

Radionuklidausbreitung

Aspekt 2: Kolloidgetragener Radionuklidtransport

Fachöffentliche Ergebnispräsentation ÜsiKo Phase 2

23.10.2024

Überblick

Δ28: Einfluss von Kolloiden auf den Transport von Radionukliden (Szenarien)

Δ29: Einfluss von Kolloiden auf den Transport von Radionukliden (Geosphäre)

- Es ist darzulegen, wie und ob Kolloide einen Einfluss auf den Transport von Radionukliden haben können
- Es wurde festgestellt, dass unter den zu erwartenden Bedingungen der Einfluss von Kolloiden auf den RN-Transport vernachlässigbar ist

Gliederung des Vortrags

Teil 1 Grundlagen

Vorgehen

Kolloide

Quellen von Kolloiden

Stand des Wissens

Teil 2 Modellrechnungen

Szenarien und Modell

Randbedingungen

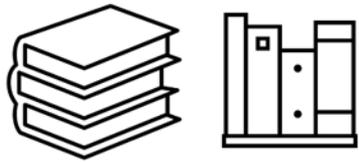
Eingangsdaten

Ergebnisse

Fazit

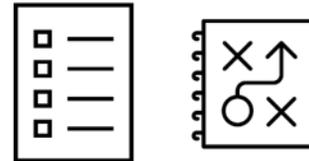
Teil 1: Grundlagen

Vorgehen



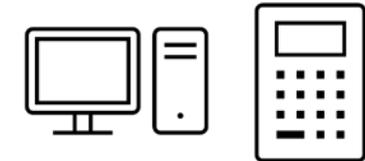
Literaturrecherche

- Bisherige Literatur zu Konrad
- (Geochem.-) Verhältnisse im Endlager
- Bedingungen im Nahbereich und Fernfeld
- Kolloidchemie
 - Allgemein
 - Relevante geochem. Bedingungen



Parameterzusammenstellung

- Für Modellrechnungen

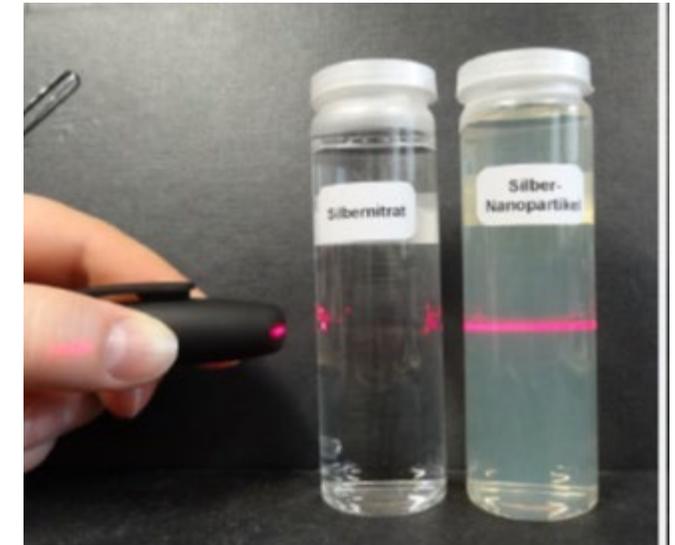
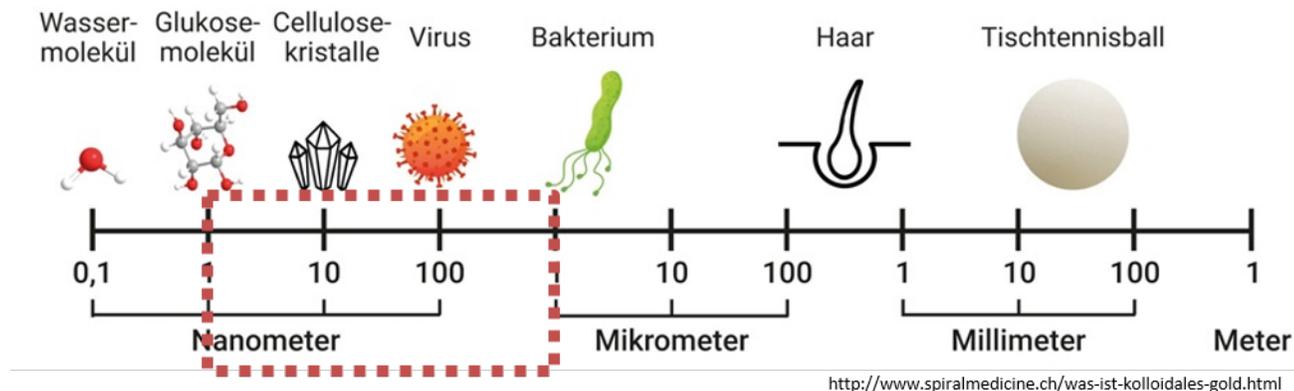


Modellrechnungen

- Referenzfall ohne Kolloide
- Rechnungen mit Kolloiden
- Variation RN-Sorptionsraten
- Variation Kolloidfiltration

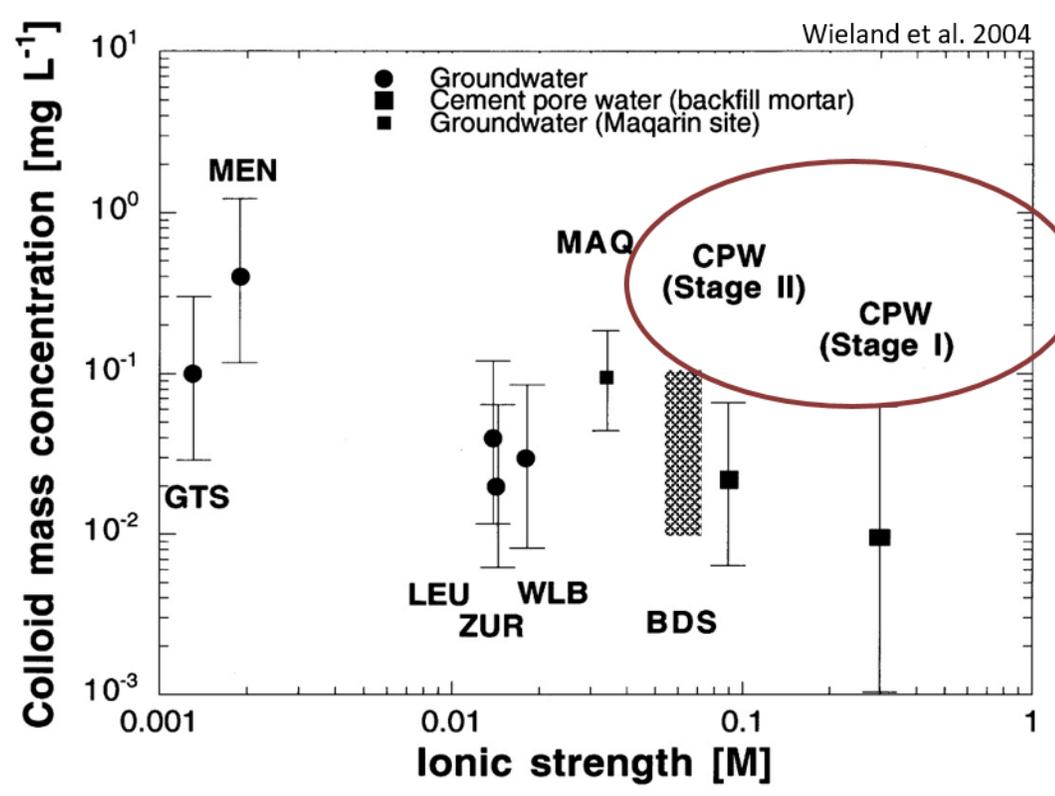
Kolloide?

- Teilchen in einer Größe zwischen 1 und 1000 Nanometer
- Gleichmäßig in einem kontinuierlichen Medium (hier Flüssigkeit) verteilt
- Setzen sich unter der Schwerkraft nicht ab
- Streuen das Licht



<https://www.plus.ac.at/wp-content/uploads/2021/02/Silber-Nanopartikel-Info.pdf>

Zementhaltige Systeme: Kolloide vorhanden?



BDS: Bad Säkingen, MEN: Menzenschwand, LEU: Leuggern, ZUR: Zurzach, GTS: Grimsel Test Site, WLB: Wellenberg, MAQ: Maquarin, CPW I: Zement Degradation Stadium I, CPW II: Zement Degradation Stadium II

Partikelkonzentration [Teilchen dm^{-3}]	Quelle
10^{10}	Swanton and Vines 2003
$10^{11} - 10^{12}$	Fujita et al. 2003
$1,15 \cdot 10^{10}$ bis $4,89 \cdot 10^{10}$	Smellie 1998
$8 \cdot 10^{10}$	Gardiner et al. 2000

→ Kolloide in Zementsystemen vorhanden

Smellie, SKB TR-98-04, 1998
 Gardiner et al., AEA Technology Report AEAT/R/ENV/0219, 2000
 Fujita et al., DOI 10.1016/S0169-7722(02)00109-2, 2003
 Swanton and Vines, DOI 10.1016/S0927-7757(02)00561-7, 2003
 Wieland et al., DOI 10.1016/S0883-2927(03)00114-8, 2004

Kolloide stabil?

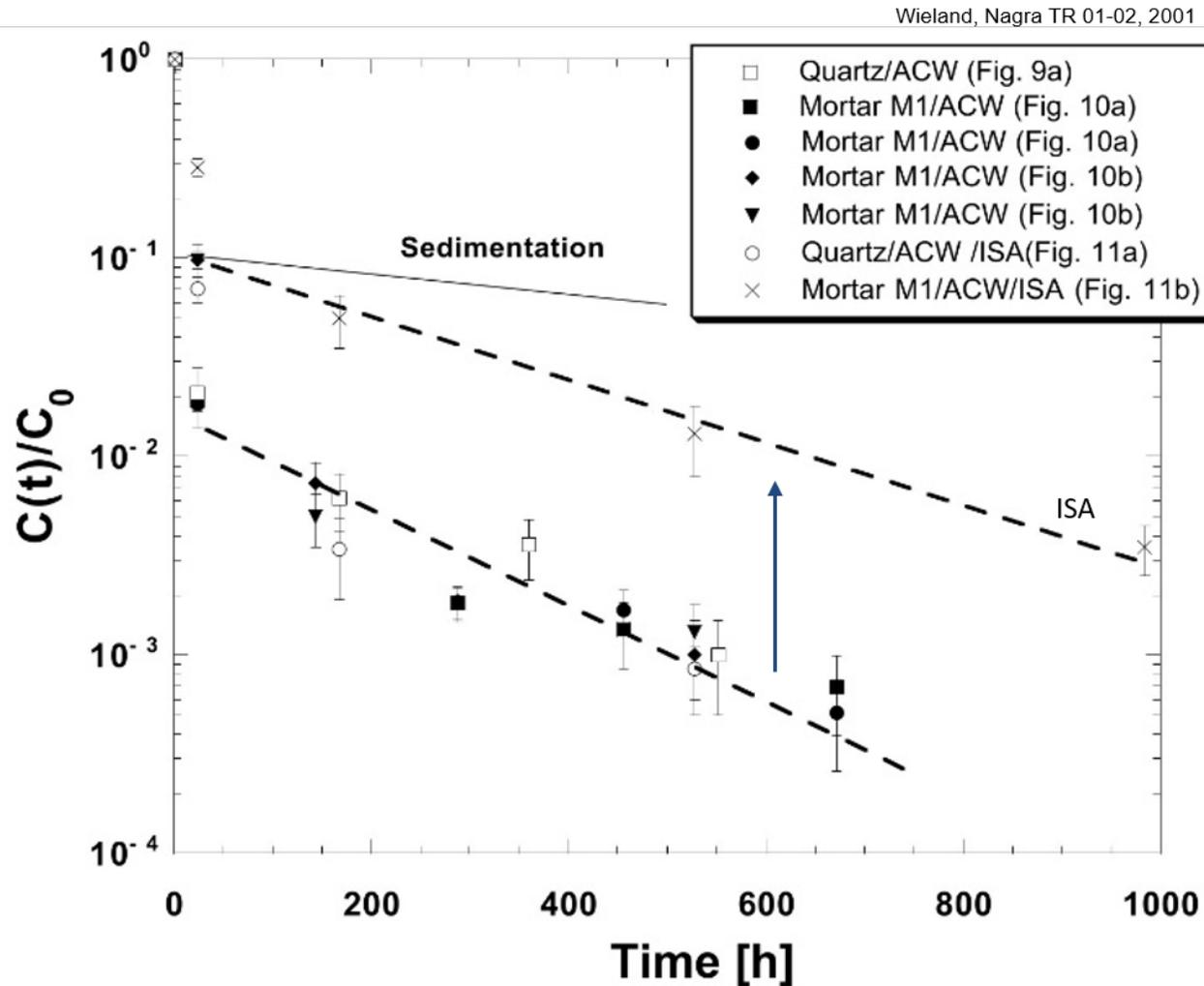
Chemische Stabilität

- ✓ Kolloide lösen sich unter den geochemischen Bedingungen nicht auf

Physiko-Chemische Stabilität

- ✓ Einzelner Partikel liegt in Lösung vor
- ✓ Partikel aggregieren nicht, weil sie sich abstoßen
- Einflussgrößen
 - Ladung der Oberfläche
 - Temperatur
 - Konzentration der Lösung

Zementhaltige Systeme: Kolloide stabil?



