset . 12 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit $v_t = 0,94$ ml/h.

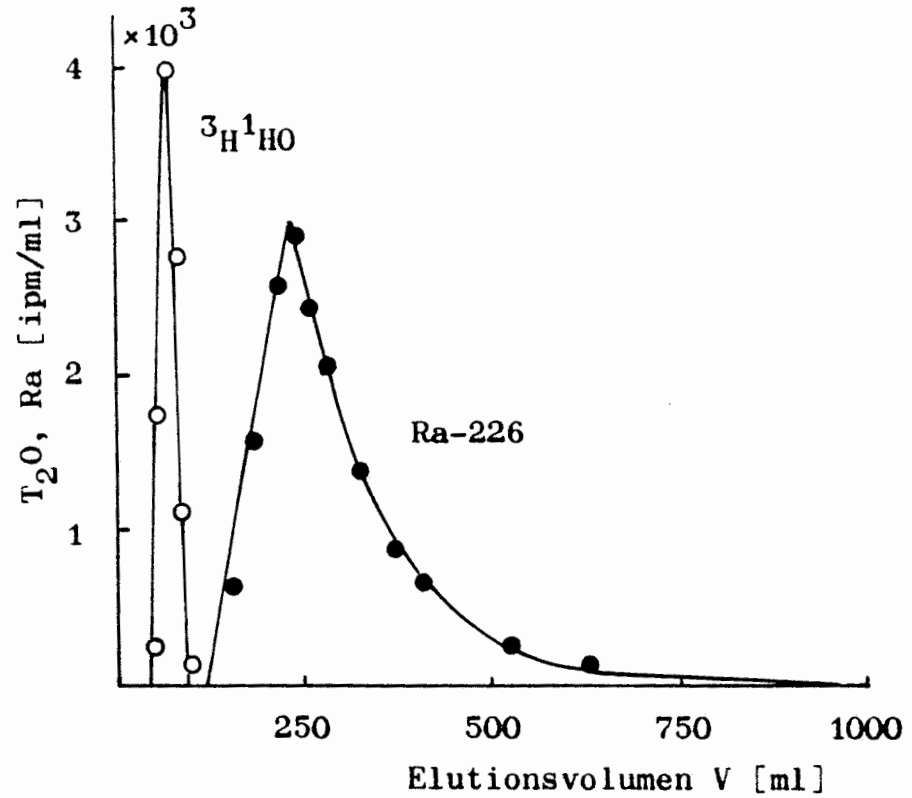


Abb. 3-24 Konzentrationsdurchgangskurven für Ra-226 und ${}^3H^1HO$ am System u/m Ceno-man/Hilswasser (Kornfraktion 0,2 - 2 mm). Säule: 3 cm \emptyset . 20 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit $v_t = 6,5$ ml/h.

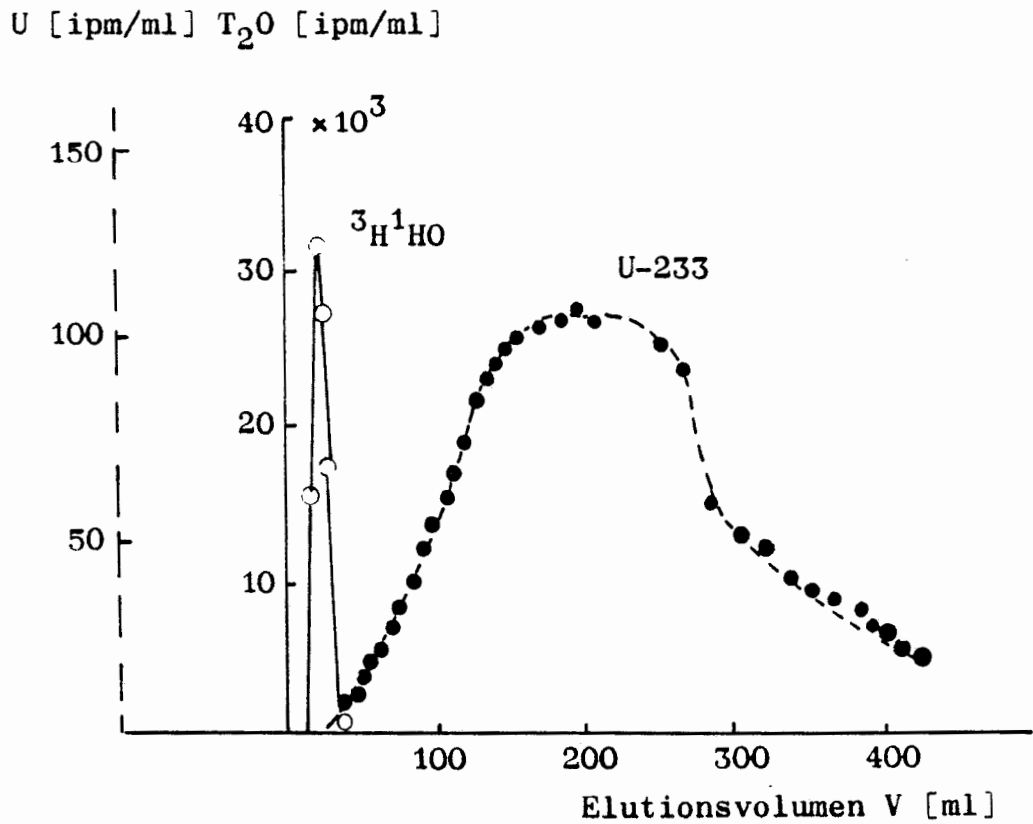


Abb. 3-25 Konzentrationsdurchgangskurven für U-233 und $^3\text{H}^1\text{HO}$ am System Erzkalke/Hilswasser (Kornfraktion 0,2 - 2 mm). Säule: 2 cm \varnothing . 12 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit $v_t = 4,7$ ml/h.

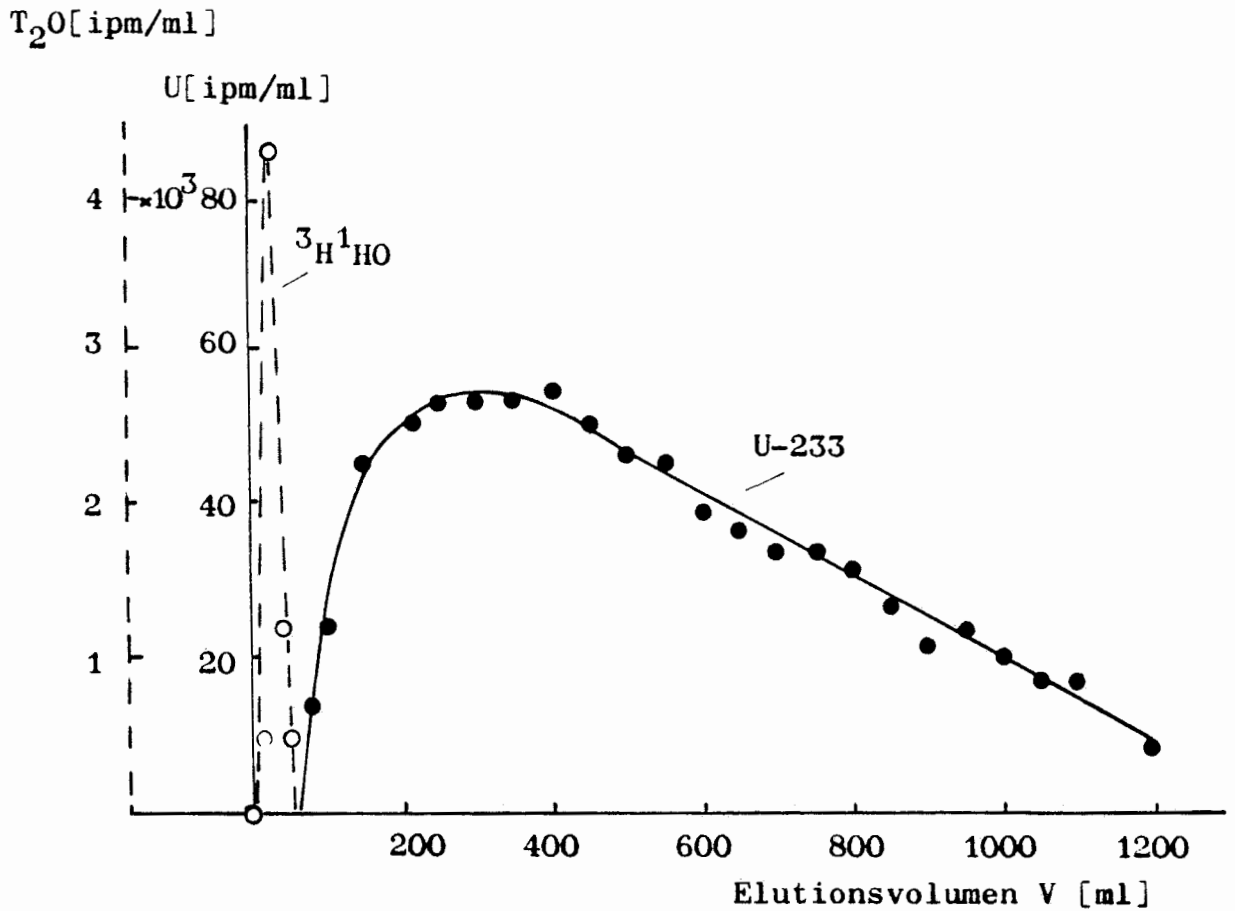


Abb. 3-26 Konzentrationsdurchgangskurven für $U-233$ und ${}^3H^1HO$ am System Fladentonstein/Hilswasser (Kornfraktion 0,2 - 2 mm). Säule: 2 cm \varnothing . 12 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit $v_t = 0,94$ ml/h.

Über die Abhängigkeit der Durchgangskurven von der Korngröße informiert außerdem Abb. 3-27.

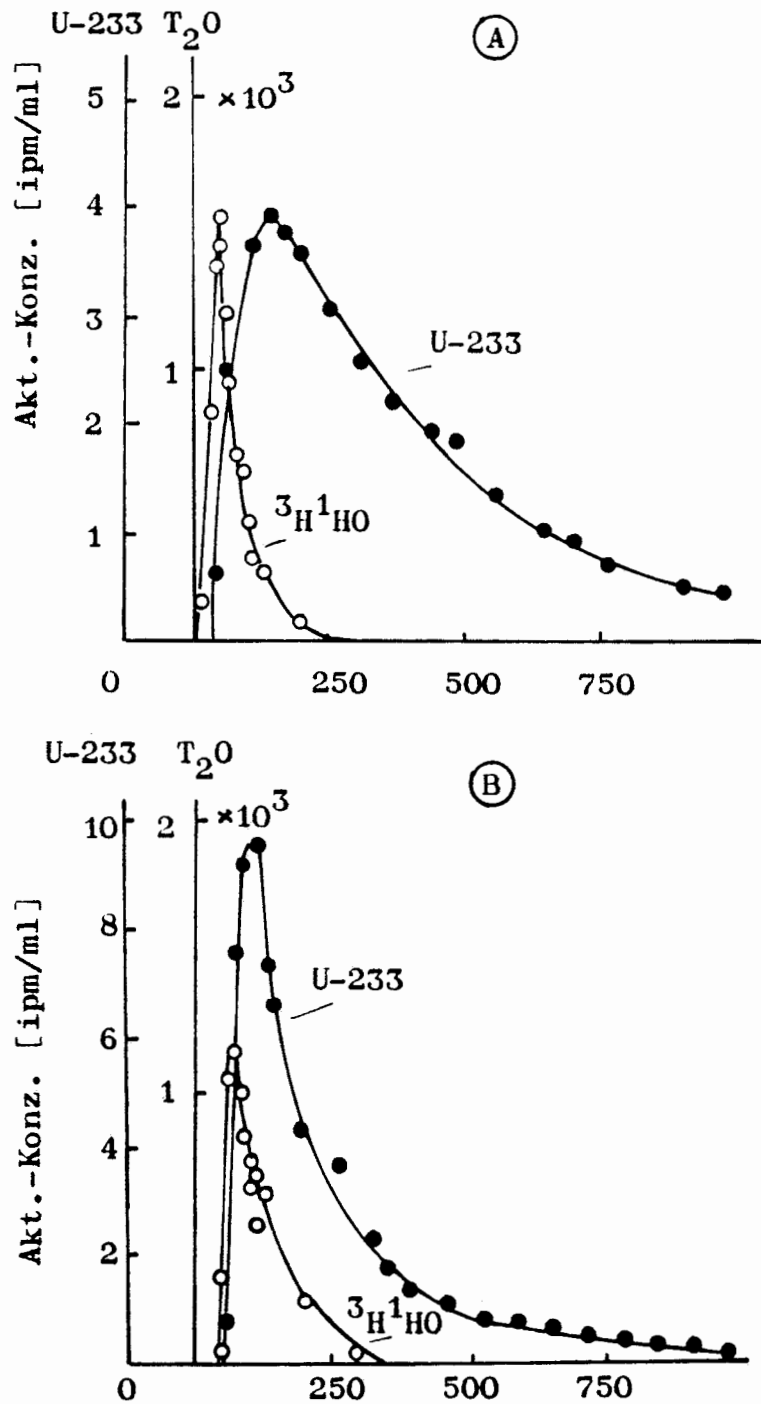


Abb. 3-27 Konzentrationsdurchgangskurven für U-233 und $^3\text{H}^1\text{HO}$ am System Erzkalk/Wasser Strecke 670. Säule: 3 cm \varnothing . 20 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit $v_t = 6,5$ ml/min.

(A) Kornfraktion $0,2 < Fr < 2$ (B) Kornfraktion $2 < Fr < 6$.

In den Tab. 3-58 und 3-59 sind die aus den Elutionskurven berechneten Verzögerungsfaktoren für Ra-226, Ni-63 und U-233 sowie die zugehörigen Säulenparameter zusammengestellt.

Tab. 3-58 Säulenparameter und Verzögerungsfaktoren r_D für Ra-226 und Ni-63. Hilswasser.

Element	Gestein	Säule		v_t [ml/h]	V_w [ml]	n_{eff}	ρ [g/cm ³]	r_D
		\emptyset [cm]	Höhe [cm]					
Ra	Hangendes Erz	2	12	0,94	28,8	0,75	2,14	3,68
Ra	Heersumer Sch.	3	20	6,5	51,5	0,36	1,56	3,48
Ra	Cenoman	3	20	6,5	72,2	0,51	1,42	3,93
Ni	Erzkalke	2	12	2,1	23	0,61	2,38	11,27

Tab. 3-59 Säulenparameter und Verzögerungsfaktoren r_D für U-233. H = Hilswasser. S = Wasser Strecke 670.

Gestein	Wasser	Säule		v_t [ml/h]	V_w [ml]	n_{eff}	ρ [g/cm ³]	r_D
		\emptyset [cm]	Höhe [cm]					
Fladentonstein (0,2-2)	H	2	12	0,94	24,5	0,65	2,05	18,2
Erzkalke (0,2-2)	S	3	20	6,5	59	0,42	1,66	5,73
Erzkalke (2-6)	S	3	20	6,5	112	0,79	1,44	1,79
Erzkalke (0,2-2)	H	2	12	4,7	23	0,61	2,45	9,39

Tab. 3-60 gibt noch einen Vergleich zwischen den aus r_D -Werten abgeleiteten dynamischen K_d -Werten und statischen R_S - und R_D -Werten. Die Umrechnung von r_D -Werten in K_d -Werte erfolgte mit Gl. 3-9:

$$K_d = (r_D - 1) \cdot \frac{n_{eff}}{\rho} \quad (3-9)$$

Tab. 3-60 Vergleich zwischen Säulen- und Batchversuchen. Säulenparameter s. Tab. 3-58 und 3-59. Kornfraktion: 0,2 - 2 mm.

(Anm.: Adsorption auf der Säule $\hat{=} S$ [%]).

Nuklid	Gestein	Wasser	Säulenversuch			Batchversuch (V/M - 1,1)	
			v_D	S [%]	K_d [ml/g]	R_S [ml/g]	R_D [ml/g]
Ra-226	Hangendes Erz	Hils	3,68	1,5	0,94	1,36	1,40
Ra-226	Erzkalke	Hils	2,57	-	0,38	1,6	1,7
Ra-226	Heersumer Sch.	Hils	3,48	6,2	0,58	2,5	2,8
Ra-226	Cenoman	Hils	3,93	7,9	1,05	2,7	3,4
U-233	Fladentonstein	Hils	18,2	62	5,44	4,34	9,13
U-233	Erzkalke	Str.670	5,73	-	1,19	2,66	-
U-233	Erzkalke	Str.670 (2-6)	1,79	-	0,43	-	-
U-233	Erzkalke	Hils	9,39	-	2,08	3,7	7,4
Ni-63	Erzkalke	Hils	11,27	-	2,63	3,09	6,03

Den Versuchen ist zu entnehmen,

- daß statisch und dynamisch ermittelte K_d - und R_S/R_D -Werte bei Anwendung optimierter Säulenparameter

weitgehend übereinstimmen

- daß mit zunehmender Größe der Gesteinskörner im Fall gleicher Säulenparameter mit einer Abnahme der K_d -Werte gerechnet werden muß, obwohl Batchversuche diese Änderungen der Sorptionswerte nicht andeuten (vgl. 2. Zwischenbericht)
- daß im Fall des Ra-226 eine fast vollständige Elution des Nuklids von der Säule möglich ist.

3.5. Diffusionsversuche

3.5.1. Geprüfte Systeme

Mit den Diffusionsversuchen sollte vor allem geprüft werden, ob sich Sorptions- und Desorptionsdaten von Radionukliden an Konradgesteinen mit einer zusätzlichen Methode absichern lassen. Die in der speziell entwickelten Diffusionszelle untersuchten Systeme sind in Tab. 3-61 zusammengefaßt. Da bei einem Teil der Systeme (bestehend aus Radionuklid, Feststoff und Grundwasser) die für Diffusionsmessungen notwendigen Bedingungen nicht erfüllt waren, enthält die Tabelle auch Hinweise über die Möglichkeit der Auswertung.

Tab. 3-61 Übersicht der für Diffusionsmessungen eingesetzten Radionuklid/Gestein/Wasser-Systeme.

Nuklid	Vers. Bez.	Gestein	Wasser	Proben- dicke l [mm]	Aus- wer- tung
Ra-226	Ra KZ 5a	Lamarcki Pläner	Söhlde	2	-
U-233	U KZ 5	Lamarcki Pläner	Söhlde	2,1	+
Ni-63	Ni KZ 11	Lamarcki Pläner	Söhlde	5,0	+
Ac-227	Ac KZ 12	Lamarcki Pläner	Söhlde	5,0	-

Nuklid	Vers. Bez.	Gestein	Wasser	Proben- dicke l [mm]	Aus- wer- tung
U-233	U KZ 23	Lamarcki Pläner	Söhlde	5,0	?
Ra-226	Ra KZ 10	Rotpläner	Söhlde	2,4	+
Ni-63	Ni KZ 14	Rotpläner	Söhlde	5,0	(+)
U-233	U KZ 20	Rotpläner	Söhlde	5,0	+
Ra-226	Ra KZ 22	Rotpläner	Söhlde	5,0	-
Ac-227	Ac KZ 15	Rotpläner	Söhlde	5,0	-
Ni-63	Ni KZ 21	Rhotomagensis Pläner	Söhlde	3,0	-
Ra-226	Ra KZ 25	Rhotomagensis Pläner	Söhlde	5,0	?
U-233	U KZ 24	Rhotomagensis Pläner	Söhlde	5,0	?
U-233	U KZ 2a	Cenoman	Hils	2,4	-
U-233	U KZ 2	Cenoman	Hils	4,6	-
Ra-226	Ra KZ 8	Cenoman	Söhlde	2,3	-
U-233	U KZ 4	Erzkalke	Hils	3,9	-
U-233	U KZ 16a	Erzkalke	Str.670	5,0 ⊥	+
U-233	U KZ 16	Erzkalke	Str.670	5,0 //	?
Ni-63	U KZ 16	Erzkalke	Str.670	5,0 //	-
Ra-226	U KZ 6	Kimmeridge	Str.670	1,8	-
U-233	U KZ 3	Hangendes Erz	Hils	6,0	-
Ra-226	Ra KZ 9	Hangendes Erz	Str.670	1,4	-
U-233	U KZ 1	Liegendes Erz	Hils	5,5	-
U-233	U KZ 1a	Liegendes Erz	Hils	5,0	-
U-233	U KZ 1b	Liegendes Erz	Hils	3,0	-

Nuklid	Vers. Bez.	Gestein	Wasser	Proben- dicke l [mm]	Aus- wer- tung
Ra-226	Ra KZ 7	Liegendes Erz	Str.670	2,5	-
		Fladenton- stein			Nicht präpa- rierbar
		Heersumer Schichten			Nicht präpa- rierbar

Anmerkung zur Auswertung:

- + auswertbar
 - nicht auswertbar (infolge eines sofortigen Durchbruchs etc.)
 - ? noch nicht abgeschlossen, evtl. auswertbarer Versuch
-

Nach den bisherigen Ergebnissen der Diffusionsversuche wird die Radionuklidmigration an den verschiedenen Systemen

- durch einen nicht mit Diffusionsgesetzen beschreibbaren Durchbruch der Gesteinsprobe
- oder durch einen verzögerten Durchbruch

gekennzeichnet.