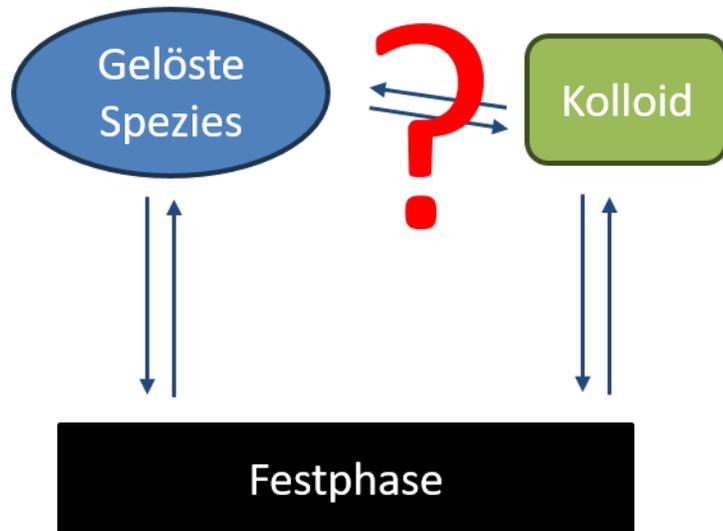
→ Kolloide in Zementsystemen nicht langzeitstabil

ACW: artificial cement pore water ($[Ca]_{tot} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L)
 ISA: Isosacharinsäure
 Mortar M1: Nagra Verfüllmaterial (Qz and Portlandzement)
 S: Serie 1 und 2 mit jeweils zwei Versuchen (R1 und R2)
 Kolloide: Gemahlener hydratisierter M1, gesiebt

Eigenkolloide

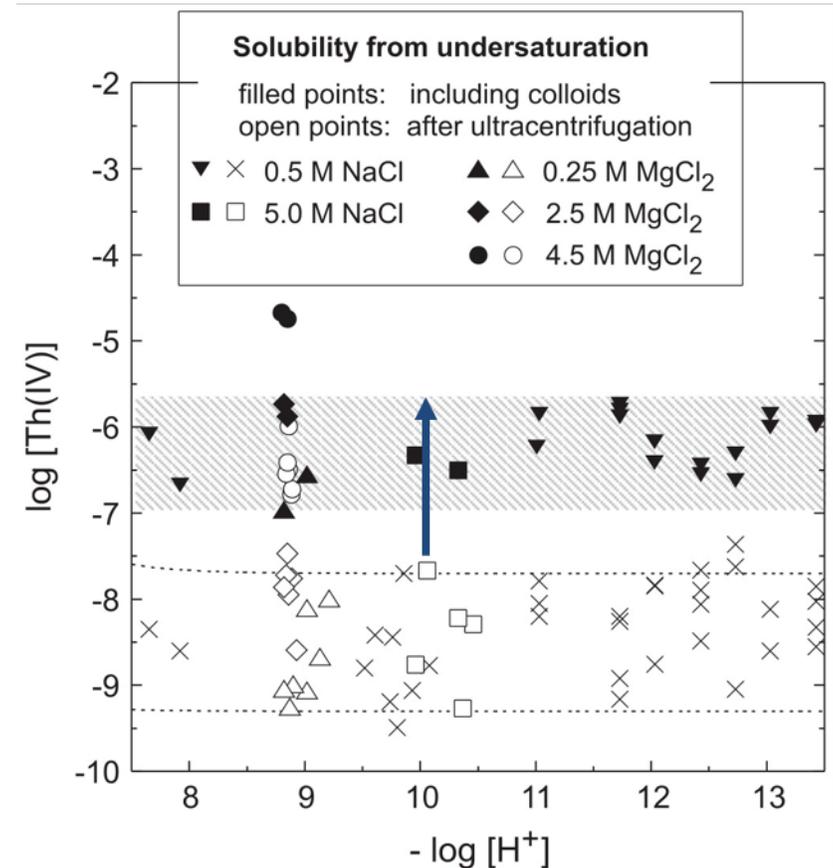
Werden bei vierwertigen Actiniden beobachtet

- Plutonium
- Thorium



→ Nach Stand von W&T existieren Eigenkolloide nur bei Vorliegen einer Festphase (d.h. nur im Endlager selbst)

Altmaier et al., DOI 10.1524/ract.92.9.537.54983, 2004



→ Eigenkolloide erhöhen die Löslichkeit

Teil 2: Exemplarische Modellrechnungen

Warum Modellrechnungen

Kolloide können Transport von Radionukliden forcieren, insbesondere

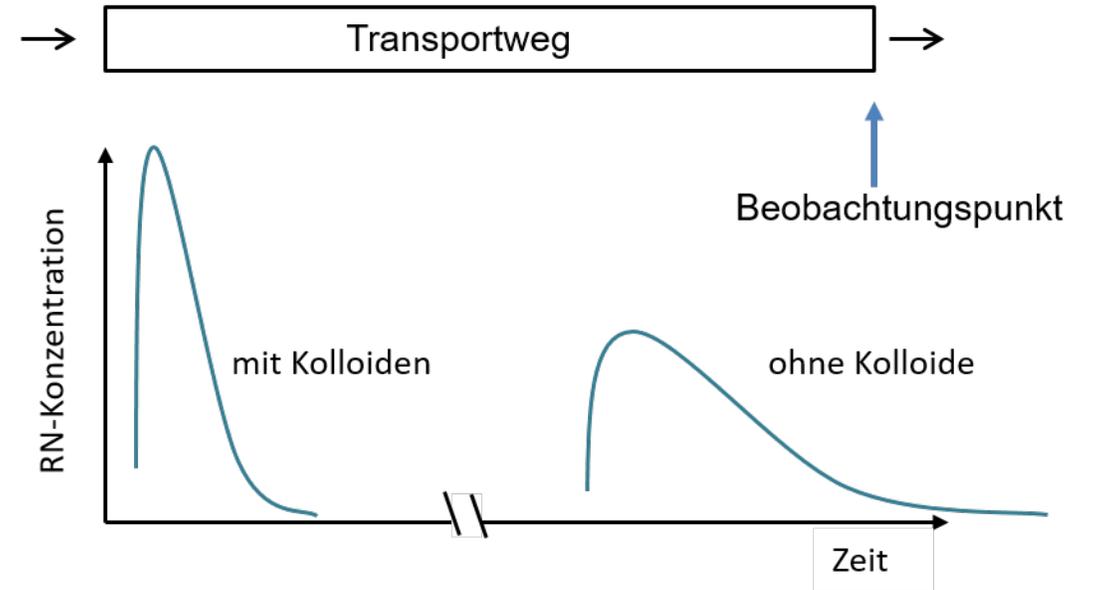
- bei stark sorbierenden Radionukliden
- bei geringer Rückhaltung und Langzeitstabilität der Kolloide

Unter den Bedingungen am Standort Konrad

- z.T. starke Sorption von RN an Kolloiden möglich
- Erwartung, dass Kolloide nicht langzeitstabil sind

Modellrechnungen

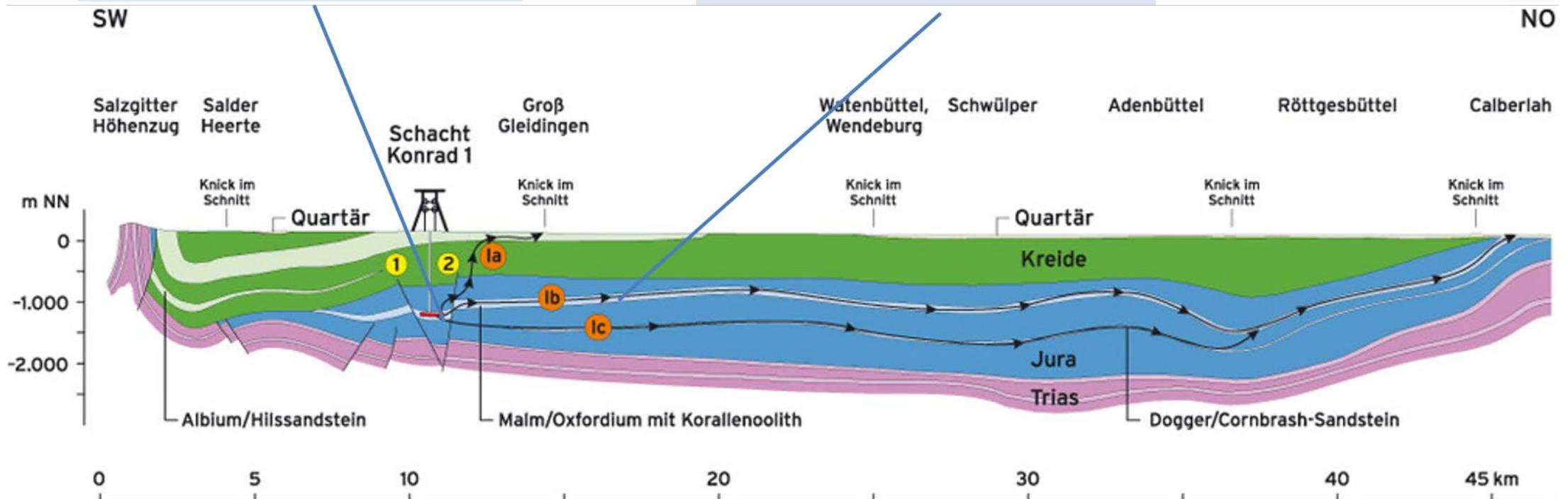
- zur Erweiterung des Systemverständnis
- zur Illustration von Effekten/Prozessen



Szenarien

Geochemische Bedingungen im Nahbereich geprägt durch zementierte Abfälle und zementhaltigen Versatz

Geochemische Bedingungen gehen im Fernfeld irgendwann über zum ungestörten Grundwasser



Szenario

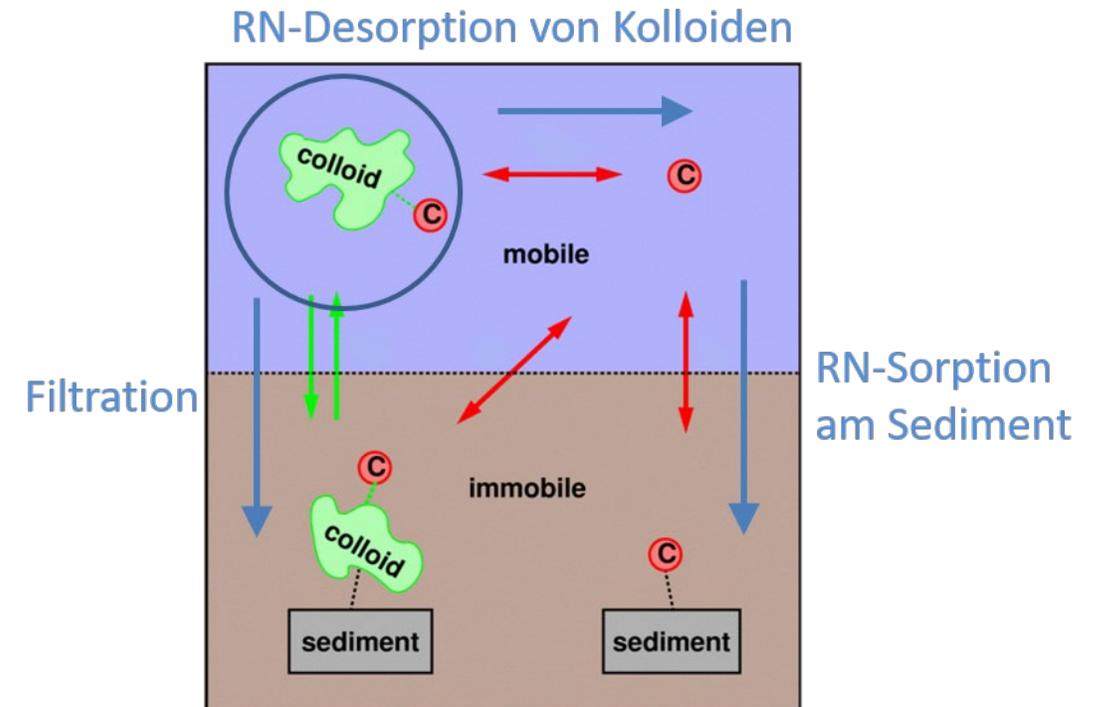
- Freisetzung von Zementkolloiden aus den Abfällen
- RN sind in den Abfällen an Zementoberflächen gebunden („sorbiert“)

→ Anfangsbedingung:

- RN sind **initial** an den Kolloiden sorbiert

Berücksichtigte Prozesse:

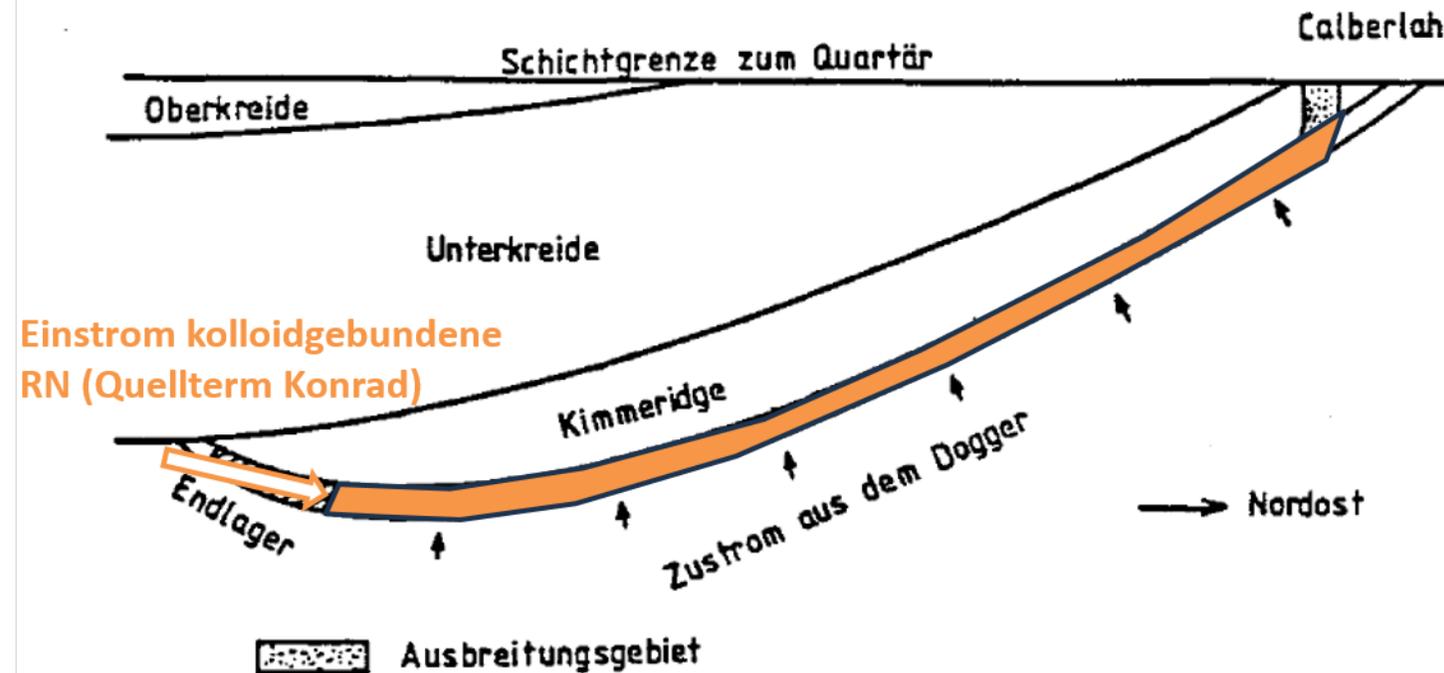
- Advektiver, dispersiver und diffusiver Transport
- Mobile und immobile Kolloide
- Lineare Sorption, kinetisch kontrolliert
- Sorption und Filtration von Kolloiden
- RN in Lösung, am Sediment und am Kolloid gebunden
- Radioaktiver Zerfall



Modell und wichtige Eingangsparameter

Vereinfachter Oxford-Pfad

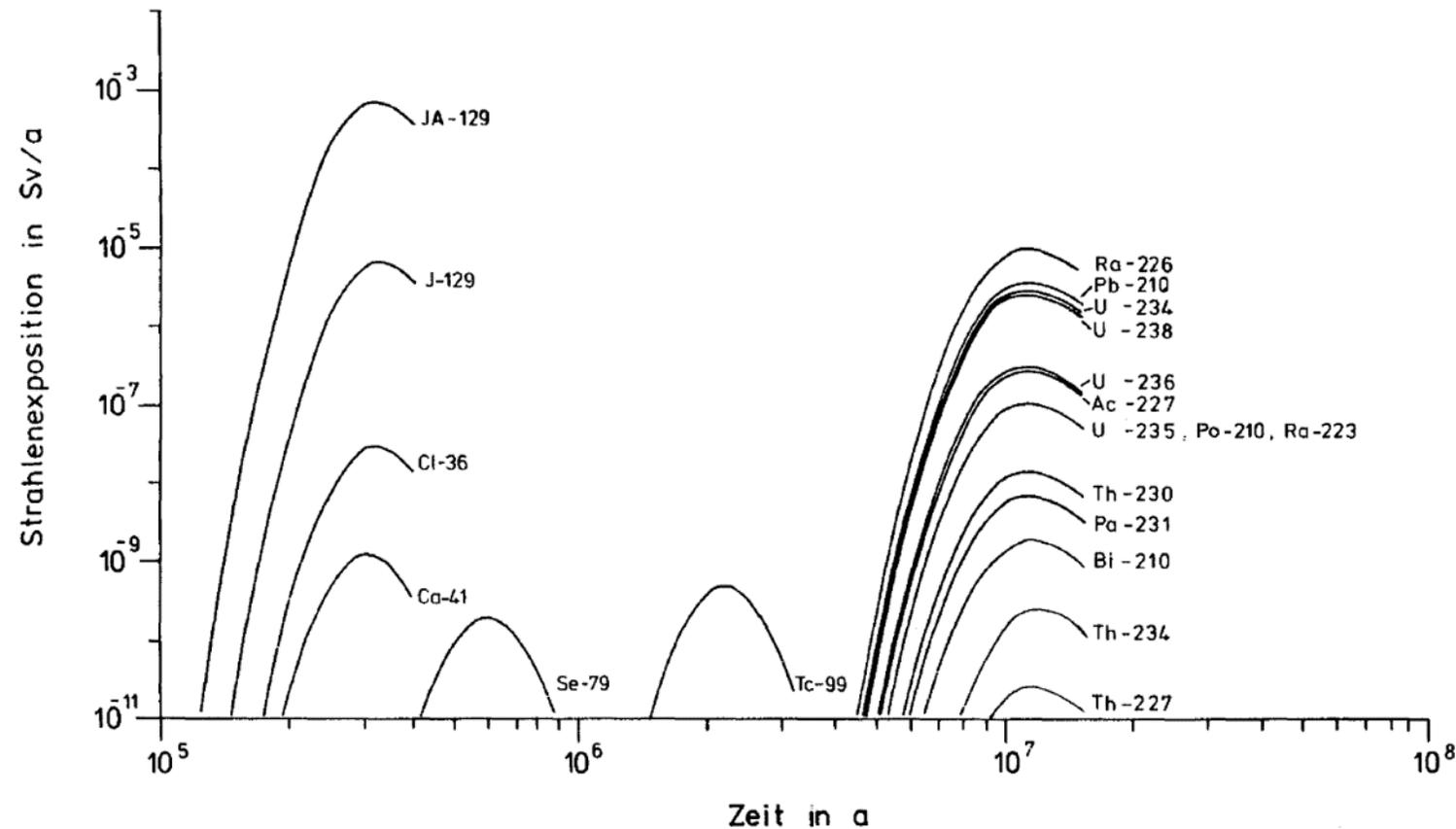
- Modellierung mit COFRAME
- Modell entsprechend der Langzeitsicherheitsanalyse Konrad*¹
- Sorptionskoeffizienten für RN an Zementkolloiden aus Wieland et al.*²
- Transport durch Oxford-Formation
- Kolloidkonzentration am Einstrom: 0,1 mg/l



*¹ Storck, R. et al.. 1986 (EU 76.1)

*² Wieland, E.; Van Loon, L.R.: et al.: Cementitious Near-Field: Sorption Data Base for Performance Assessment of an ILW Repository in Opalinus Clay 2002