3.5.2. Diffusionsverhalten der Radionuklid/Gestein/Wasser-Systeme

3.5.2.1. Systeme mit nicht-diffusivem Radionukliddurchbruch

Die in Abb. 3-28 wiedergegebenen Migrationskurven zeigen Beispiele für die durch einen nicht-diffusiven Radionukliddurchbruch gekennzeichneten Systeme. Wesentlich für diese

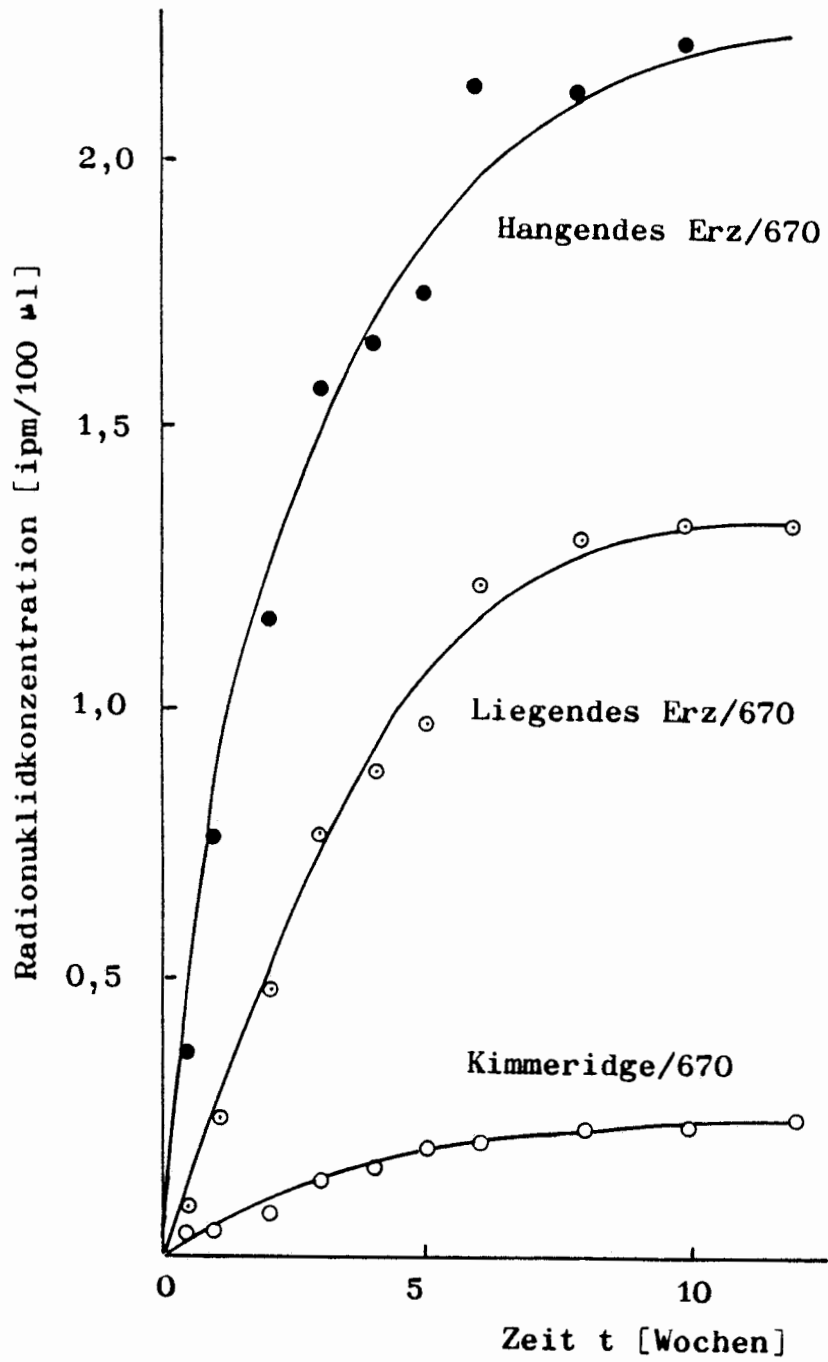


Abb. 3-28 Migrationskurven für Ra-226 in den Systemen Kimmeridge/Str. 670, Liegendes Erz/Str. 670

Systeme ist ein durch Diffusionsgesetze nicht faßbarer zeitlicher Konzentrationsanstieg im inaktiven Teil des Diffusionsgefäßes.

Sehr wahrscheinlich wandern bei diesen Systemen Radionuklide weitgehend ungehindert durch Risse und Spalten der Gesteinsproben von der aktiven zur inaktiven Seite. Sorptive Wechselwirkungen zwischen Gestein und Radionuklid entfallen somit, so daß deren Einflüsse in den Migrationskurven nicht nachweisbar werden. Sorptionsdaten lassen sich deshalb aus diesem Kurventyp nicht ableiten.

3.5.2.2. Systeme mit verzögertem Durchbruch

Für die durch einen verzögerten Durchbruch gekennzeichneten Systeme ist ein durch Diffusionsgesetze faßbarer, nach einer bestimmten Zeit einsetzender zeitlicher Konzentrationsanstieg im inaktiven Teil des Diffusionsgefäßes charakteristisch.

Die Abb. 3-29 bis 3-34 zeigen entsprechende Diffusionskurven.

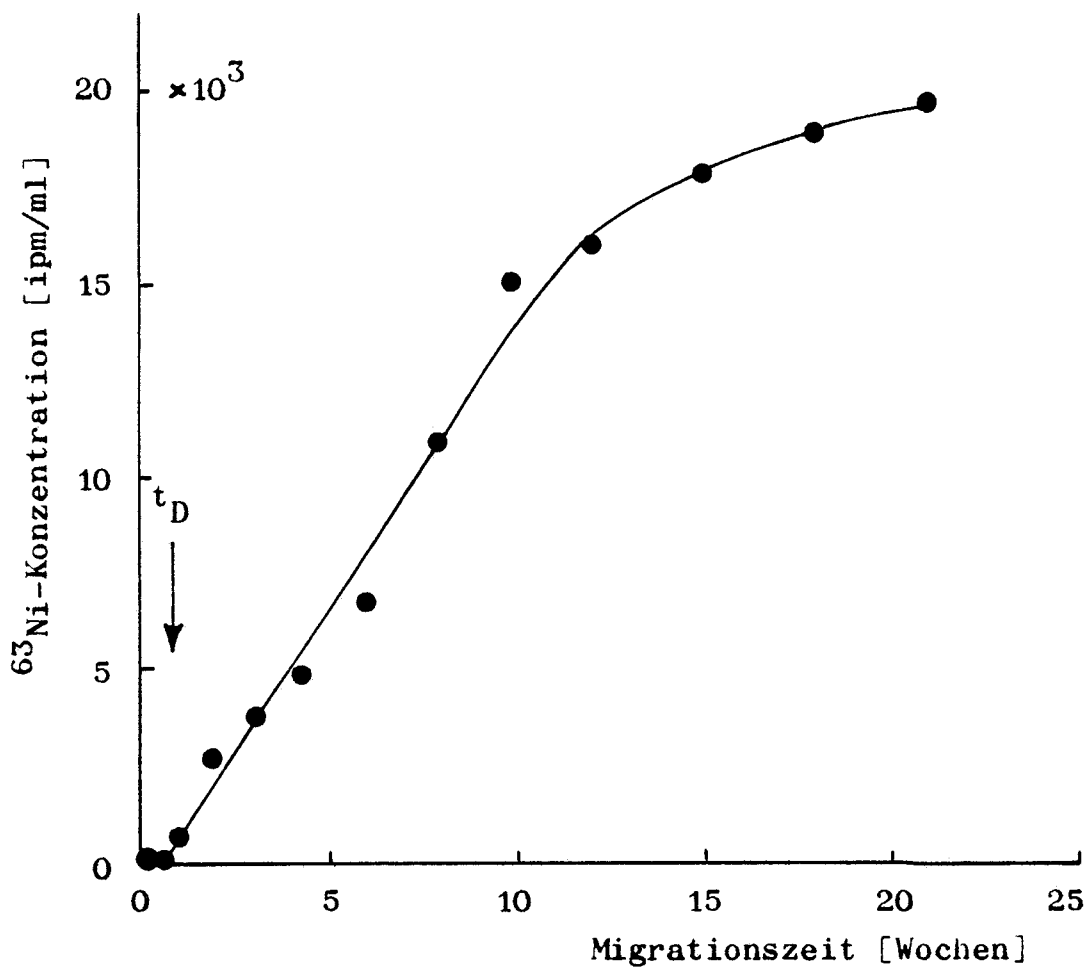


Abb. 3-29 Migrationskurve für Ni-63 im System Lamarcki Pläner-Söhldewasser (Ni KZ 11). Dicke $d = 5$ mm. Durchbruchzeit $t_D = 168$ Std.