Radionuklide



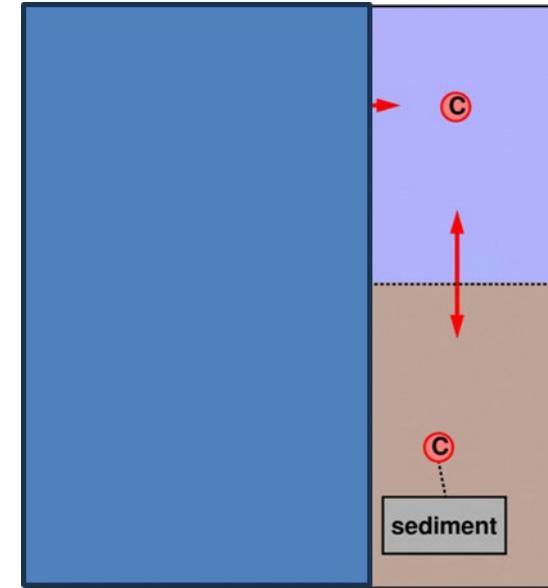
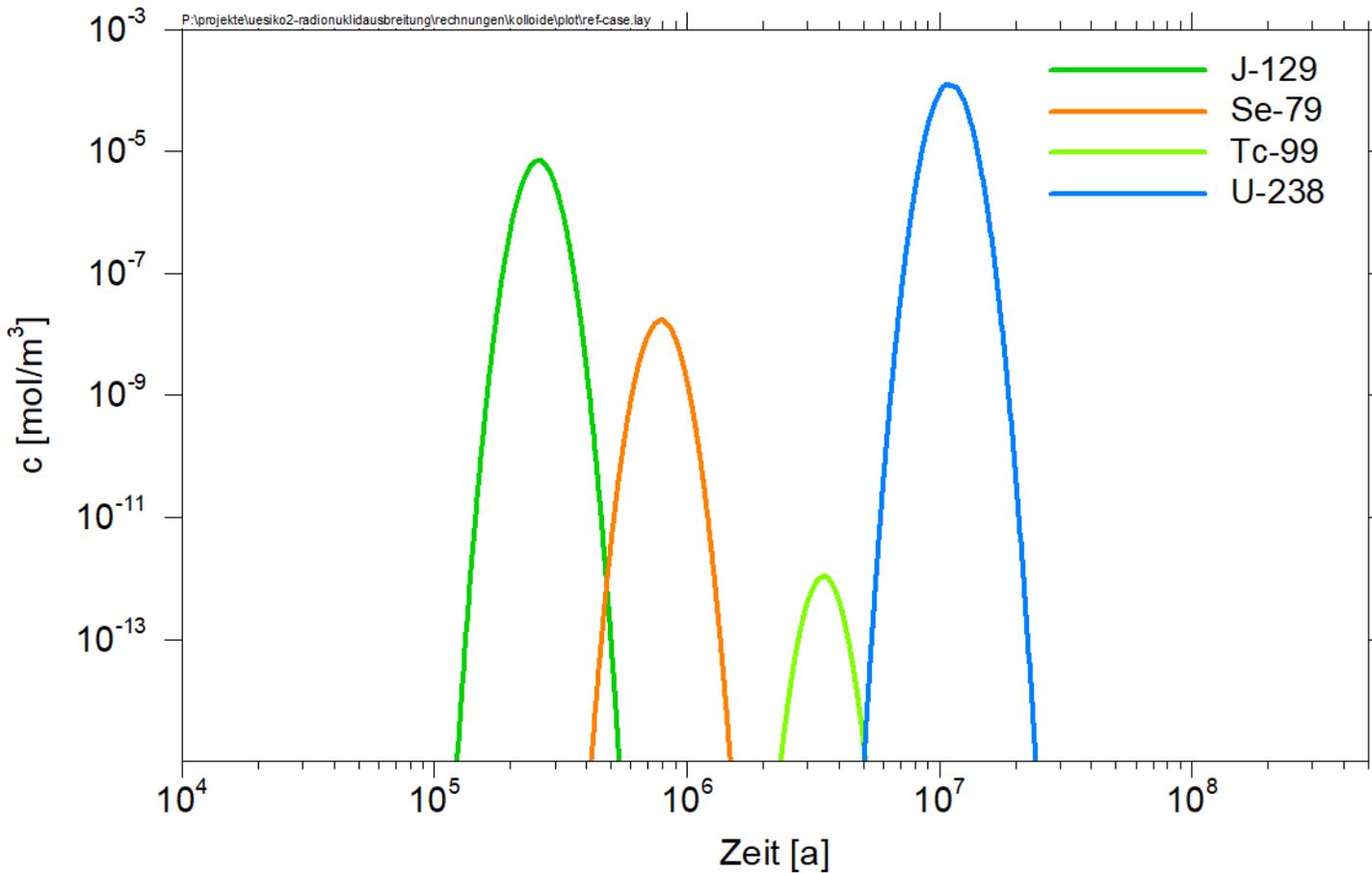
Storck, R. et al.. 1986 (EU 76.1)

Betrachtete Radionuklide (RN)

- Nicht- / schwach-sorbierende RN I-129, Cl-36, Ca-41, Se-79, Tc-99
- Uranisotope und ausgewählte Tochternuklide
 - Konzentrationen am Ende des Transportwegs werden durch Uranisotope bestimmt
 - Langlebig
 - Weniger stark an Minerale gebunden (sorbiert) als die meisten Tochternuklide
- Stark sorbierende Radionuklide, die in der Zerfallsreihe vor den Uran-Isotopen stehen
 - Kurzlebige RN nicht betrachtet

Referenzfall ohne Kolloide

Schwach sorbierende RN und U-Isotope mit Töchtern

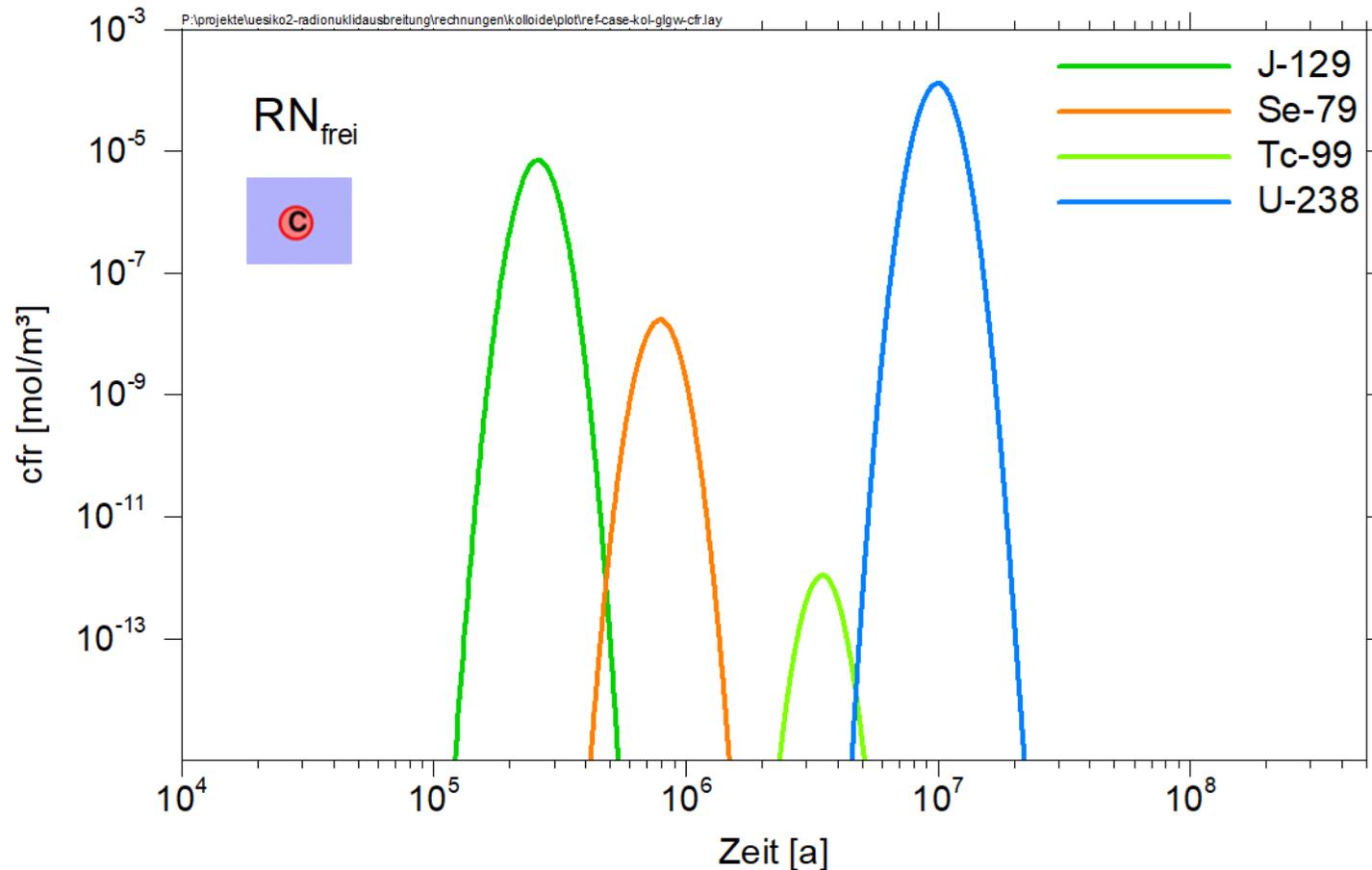


Radionuklidkonzentrationen am Ende des Oxford

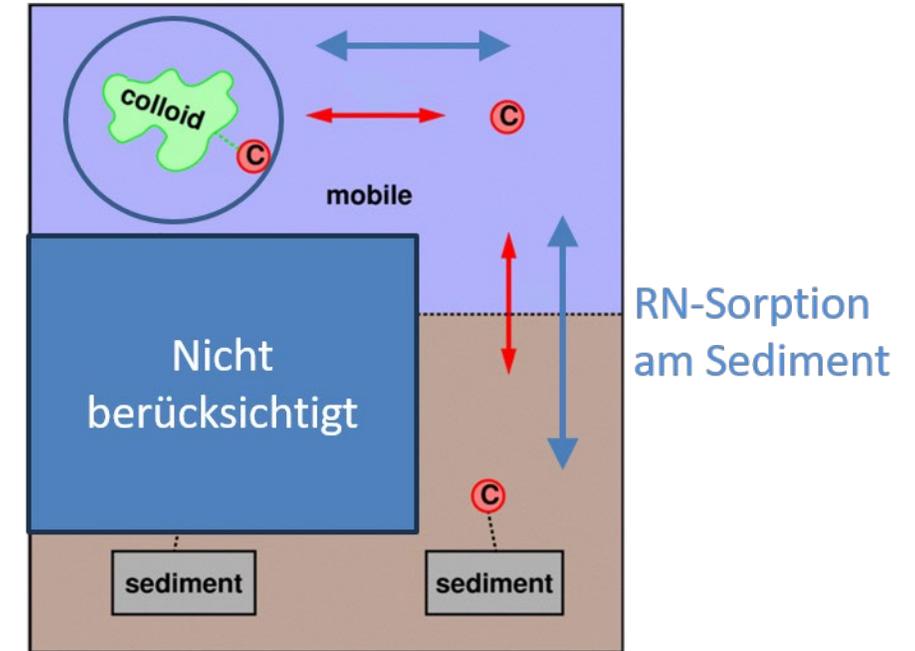
- Nicht sorbierendes Radionuklid J-129 wird am schnellsten transportiert (Maximum bei $2,5 \cdot 10^5$ Jahren)
- Kurven der schwach sorbierenden Radionuklide Se-79 und Tc-99 mit Maxima zwischen $5 \cdot 10^5$ und $5 \cdot 10^6$ Jahren
- U-238 mit Maximum bei ca. 10^7 Jahren (auch andere Uranisotope / Tochternuklide)

Einfluss von Kolloiden (Sorptionsgleichgewicht, keine Kolloidfiltration)

Schwach sorbierende RN und U-Isotope mit Töchtern



RN-Desorption von Kolloiden

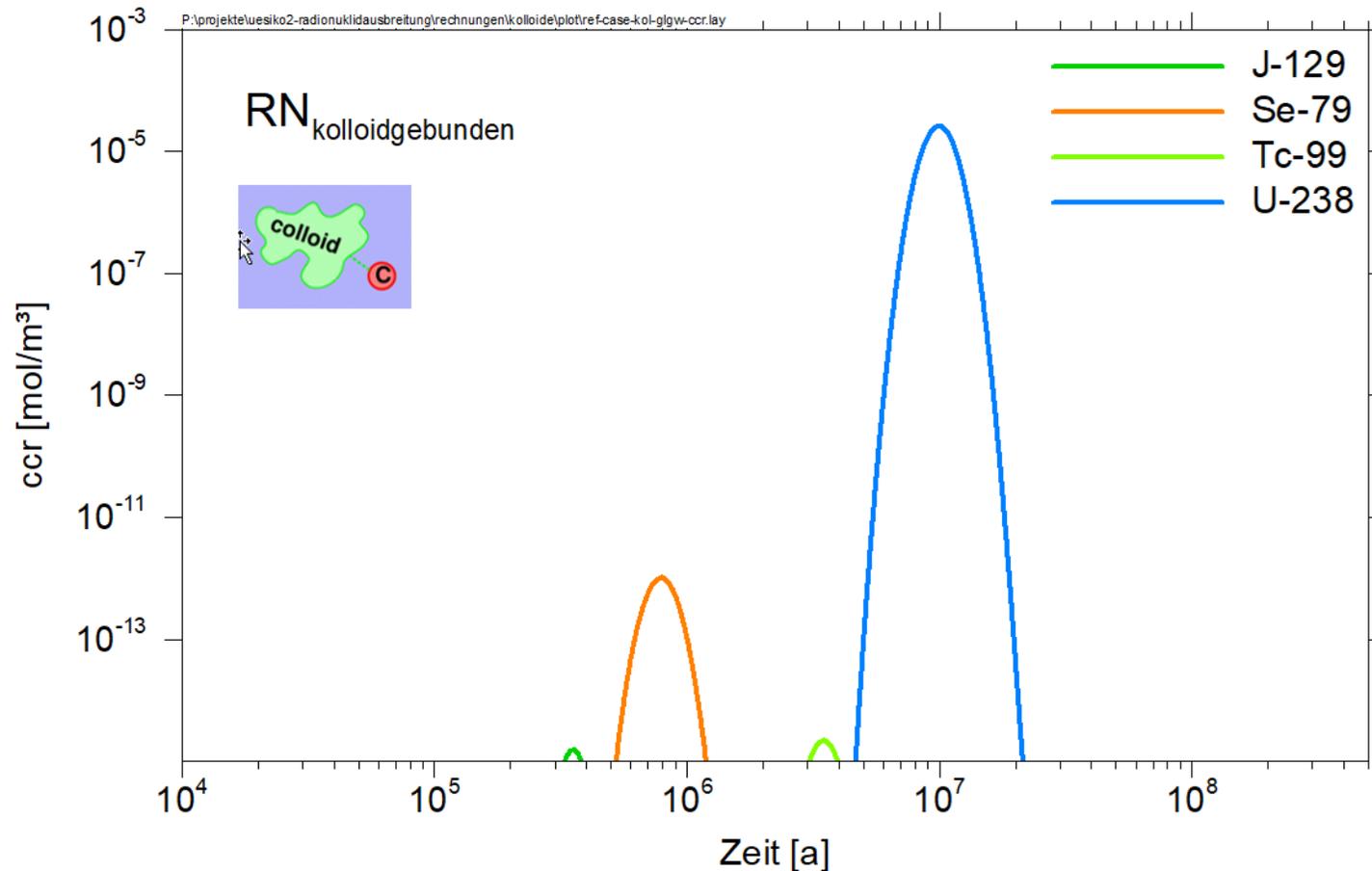


Gleichgewichtsbedingungen über sehr hohe **Austauschraten ($10^6 \text{ [a}^{-1}\text{])}$**

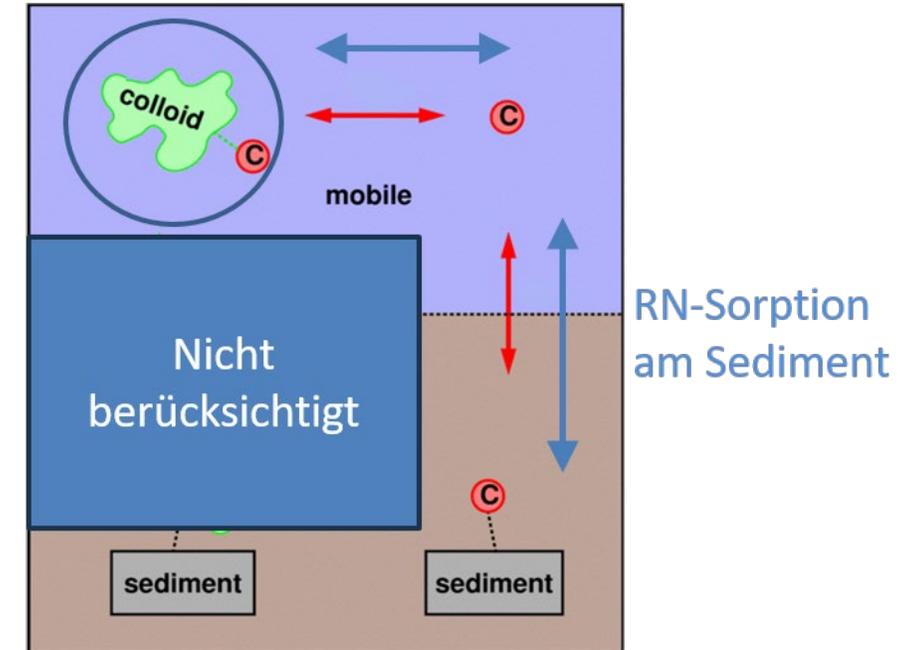
- Gleiche Kurvenverläufe wie ohne Kolloide
- Maxima der Uran-Isotope und Tochternuklide geringfügig zu niedrigeren Zeiten verschoben

Einfluss von Kolloiden (Sorptiongleichgewicht, keine Kolloidfiltration)

Schwach sorbierende RN und U-Isotope mit Töchtern



RN-Desorption von Kolloiden

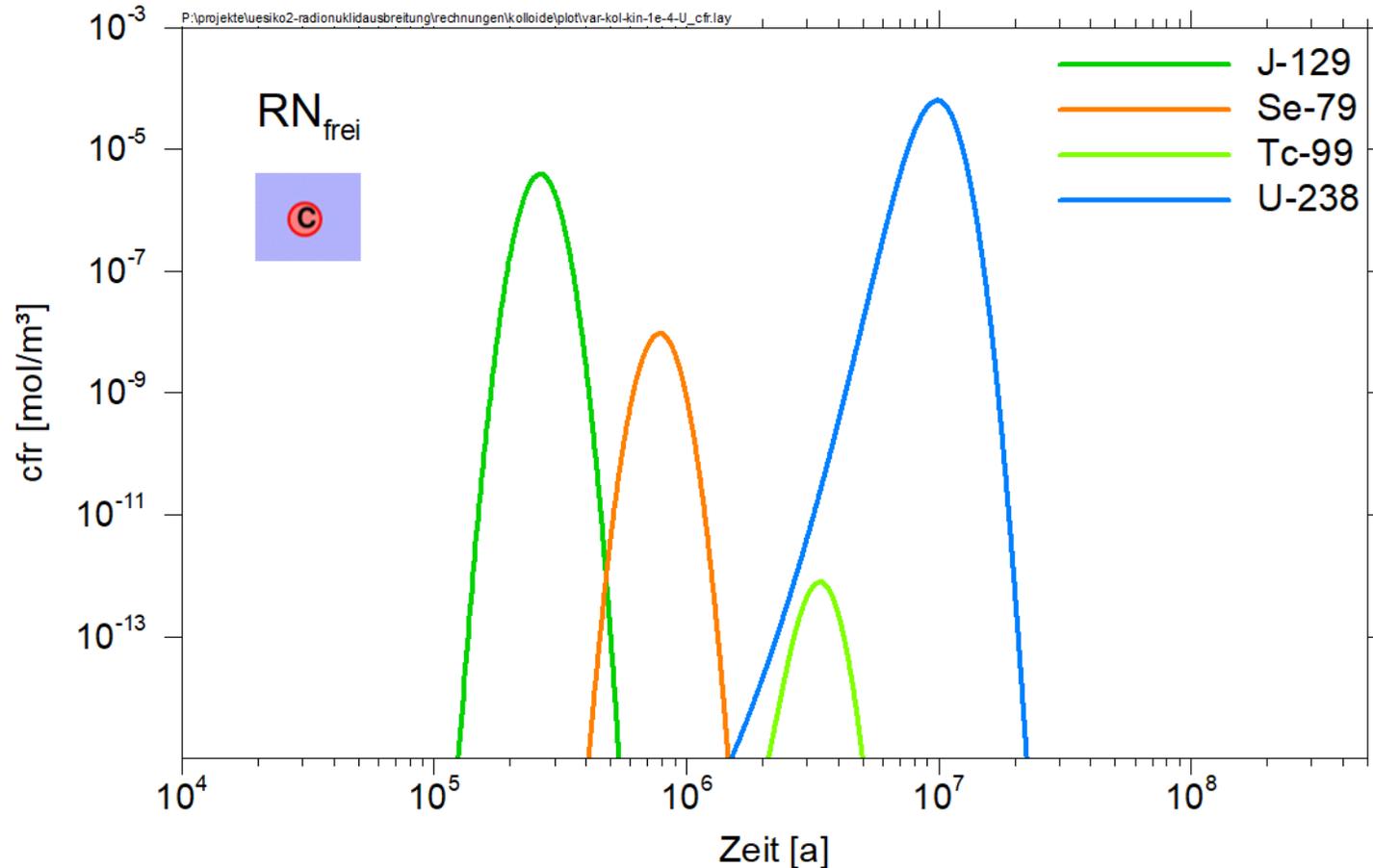


Gleichgewichtsbedingungen über sehr hohe **Austauschraten** ($10^6 \text{ [a}^{-1}\text{]}$)

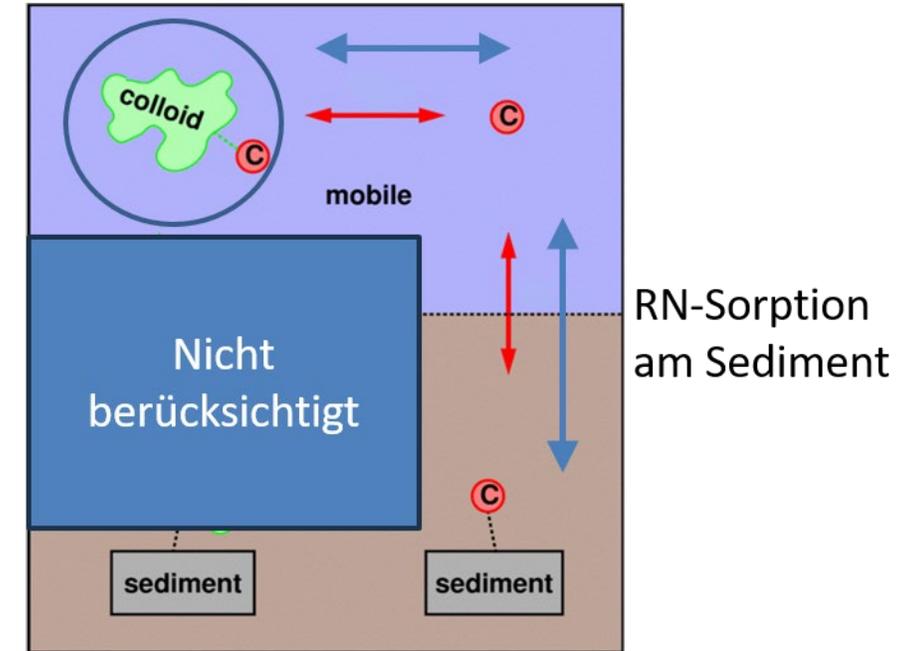
- Zeitpunkte der Maxima wie bei freien RN
- Unterschiede bedingt durch unterschiedlich starke Sorption an Kolloiden
 - Starke Sorption von Uran- und Tochternukliden an Kolloiden → Ähnliche Maximalkonzentration wie für freie RN
 - Geringere Sorption der schwach sorbierenden RN an Kolloiden → niedrigere Maximalkonzentration als für freie RN