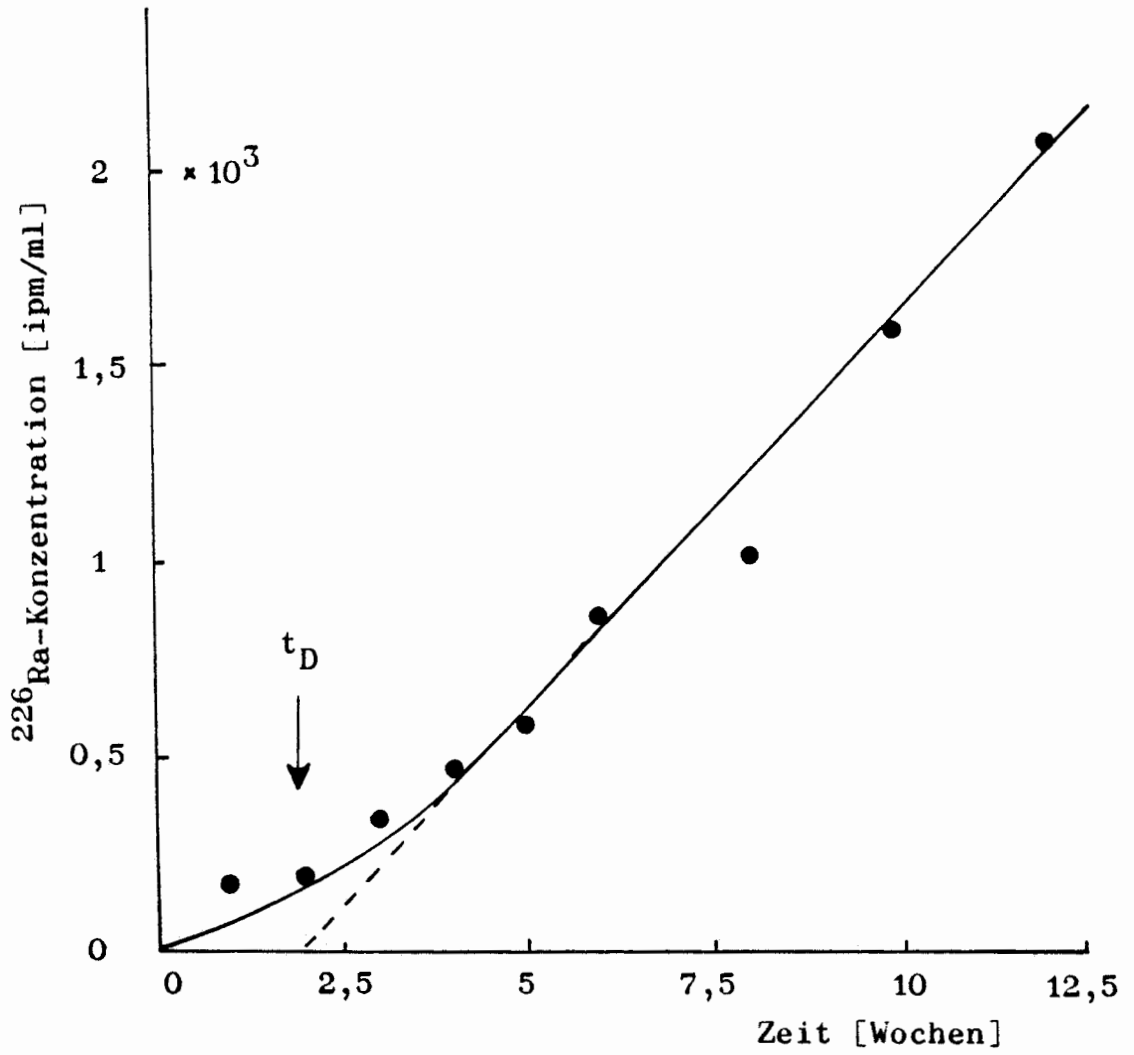


Abb. 3-30 Migrationskurve für Ra-226 im System
Rotpläner-Söhldewasser (Ra KZ 10).
Dicke $d = 2,4$ mm. Durchbruchzeit $t_D =$
315 Std.

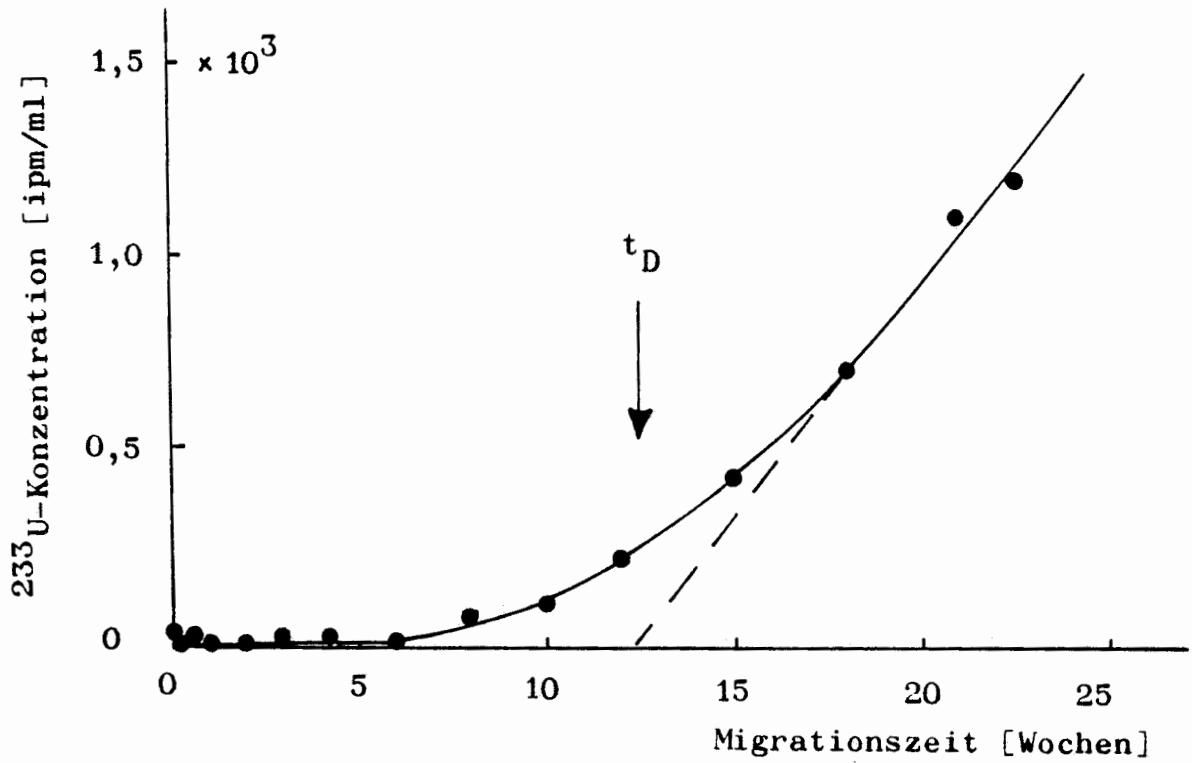


Abb. 3-31 Migrationskurve für U-233 im System
Rotpläner-Söhldewasser (U KZ 20).
Dicke $d = 5$ mm. $t_D = 2066$ Std.

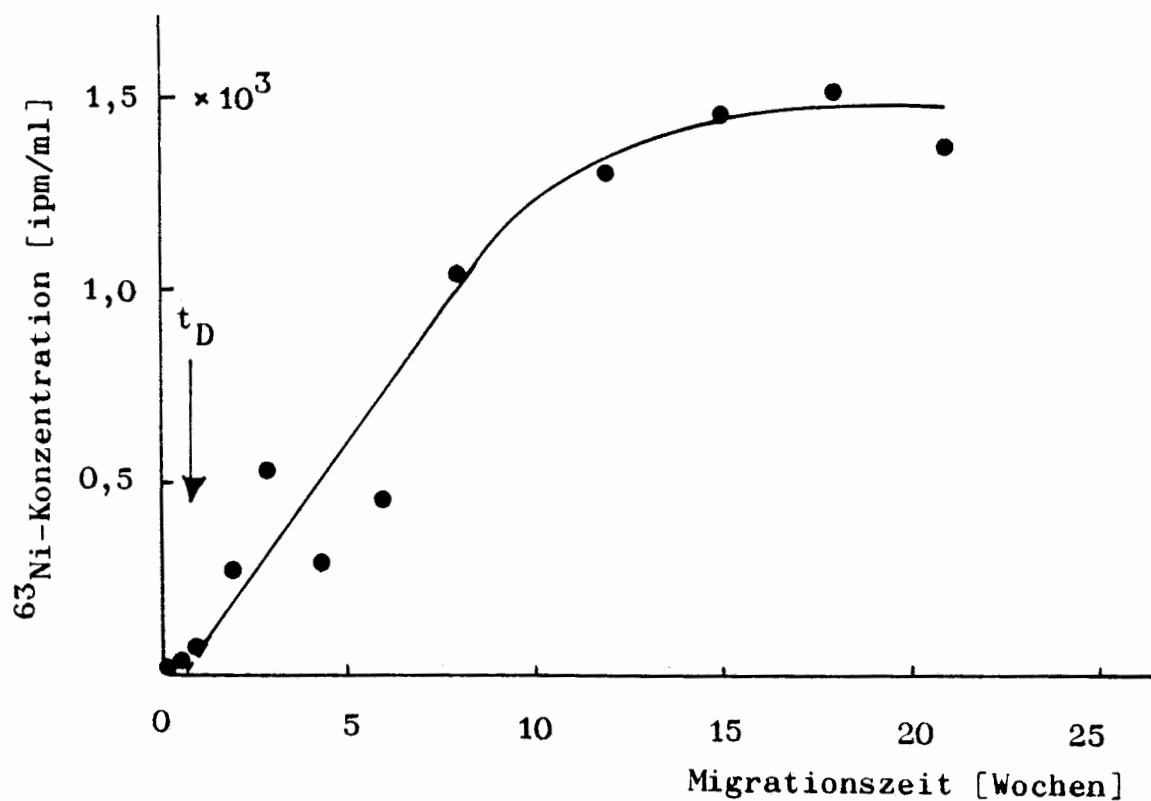


Abb. 3-32 Migrationskurve für Ni-63 System
Rotpläner-Söhldewasser (Ni KZ 14).
Dicke $d = 5$ mm. $t_D = 117$ Std.

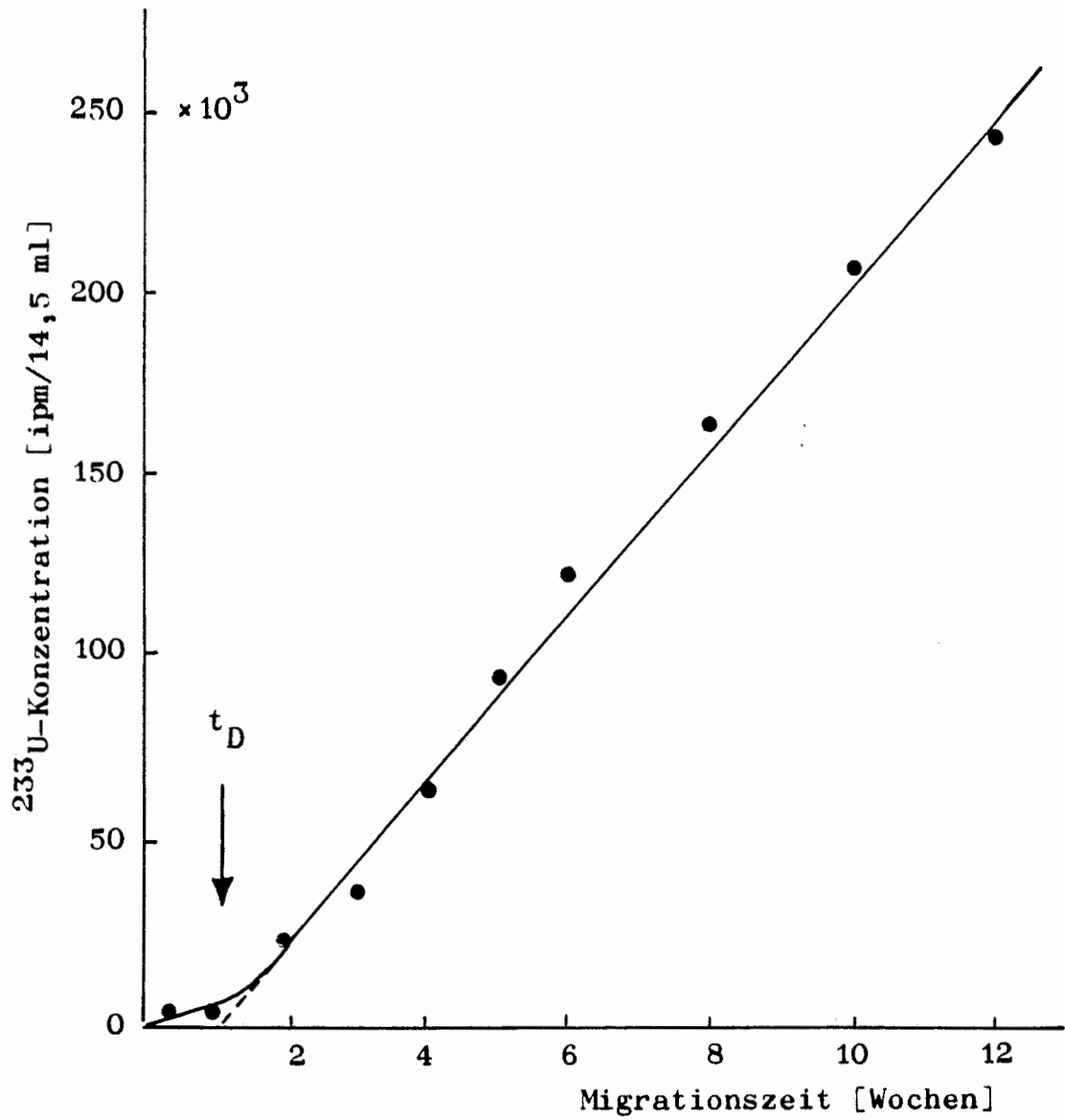


Abb. 3-33 Migrationskurve für U-233 im System
Lamarcki Pläner-Söhldewasser (U KZ 5).
Dicke $d = 2,1 \text{ mm}$.

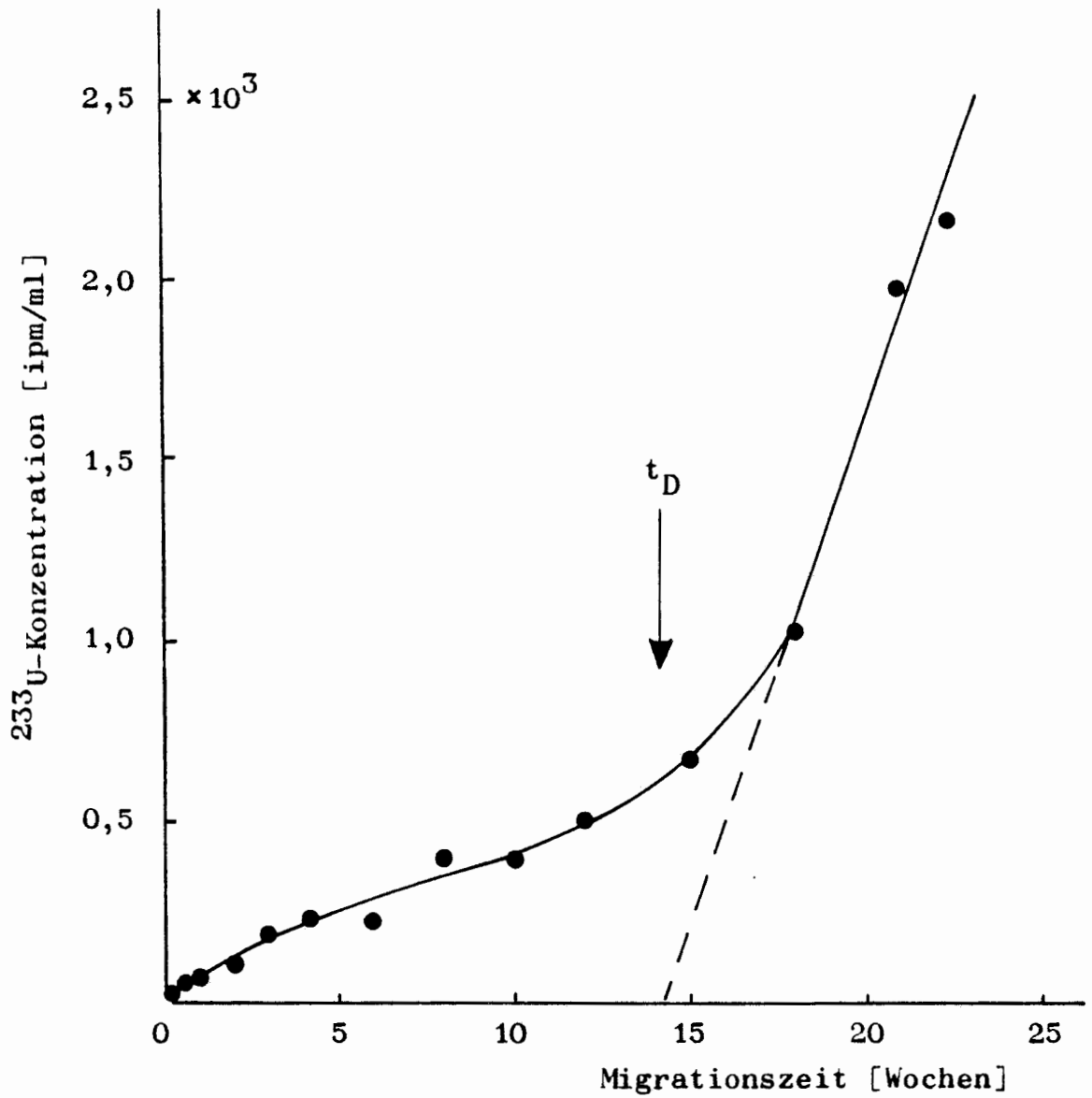


Abb. 3-34 Migrationskurve für U-233 im System Erzkalke-Strecke 670 Wasser, Schnitt \perp zur Schichtung (U KZ 16a). Dicke $d = 5$ mm. Durchbruchzeit $t_D = 2385$ Std.

3.5.3. Aus Diffusionsmessungen abgeleitete Verteilungs-
koeffizienten

Tab. 3-62 informiert über die aus Durchbruchkurven abgeleiteten Migrations- und Verteilungsparameter.

Tab. 3-62 Aus Diffusionsmessungen abgeleitete Migrations- und Verteilungsparameter (vgl. Abb. 3-29 bis 3-34).

Nuklid	Gestein	Wasser	t_D [h]	D [cm ² /s]	α	K_d [ml/g]	R_S/R_D [ml/g]
Ni-63	Lamarcki Pläner	Söhlde	168	$2,8 \cdot 10^{-8}$	0,22	0,011	50/70
U-233	Lamarcki Pläner	Söhlde	188	$1,8 \cdot 10^{-8}$	1,68	0,55	8,6/9,6
Ra-226	Rotpläner	Söhlde	315	$5,8 \cdot 10^{-9}$	0,69	0,22	886/885
U-233	Rotpläner	Söhlde	2066	$3,1 \cdot 10^{-9}$	0,56	0,17	9,9/11
Ni-63	Rotpläner	Söhlde	117	$2,8 \cdot 10^{-9}$	0,028	-	138/244
U-233	Erzkalke	Str. 670	2385	$9,8 \cdot 10^{-9}$	2,02	0,72	3,7/7,4

Den Meßwerten ist zu entnehmen, daß die aus Diffusionsversuchen abgeleiteten K_d -Werte kleiner sind als die im Batchversuch bestimmten R_S/R_D -Werte. Die Belastbarkeit der Diffusionsversuchs-Daten ist deshalb vorerst eingeschränkt.

Über die Ursache der Abweichungen können bisher keine Aussagen gemacht werden.

4. Chemische und geochemische Einordnung der an Konrad-Deckgebirgsschichten gemessenen Sorptions- und Desorptionsparameter

4.1. Fehlerbetrachtung

4.1.1. Fehlerursachen

Die Messungen von Sorptions(R_S)- und Desorptions(R_D)-Werten können u.a. beeinflusst werden

- durch Nachbildung von Eisenhydroxid
- durch eine oberflächliche Oxidation der Gesteinsproben
- durch Veränderungen des pH- und E_h -Wertes der Grundwässer
- durch fehlerhafte Einwaagen bzw. Vorgaben der Wasservolumina
- durch Veränderungen der Grundwässer bei der pH-Einstellung mit NaOH oder HCl nach der Nuklidzugabe
- durch abweichende irreversible Kolloidbildungen aufgrund einer geringen Über- bzw. Unterschreitung des pH-Werts bei der pH-Einstellung
- durch Verstopfen der Filterporen durch größere Teilchen ($d > 0,40 \mu\text{m } \emptyset$), wie Kieselsäure etc.
- durch fehlerhafte Filter
- durch Fehler der Radionuklidbestimmung.

4.1.2. Abschätzung der Fehler

Für die auf zufällige Gerätefehler (z.B. auf die Elektronikdrift, Störimpulse usw.), auf Fehler der Impulszählung und auf die Probenvorbereitung zurückgehende prozentuale Standardabweichung kann ein Bereich von 1 - 4 % angenommen

werden. Die Berechnung der Standardabweichung aus gemessenen R_S - und R_D -Werten ergibt jedoch für das Gesamtverfahren weit über 1 - 4 % liegende Werte, so daß mit einem verhältnismäßig hohen Anteil der radiochemischen Versuchsführung am Gesamtfehler gerechnet werden muß. Für die Standardabweichung der Batchversuche ist dabei ohne Radionuklidmessung ein von der Art der Radionuklide und der Größe der R_S - und R_D -Werte abhängiger Bereich von 3 - 25 % anzunehmen.

4.2. Vergleich der R_S/R_D -Daten mit Literaturwerten

Die an den Konrad-Systemen (Gesteins-Wasserproben der Tab. 2-1) bestimmten R_S - und R_D -Werte von Uran und Folgeprodukten können nur eingeschränkt mit Literaturdaten verglichen werden, da

- nur wenige Werte vorliegen
- die Versuchsbedingungen von den Konrad-Systemen abweichen
- für die Nuklide Ac, Pa und Ni keine Verteilungskoeffizienten geologischer Systeme verfügbar sind.

Der in Tab. 4-1 gegebene Vergleich stellt deshalb nur eine vereinfachende Näherung dar.

Tab. 4-1 Vergleich der an Gesteins-Wasser-Systemen des Konrad-Deckgebirges gemessenen R_S/R_D -Werte mit Literaturangaben (vgl. [20]).

Nuklid	R_S/R_D -Bereich (Konrad) [ml/g]	K_d (nach [20]) [ml/g]
U	3,6 - 179	2 - 20
Th	> 1000	100 - 500
Ra	1,3 - 886	5 - 50
Pb	11,9 - 10000	2 - 5
Ac	51 - 4200	100 - 200*
Pa	692 - 10000	10000**
Ni	2,7 - 476	-

Anmerkung: * Vergleich mit Cm
 ** Vergleich mit Sorptionswerten an Quarzglas (bei pH = 7) nach [21].

4.3. Geochemische Einordnung

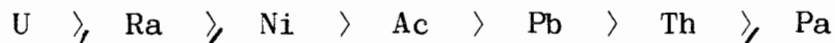
Eine Einordnung der mittels Batchtechnik gemessenen R_S - und R_D -Werte von Uran und Folgeprodukten in das für Böden und Oberflächenwässer ableitbare geochemische Beweglichkeitsfeld (vgl. [1]) kann ebenfalls nur mit Vorbehalt erfolgen. Bemerkenswert erscheint jedoch, daß Radium, Uran und Actinium nach dem aus Ionenladung und Ionenradius festgelegten Beweglichkeitsfeld im Einklang mit R_S - und R_D -Messungen (vgl. Übersicht in Tab. 4-2) zu den "beweglichen" Kationen und Thorium und Protactinium

zu den "unbeweglichen" Nukliden zählen. Blei scheint jedoch aufgrund der nicht zu vernachlässigenden Neigung zur Bildung polymerer Hydrolyseprodukte, wie $\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$, $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$ etc., in Abweichung vom geochemischen Migrationsfeld, zu den wenig beweglichen Elementen zu gehören.

Tab. 4-2 Abstufung der Migrationsfähigkeit aufgrund der gemessenen R_S - und R_D -Bereiche.

Nuklid	R_S -Bereich [ml/g]	R_D -Bereich [ml/g]	Normale Geochemische Beweglichkeit
U	3,6 - 131	7,5 - 179	beweglich
Ra	1,3 - 886	1,4 - 885	beweglich
Ni	2,7 - 383	4,6 - 470	beweglich
Ac	51 - $1,7 \cdot 10^3$	73 - $4,2 \cdot 10^3$	mäßig beweglich
Pb	11,9 - $6 \cdot 10^3$	13 - $1 \cdot 10^4$	wenig beweglich
Pa	692 - $2 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^3$ - $1 \cdot 10^4$	unbeweglich
Th	$> 10^3$	$> 10^3$	unbeweglich

Nach Tab. 4-2 kann somit eine Migrationstendenz in der Reihenfolge



angenommen werden. In Abb. 4-1 wird abschließend noch versucht, diese Zuordnung im geochemischen Beweglichkeitsfeld anzudeuten.

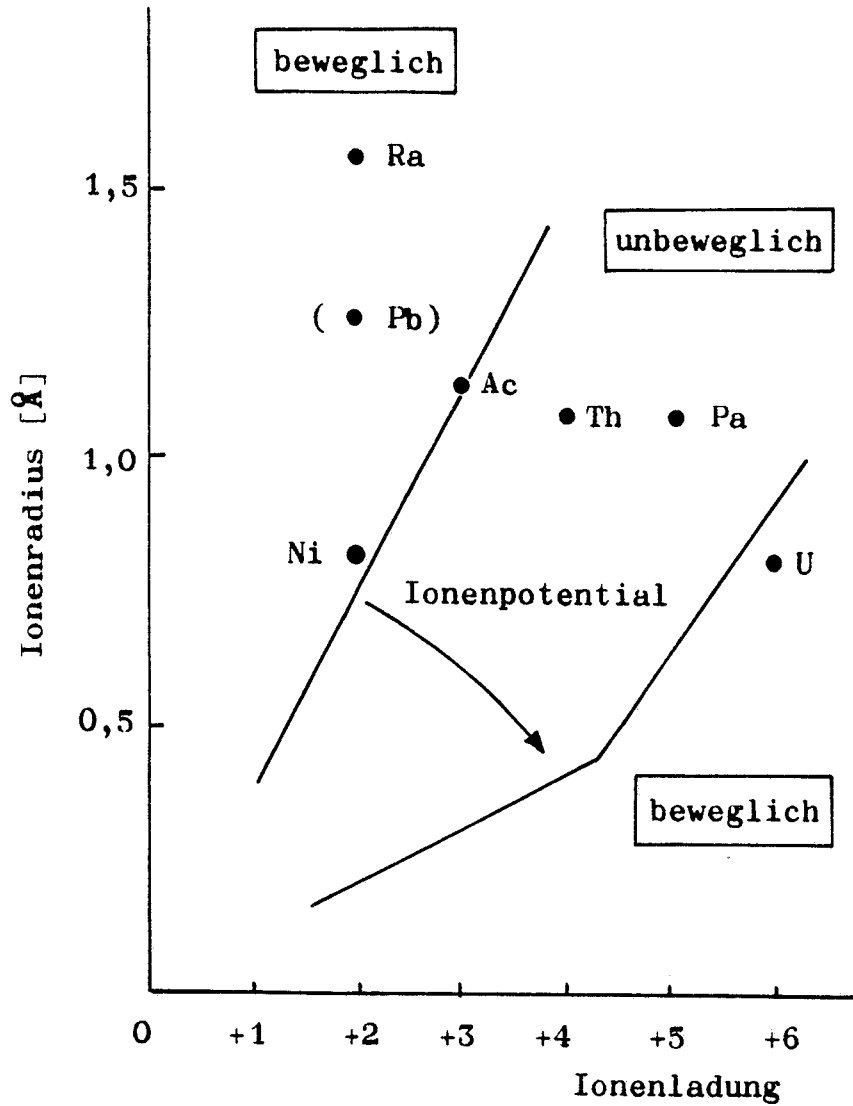


Abb. 4-1 Einordnung von U, Ra, Ac, Pb, Pa und Th in das geochemische Beweglichkeitsfeld (Beweglichkeitsgrenzen nach [1]).

5. Literaturverzeichnis

- [1] Rose, A.W., Hawkes, E.E. and Webb, J.S.: Geochemistry in Mineral Exploration. Second Edition. Academic Press, London-New York, 1979
- [2] Andreyev, M.I. and Chernyayev: Migration capacity of metals in the supergene zone of sulfide deposits. Geochemistry International 12 (6), 84 (1975)
- [3] Tsunogai, S., Yonemaru, I. and Kusakabe, M.: Post depositional migration of Cu, Zn, Ni, Co, Pb and Ba in deep sea sediments. Geochemical Journal 13, 239 (1979)
- [4] Titayeva, N.A., Taskayev, A.I., Ovchenkov, V.Ya., Aleksakhin, R.M. and Shuktomova, I.I.: U, Th, and Ra isotope compositions in soils in prolonged contact with radioactive stratal waters. Geochemistry International 14 (5), 57 (1977)
- [5] Meier, H. and Hecker, W.: Radioactive halos as possible indicators for geochemical processes in magmatites. Geochemical Journal 10, 185 (1976)
- [6] Dall'Aglio, M.: A study of the circulation of uranium in the supergene environment in the Italian Alpine Range. Geochim. Cosmochim. Acta 35, 47 (1971)
- [7] Beneš, P.: Physicochemical forms and migration in continental waters of radium from uranium mining and milling. IAEA-SM-257/84. Symposium Knoxville, Tennessee, USA, 27-31 July 1981
- [8] Andersson, K., Torstenfeldt, B. and Allard, B.: Sorption of Radionuclides in Geologic Systems. KBS Technical Report 15.06.1983
- [9] Barney, G.S.: Evaluation of Methods for Measurement of Radionuclide Distribution in Groundwater/Rock Systems, RHO-BWI-LD-47 Informal Report. August 1981

- [10] Erdal, B.R., Bayhurst, B.P., Crowe, B.M., Daniels, W.R., Hoffman, D.C., Lawrence, F.O., Smyth, J.R., Thompson, J.L. and Wolfsberg, K.: Laboratory studies of radionuclide transport in geologic media. IAEA-SM-243/37. Symposium Helsinki 2. - 6. July 1979
- [11] Maass, K.E., and Huf, A. (eds): Standardization of methods for measuring migration of radionuclides in Geomedia. Proceedings of the U.S./FRG Bilateral Workshop, held in Berlin and Munich, October 25-29, 1982, published July 1983
- [12] Klotz, D. und Hirth, H.: Vergleich verschiedener Verfahren zur Bestimmung der Sorption wäßriger Radionuklid-Lösungen an Lockergesteinen. Deutsche Gewässerkundliche Mitt. 26, 128 (1982)
- [13] Relyea, J.F.: Status Report: Column Method for Determining Retardation Factors. PNL-4031 UC-70. November 1981
- [14] Albertsen, M. und Mattheß, G.: Ausbreitung von Radionukliden im oberflächennahen Boden. PSE-Nr. 80/13. November 1979
- [15] Wolter, R., Mühlenweg, U., Gehler, S., Barke, G., Sammler, H., und Brühl, H.: Ausbreitung von Radionukliden (Zr, Nb, Tc, Ru, J) im oberflächennahen Boden und in Lockergesteinen. PSE-Nr. 80/16. November 1979
- [16] Bradbury, M.H., Lever, D. and Kinsey, D.: Aqueous Phase Diffusion in Crystalline Rock in Scientific Basis for Radioactive Waste Management V (W. Lutze, ed.), 1982, Elsevier Science Publ., pp. 569
- [17] Eriksen, T.E. and Jacobsson, A.: Diffusion in Clay-Experimental Techniques and Theoretical Models. SKBF/KBS. 1984-06-28

- [18] Meier, H., Zimmerhackl, E., Zeitler, G. und Menge, P.: The static or batch method for testing the sorptive and desorptive characteristics of geologic media. In Proceedings of the U.S./FRG Bilateral Workshop, 25. - 29.10.1982, pp. 37
- [19] Meier, H., Zimmerhackl, E., Zeitler, G., Menge, P. and Hecker, W.: The dependence of distribution coefficients on solution-to-solid ratios. International Conference on Nuclear and Radiochemistry, Lindau, October 8 - 12, 1984
- [20] Krauskopf, K.B. (Board on Radioactive Waste Management) in: A Study of the Isolation System for Geologic Disposal of Radioactive Wastes. National Academy Press. Washington, D.C. 1983, pp. 147
- [21] Keller, C.: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl. Protactinium. 2. Erg.-Bd. (Herausg. P. Chr. Buschbeck) 1977.

6. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

6.1. <u>Tabellen</u>	Seite
Tab. 2-1 Übersicht der zur Bearbeitung vorgelegten Gesteins- und Wasserproben	3
Tab. 2-2 Zur Verteilungsmessung eingesetzte Radionuklide	4
Tab. 2-3 Kennwerte der LSC-Messung von Ni-63 in stark mineralisiertem (Strecke 670) und schwach mineralisiertem Wasser (Söhlde) bei Anwendung von jeweils 15 ml Szintillator und 1 ml Wasser (Meßzeit: 20 min)	14
Tab. 2-4 Kennwerte der LSC-Messung von U-233 in schwach mineralisiertem Wasser bei Anwendung von 15 ml Szintillator Optifluor und 1 ml Wasser (Meßzeit: 20 min)	15
Tab. 2-5 Reale Nachweisgrenzen $C_{g,real}$ (P = 95 %) der eingesetzten Radionuklide	17
Tab. 2-6 Bei Batchversuchen meist eingesetzte Konzentrationsbereiche der Radionuklide	17
Tab. 3-1 Sr- und Cs-Gehalte der Konrad-Festgesteinsproben in $\mu\text{g/g}$ (bzw. ppm)	32
Tab. 3-2 U-, Th- und K-Gehalte der Konrad-Festgesteinsproben in $\mu\text{g/g}$ (ppm) bzw. %	33
Tab. 3-3 Spezifische Oberflächen der verschiedenen Kornfraktionen ($20 \gg \text{Fr} \gg 6$, $6 \gg \text{Fr} \gg 2$ und $2 \gg \text{Fr} \gg 0,2$) der Konrad-Festgesteinsproben	34
Tab. 3-4 Stabilität der Konrad-Festgesteinsproben beim Schütteln mit Wasser	36
Tab. 3-5 Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte des Urans ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) von Schüttelzeit und Korngröße	37

	Seite
Tab. 3-6 Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte des Urans ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) von Schüttelzeit und Korngröße. Messung am Rhotomagensis Pl.	39
Tab. 3-7 Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte des Urans ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) von Schüttelzeit und Korngröße. Messung am Rotpläner	40
Tab. 3-8 Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte des Urans ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) von Schüttelzeit und Korngröße. Messung an Erzkalk-Serie	41
Tab. 3-9 Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte des Pb ($\approx 10^{-5}$ mol/l) von Schüttelzeit und Korngröße. Messung am Probensystem Erzkalk/Hilswasser	42
Tab. 3-10 Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte von der Korngröße. Messungen an Erzkalk-Serie und Hangendem Erz	43
Tab. 3-11 Abhängigkeit der ^{226}Ra - R_S/R_D -Werte von der Schüttelzeit. Hangendes Erz/Wasser Strecke 670	51
Tab. 3-12 Abhängigkeit der ^{227}Ac - R_S/R_D -Werte von der Schüttelzeit. Erzkalk/Hilswasser	52
Tab. 3-13 Abhängigkeit der ^{63}Ni - R_S/R_D -Werte von der Schüttelzeit. Lamarcki Pläner/Söhldewasser	53
Tab. 3-14 Abhängigkeit der ^{63}Ni - R_S/R_D -Werte von der Schüttelzeit. Kimmeridge/Wasser Strecke 670	53
Tab. 3-15 V/M-Einfluß beim U-233 auf R_S/R_D -Werte	55
Tab. 3-16 V/M-Einfluß beim Ra-226 auf R_S/R_D -Werte	55
Tab. 3-17 V/M-Einfluß beim Pa-233 auf R_S/R_D -Werte System Cenoman/Söhldewasser	56

	Seite
Tab. 3-18 V/M-Einfluß beim Pa-233 auf R_S/R_D -Werte. System Liegendes Erz/Wasser Strecke 670	56
Tab. 3-19 V/M-Einfluß beim Ni-63 auf R_S/R_D -Werte. System Rhotomagensis Pläner /Söhldewasser	57
Tab. 3-20 V/M-Einfluß beim Ni-63 auf R_S/R_D -Werte. System Kimmeridge/Wasser Strecke 670	57
Tab. 3-21 Abhängigkeit der R_S - und R_D -Werte von der Urankonzentration. System Lamarcki Pläner/Söhldewasser.	58
Tab. 3-22 Abhängigkeit der R_S - und R_D -Werte von der Urankonzentration. System Fladen- tonstein/Wasser Strecke 670	59
Tab. 3-23 Abhängigkeit der R_S - und R_D -Werte von der Nickelkonzentration. System Ceno- man/Söhldewasser	60
Tab. 3-24 Abhängigkeit der R_S - und R_D -Werte von der Nickelkonzentration. System Heer- sumer Schichten/Wasser Strecke 670	60
Tab. 3-25 Einfluß von NaCl auf R_S - und R_D -Werte von Uran-233 am System Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser	64
Tab. 3-26 Einfluß von NaCl auf R_S - und R_D -Werte von Ra-226 am System Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser	64
Tab. 3-27 Einfluß von NaCl auf R_S - und R_D -Werte von Pb-210 am System Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser	65
Tab. 3-28 Einfluß von NaHCO_3 auf R_S - und R_D -Werte von Uran-233 am System Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser	66

	Seite
Tab. 3-29 Einfluß von NaHCO_3 auf R_S - und R_D - Werte von Ra-226 am System Rhotoma- gensis Pläner/Söhldewasser	67
Tab. 3-30 Einfluß von NaHCO_3 auf R_S - und R_D - Werte von Pb-210 am System Rhotoma- gensis Pläner/Söhldewasser	68
Tab. 3-31 EDTA-Einfluß auf R_S - und R_D -Werte von Ra-226	69
Tab. 3-32 EDTA-Einfluß auf R_S - und R_D -Werte von Pb-210	69
Tab. 3-33 EDTA-Einfluß auf R_S - und R_D -Werte von Ac-227	70
Tab. 3-34 EDTA-Einfluß auf R_S - und R_D -Werte von Pa-233	71
Tab. 3-35 Beeinflussung der R_S/R_D -Werte des Pa-233 durch EDTA unter verschie- denen V/M-Bedingungen. System Cenoman/Söhldewasser	72
Tab. 3-36 Beeinflussung der R_S/R_D -Werte des Pa-233 durch EDTA unter verschiede- nen V/M-Bedingungen, System Liegen- des Erz/Wasser Strecke 670	73
Tab. 3-37 EDTA-Einfluß auf R_S - und R_D -Werten von Ni-63	74
Tab. 3-38 Citronensäure-Einfluß auf R_S - und R_D -Werte von Ni-63	75
Tab. 3-39 Maranilsäure-Einfluß auf die R_S - und R_D -Werte von U-233, Ra-226, Ac-227, Pa-233 und Ni-63	76
Tab. 3-40 Huminsäureeinfluß (Na-Humat/EGA- Chemie) auf R_S - und R_D -Werte von Ni-63	77

	Seite
Tab. 3-41 Temperatureinfluß auf R_S - und R_D - Werte von Ra-226	78
Tab. 3-42 Temperatureinfluß auf R_S - und R_D - Werte von U-233	79
Tab. 3-43 Temperatureinfluß auf R_S - und R_D - Werte von Ni-63	81
Tab. 3-44 Temperatureinfluß auf R_S - und R_D - Werte von Ac-227	83
Tab. 3-45 Temperatureinfluß auf R_S - und R_D - Werte von Pb-210	84
Tab. 3-46 Werte der Verteilungsenthalpien ΔH	89
Tab. 3-47 R_S/R_D -Vergleich von Ni-63 bei Anwen- dung von Hilswasser bzw. Wasser der Strecke 670	90
Tab. 3-48 R_S/R_D -Vergleich von U-233 bei Anwen- dung von Hilswasser bzw. Wasser der Strecke 670	91
Tab. 3-49 R_S/R_D -Vergleich von Ac-227 bei Anwen- dung von Hilswasser bzw. Wasser der Strecke 670	91
Tab. 3-50 Auswirkung von Süßwasser bzw. Salz- wasser auf R_S/R_D -Werte am u/m Cenoman	92
Tab. 3-51 R_S/R_D -Verteilungsprofil für U-233	94
Tab. 3-52 R_S/R_D -Verteilungsprofil für Ra-226	95
Tab. 3-53 R_S/R_D -Verteilungsprofil für Th-228	96
Tab. 3-54 R_S/R_D -Verteilungsprofil für Ac-227	97
Tab. 3-55 R_S/R_D -Verteilungsprofil für Pa-233	98
Tab. 3-56 R_S/R_D -Verteilungsprofil für Pb-210	99
Tab. 3-57 R_S/R_D -Verteilungsprofil für Ni-63	100

	Seite
Tab. 3-58 Säulenparameter und Verzögerungsfaktoren r_D für Ra-226 und Ni-63	107
Tab. 3-59 Säulenparameter und Verzögerungsfaktoren r_D für U-233	107
Tab. 3-60 Vergleich zwischen Säulen- und Batchversuchen	108
Tab. 3-61 Übersicht der für Diffusionsmessungen eingesetzten Radionuklid/Gestein/Wasser-Systeme	109
Tab. 3-62 Aus Diffusionsmessungen abgeleitete Migrations- und Verteilungsparameter	120
Tab. 4-1 Vergleich der an Gesteins-Wasser-Systemen des Konrad-Deckgebirges gemessenen R_S/R_D -Werte mit Literaturangaben	123
Tab. 4-2 Abstufung der Migrationsfähigkeit aufgrund der gemessenen R_S - und R_D -Bereiche	124

6.2. <u>Abbildungen</u>	Seite
Abb. 2-1 β -Energiespektrum (LSC) von Ni-63 in schwach mineralisiertem Söhldewasser	12
Abb. 2-2 β -Energiespektrum (LSC) von Ni-63 in stark mineralisiertem Wasser der Strecke 670	12
Abb. 2-3 Kalibriergerade der LSC-Messung von Ni-63 in Wasser der Strecke 670	13
Abb. 2-4 α -Energiespektrum (LSC) von U-233 in schwach mineralisiertem Wasser	15
Abb. 2-5 Diffusionsgefäß zur Bestimmung der Migration von Radionukliden durch Festgesteinsproben	28
Abb. 3-1 Zeitabhängigkeit der Sorptions- R_S -Werte für Uran an verschiedenen Kornfraktionen der Probe Rhotomagensis Pläner	38
Abb. 3-2 Zeitabhängigkeit der Desorptions- R_D -Werte für Uran an verschiedenen Kornfraktionen der Probe Rhotomagensis Pläner	39
Abb. 3-3 Zeitabhängigkeit der Sorptions- R_S -Werte für Blei an verschiedenen Kornfraktionen der Probe Erzkalk	42
Abb. 3-4 Zeitabhängigkeit der Desorptions- R_D -Werte für Blei an verschiedenen Kornfraktionen der Probe Erzkalk	43
Abb. 3-5 Lagerungsverhalten von U-233	46
Abb. 3-6 Lagerungsverhalten von Ra-226	47
Abb. 3-7 Lagerungsverhalten von Ac-227	48
Abb. 3-8 Lagerungsverhalten von Pa-233	49

	Seite
Abb. 3-9 Lagerungsverhalten von Pb-210	50
Abb. 3-10 Abhängigkeit der R_S/R_D -Werte von der Schüttelzeit	52
Abb. 3-11 Isothermenauftragung $\log S = f(\log C)$. 20° C. Ni-63 + Ni. System Cenoman/ Söhldewasser	62
Abb. 3-12 Isothermenauftragung $\log S = f(\log C)$. 20° C. Ni-63 + Ni. System Heersumer Schichten/Wasser Strecke 670	63
Abb. 3-13 Temperaturabhängigkeit der R_S/R_D -Werte von Ra-226	79
Abb. 3-14 Temperaturabhängigkeit der R_S/R_D -Werte von U-233	80
Abb. 3-15 Temperaturabhängigkeit der R_S/R_D -Werte von Ni-63	82
Abb. 3-16 Temperaturabhängigkeit der R_S/R_D -Werte von Ac-227	83
Abb. 3-17 Temperaturabhängigkeit der R_S/R_D -Werte von Pb-210	84
Abb. 3-18 $\log R_S/R_D - 1/T$ -Abhängigkeit von Ra-226	86
Abb. 3-19 $\log R_S/R_D - 1/T$ -Abhängigkeit von U-233	86
Abb. 3-20 $\log R_S/R_D - 1/T$ -Abhängigkeit von Pb-210	87
Abb. 3-21 $\log R_S/R_D - 1/T$ -Abhängigkeit von Ni-63	88
Abb. 3-22 Konzentrationsdurchgangskurven für Ra-226 und $^3\text{H}^1\text{HO}$ am System Erzkalke/ Hilswasser	101
Abb. 3-23 Konzentrationsdurchgangskurven für Ra-226 und $^3\text{H}^1\text{HO}$ am System Hangendes Erz/Hilswasser	102

	Seite
Abb. 3-24 Konzentrationsdurchgangskurven für Ra-226 und $^3\text{H}^1\text{HO}$ am System u/m Cenoman/Hilswasser	103
Abb. 3-25 Konzentrationsdurchgangskurven für U-233 und $^3\text{H}^1\text{HO}$ am System Erzkalke/Hilswasser	104
Abb. 3-26 Konzentrationsdurchgangskurven für U-233 und $^3\text{H}^1\text{HO}$ am System Fladentonstein/Hilswasser	105
Abb. 3-27 Konzentrationsdurchgangskurven für U-233 und $^3\text{H}^1\text{HO}$ am System Erzkalk/Wasser Strecke 670	106
Abb. 3-28 Migrationskurven für Ra-226 in den Systemen Kimmeridge/Str. 670	112
Abb. 3-29 Migrationskurve für Ni-63 im System Lamarcki Pläner-Söhldewasser (Ni KZ 11)	114
Abb. 3-30 Migrationskurve für Ra-226 im System Rotpläner-Söhldewasser (Ra KZ 10)	115
Abb. 3-31 Migrationskurve für U-233 im System Rotpläner-Söhldewasser (U KZ 20)	116
Abb. 3-32 Migrationskurve für Ni-63 System Rotpläner-Söhldewasser (Ni KZ 14)	117
Abb. 3-33 Migrationskurve für U-233 im System Lamarcki Pläner-Söhldewasser (U KZ 5)	118
Abb. 3-34 Migrationskurve für U-233 im System Erzkalke-Strecke 670 Wasser	119
Abb. 4-1 Einordnung von U, Ra, Ac, Pb, Pa und Th in das geochemische Beweglichkeitsfeld.	125

7. Abkürzungsverzeichnis

α	Kapazitätsfaktor
A_o	spezifische Aktivität
c_A^s	Aktivitäts- bzw. Massenkonzentration zu Beginn der Sorptionsmessung
c_E^d	Aktivitäts- bzw. Massenkonzentration am Ende der Desorptionsmessung
c_E^s	Aktivitäts- bzw. Massenkonzentration am Ende der Sorptionsmessung
d	Radionuklidweg in der Säule
D	Diffusionskoeffizient [cm^2/s]
$\epsilon(E)$	Zählausbeute [ipm/dpm]
$\eta(E)$	Wirkungsgrad der Aktivitätsmessung
\bar{f}	Gesamtausbeute der LSC-Messung
F	Säulenquerschnitt; Gesteinsfläche bei Diffusionsversuchen
\bar{F}	Umrechnungsfaktor (LSC/ γ -Messung)
g	Geometriefaktor
H	Häufigkeit des Zerfallsprozesses
I	Impulsrate
I_B	Leerwert
$I_{o,a}$	spez. Impulsraten zu Beginn der Lagerung
$I_{o,t}$	spez. Impulsraten nach Lagerzeit t
K	Kalibrierfaktor [dpm/ipm · ml]
K_d	Verteilungskoeffizient [ml/g]
l	Säulen- bzw. Sandlänge; Gesteinsdicke
L	Löslichkeitsprodukt
λ	Zerfallskonstante [s^{-1}]
m	Nachweisempfindlichkeit [ipm · ml/dpm]
m_l	Massen der Nuklide in Lösung bei Sorption
m_l'	Massen der Nuklide in Lösung bei Desorption
m_s	Massen der Nuklide am Feststoff bei Sorption
m_s'	Massen der Nuklide am Feststoff bei Desorption

M	Masse der Gesteinsprobe
n_{eff}	effektiver Porenraum (Porosität)
1/n	Freundlich'scher Exponent
q	Verteilungskoeffizient
r_D	Verzögerungsfaktor
R_D	Desorptionskoeffizient [ml/g]
R_S	Sorptionskoeffizient [ml/g]
ϱ	Trockenraumdichte
S	Aktivitätsänderung bei Lagerungsversuchen [%]
$t_{1/2}$	Halbwertszeit [s]
t_D	Durchbruchzeit [s]
t_{50}	Zeit zum 50 %igen Durchlauf
t_{50}^{RN}	Zeit zur 50 %igen Verschiebung des Radionuklids
v_a	mittlere Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers
v_f	Filtergeschwindigkeit
v_t	Tropfgeschwindigkeit
v_T	mittlere Transportgeschwindigkeit des Radionuklids
V	Lösungsvolumen
V_A	Volumen der Stammlösung
V_G	Volumen der Grundwasserlösung
$V_{50}^{\text{H}_2\text{O}}$	Volumen bis 50 % Durchbruch von $^3\text{H}^1\text{HO}$ ($\hat{=}$ V_w)
V_{50}^{RN}	Volumen zur 50 %igen Elution bzw. Verschiebung
V_s	Sand-Feuchtvolumen ($\hat{=}$ Säulenvolumen)
V_w	Porenvolumen
w_Y	Übergangswahrscheinlichkeit
z	präparative Ausbeute.