Simulation mit kinetisch kontrollierter Desorption, keine Kolloidfiltration

Schwach sorbierende RN und U-Isotope mit Töchtern



RN-Desorption von Kolloiden

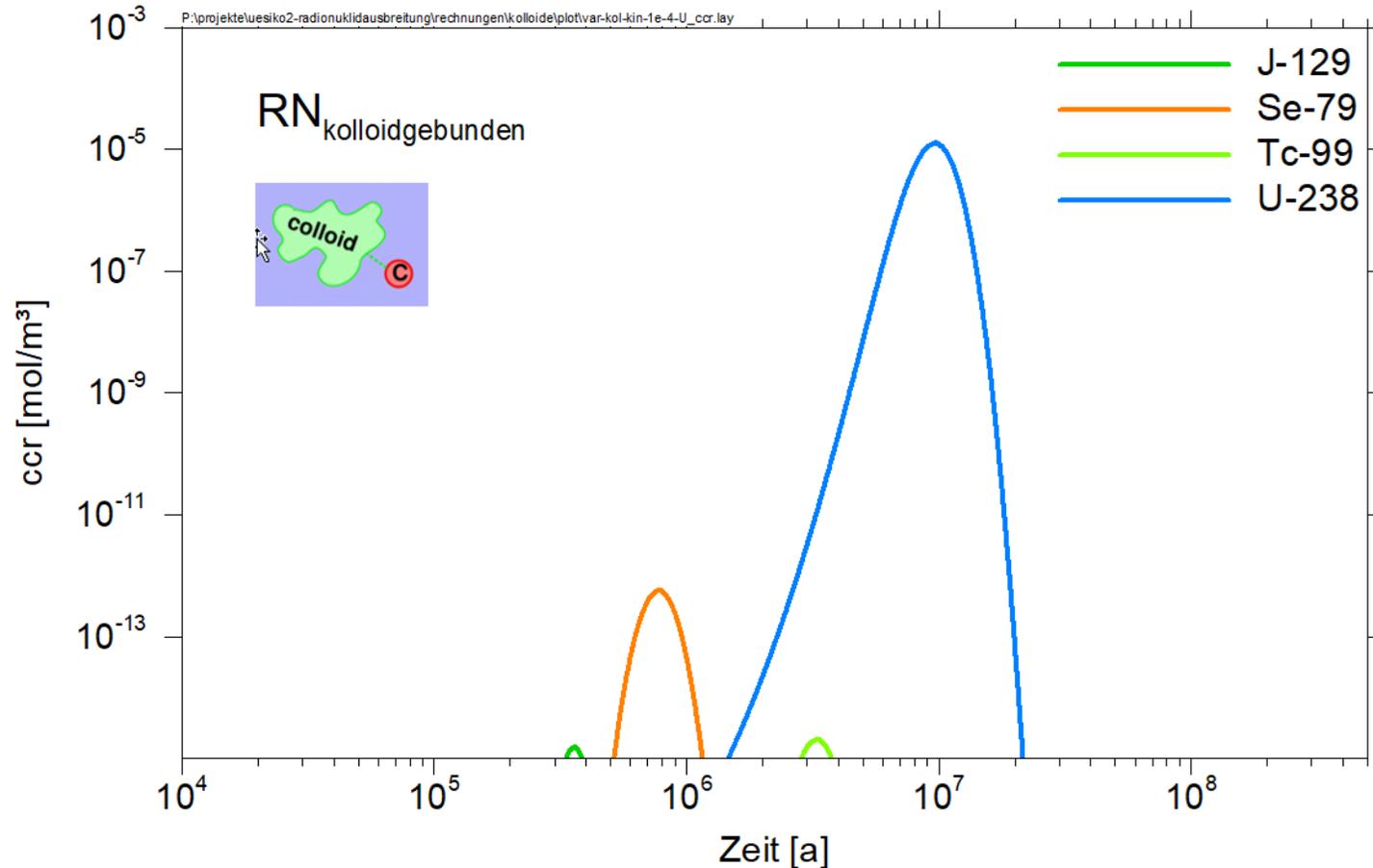


Desorptionsraten 10^{-4} [a⁻¹]

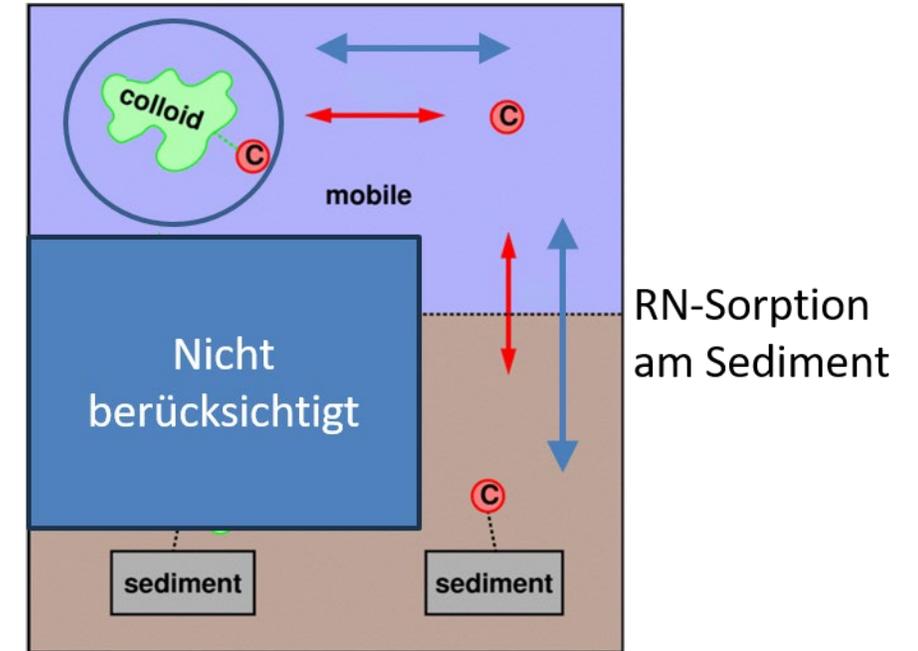
- Kurven (speziell der Uran-Isotope und Tochternuklide) verbreitern sich zu früheren Zeitpunkten
- Minimale Abnahme der Maximalkonzentration

Simulation mit kinetisch kontrollierter Desorption, keine Kolloidfiltration

Schwach sorbierende RN und U-Isotope mit Töchtern



RN-Desorption von Kolloiden

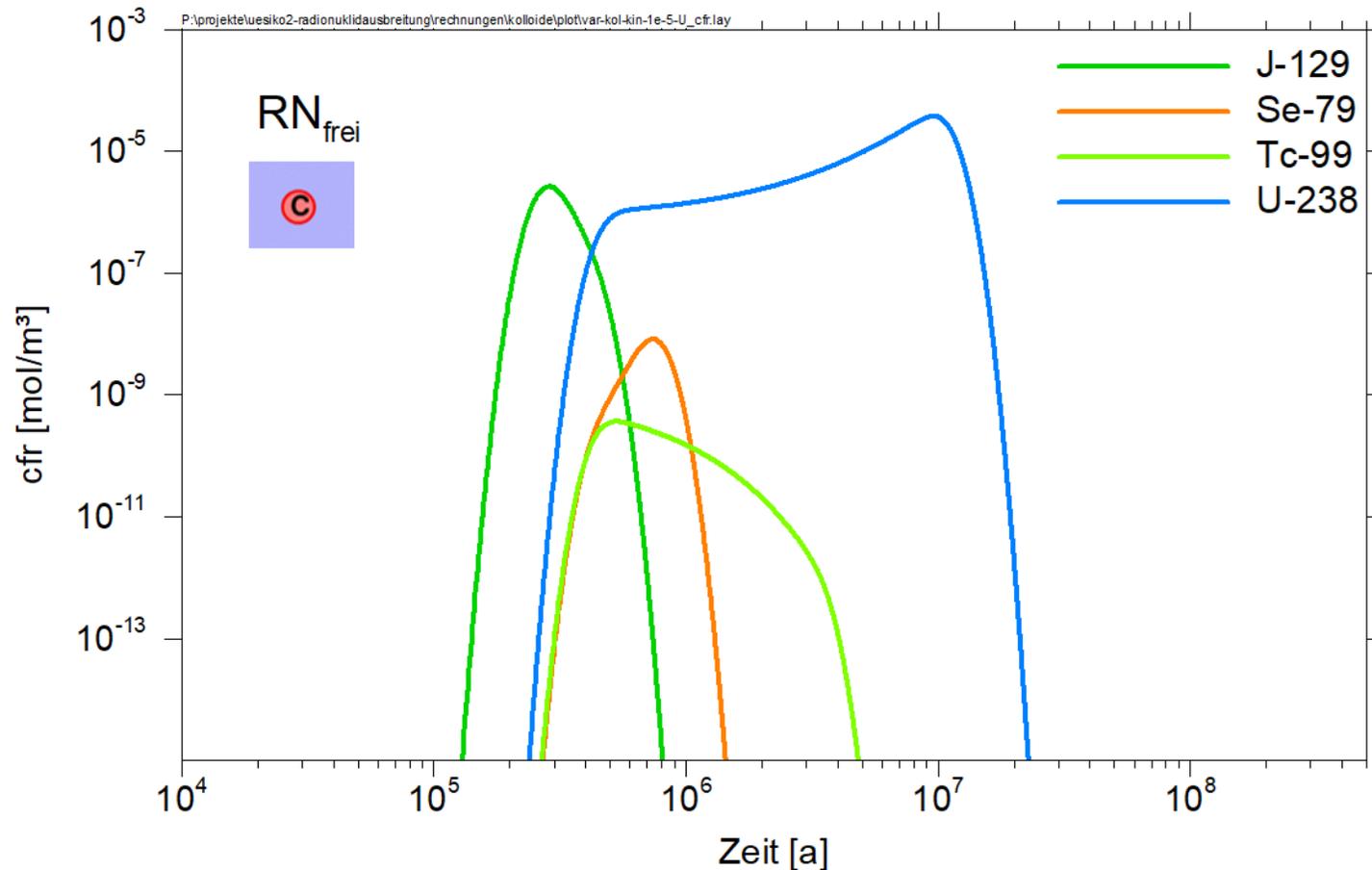


Desorptionsraten 10^{-4} [a⁻¹])

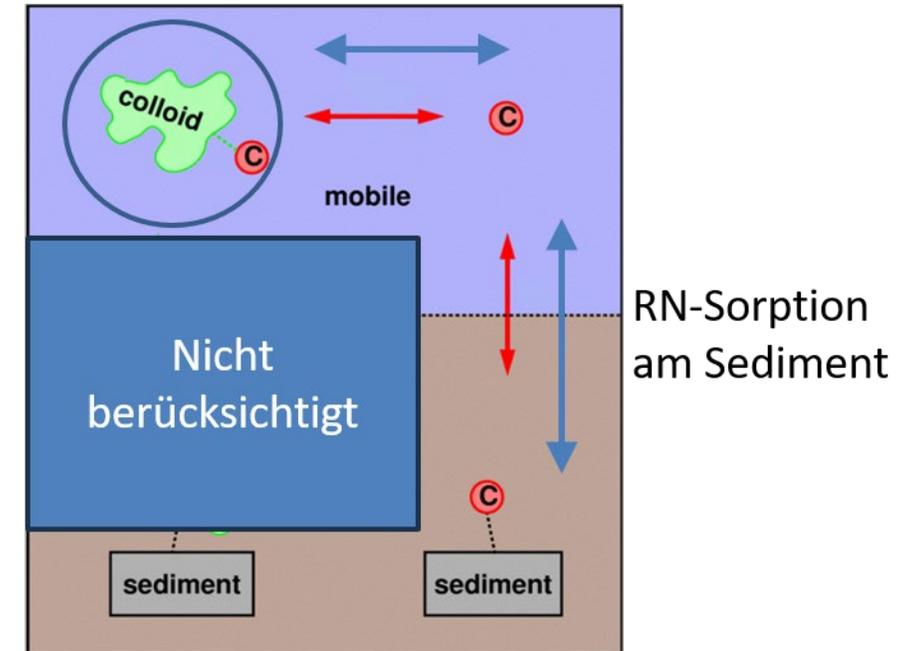
- Kurven (speziell der Uran-Isotope und Tochternuklide) verbreitern sich zu früheren Zeitpunkten
- Geringe Abnahme der Maximalkonzentration

Simulation mit kinetisch kontrollierter Desorption, keine Kolloidfiltration

Schwach sorbierende RN und U-Isotope mit Töchtern



RN-Desorption von Kolloiden

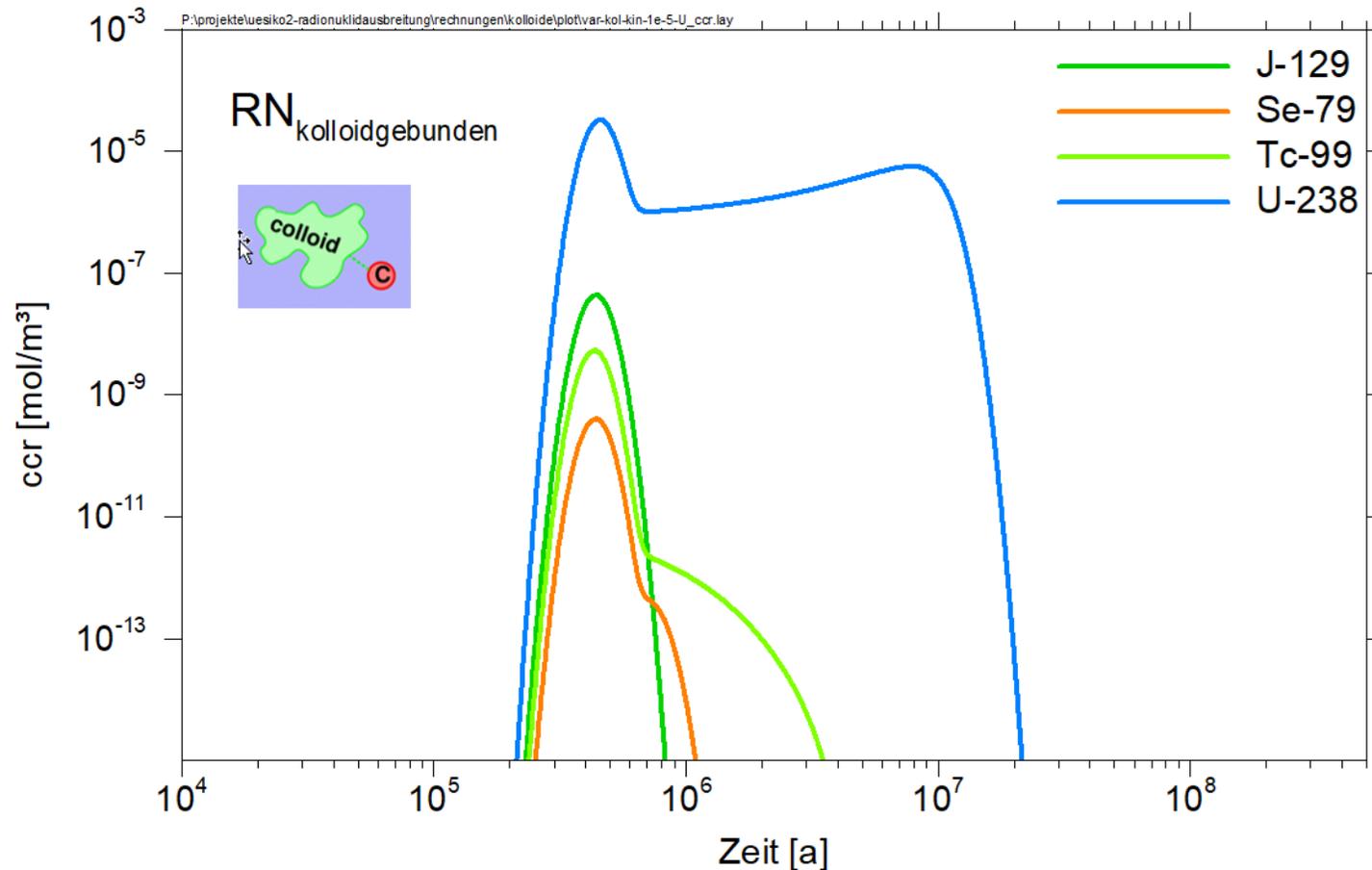


Desorptionsraten $10^{-5} [a^{-1}]$

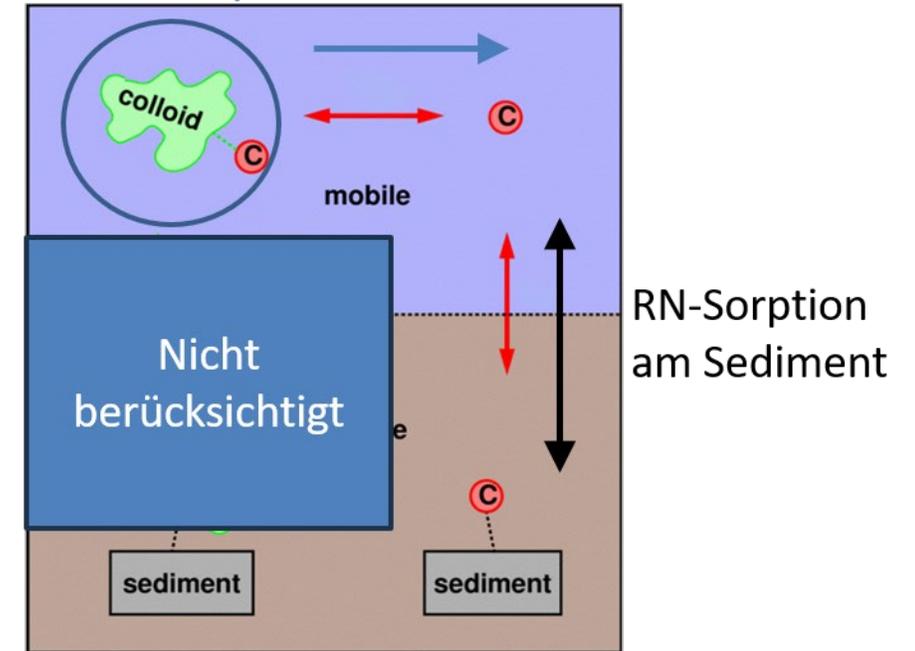
- Kurven für die freien RN sehr stark verbreitert mit Ankunft bei ca. $4 \cdot 10^5$ Jahren
- Transport eines Teils der RN nahezu so schnell wie nicht sorbierende RN
- Maxima mit Ausnahme von Tc-99 nicht höher als ohne Kolloide

Simulation mit kinetisch kontrollierter Desorption, keine Kolloidfiltration

Schwach sorbierende RN und U-Isotope mit Töchtern



RN-Desorption von Kolloiden



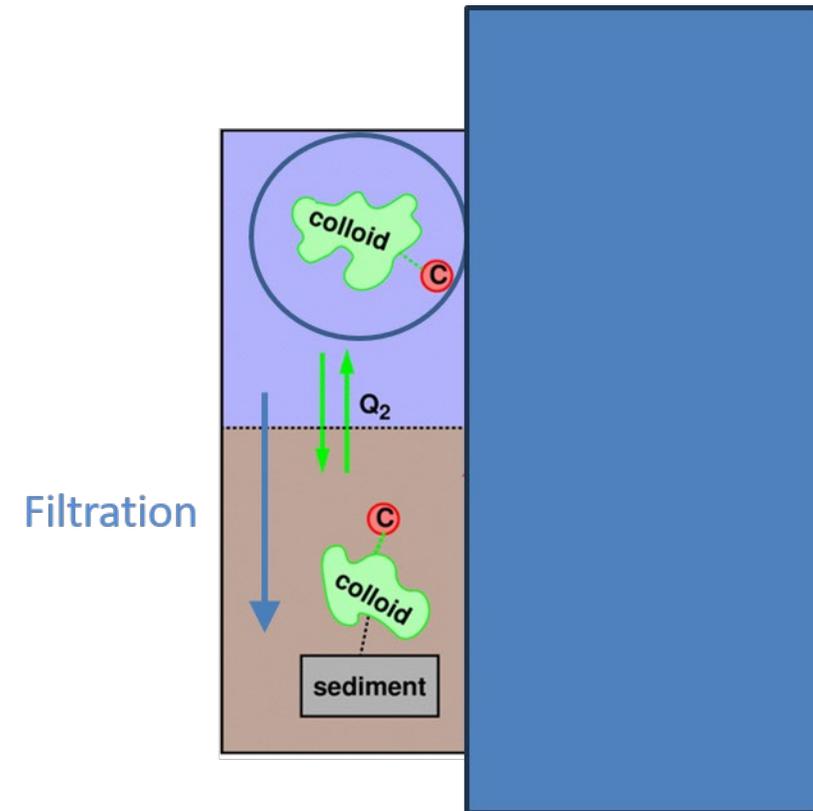
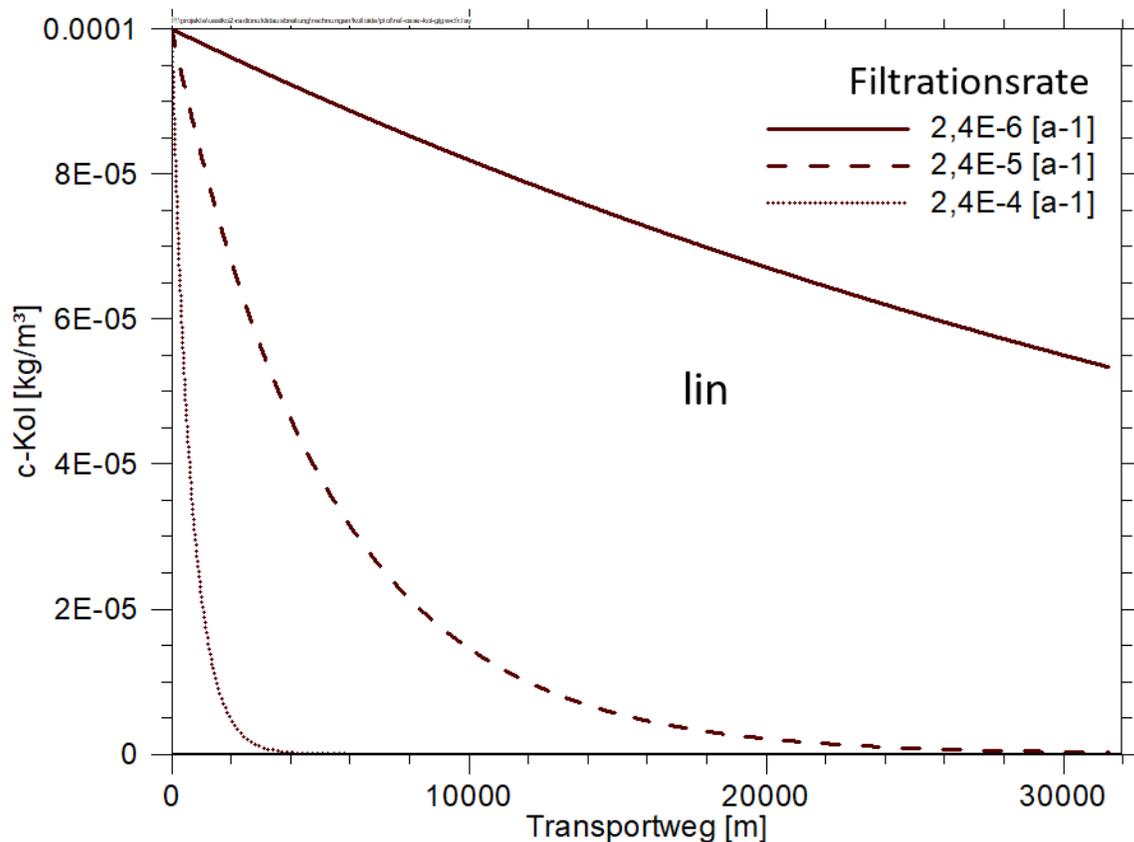
Desorptionsraten 10⁻⁵ [a⁻¹]

- Maxima für die kolloidgebundene Fraktion zu frühen Zeitpunkten verschoben mit Ankunft bei ca. $4 \cdot 10^5$ Jahren
- Transport eines Teils der RN nahezu so schnell wie nicht sorbierende RN
- Maxima mit Ausnahme von Tc-99 nicht signifikant höher als ohne Kolloide

Einfluss von Kolloiden: Einschränkung der Kolloidmobilität durch Filtration

Kolloidverteilung entlang des Transportwegs bei irreversibler Filtration

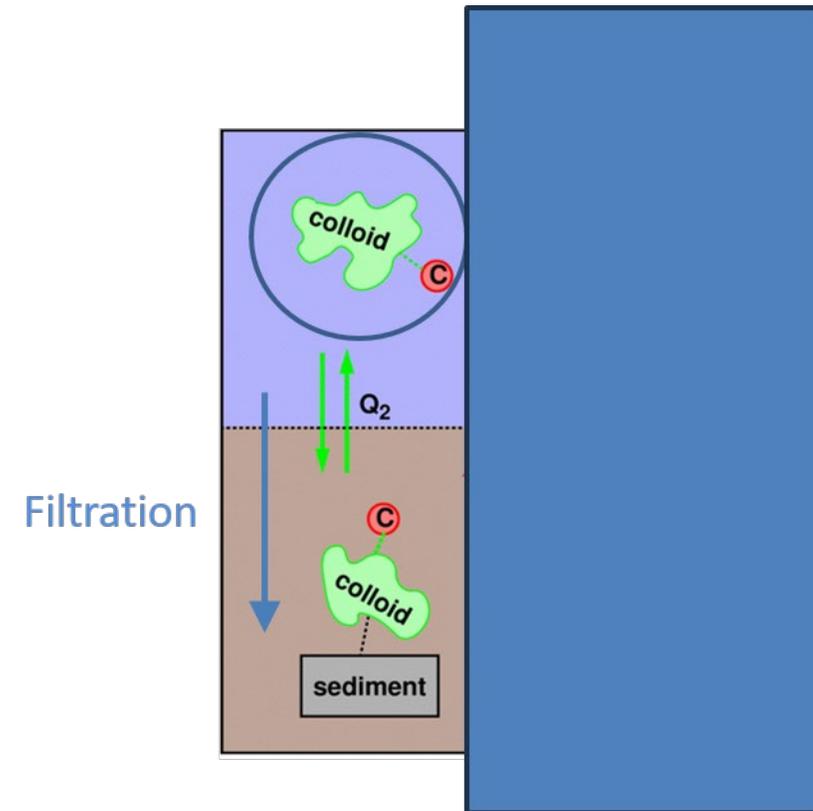
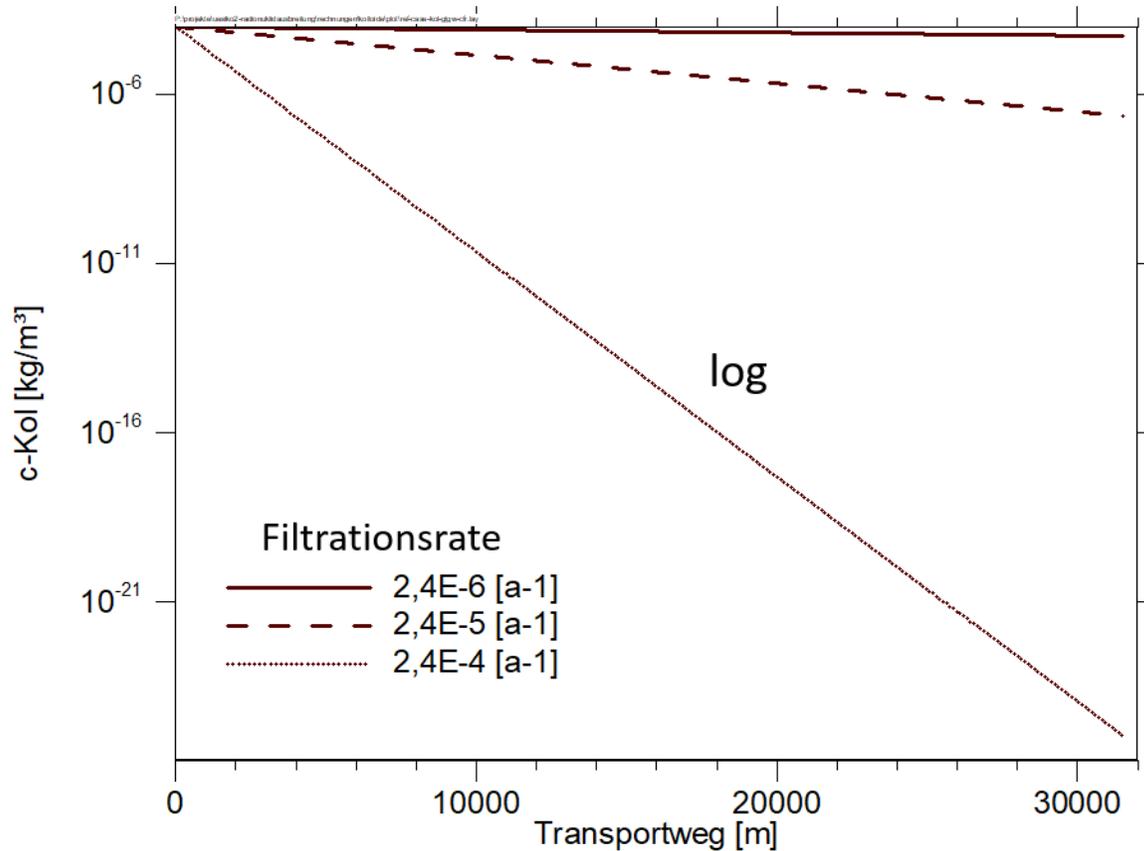
- Signifikante Reduktion der Kolloidkonzentration ab Filtrationsraten $> 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ a}^{-1}$



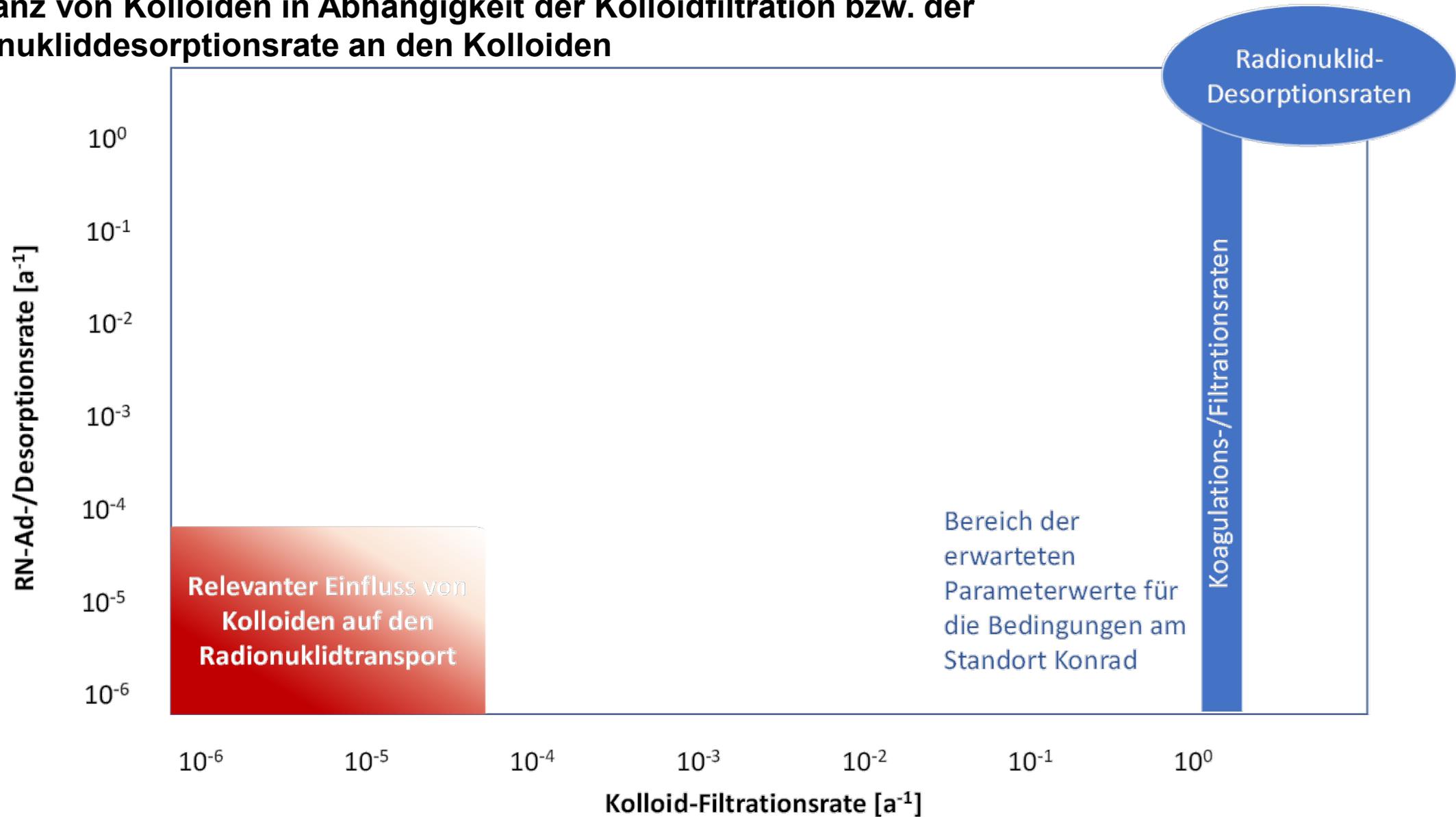
Einfluss von Kolloiden: Kolloidmobilität

Kolloidverteilung entlang des Transportwegs bei irreversibler Filtration

- Signifikante Reduktion der Kolloidkonzentration ab Filtrationsraten $> 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ a}^{-1}$



Relevanz von Kolloiden in Abhängigkeit der Kolloidfiltration bzw. der Radionuklid-desorptionsrate an den Kolloiden



Fazit

Kolloide können am Standort Konrad vorhanden sein

- Insbesondere Bildung in zementbasiertem Nahfeld des Endlagersystems zu erwarten
- Konzentrationen $< 0,1$ mg/l

Experimente (Nagra) zeigen, dass die Kolloide nicht langzeitstabil sind

- Stetige Abnahme der Kolloidkonzentration in Lösung (4 Größenordnungen in 1000 h)
- Vorhandensein von organischen Liganden verlangsamt die Abnahme aber verhindert sie nicht

Modellrechnungen zur Erweiterung des Systemverständnisses und zur Illustration von Effekten/Prozessen

- Unter realistischen Filtrationsraten vollständige Rückhaltung der Kolloide
 - Selbst unter Annahme langzeitstabiler Kolloide Einfluss nur bei unrealistisch niedrigen Desorptionsraten
- Unter den zu erwartenden Bedingungen ist der Einfluss auf den RN-Transport vernachlässigbar

Δ28 Einfluss von Kolloiden auf den Transport von Radionukliden (Szenarien)

Δ29 Einfluss von Kolloiden auf den Transport von Radionukliden (Geosphäre)

- Kein relevanter Einfluss auf das Ergebnis der LZSA

→ Deltas sind nicht sicherheitsrelevant

→ Keine weiteren Betrachtungen notwendig

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit