



Physikalisch-Technische Bundesanstalt

DECKBLATT

	Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.
	EU 125.7	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
	9K		-	HF	RB	0008	00

Titel der Unterlage: Experimentelle Untersuchungen zur Radionuklidmigration in der Umgebung des geplanten Endlagers für radioaktive Abfälle in der Schachtanlage Konrad, Untersuchungsprogramm I, GSF-Bericht 34/85	Seite: I.
	Stand: 31.12.84

Ersteller: GSF	Textnummer:
--------------------------	--------------------

Stempelfeld:

PSP-Element TP..... 9K/	zu Plan-Kapitel: 3.9.6
-------------------------	------------------------

	PL 07.05.87  Freigabe für Behörden	PL 07.05.87  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.

905.4

44

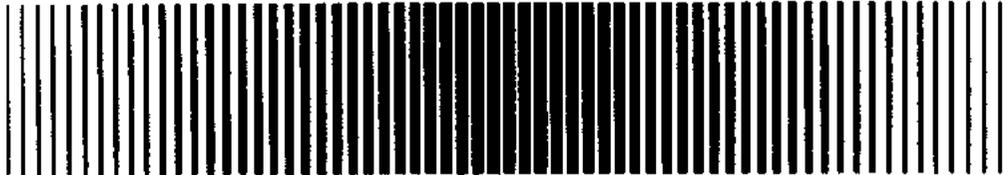
**Experimentelle Untersuchungen
zur Radionuklidmigration
in der Umgebung
des geplanten Endlagers
für radioaktive Abfälle in der
Schachtanlage Konrad**

Untersuchungsprogramm I



Institut für Radiohydrometrie

GSF-Bericht 34/85



Gesellschaft für
Strahlen- und
Umweltforschung
München

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

Schachtanlage Konrad

Untersuchungsprogramm I

durchgeführt im Auftrag der Physikalisch-Technischen-
Bundesanstalt, Braunschweig (PTB)

Auftragnehmer : Institut für Radiohydrometrie der
Gesellschaft für Strahlen- und
Umweltforschung

Leiter des Vorhabens : 

Bearbeitete Radioisotope : Sr, Cs, Ni, I, C

Bearbeitungszeitraum : 1.8.1983 - 31.12.1984

ISSN 0721-1694
Als Manuskript vervielfältigt.

© Gesellschaft für Strahlen- und
Umweltforschung mbH München 1985
Ingolstädter Landstraße 1


Mitglied der Arbeitsgemeinschaft
der Großforschungseinrichtungen (AGF)

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
Abbildungs-Verzeichnis	5
Tabellen-Verzeichnis	8
Zusammenfassung	11
1. Aufgabenstellung	12
2. Probenauswahl	12
2.1. Charakterisierung der Gesteinsproben	13
2.2. Charakterisierung der Grundwässer	14
3. Grundlagen	16
4. Versuchsdurchführung	17
4.1. Auswahl der Radionuklide	17
4.2. Löslichkeit der untersuchten Radionuklide	17
4.3. Strahlungs-Meßanordnungen	18
4.4. Vorbereitung der Proben	18
4.5. Siebversuche	19
4.6. Batch-Versuche	19
4.6.1. Allgemeine methodische Bemerkungen	19
4.6.2. Versuchsdurchführung mit der Rotationsschüttel- maschine	21
4.6.3. Phasentrennung durch Zentrifugieren	22
4.6.4. Chemische Stabilität der ¹⁴ C-haltigen Grundwässer	23
4.6.5. Versuchsprogramm	24
4.7. Durchlaufsäulenversuche	25
4.7.1. Allgemeine methodische Bemerkungen	25
4.7.2. Versuchsaufbau	25
4.7.3. Einbau der untersuchten Proben	27
4.7.4. Meßgrößen	28

4.7.5.	Versuchsprogramm	29
4.7.6.	Auswertung	30
4.8.	Diffusionsversuche	30
4.8.1.	Allgemeine methodische Bemerkungen	30
4.8.2.	Versuchsdurchführung	31
5.	Ergebnisse	33
5.1.	Ergebnisse der Siebversuche	33
5.1.1.	Korngrößen	33
5.1.2.	Oberflächen der untersuchten Kornfraktionen	39
5.2.	Ergebnisse der Batch-Versuche	40
5.2.1.	Einfluß der Versuchszeit	40
5.2.2.	Sorptions- und Desorptionskoeffizienten für die standortspezifischen Proben	45
5.2.3.	Einfluß der Trägerkonzentration	48
5.2.4.	Einfluß der Salzkonzentration auf das Verteilungsgleichgewicht von ¹⁴ C	52
5.2.5.	Einfluß des Komplexbildners EDTA	54
5.2.6.	Einfluß von Tensiden (LAS) auf die Sorption von Radionukliden	56
5.2.7.	Pufferwirkung der Bodenproben	57
5.3.	Ergebnisse der Durchlaufsäulenversuche	59
5.3.1.	Vorversuche zur mechanischen Stabilität der zerkleinerten Festgesteine	59
5.3.2.	Vorversuche zur Auswahl der idealen Tracer	62
5.3.3.	Physikalische Parameter der in den Säulendurchlaufversuchen eingesetzten Wässer	64
5.3.4.	Ergebnisse der Durchlaufsäulenversuche mit der Probe Erzversatz	65
5.3.4.1.	Totale Porosität und Trockenraumdichte	65
5.3.4.2.	Stabilität des Korngerüstes	65
5.3.4.3.	Sorptionseigenschaften des Erzversatzes	65
5.3.5.	Ergebnisse der Durchlaufsäulenversuche an den Festgesteinsfraktionen	67
5.3.5.1.	Totale Porositäten und Trockenraumdichten	67
5.3.5.2.	Stabilität des Korngerüstes	68

5.3.5.3.	Sorptionseigenschaften der Festgesteinsfraktionen	68
5.3.5.4.	Aus den Retardationsfaktoren berechnete Verteilungskoeffizienten	71
5.4.	Ergebnisse der Diffusionsversuche	73
5.4.1.	Physikalische Eigenschaften der eingesetzten Gesteinsproben	73
5.4.2.	Diffusionskoeffizienten und Verteilung der Radionuklide in den Festgesteinsproben	74
5.4.3.	Bestimmung von Sorptionskoeffizienten aus den Diffusionsversuchen	86
6.	Wertung der Ergebnisse	88
6.1.	Batch-Versuche	88
6.2.	Durchlaufsäulenversuche	90
6.3.	Diffusionsversuche	90
6.4.	Sorptionsdaten des Strontiums und Cäsiums	91
6.5.	Sorptionsdaten des Nickels	92
6.6.	Sorptionsdaten des Iodids	92
6.6.	Sorptionsdaten des Kohlenstoffs	93
7.	Geplante Weiterarbeit und offene Fragen	93
8.	Finanzierung, Mitarbeiter	94
	Literatur-Verzeichnis	95

Abbildungsverzeichnis

Abb.1	Schematische Darstellung der Rotationsschüttelmaschine	21
Abb.2	Schematische Darstellung der Durchlaufsäulen-anordnung	26
Abb.3	Schematische Darstellung der Diffusionsanordnung	32
Abb.4	Siebkurve der Probe Erzversatz	33
Abb.5	Siebkurven der zerkleinerten Festgesteine der Kornfraktionen 0.2-2 mm, 2-6 mm und 6-20 mm der untersuchten Lockergesteinsproben	35 - 37
Abb.6	Zeitliche Einstellung der Sorptions- und Desorptions-Verteilungskoeffizienten von Sr^{2+} , Cs^+ , I^- und 14-C an der Probe Quartär sandig in Quartär Wasser	40
Abb.7	Zeitliche Einstellung der Sorptions- und Desorptions-Verteilungskoeffizienten von Sr^{2+} , Cs^+ , I^- und 14-C an der Probe Quartär bindig in Quartär Wasser	41
Abb.8	Zeitliche Einstellung der Sorptions- und Desorptions-Verteilungskoeffizienten von I^- und Sr^{2+} an den Kornfraktionen < 0.2 mm, 0.2-2 mm und 2-6 mm der Probe Lamarki Pläner in Söhlde Wasser	42
Abb.9	Zeitliche Einstellung der Sorptions- und Desorptions-Verteilungskoeffizienten von 14-C an den Kornfraktionen < 0.2 mm, 0.2-2 mm und 2-6 mm der Probe Lamarki Pläner in Söhlde Wasser	43
Abb.10	Zeitliche Einstellung der Sorptions- und Desorptions-Verteilungskoeffizienten von I^- an den Kornfraktionen < 0.2 mm, 0.2-2 mm und 2-6 mm der Probe Rotpläner in Söhlde Wasser	43
Abb.11	Zeitliche Einstellung der Sorptions- und Desorptions-Verteilungskoeffizienten von Sr^{2+} und 14-C an den Kornfraktionen < 0.2 mm, 0.2-2 mm und 2-6 mm der Probe Rotpläner in Söhlde Wasser	44
Abb.12	Sorptions- und Desorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten von Cs^+ , Sr^{2+} und 14-C in Abhängigkeit von der Trägerkonzentration gemessen an der Probe Quartär bindig in Quartär Wasser	49

Abb.13	Sorptions- und Desorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten von Cs^+ , Sr^{2+} und 14-C in Abhängigkeit von der Trägerkonzentration gemessen an den Proben Quartär bindig in Quartär Wasser und Rotpläner in Söhlde Wasser	50
Abb.14	Sorptions- und Desorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten von Cs^+ , Sr^{2+} und 14-C in Abhängigkeit von der Trägerkonzentration gemessen an den Proben Cenoman und Rhotomagensis Pläner in Söhlde Wasser	51
Abb.15	Sorptions- und Desorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten von 14-C an den Proben Rotpläner, Rhotomagensis Pläner und Cenoman in Söhlde Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration an zugesetztem Salz ($NaCl$)	53
Abb.16	Sorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten von Sr^{2+} , Cs^+ und 14-C an den Proben Rhotomagensis Pläner, Cenoman und Rotpläner in Abhängigkeit von der, dem Söhlde Wasser zugesetzten EDTA-Konzentration	55
Abb.17	Sorptions-Gleichgewichtskoeffizienten von Sr^{2+} , Cs^+ und 14-C an den Proben Erzversatz und Rotpläner in Abhängigkeit von der, dem Söhlde Wasser zugesetztem LAS-Konzentration	56
Abb.18	Sorptions-Gleichgewichtskoeffizienten von Sr^{2+} , Cs^+ und 14-C an der Probe Cenoman in Wasser 670 in Abhängigkeit von der Konzentration an zugegebenen LAS	57
Abb.19	Siebkurven des Rhotomagensis Pläner	60
Abb.20	Normierte 14-C Aktivitätsverteilung in der mit der Probe Erzversatz gefüllten Durchlaufsäule und summierte Aktivitätsverteilung über die Säulenlänge	66
Abb.21	Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Rotpläner in Söhlde Wasser	76
Abb.22	Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Erzkalke in Wasser 670	77
Abb.23	Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Liegendes Erz in Wasser 670	78

Abb.24	Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Rhotomagensis Pläner in Söhlde Wasser	79
Abb.25	Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Heersumer Schichten in Wasser 670	80
Abb.26	Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Lamarki Pläner in Söhlde Wasser	81
Abb.27	Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Kimmeridge in Wasser 670	82
Abb.28	Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Hangendes Erz in Wasser 670	83
Abb.29	Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Cenoman in Söhlde Wasser	84
Abb.30	Abnahme der Ausgangsaktivität im aktiven Tank und Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Fladentonstein in Wasser 670	85

Tabellen-Verzeichnis

Tab.1	Bezeichnung der Proben, die hierfür im Bericht verwendeten Abkürzungen, sowie die in /SC-84/ angegebene sedimentpetrographischen Hauptbestandteile der untersuchten Proben	13
Tab.2	Gehalte an organischem Kohlenstoff, karbonatischem Kohlenstoff und Schwefel sowie Kationenaustauschkapazität und physikalische Eigenschaften der untersuchten Sedimentproben	14
Tab.3	Zuordnung der Wasser- und Gesteinsproben, die analytische Zusammensetzung der natürlichen Wasserproben, sowie die Zusammensetzung der künstlichen Grundwässer	15
Tab.4	Zeitliche Stabilität der 14-C haltigen Grundwässer ohne Kontakt mit den Gesteinsproben	24
Tab.5	Die in den einzelnen Meßreihen zur Bestimmung der Retardationsfaktoren und Wiedererhaltungsraten verwendeten radioaktiven Tracer und Radionuklide bei den Durchlaufsäulenversuchen an den Kornfraktionen 0.2-2mm, 2-6 mm, 6-20 mm und dem Erzversatz < 2mm	29
Tab.6	Kornkenngrößen bei 10% Siebdurchgang und bei 50% Siebdurchgang sowie der Ungleichförmigkeitsgrad für die Probe Erzversatz bei Trockensiebung und Schlämmung	33
Tab.7	Kornkenngrößen bei 10% Siebdurchgang und bei 50% Siebdurchgang sowie der Ungleichförmigkeitsgrad der untersuchten Kornfraktionen 0.2-2 mm, 2-6 mm und 6-20 mm, bestimmt durch Schlämmung	34
Tab.8	Berechnete wirksame und mittlere Korndurchmesser der untersuchten Proben	38
Tab.9	Vergleich der berechneten Oberflächen und der nach dem BET-Verfahren gemessenen Oberflächen für die Proben der Kornfraktionen 0.2-2 mm, 2-6 mm und 6-20 mm	39
Tab.10a	Vergleich der pH-, Eh- und Leitfähigkeitswerte der Ausgangswässer, welche im Labor unter Stickstoffatmosphäre gemessen wurden, mit den Werten der Sorptions-Gleichgewichtswässer	45
Tab.10b	Die für die Radionuklide 131-I ⁻ , 85-Sr ²⁺ , 134-Cs ⁺ und 14-C gemessenen Sorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten, gemessen an den Kornfraktionen < 0.2 mm, 0.2-2 mm und 2-6 mm	46

Tab.10c	Die für die Radionuklide $^{131}\text{I}^-$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$, $^{134}\text{Cs}^+$ und ^{14}C gemessenen Desorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten, gemessen an den Kornfraktionen < 0.2 mm, $0.2-2$ mm und $2-6$ mm	47
Tab.11	Sorptions- und Desorptions-Gleichgewichtskoeffizienten von Ni^{2+} , gemessen an der Kornfraktion $0.2-2$ mm	48
Tab.12	Sorptionskoeffizienten von I^- , Sr^{2+} , Cs^+ an den Proben Rhotomagensis Pläner, Cenoman und Rotpläner in Söhle Wasser bei Zugabe von Salzsäure sowie die im Gleichgewichtswasser gemessenen pH-Werte	58
Tab.13	Kornkenngrößen d_{10} und d_{50} sowie Ungleichförmigkeitsgrad U und die berechneten wirksamen und mittleren Korngrößen für die Probe Rhotomagensis Pläner der Körnung $0.2-2$ mm, $2-6$ mm und $6-20$ mm	61
Tab.14	Sorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten der hydrologischen Tracer $^{82}\text{Br}^-$, $^{51}\text{Cr-EDTA}$, Uranin und Eosin an zerkleinertem Festgestein der Körnung $0.2-2$ mm	63
Tab.15	Vergleich der Transportgeschwindigkeiten v_{Br} und $v_{3-\text{H}}$ der Tracer $^{82}\text{Br}^-$ und 3-HHO	63
Tab.16	Elektrolytische Leitfähigkeit, pH- und Eh-Werte der für die Durchlaufsäulenversuche verwendeten Ausgangswässer und der im Säulenauslauf gesammelten Wässer	64
Tab.17	Retardationsfaktoren (bezogen auf 3-HHO) und Wiedererhaltungsraten und die aus den R_f -Werten berechneten Verteilungskoeffizienten für ^{14}C , $^{131}\text{I}^-$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$ und $^{134}\text{Cs}^+$ an der Probe Erzversatz mit Wasser V_k	66
Tab.18	Trockenraumdichten und totale Porositäten der in den Durchlaufsäulen eingebauten Proben der Kornfraktionen $0.2-2$ mm, $2-6$ mm und $6-20$ mm	67
Tab.19	Retardationsfaktoren (bezogen auf $^{82}\text{Br}^-$) und Wiedererhaltungsraten für ^{14}C an den Kornfraktionen $0.2-2$ mm, $2-6$ mm und $6-20$ mm	69
Tab.20	Retardationsfaktoren (bezogen auf 3-HHO) und Wiedererhaltungsraten für $^{131}\text{I}^-$ an den Kornfraktionen $0.2-2$ mm, $2-6$ mm und $6-20$ mm	69
Tab.21	Retardationsfaktoren (bezogen auf 3-HHO) und Wiedererhaltungsraten für $^{85}\text{Sr}^{2+}$ an den Kornfraktionen $0.2-2$ mm, $2-6$ mm und $6-20$ mm	70

Tab.22	Retardationsfaktoren (bezogen auf 3-HHO) und Wiedererhaltungsraten für $^{134}\text{Cs}^+$ an den Kornfraktionen $0.2-2$ mm, $2-6$ mm und $6-20$ mm	71
Tab.23	Verteilungskoeffizienten berechnet aus den Retardationsfaktoren der Tab.19 bis 22	72
Tab.24	Gemessene Dichten und Porositäten der für die Diffusionsversuche eingesetzten Gesteinsproben	73
Tab.25	Experimentell ermittelte Diffusionskoeffizienten der untersuchten Radionuklide an den Festgesteinproben	74
Tab.26	Aus den Diffusionskoeffizienten berechnete Gesteinskapazitätsfaktoren und Verteilungskoeffizienten	86
Tab.27	Verteilungskoeffizienten berechnet unter der Annahme der Diffusionsanordnung als Batch-Versuch	87

Zusammenfassung

Es wurden Modellversuche zur Ausbreitung von Radionukliden aus dem geplanten Endlager in der Eisenerz-Schachtanlage-Konrad durchgeführt. Hierbei wurde in Batch-, Säulen- und Diffusionsversuchen das Sorptionsverhalten von Radionukliden der Elemente Sr, Cs, Ni, I und C untersucht. Gegenstand der Experimente waren 12 zerkleinerte Festgesteine verschiedener Kornfraktionen und zwei quartäre Sande in natürlichen und künstlichen Grundwässern.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Ausbreitung von Sr^{2+} und Cs^+ mit abnehmender Salzkonzentration im Grundwasser zunehmend verzögert abläuft. Die Ausbreitung von Ni^{2+} wird unabhängig vom Salzgehalt des Grundwassers sehr stark verzögert, mit Ausnahme von Sedimentproben mit hohem Schwefelgehalt. Die Ausbreitung von I^- unterliegt nur einer geringen Verzögerung mit Ausnahme der Quartärproben und Sedimentproben, bei denen analytisch ein sehr geringer organischer Kohlenstoff- und Schwefelgehalt festgestellt wurde. Die Verzögerung des C in Form von Karbonat oder Hydrogenkarbonat wird wahrscheinlich von Fällungserscheinungen und der Bildung neuer Phasen bestimmt; in allen Fällen wurden experimentelle Sorptionswerte ermittelt, die auf eine Verzögerung des C beim Transport mit dem Grundwasser hindeuten.

Die Diffusionsversuche ergaben, daß alle untersuchten Radionuklide sehr schnell in die untersuchten Proben diffundieren. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß auch die Ausbreitung von Radionukliden in klüftigen Grundwasserleitern einer Verzögerung unterliegen kann.

1. Aufgabenstellung

Die am GSF-Institut für Radiohydrometrie durchgeführten Arbeiten sollen fehlende Kenntnisse über die Ausbreitung von Radionukliden in tieferen Grundwasserleitern ergänzen sowie Rückschlüsse auf den Radionuklidtransport in Kluftwasserleitern des Standortes Konrad ermöglichen. Hierzu wurden Säulen-, Batch- und Diffusionsversuche durchgeführt, welche die Sorptionseigenschaften für Radionuklide der Elemente I, Sr, Cs und C am Erzversatzmaterial, an zerkleinerten Festgesteinen verschiedener Fraktionen und quartären Sanden aus der Umgebung des geplanten Endlagers aufzeigen. Zusätzlich wurden orientierende Batch-Versuche mit Ni durchgeführt. Da es sich bei den Proben mit Ausnahme von Qs und Qb (s. Abschn. 2.1.) um zerkleinerte Festgesteine und nicht um natürliche Sedimentproben handelt, erfolgte die Versuchsdurchführung und Auswertung nur im Hinblick auf den durch Sorption bedingten verzögerten Transport der eingesetzten Radionuklide und nicht hinsichtlich der hydraulischen Eigenschaften der untersuchten Proben.

2. Probenauswahl

Die Auswahl der Proben erfolgte durch Vertreter der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB), Braunschweig, der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover, und der Freien Universität (FU), Berlin. Dabei wurde Wert auf eine flächendeckende und standortrepräsentative Verteilung der Proben, im Hinblick auf deren Bedeutung für die Ausbreitung von Schadstoffen im Untersuchungsgebiet, gelegt. Die Proben stammen von übertägigen Aufschlüssen gleicher Fazies wie die beim Schachtabteufen angetroffenen und aus den in der Grube Konrad anstehenden Gesteinen sowie Gesteinen aus dem Quartär des Untersuchungsgebietes.

2.1. Charakterisierung der Gesteinsproben

Die sedimentpetrographischen Untersuchungen an den Gesteinsproben wurden im Auftrag der PTB von SCHNEIDER/ZACHMANN /SZ-84/ durchgeführt.

In Tab.1 ist die Bezeichnung der Proben sowie die hierfür im Bericht verwendeten Abkürzungen und die mineralogischen Hauptbestandteile der Proben aufgelistet.

Abk.	Probenbezeichnung	Gesteinsansprache	mineralogische Hauptbestandteile
LE	Liegendes Erz	mittelkörniger Eisenoolith	40% Calcit, Dolomit; 10% Quarz
HE	Hangendes Erz	biogenreicher Eisenoolith	40% Limonit; 10% Illit, Kaolinit
Ce	u/m Cenoman	kryptokristalliner Mergelkalk	31% Calcit, Dolomit; 40% Limonit; 15% Illit, Chlorit
Ki	Kimmeridge	kryptokristalliner Kalkstein	75% Calcit, 5-10 % Quarz; 20% Illit, Kaolinit
RhP	Rhotomagensis Pläner	kryptokristalliner Kalkstein	75% Calcit; 3% Quarz; 20% Illit, Kaolinit
LP	Lamarki Pläner	kryptokristalliner Kalkstein	92% Calcit; 2% Quarz; 7% Illit, Kaolinit
HS	Heersumer Schichten	dolomitischer Kalkstein	90% Calcit; 2% Quarz; 8% Illit, 5% Kaolinit
RP	Rotpläner	kryptokristalliner Kalkstein	65% Calcit, Dolomit; 20% Limonit; 10% Illit, Kaolinit
Fts	Fladentonstein	mergeliger Tonstein	72% Calcit; 2% Quarz; 26% Illit, Kaolinit
Ek	Erzkalke	extraklastreicher Kalkarenit	60% Calcit; 10% Quarz; 30% Illit, Kaolinit
Cb	Cornbrash	tonreicher Feinsandstein	80% Calcit; 10% Quarz; 10% Illit, Kaolinit
Qs	Quartär sandig	siltiger Sand	60% Calcit, Dolomit; 10% Quarz; 25% Illit, Montmorillonit
Qb	Quartär bindig	toniges Silt-Sand-Gemisch	20% Quarz, Calcit
V	Versatz-Material	Eisenoolith	20% Quarz, Kaolinit, Illit

Tab.1: Bezeichnung der Proben, die hierfür im Bericht verwendeten Abkürzungen, sowie die in /SZ-84/ angegebene sedimentpetrographischen Hauptbestandteile der untersuchten Proben

In Tab.2 sind die analytisch ermittelten Werte /SZ-84/ an organischem Kohlenstoff C_{org} , karbonatischem Kohlenstoff C_{carb} und der Gehalt an Schwefel S in den untersuchten Sedimentproben zusammengestellt.

Probe	C_{org} Gew %	C_{carb} Gew %	S Gew %	KAK (m val/100g)		Permeabilität md	eff. Porosität %	Dichte g/cm ³
				K ⁺	Ca ²⁺			
LE	0.21	4.67	0.14	300	8380	120.2	26.8	3.23
HE	0.19	3.44	0.08	310	7780	0.02	19.5	3.23
Ce	0.13	8.7	0.02	400	7980	0.01	14	2.71
Ki	0.53	8.37	0.95	440	7050	0.002	3.3	2.68
RhP	0.07	10.8	0.01	160	3830	0.01	10.6	2.71
LP	0.06	10.65	0.01	180	3580	0.1	19.1	2.71
HS	0.45	2-7	0.55	1100	4550	-	22.7	3.00
RP	0.07	8.39	0.01	280	5380	-	7.7	2.71
Fts	0.73	7.09	1.18	970	13400	-	13.8	2.76
Ek	0.76	8.7	0.98	380	4880	0.01	2.5	2.76
Cb	0.3-1.5	3-6.9	0.2-0.6	-	-	-	-	-
Qb	0.32	1.22	-	-	-	-	-	-
Qs	0.13	0.77	-	-	-	-	-	-

Tab.2: Gehalte an organischem Kohlenstoff C_{org} , karbonatischem Kohlenstoff C_{carb} und Schwefel S sowie Kationenaustauschkapazität (KAK) und physikalische Eigenschaften der untersuchten Sedimentproben.
- = keine Analyse vorhanden

2.2. Charakterisierung der Grundwässer

Den in Tab.1 aufgeführten Gesteinsproben wurden drei natürliche Grundwässer zugeordnet: das quartäre Grundwasser (Q), das Söhlde Wasser (Söhlde) und das Wasser der Strecke 670 (670) bzw. ersatzweise das Hils Wasser (Hils). Da für die Durchführung von Säulenversuchen nicht genügend

natürliches Grundwasser der Strecke 670 zur Verfügung gestellt werden konnte, wurden für diese Versuche ersatzweise die künstlichen Grundwässer 670k und Vk hergestellt. In Tab.3 ist die Zuordnung der Gesteins- und Wasserproben, die wesentlichsten analytischen Daten der Wasserproben sowie die Zusammensetzung der künstlichen Grundwässer 670k und Vk zusammengestellt.

Wasserprobe	670	Söhlde	Q	670k	Vk
Teufe (m)	1244	28	5	-	-
Leitf. (µS/cm)	192000	675	1175	200000	200000
pH	6.0	7.2	7.0	6.7	6.2
Eh (mV)	+195	+358	-64	490	550
CO ₂ (mg/l)	265	18	20	-	-
Li ⁺ (mg/l)	1.2	0.02	0.048	-	-
Na ⁺ "	62000	32	73	66578	64123
K ⁺ "	214	4.1	9	262	288
Cs ⁺ "	0.005	0.005	0.004	-	-
Mg ²⁺ "	2720	15	26.9	2321	2375
Ca ²⁺ "	13200	130	186	-	-
Sr ²⁺ "	458	4.9	1.7	-	-
Ba ²⁺ "	0.053	0.015	0.11	-	-
Fe ^{2+/3+} "	57	0.2	0.2	-	-
Al ³⁺ "	0.021	0.007	0.015	-	-
NH ₄ ⁺ "	62	0.02	0.06	-	-
Mn ²⁺ "	1.7	0.004	0.13	-	-
F ⁻ "	-	3	1.8	-	-
Cl ⁻ "	125000	57	94.3	131207	129064
Br ⁻ "	840	0.05	<0.05	-	-
I ⁻ "	25.3	0.002	0.1	-	-
HCO ₃ ⁻ "	70	299	260	599	734
SO ₄ ⁻ "	767	129	377	-	-
PO ₄ ⁻ "	0.13	0.21	0.061	-	-
BO ₃ ⁻ "	100	0.87	5.1	-	-
SiO ₂ "	12.8	17.4	27	-	-
Gesteinsprobe	Ce, HE, LE, Ki, HS, Fts, Ek, Cb	LP, Ce RhP, RP	Qs, Qb	HE, LE Ki, Ek, Fts, HS	Erzversatz (V)

Tab.3: Zuordnung der Wasser- und Gesteinsproben, die analytische Zusammensetzung der natürlichen Wasserproben Strecke 670 (670), Söhlde Wasser (Söhlde), quartäres Grundwasser (Q) sowie die Zusammensetzung der künstlichen Grundwässer 670k und Vk.

3. Grundlagen

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

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

Im Fall einer reversiblen Sorption wird zur Beschreibung der Sorption der Verteilungskoeffizient K_d verwendet. Er ist als das Verhältnis der Aktivität eines Radionuklids c_s , sorbiert an porösen Medium und bezogen auf dessen Masse m (g), und der Aktivität des Radionuklids (c_l) in der Lösung, bezogen auf deren Volumen V (cm³), definiert:

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

Nach /MT-47/ besteht zwischen Retardationsfaktor R_f und Verteilungskoeffizient K_d die Beziehung:

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

γ = Trockenraumdichte des porösen Mediums
 n = totale Porosität des porösen Mediums

4. Versuchsdurchführung

4.1. Auswahl der Radionuklide

Die Bestimmung der Sorptionsdaten wurden unter Verwendung der γ -Strahler 131-I (I^-) (Halbwertszeit 8d), 85-Sr (Sr^{2+}) (Halbwertszeit 60d), 134-Cs (Cs^+) (Halbwertszeit 2.07a) und der β -Strahler 14-C (CO_3^{2-}) (Halbwertszeit 5730a) und 63-Ni (Ni^{2+}) (Halbwertszeit 100a) durchgeführt. Als Referenztracer wurden 82-Br (Br^-) und 3-H verwendet.

4.2. Löslichkeit der untersuchten Radionuklide

Die Untersuchungen zur Sorption der Radionuklide erfolgten im natürlichen pH-Bereich von $6 < pH < 8$ der Grundwässer. Der Gehalt an Kationen und Anionen im Grundwasser wird durch die Löslichkeit der chemischen Verbindungen unter den gewählten Versuchsbedingungen, insbesondere im Hinblick auf die Konzentration der Karbonate und Sulfate der Erdalkalimetalle, sowie der Sulfide, Oxide und Hydroxide der Übergangs- und Schwermetalle, begrenzt. Die Löslichkeit der Cäsium (Cs^+)-Verbindungen mit den in den Grundwässern vorhandenen Anionen führt zu keiner für die durchgeführten Versuche relevanten Beschränkung. Aus schwerlöslichen Verbindungen, z.B. $Cs(AlSi_2O_6)$, kann eventuell Cäsium durch das im Grundwasser im Überschuß vorhandene K^+ verdrängt werden.

Die Löslichkeit der Strontium (Sr^{2+})-Verbindungen wird in den untersuchten Grundwässern überwiegend durch den Gehalt an Sulfat-, Karbonat- und Phosphationen eingeschränkt. Das Löslichkeitsprodukt (L_p) (s. z.B. /CP-61/) für $SrSO_4$ ist $4 \cdot 10^{-7}$; für $SrCO_3$ ist $L_p = 5 \cdot 10^{-9}$. Daneben ist die Bildung von schwerlöslichem Strontiumphosphat und von Mischverbindungen des Typs (Sr^{2+} , Na^+ , K^+)-Phosphat bekannt, wie sie in verschiedenen Phosphatmineralien, z.B. in Phosphatiten und Apatiten, auftreten /NJ-84/.

Die Löslichkeit der Nickel (Ni^{2+})-Verbindungen in den verwendeten Grundwässern wird überwiegend durch die Ausfällung von $NiCO_3$ mit $L_p = 1.4 \cdot 10^{-7}$ und eventuell durch die Bildung von Nickelphosphat oder Nickelsulfid bestimmt. Nickelsulfat ist bis zu ca. 300 g/l in Wasser löslich.

Die Löslichkeit des Kohlenstoffs als Karbonat (CO_3^{2-}), Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) und freies Kohlendioxid (CO_2) ist vom pH-Wert, der Temperatur, dem CO_2 -Partialdruck sowie von der Art und dem Gehalt der in den untersuchten Grundwässern vorhandenen Kationen und Anionen abhängig (z.B. /MB-83/ /EL-82/). Aufgrund der in den Grundwässern bestimmten pH-Werte kann davon ausgegangen werden, daß in den Wässern überwiegend gelöstes HCO_3^- vorliegt. Die natürlichen Gehalte von CO_2 und HCO_3^- der untersuchten Grundwässer sind in Tab.3 zusammengestellt. Eine Überschreitung der Löslichkeit von Karbonaten kann bei künstlicher Zugabe von Sr^{2+} oder CO_3^{2-} zu den untersuchten Grundwässern beobachtet werden (s. Abschn. 5.2.3.).

Die Löslichkeit von Iodid (I^-) hängt überwiegend vom Übergangs- und Schwermetallgehalt der untersuchten Sediment-Grundwasser-Mischungen ab. So ist z.B. für PbI_2 $L_p = 1.4 \cdot 10^{-8}$, für CuI_2 $L_p = 5.1 \cdot 10^{-12}$ und für BiI_3 $L_p = 8.1 \cdot 10^{-19}$. Analytische Werte für die Übergangs- und Schwermetalle liegen für die untersuchten Grundwasser- und Sedimentproben bislang nicht vor. Die für die Untersuchungen zugegebenen I^- -Mengen sind jedoch erheblich kleiner als die natürlichen Gehalte in den Grundwässern (s. Tab.3), sodaß mit einer Überschreitung der Löslichkeit von Iodiden in den durchgeführten Versuchen nicht zu rechnen ist.

4.3. Strahlungs-Meßanordnungen

Die Gamma-Strahlung von 131-I, 134-Cs, 85-Sr, 82-Br in den Proben wurde i.a. unter Verwendung von Halbleiterdetektoren in Verbindung mit Vielkanalanalysatoren gemessen. Der Nachweis der Beta-Strahlung des Tritiums (3-H), des 14-C und des 63-Ni erfolgte in üblichen Flüssigkeitsszintillations-Spektrometern.

4.4. Vorbereitung der Proben

Alle Proben, mit Ausnahme der Quartärproben, lagen zunächst als Festgesteine vor. Sie wurden an der FU-Berlin zerkleinert, trocken in vier Fraktionen gesiebt und an die Arbeitsgruppen verteilt. Die Korngrößen der Fraktionen waren < 0.2 mm, 0.2-2 mm, 2-6 mm und 6-20 mm. Darüber hinaus

wurden "Handstücke" zur Durchführung der Diffusionsversuche verteilt. Diese wurden mit einer Diamantsäge parallel zur natürlichen Schichtung (soweit durch Augenschein erkennbar) in Platten von ca. 25 x 25 mm² bis 30 x 30 mm² mit einer Dicke von 10 mm zerschnitten.

4.5. Siebversuche

Die Kornverteilung der zerkleinerten Festgesteine der Fraktionen 0.2-2 mm, 2-6 mm und 6-20 mm sowie des Erzversatzes wurden durch Siebversuche bestimmt. Hierzu wurde das trocken eingewogene Material mit ca. 10 l Wasser durch Prüfsiebe verschiedener Maschenweite geschlämmt. Das Siebgut wurde beim Versuch nicht geschüttelt. Der in halblogarithmischer Darstellung aufgetragene Siebdurchgang als Funktion der Siebweite (Korndurchmesser) ist die Kornkennlinie (Durchgangssummenkurve). An der kleinsten Kornfraktion < 0.2 mm und an den Quartärproben wurden von uns keine Siebversuche durchgeführt.

4.6. Batch-Versuche

4.6.1. Allgemeine methodische Bemerkungen

Ziel der Batch-Versuche ist die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten K_d . Hierzu wird die Gleichgewichtskonzentrations- bzw. Aktivitätsverteilung eines Radionuklides zwischen einer Lockergesteinsprobe mit bekanntem Trockengewicht (lufttrocken) und einer Lösung mit bekanntem Volumen ermittelt. Durch Normierung des gemessenen Verteilungsgleichgewichtes auf ein bestimmtes Verhältnis von Lockergesteinsmenge zu Lösungsvolumen erhält man theoretisch einen von der Ansatzmenge bzw. vom Ansatzvolumen unabhängigen Wert. Die Berechnung von K_d erfolgt entsprechend Gl.(2). Die Bestimmung der Aktivitätskonzentration c_s des an der Lockergesteinsprobe sorbierten Radionuklids ergibt sich dabei indirekt aus der Aktivitätskonzentration c_o der Ausgangslösung und der Aktivitätskonzentration c_l der Gleichgewichtslösung nach:

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

Innerhalb der Arbeitsgruppen wurde in Anlehnung an die Experimente anderer Arbeitsgruppen (z.B. /RJ-77/) ein Verhältnis von $m = 10$ g Lockergestein und $V = 25$ ml Lösungsvolumen ($m:V = 1:2.5$) für die Routinearbeiten festgelegt.

Definitionsgemäß setzt der K_d -Wert eine vollständig reversible Sorption der Radionuklide am Lockergestein voraus. Zur Überprüfung dieser Annahme werden Sorptionskoeffizienten R_s und Desorptionskoeffizienten R_d bestimmt. Zur Bestimmung des Sorptionskoeffizienten R_s wird das feuchte Lockergestein mit radionuklidhaltiger Lösung versetzt und bis zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichts geschüttelt. Die Berechnung des Sorptionskoeffizienten R_s erfolgt nach:

$$R_s = \frac{V}{m} \cdot \frac{I_o - I_t \exp \lambda t}{I_t \exp \lambda t} \quad (5)$$

- V = Lösungsvolumen (cm³)
- m = Lockergesteinsmenge trocken (g)
- I_o = Aktivitätskonzentration der Ausgangslösung (Bq/cm³)
- I_t = Aktivitätskonzentration der Lösung (Bq/cm³) zur Zeit t (Aktivität im Sorptionsgleichgewicht)
- λ = Zerfallskonstante

Nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts werden R (cm³) (meist ca. 80%) der Gleichgewichtslösung gegen inaktive Ausgangslösung ausgetauscht und der Batch-Versuch bis zur Einstellung des Desorptionsgleichgewichtes zum Zeitpunkt t_2 fortgeführt. Der Desorptionskoeffizient R_d ergibt sich danach zu:

$$R_d = \frac{V}{m} \frac{I_o \exp(-\lambda(t+t_2)) - I_t \left(\frac{R}{V} \exp(-\lambda t_2)\right) - I_{t2}}{I_{t2}} \quad (6)$$

- I_{t2} = Aktivitätskonzentration der Lösung (Bq/cm³) zur Zeit t_2 (=Aktivitätskonzentration der Lösung im Desorptionsgleichgewicht)
- R = Ausgetauschte Lösungsmenge (cm³)

Im Falle einer reversiblen Sorption (s. oben) gilt:

$$R_S = R_D = K_D \cdot$$

Wird ein Teil der eingesetzten Radionuklide nicht wieder desorbiert bzw. sehr viel langsamer desorbiert als sorbiert, so ist:

$$R_S < R_D \cdot$$

Die Differenz zwischen R_S und R_D ist dabei ein Maß für diese nicht oder nur langsam desorbierbare Nuklidmenge /LK-85/.

4.6.2. Versuchsdurchführung mit der Rotationsschüttelmaschine

Abb.1 zeigt die für die Batch-Versuche verwendete Rotationsschüttelmaschine. Um eine ausreichende Durchmischung bei minimaler mechanischer Beanspruchung der Probe (Abrieb) zu erreichen wird die Maschine in Intervallen von 3 bis 4 Minuten für ca. 3 bis 4 sec (3 bis 4 Umdrehungen) eingeschaltet. Die zur Gleichgewichtseinstellung erforderliche Schüttelzeit wurde für jede Radionuklidlösung und für jede Probe einzeln durch die Aufnahme von Zeitdiagrammen ermittelt (s. Abschn. 5.2.1.).

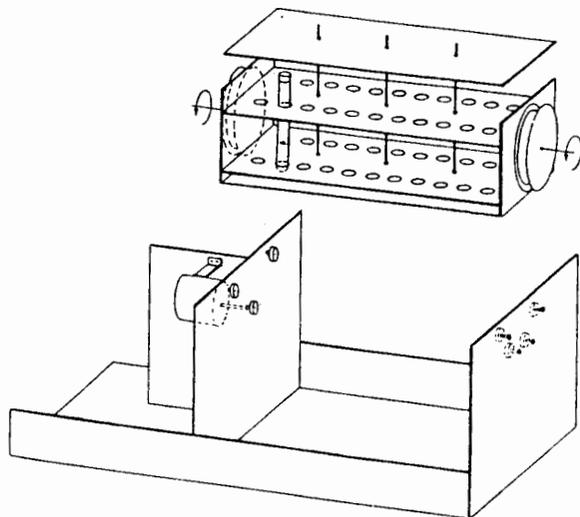


Abb.1: Schematische Darstellung der Rotationsschüttelmaschine

Die homogene Beschaffenheit der Proben erlaubte es bei Versuchen mit den Kornfraktionen $< 0.2 \text{ mm}$ und $0.2-2 \text{ mm}$ einen gegenüber den vereinbarten Gesteins- und Lösungsmengen (s. Abschn. 4.6.1.) proportional verkleinerten Ansatz von 4 g Sediment zu 10 cm^3 Lösung zu verwenden. Bei Versuchen mit den Kornfraktionen $2-6 \text{ mm}$ wurden dagegen Batch-Ansätze von 16 g und 40 cm^3 verwendet. Sediment und Lösung wurden zunächst in ein Polypropylenröhrchen gefüllt, wobei im gefüllten und verschlossenen Röhrchen ein relativ kleiner Luftraum verblieb. Anschließend wurden die Röhrchen in die Rotationsschüttelmaschine eingesetzt und "überkopf" gedreht.

4.6.3. Phasentrennung durch Zentrifugieren

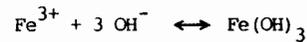
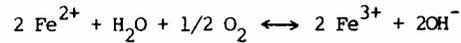
Die Phasentrennung der Batch-Ansätze erfolgte normalerweise durch Zentrifugieren. Die Teilchentrennung durch Zentrifugieren wird nach Gl.(7) abgeschätzt. Danach ist der Durchmesser d (cm) der noch aus dem Korngemenge abtrennbaren Teilchen abhängig von der Winkelgeschwindigkeit w der verwendeten Zentrifuge, der Zähigkeit η der wäßrigen Lösung (ca. 0.01 g/cm s), von den Abständen h_1 der Oberfläche der wäßrigen Lösung und h_2 des Festkörpers von der Zentrifugendrehachse, von der Zentrifugierzeit t , der Dichte ρ_{Fl} der wäßrigen Lösung und der Dichte ρ_k der abzutrennenden Teilchen. Als mittlere Dichte ρ_k wird nach Literaturwerten für Tone 2.65 g/cm^3 /RK-72/ angenommen.

$$d = \frac{6}{w} \sqrt{\frac{\eta \cdot \ln \frac{h_2}{h_1}}{2 \cdot (\rho_k - \rho_{Fl}) \cdot t}} \quad (7)$$

Nach Gl.(7) ergibt sich für die verwendete Laborzentrifuge (Fa. Christ, Osterode; Typ Sigma 3) für eine Zentrifugierzeit t von 30 min eine Abtrennung von Teilchen $\geq 0.1 \mu\text{m}$ aus der Lösung.

4.6.4. Chemische Stabilität der 14-C-haltigen Grundwässer

Die verwendeten Grundwässer enthalten gelöstes Eisen, welches insbesondere im Wasser 670 in relativ hoher Fe²⁺-Konzentration vorliegt. Im Kontakt mit Luft wird Fe²⁺ nach der folgenden vereinfachten Reaktionsgleichung zu Fe³⁺ oxidiert:



Diese Reaktion verbraucht mehr OH⁻ Ionen als durch die Oxidation erzeugt werden, wodurch diese Grundwässer in Kontakt mit Luft "sauer" werden. Um die zeitliche Stabilität von 14-C haltigen Wässern zu überprüfen, wurden Versuche mit den Grundwässern Söhlde, 670 und Q ohne Zugabe von Gesteinsproben durchgeführt. Hierzu wurde den Grundwässern Na₂CO₃ im Konzentrationsbereich von 10⁻⁶ mol/l bis 1 mol/l und 14-C mit der Aktivitätskonzentration c₀ zugesetzt und die zeitliche Veränderung der 14-C-Aktivitätskonzentration verfolgt. Die Versuche erfolgten an 10 cm³-Proben in verschlossenen Polypropylen-Zentrifugenröhrchen, welche nur zur Entnahme der Meßproben geöffnet wurden. Tab.4 zeigt, daß der 14-C-Gehalt insbesondere im stark eisenhaltigen Wasser 670 sehr instabil ist.

Eine Instabilität tritt jedoch im Kontakt mit den Gesteinsproben wegen deren Puffereigenschaften nicht auf (s. Abschn.5.2.7.). Allerdings können die pH-Veränderungen nicht alleine durch die ausfallenden Eisenverbindungen erklärt werden.

Zeit	Gehalt an CO ₃ ²⁻ mol/l	Wasserprobe		
		Söhlde (c/c ₀)	670 (c/c ₀)	Q (c/c ₀)
nach 50 h	10 ⁻⁶	1.0	0.97	0.98
	10 ⁻⁵	0.97	0.99	1.0
	10 ⁻⁴	0.94	0.99	1.0
	10 ⁻³	0.96	1.01	1.0
	10 ⁻²	0.92	0.93	1.02
	10 ⁻¹	0.69	0.91	1.05
	1	0.82	0.62	1.01
nach 100 h	10 ⁻⁶	1.02	0.99	0.96
	10 ⁻⁵	0.94	0.93	1.0
	10 ⁻⁴	0.91	0.92	1.0
	10 ⁻³	0.93	0.90	1.0
	10 ⁻²	0.98	0.92	1.01
	10 ⁻¹	0.75	0.97	0.98
	1	0.84	0.34	1.0
nach 650 h	10 ⁻⁶	0.7	0.004	0.70
	10 ⁻⁵	0.58	0.01	0.68
	10 ⁻⁴	0.61	0.006	0.67
	10 ⁻³	0.61	0.006	0.65
	10 ⁻²	0.58	0.006	0.74
	10 ⁻¹	0.51	0.04	0.85
	1	0.68	0.06	0.96

Tab.4: Zeitliche Stabilität der auf die Anfangskonzentration c₀ bezogenen CO₃²⁻-Aktivitätskonzentration. c/c₀ der CO₃²⁻haltigen Grundwässer ohne Kontakt mit den Gesteinsproben.

4.6.5. Versuchsprogramm

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

- Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Einstellung der Sorptions- und Desorptionsgleichgewichte,
- Ermittlung des Einflusses der Konzentration von Trägerionen der verwendeten Radionuklide auf die Lage der Sorptions- und Desorptionsgleichgewichte,

- Ermittlung des Einflusses von Komplexbildnern und Tensiden auf die Sorptions- und Desorptionsgleichgewichte von Radionukliden,
- Ermittlung des Einflusses von aus den Lösungen ausfallendem Fe^{3+} -Verbindungen auf den Radionuklidgehalt der Lösungen,
- Einfluß der $NaCl$ - und $Na_2CO_3/NaHCO_3$ -Konzentrationen in den Grundwässern auf die Sorptions- und Desorptionswerte.

Außerdem wurden in Zusammenarbeit mit der KfK (Karlsruhe) Versuche zur Einstellung des Redoxpotentials auf elektrochemischen Wege begonnen.

4.7. Durchlaufsäulenversuche

4.7.1. Allgemeine methodische Bemerkungen

Ziel der Durchlaufsäulenversuche ist die Bestimmung von Retardationsfaktoren und Wiedererhaltungsraten der Radionuklide in den zu untersuchenden Materialien. Hierzu wird der Transport von idealen, d.h. keinen Sorptions- und Austauschvorgängen unterliegenden Tracern mit dem der Radionuklide verglichen.

4.7.2. Versuchsaufbau

Um in den Strömungsmodellen ein homogenes Strömungsfeld zu gewährleisten, müssen die Dimensionen der Säule der Körnung des zu untersuchenden Materials angepaßt und das poröse Material homogen in die Säule eingebaut werden.

Messungen an Säulen verschiedener Dimensionen /KM-74/ ergaben, daß der Säulendurchmesser, auch bei flächenhaft gleichmäßig über den Querschnitt der Säule verteiltem Zu- und Ablauf, mindestens das 25-fache des mittleren Korndurchmessers und die Säulenlänge mindestens das Vierfache des Säulendurchmessers betragen sollten. Außerdem sind für die Säulen und Einbauten, Werkstoffe zu verwenden an denen die eingesetzten Radionuklide nicht oder nur sehr wenig sorbiert werden. Diese Kriterien werden von der verwendeten Säulenordnung weitgehend erfüllt. Nur für die zerkleinerten

Festgesteine der Körnung 6-20 mm (mittlerer Korndurchmesser ca. 10 mm) konnte aus technischen Gründen ein Säulendurchmesser, der nur ca. das 10-fache des mittleren Korndurchmessers betrug, verwendet werden.

Als Säulen dienten vertikal angeordnete Plexiglasrohre, welche für die zu untersuchenden Materialien folgende Maße hatten:

- Erzversatz (V) : Durchmesser 50 mm, Länge 250 mm,
- Kornfraktionen 0.2-2mm: Durchmesser 50 mm, Länge 500 mm,
- Kornfraktionen 2-6mm: Durchmesser 50 mm, Länge 500 mm,
- Kornfraktionen 6-20mm: Durchmesser 90 mm, Länge 500 mm.

Abb.2 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten Durchlaufsäulen-anordnung.

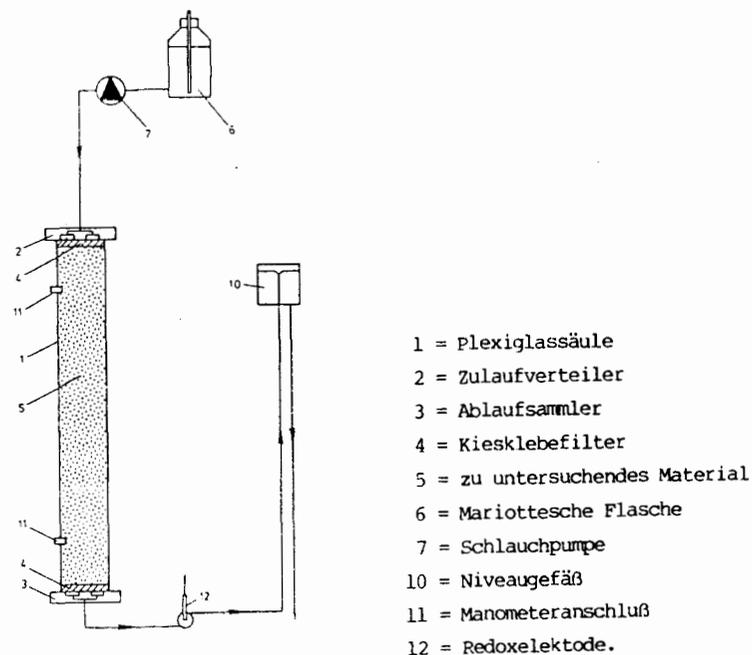


Abb.2: Schematische Darstellung der verwendeten Durchlaufsäulen-anordnung.

Die eingebauten Gesteinsproben werden an den Säulenenden durch eine 5 mm dicke Quarzsandschicht (Körnung 0.1-0.4 mm bzw. 0.5-1.5 mm) begrenzt, die den Zulauf vor Verschlämmungen (z.B. durch Niederschläge im Modellwasser) und den Ablauf vor dem Ausspülen von Feinbestandteilen der zu untersuchenden Proben schützt. Ein konstanter Wasserdurchfluß durch die Säule wird durch Verwendung einer Mariotteschen Flasche und einer kontinuierlich einstellbaren Schlauchpumpe im Zulauf sowie durch ein Niveaugefäß im Ablauf gewährleistet. Der Wasserdurchfluß änderte sich durch Alterung der Pumpenschläuche um weniger als 5% pro Monat.

Die Eingabe der Tracer und der Radionuklide erfolgte bei den Säulen direkt vor dem Einlaufverteiler durch Injektion in ein Infusionszwischenstück (Fa. Braun Melsungen AG).

Zur Bestimmung des Retardationsfaktors und der Wiedererhaltungsrate für schwach bis mittelstark sorbierende Radionuklide wurden Proben hinter dem Niveaugefäß entnommen, deren Aktivitätskonzentration gemessen wurde. Bei stark sorbierenden Radionukliden wurde dagegen die Verteilung der Radionuklide in der Säule nach Versuchsende registriert. Hierzu wurde der Säuleninhalt in Scheiben zerteilt, deren Aktivitätskonzentration einzeln gemessen wurde.

4.7.3. Einbau der untersuchten Proben

Die Proben müssen in die Säulen homogen und hinsichtlich ihrer Lagerung stabil eingebaut sein. Der Einbau des Erzversatzes erfolgte unter Wasser in dünnen Schichten von wenigen Millimetern und nachfolgender Verdichtung mit einem Rundstab /KM-74/. Diese Methode konnte für die zerkleinerten Festgesteine nicht angewendet werden, da durch die mechanische Beanspruchung des Einstampfens das splittrige Material zerkleinert wird. Dieses Material wurde daher in dünnen Schichten von ca. 1 cm unter Wasser in die Säulen eingegeben und durch leichtes Klopfen mit einem Gummihammer an der Außenseite der Säulen verdichtet. Die so entstandene Lagerung erwies sich über die Versuchszeit (ca. 1 Jahr) hinweg als stabil.

4.7.4. Meßgrößen

Folgende Meßgrößen wurden eingestellt bzw. bestimmt:

- die totale Porosität n aus dem Säulenvolumen V_S und dem nach Einbau des Materials in die Säulen aufgefüllten Wasservolumen V :

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

- die Trockenraumdichte γ durch die in das Säulenvolumen V_S eingebrachte Gesteinsmasse m :

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

- die Filtergeschwindigkeit v_F aus dem Wasserdurchfluß Q und dem Säulenquerschnitt F :

$$v_F = \frac{Q}{F} \quad , \quad (10)$$

- die Temperatur, die Leitfähigkeit, die pH- und Eh-Werte des verwendeten Wassers, gemessen in der Mariotteschen Flasche und hinter dem Säulenablauf,
- die Abstands (v_a)- und Transport (v_t)-Geschwindigkeit aus der am Säulenauslauf registrierten Konzentration-Zeit-Verteilung des Radionuklids bzw. aus der am Versuchsende registrierten Konzentration-Orts-Verteilung und
- die Wiedererhaltungsrate W aus der Aktivität A des zugegebenen Radionuklids im Verhältnis zur Aktivität A_w des im Säulenauslauf gemessenen Radionuklids:

$$W = \frac{A_w}{A} \quad . \quad (11)$$

4.7.5. Versuchsprogramm

Für die Untersuchungen an den zerkleinerten Festgesteinen und dem Erzversatz wurden insgesamt 31 Durchlaufssäulen aufgebaut (s. Abschn. 4.7.2.). Zur Einstellung eines konstanten Korngerüsts wurden die Säulen zunächst ca. zwei Wochen mit Grundwasser durchströmt. Anschließend wurden die Retardationsfaktoren und Wiedererhaltungsraten mit Hilfe der in Tab.5 zusammengestellten Meßreihen bestimmt. Als "ideale" radioaktive Tracer, die keiner oder nur geringer Sorption unterliegen, wurden tritiiertes Wasser (3-H) und 82-Br-Lösung (Br⁻) verwendet. Die eigentlichen Sorptionsversuche wurden mit den Radionukliden 131-I (I⁻), 85-Sr (Sr²⁺), 14-C (14-C) und 134-Cs (Cs⁺) durchgeführt, die chemischen Eingabemengen waren < 10⁻⁶ mol.

Meßreihe	Kornfraktion der zerkleinerten Festgesteine		V (< 2 mm)
	0.2-2 mm, 2-6 mm	6-20 mm	
1	1µCi 3-H, 100µCi 131-I, 50µCi 85-Sr,	1µCi 3-H, 200 µCi 131-I, 100µCi 85-Sr,	1µCi 3-H, 200µCi 131-I,
2	50µCi 82-Br, 10µCi 14-C	200µCi 82-Br, 15µCi 14-C	100µCi 82-Br 5µCi 14-C
3	1µCi 3-H, 300µCi 134-Cs,	3µCi 3-H, 300µCi 134-Cs,	1µCi 3-H 50µCi 85-Sr 50µCi 134-Cs
4	2µCi 3-H, 100µCi 82-Br	5µCi 3-H 200µCi 82-Br	2µCi 3-H 100µCi 82-Br

Tab.5: Die in den einzelnen Meßreihen zur Bestimmung der Retardationsfaktoren und Wiedererhaltungsraten verwendeten radioaktiven Tracer und Radionuklide bei den Durchlaufssäulenversuchen an den Kornfraktionen 0.2-2mm, 2-6 mm, 6-20 mm der zerkleinerten Festgesteine und dem Erzversatz (V) < 2mm. Insgesamt wurden 31 x 4 Durchlaufssäulenversuche durchgeführt.
1Ci = 3.7·10¹⁰ Bq

4.7.6. Auswertung

Die Auswertung der Konzentration-Zeit- bzw. Orts-Verteilungen erfolgte nach der Methode der Standardabweichung (z.B. /KD-79/). Bei Versuchen mit schwacher bis mittelstarker Sorption wurde aus dem 50% - Durchgang t₅₀, der im Auslauf der Säule gemessenen Konzentration-Zeit-Verteilung des idealen Tracers und des Radionuklids die Abstandsgeschwindigkeit v_a des Wassers bzw. die Transportgeschwindigkeit v_t des Radionuklids längs der Säulenlänge (x) durch

$$v_a \text{ bzw. } v_t = x / t_{50} \quad (12)$$

ermittelt. Bei starker Sorption ergibt sich die Transportgeschwindigkeit v_t des Radionuklids aus dem 50% - Punkt x₅₀, der in der Säule gemessenen Konzentration-Orts-Verteilung, nach

$$v_t = x_{50} / t. \quad (13)$$

4.8. Diffusionsversuche

4.8.1. Allgemeine methodische Bemerkungen

Ziel der Diffusionsversuche ist die Bestimmung der Geschwindigkeit und Menge, mit welcher die untersuchten Radionuklide in feste Gesteine eindringen. In Anlehnung an die Versuchsdurchführung anderer Arbeitsgruppen /KS-82/ wurden Gesteinsplättchen (s. Abschn. 4.4.) zwischen zwei mit Grundwasser gefüllte Tanks gebracht, von denen der eine Tank die Radionuklide enthält (aktiver Tank). Anschließend wurden die zeitlichen Veränderungen der Aktivitätskonzentrationen beider Tanks registriert. Unter der Voraussetzung, daß sich die Ausgangskonzentration der Radionuklide im aktiven Tank nicht wesentlich verändert, ergibt sich der Diffusionskoeffizient D nach /BL-82/ zu:

$$D = \frac{V \cdot L}{F \cdot c_1} \cdot \frac{c_2'' - c_2'}{t'' - t'} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (14)$$

- V = Volumen jedes der Probengefäße (cm³)
 F = Fläche der Gesteinsprobe (cm²)
 L = Dicke der Gesteinsprobe (cm)
 c₁ = Radionuklidkonzentration zu Versuchsbeginn (Bq/cm³)
 c₂' , c₂'' = Radionuklidkonzentration im inaktiven Tank nach der Zeit t' bzw. t'' (Bq/cm³)

Die "Durchbruchzeit" t ergibt sich durch Extrapolation auf die Radionuklidkonzentration Null im inaktiven Tank (s. Abb 21 - 30). Mit dieser Durchbruchzeit t wird der Gesteins-Kapazitätsfaktor α berechnet:

$$\alpha = \frac{6 \cdot t \cdot D}{L^2} \quad (15)$$

Daraus ergibt sich unter Verwendung der Porosität n und der Trockenraumdichte γ ein Verteilungskoeffizient K_D nach

$$K_D = \frac{\alpha - n}{\gamma} \quad (16)$$

4.8.2. Versuchsdurchführung

In Abb.3 ist der schematische Aufbau der verwendeten Diffusionsanordnung dargestellt. Die zwei Tanks (Ø = 54 mm, Länge = 50 mm) bestehen aus klarem PVC und sind mit zwei Abschlußkappen sowie einer Scheibe aus grauem PVC versehen. Die Scheibe enthält einen Durchbruch von der Größe und Form der Gesteinsplättchen, in welchen diese mit Silikongummi (Wacker E-43) eingeklebt werden. Zur Vermeidung von Ausgleichsströmungen zwischen den Tanks wurden die Diffusionsanordnungen waagrecht gelagert. Die Sorptionseigenschaften der verwendeten Konstruktionsmaterialien wurden durch parallel durchgeführte Blindversuche getestet. Hierzu wurde

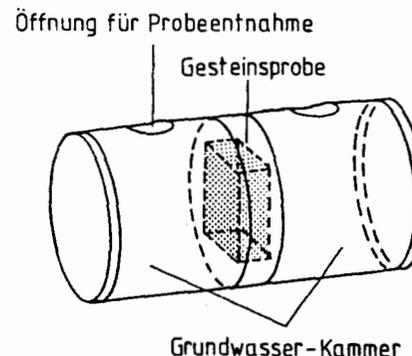


Abb.3: Schematische Darstellung der Diffusionsanordnung

anstelle des Gesteinsplättchens eine 1 cm dicke Silikongummischicht mit einer Fläche von 3 x 3 cm in die Trägerplatte (s. Abb.3) eingegossen und diese Anordnung wie die übrigen Diffusionszellen betrieben. Diese Versuche ergaben innerhalb der Versuchszeit von 3500 h keinen Durchtritt und keine meßbare Aufnahme oder Sorption der Kationen Sr²⁺ und Cs⁺. Die Anionen I⁻ und 14-C traten allerdings in meßbaren Mengen durch die Silikonscheibe und wurden merklich an der Silikonscheibe sorbiert. Da sich jedoch das Silikon-Flächenverhältnis im Blindversuch zum normalen Diffusionsversuch wie etwa 10:1 verhält, wurde die Diffusion und Sorption der Anionen am Silikon in der Auswertung nicht berücksichtigt. Vor Beginn der Diffusionsversuche wurden Fläche, Volumen, Trockengewicht und Dichte der Gesteinsplättchen bestimmt. Bevor nach einer einwöchigen Wassersättigung unter Vakuum die eigentlichen Diffusionsversuche durchgeführt wurden, erfolgte eine weitere Wägung der Plättchen. Dann wurde in einen der beiden Tanks das radionuklidhaltige Grundwasser und in den anderen Tank identisches Grundwasser ohne Radionuklide gefüllt. Im weiteren Verlauf wurden die Radionuklidinventare beider Tanks durch regelmäßige Messung der Aktivitätskonzentrationen verfolgt. Für die Versuche mit den γ-Strahlern 131-I⁻, 85-Sr²⁺, 134-Cs⁺ und mit dem β-Strahler 14-C wurden aus meßtechnischen Gründen getrennte Versuche aufgebaut.

5. Ergebnisse

5.1. Ergebnisse der Siebversuche

5.1.1. Korngrößen

Für den Erzversatz sind die durch Trockensiebung und Schlämzung ermittelten Kornkenngrößen in Tab.6 und die Siebkurven in Abb.4 dargestellt. Im Durchlaufsäulenversuch dürfte die Kornzusammensetzung der Siebkurve N in Abb.4 entsprechen.

	Trockensiebung	Schlämzung
d_{10} (mm)	0.095	< 0.03
d_{50} (mm)	0.44	0.31
U	5.7	> 10

Tab.6: Kornkenngrößen bei 10% Siebdurchgang (d_{10}) und bei 50% Siebdurchgang (d_{50}) sowie Ungleichförmigkeitsgrad (U) für die Probe Erzversatz (V) bei Trockensiebung (geringe Siebfrequenz, Siebdauer 1 Stunde) und Schlämzen mit ca. 10 l Wasser (ohne Schütteln).

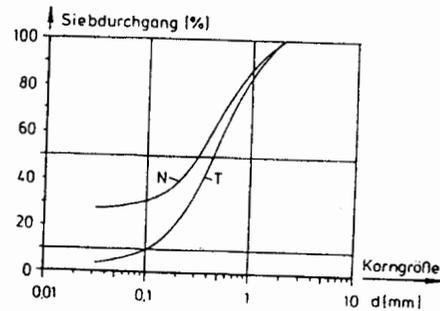


Abb.4: Siebkurve der Probe Erzversatz; T = Trockensiebung, N = Schlämzung.

Um bei den zerkleinerten Festgesteinen die Körnung durch den Siebversuch nicht zusätzlich zu verändern, wurden die Kornkenngrößen durch Schlämzung (s. Abschn. 4.5.) bestimmt. Dabei wurde je 500 g Material für ca. 1 h mit ca. 10 l Wasser gespült. Sowohl eine Vergrößerung der Wassermenge als auch der Siebzeit brachten keine meßbare Veränderung der Siebkurven. Die durch Schlämzung bestimmten Kornkenngrößen und Siebkurven der zerkleinerten Festgesteine der Kornfraktionen 0.2-2 mm, 2-6 mm und 6-20 mm sind in Tab.7 und Abb.5 dargestellt.

Probe	Kornfraktionen								
	0.2-2mm			2-6mm			6-20mm		
	d_{10} (mm)	d_{50} (mm)	U	d_{10} (mm)	d_{50} (mm)	U	d_{10} (mm)	d_{50} (mm)	U
Ce	<0.06	0.48		<0.06	2.4		1.5	11.0	8.0
RP	<0.06	0.32		<0.06	4.0		7.5	13.0	1.8
RhP	<0.06	0.65		<0.06	3.4		0.8	11.0	15.0
LP	<0.06	0.06		<0.06	2.2		<0.06	12.0	
HE	<0.06	0.42		<0.06	3.3		4.5	10.5	2.7
LE	0.06	0.47		1.0	3.6	4.0	7.0	12.0	1.9
Ki	0.13	0.85	8.3	2.3	4.3	2.0	7.0	12.0	1.9
Ek	0.10	0.58	7.4	2.1	4.0	2.2	8.1	12.5	1.6
Fts	<0.06	0.68		1.0	3.6	3.9	4.8	9.8	2.3
HS	<0.06	0.45		<0.06	4.0		5.8	9.1	1.7

Tab. 7: Kornkenngrößen bei 10% Siebdurchgang (d_{10}) und bei 50% Siebdurchgang (d_{50}), sowie Ungleichförmigkeitsgrad (U) der untersuchten Kornfraktionen 0.2-2 mm, 2-6 mm und 6-20 mm, bestimmt durch Schlämzung.

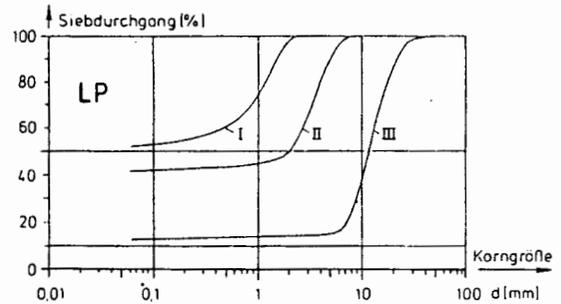
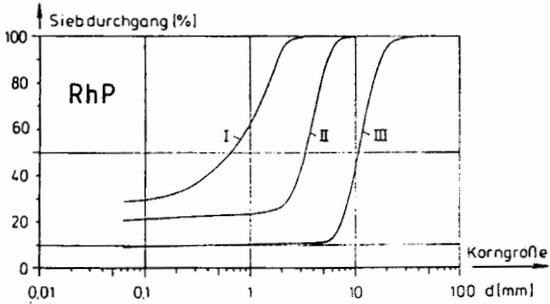
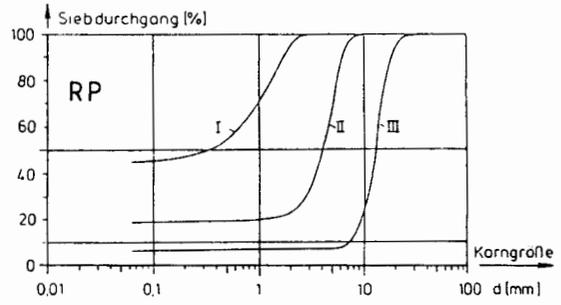
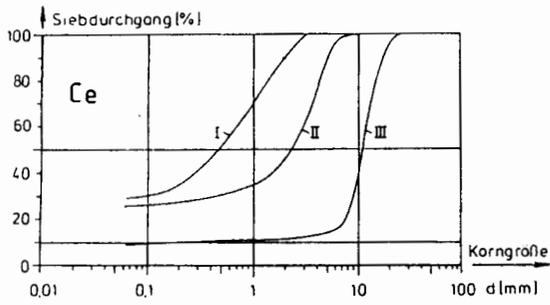


Abb.5a: Siebkurven der zerkleinerten Festgesteine der Kornfraktionen 0.2-2 mm (I), 2-6 mm (II) und 6-20 mm (III) der Proben Ce, RP, RhP und LP.

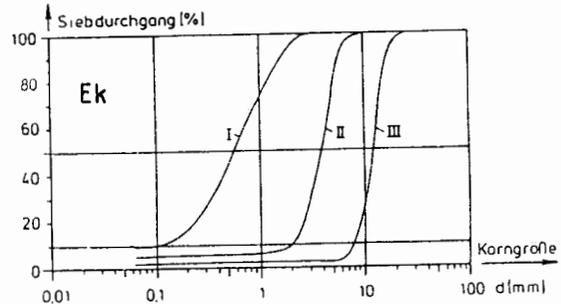
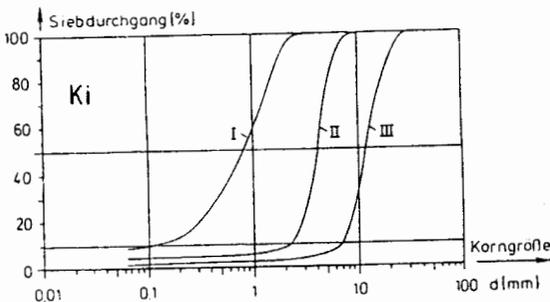
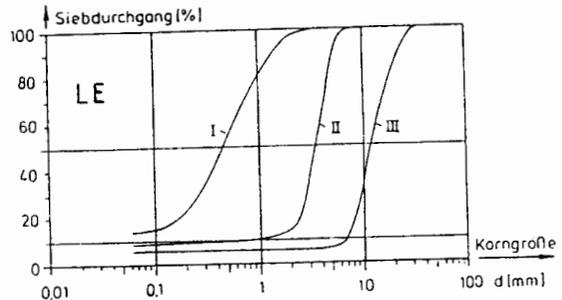
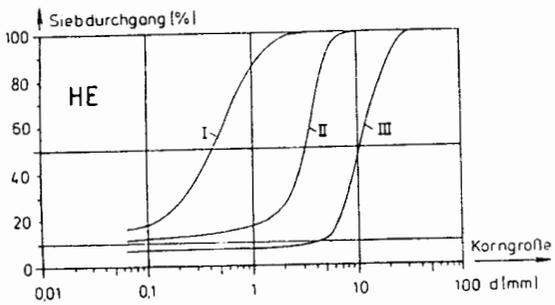


Abb.5b: Siebkurven der zerkleinerten Festgesteine der Kornfraktionen 0.2-2 mm (I), 2-6 mm (II) und 6-20 mm (III) der Proben HE, LE, Ki und Ek.

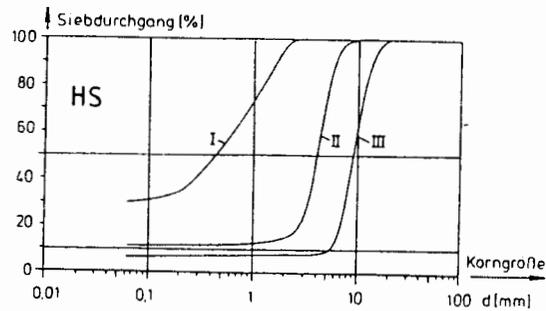
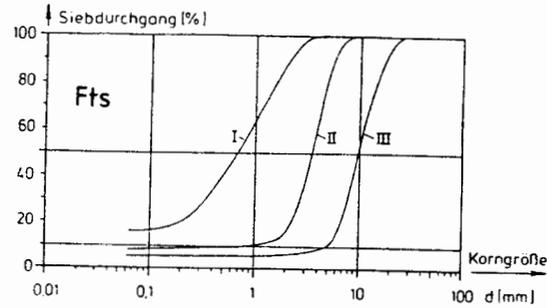


Abb.5c: Siebkurven der zerkleinerten Festgesteine der Kornfraktionen 0.2-2 mm (I), 2-6 mm (II) und 6-20 mm (III) der Proben Fts und HS.

Aus den Ergebnissen der Siebversuche lassen sich aus den Massenanteilen (s) der unteren und oberen Korngrößen (d_u, d_o) einer Korngrößengruppe die wirksamen (d_w) und mittleren (d_m) Korndurchmesser errechnen:

$$\frac{1}{d_w} = \frac{1}{100\%} \int_0^{100\%} \frac{ds}{d} \approx \frac{1}{100\%} \sum \frac{\Delta s}{(d_o + d_u)/2} \quad (17)$$

$$d_m = \frac{1}{100\%} \int_0^{100\%} d ds \approx \frac{1}{100\%} \sum \frac{d_o + d_u}{2} \Delta s \quad (18)$$

Die so berechneten Korndurchmesser der untersuchten Proben sind in Tab.8 zusammengestellt.

Probe	0.2-2mm		2-6mm		6-20mm	
	d_w (mm)	d_m (mm)	d_w (mm)	d_m (mm)	d_w (mm)	d_m (mm)
Ce	0.093	0.75	0.12	2.5	0.32	11.4
RP	0.067	0.64	0.17	3.6	0.47	12.8
RhP	0.096	0.81	0.15	3.1	0.32	11.1
LP	0.058	0.55	0.074	2.1	0.23	12.4
HE	0.135	0.56	0.25	3.0	0.44	11.6
LE	0.15	0.63	0.36	3.5	0.54	13.3
Ki	0.23	0.98	0.56	4.1	1.14	13.4
Ek	0.20	0.74	0.50	3.8	1.24	12.6
Fts	0.16	0.92	0.35	3.5	0.59	10.6
HS	0.091	0.65	0.26	3.7	0.47	9.4

Tab.8: Berechnete wirksame (d_w) und mittlere (d_m) Korndurchmesser der untersuchten Proben.

5.1.2. Oberflächen der untersuchten Kornfraktionen

Bei bekanntem wirksamen Korndurchmesser d_w läßt sich die äußere Oberfläche O einer Probe des Volumens V nach:

$$O = C \cdot \frac{6}{d_w} \cdot V \quad (19)$$

berechnen. Der Kornformfaktor (C) wird in der Literatur /BL-72/ mit 1.3 angegeben. In Tab.9 sind die nach Gl.(19) berechneten äußeren Kornoberflächen $O(ber)$ mit den nach dem BET-Verfahren gemessenen Oberflächen $O(gem)$ /MH-83/ verglichen.

Probe	Kornfraktion					
	0.2-2mm		2-6mm		6-20mm	
	$O(ber)$ (cm^2/g)	$O(gem)$ (cm^2/g)	$O(ber)$ (cm^2/g)	$O(gem)$ (cm^2/g)	$O(ber)$ (cm^2/g)	$O(gem)$ (cm^2/g)
Ce	354	143000	274	137000	103	127000
RP	464	135000	183	132000	66	154000
RhP	346	66000	221	53000	104	56000
LP	622	80000	488	89000	157	55000
HE	231	180000	125	155000	71	173000
LE	200	158000	83	183000	56	159000
Ki	136	158000	56	157000	27	156000
Ek	142	79000	57	85000	23	38000
Fts	224	198000	103	199000	61	200000
HS	335	329000	117	294000	65	256000

Tab.9: Vergleich der aus den Siebkurven der Abb.5 berechneten Oberflächen $O(ber)$ und der nach dem BET-Verfahren gemessenen Oberflächen $O(gem)$ für die Proben der Kornfraktionen 0.2-2 mm, 2-6 mm und 6-20 mm.

Die Ergebnisse der Tab.9 machen den Unterschied zwischen den äußeren Kornoberflächen und den für sorptive Verfahren erreichbaren inneren und äußeren Oberflächen deutlich.

5.2. Ergebnisse der Batch-Versuche

5.2.1. Einfluß der Versuchszeit

Die zur Erreichung der Sorptions- und Desorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten erforderlichen Versuchszeiten sind für die untersuchten Radionuklide unterschiedlich. So waren im Rahmen der Meßgenauigkeit für Sr^{2+} ca. 24 h, für Cs^+ ca. 48 h, und für Ni^{2+} , I^- und $14-C$ ca. 150 h Versuchszeit erforderlich. Für die Kornfraktion 2-6 mm gilt das allerdings nur in Einschränkungen (s. Abschn. 5.4.3.). Beispiele für die zeitliche Einstellung der Sorptions- und Desorptionsverteilungskoeffizienten von Sr^{2+} , Cs^+ , I^- und $14-C$ sind in Abb.6 und Abb.7 für sandige und bindige Quartärproben dargestellt.

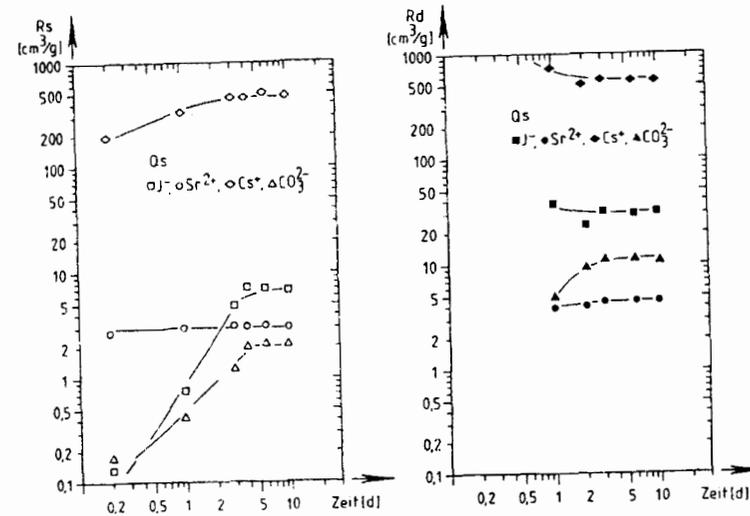


Abb.6: Zeitliche Einstellung der Sorptions (R_s)- und Desorptions- (R_d)-Koeffizienten von Sr^{2+} , Cs^+ , I^- und $14-C$ an der Probe Quartär sandig (Qs).

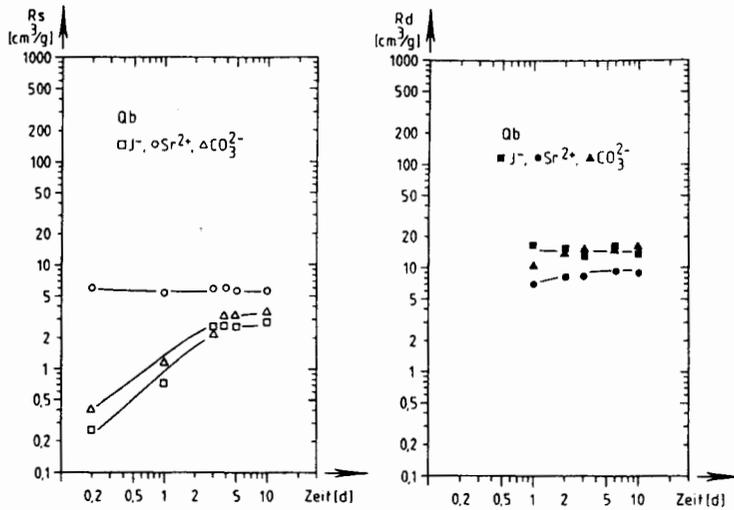


Abb.7: Zeitliche Einstellung der Sorptions (R_s)- und Desorptions- (R_d)- Verteilungskoeffizienten von Sr^{2+} , Cs^+ , I^- und ^{14}C an der Probe Quartär bindig (Qb) in Quartär Wasser. Die Verteilungskoeffizienten von Cs^+ sind in allen Fällen $> 1000 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Die zeitliche Einstellung der Sorptions- und Desorptions-Verteilungskoeffizienten ist auch durch die Korngröße beeinflusst. So werden die Verteilungsgleichgewichte bei Verwendung der Korngrößen 2-6 mm merklich langsamer erreicht als bei Verwendung der Fraktion $< 0.2 \text{ mm}$. Dabei führt die Verwendung verschiedener Körnungsfractionen der gleichen Probe nur zu geringfügig verschiedenen Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten (s. Tab.10), was auf eine Diffusion der Radionuklide in die porösen Gesteinsproben schließen läßt. Als Beispiele ist in Abb.8 bis Abb.11 die Einstellung der Sorptions- und Desorptions-Verteilungskoeffizienten von Sr^{2+} , I^- und ^{14}C an den Proben Lamarki Pläner und Rotpläner in Söhle Wasser für die Kornfractionen $< 0.2 \text{ mm}$, $0.2-2 \text{ mm}$ und $2-6 \text{ mm}$ dargestellt.

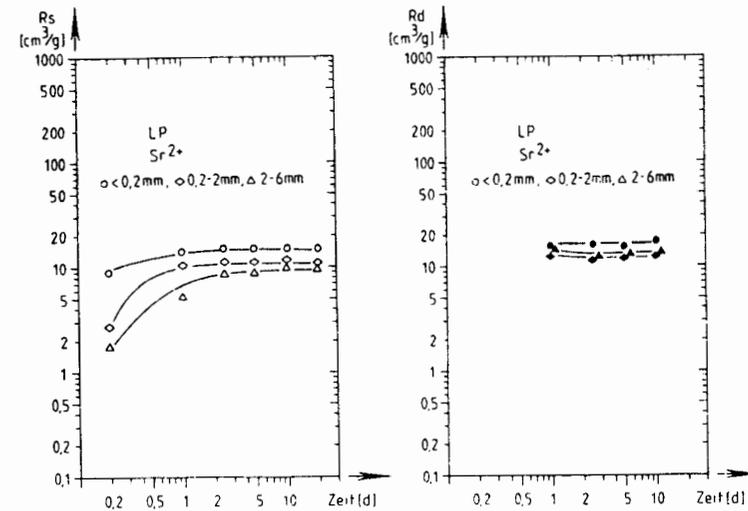
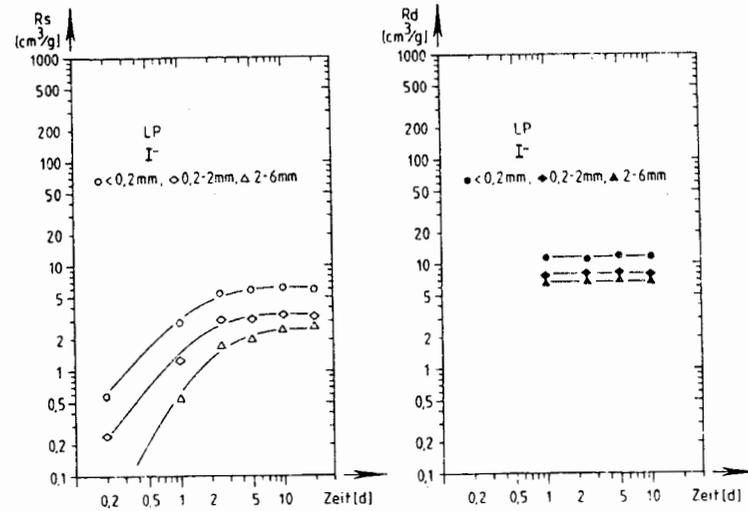


Abb.8: Zeitliche Einstellung der Sorptions (R_s)- und Desorptions- (R_d)-Verteilungskoeffizienten von I^- und Sr^{2+} an den Kornfractionen $< 0.2 \text{ mm}$, $0.2-2 \text{ mm}$ und $2-6 \text{ mm}$ der Probe Lamarki Pläner (LP) in Söhle Wasser.

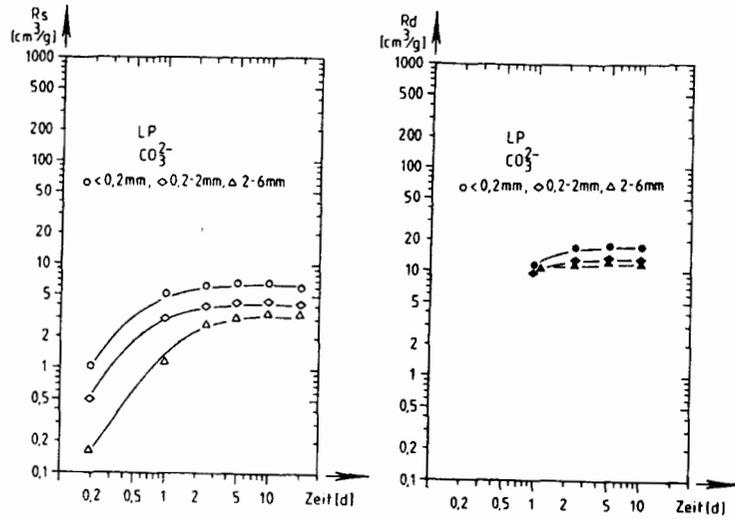


Abb.9: Zeitliche Einstellung der Sorptions (R_s)- und Desorptions- (R_d)-Verteilungskoeffizienten von ^{14}C an den Kornfraktionen <0.2 mm, $0.2-2$ mm und $2-6$ mm der Probe Lamarki Plänen (LP) in Söhle Wasser.

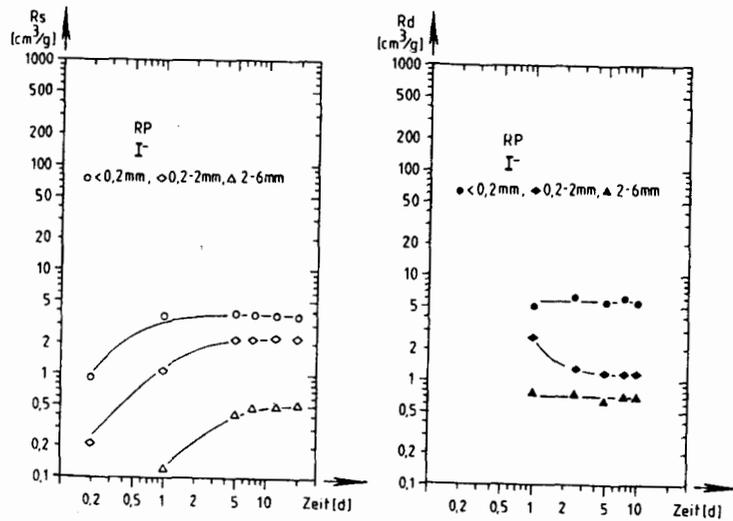


Abb.10: Zeitliche Einstellung der Sorptions (R_s)- und Desorptions- (R_d)-Verteilungskoeffizienten von I^- an den Kornfraktionen <0.2 mm, $0.2-2$ mm und $2-6$ mm der Probe Rotplänen (RP) in Söhle Wasser.

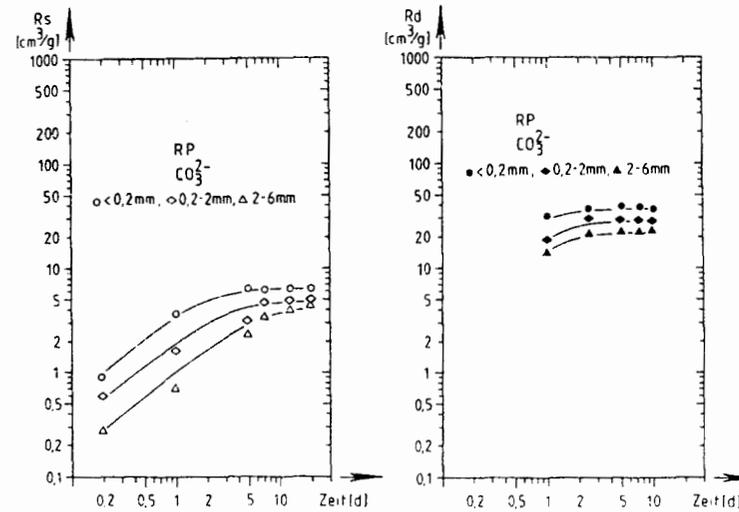
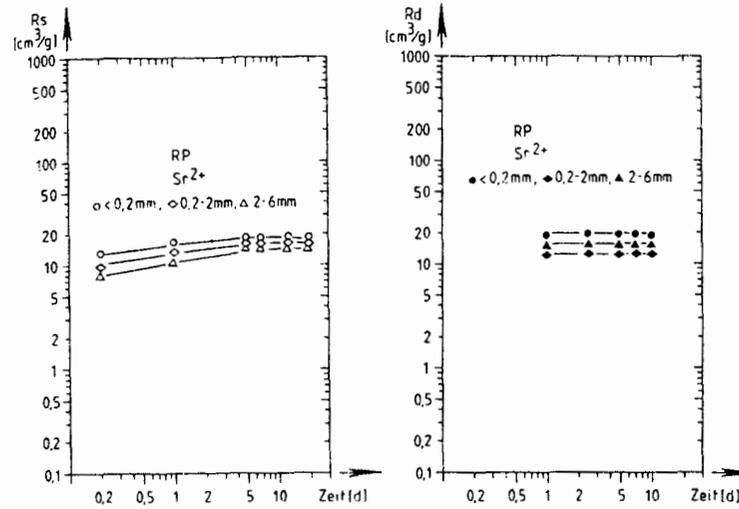


Abb.11: Zeitliche Einstellung der Sorptions (R_s)- und Desorptions- (R_d)-Verteilungskoeffizienten von Sr^{2+} und ^{14}C an den Kornfraktionen <0.2 mm, $0.2-2$ mm und $2-6$ mm an der Probe Rotplänen (RP) in Söhle Wasser.

5.2.2. Sorptions- und Desorptionskoeffizienten für die standortspezifischen Proben

Da die angelieferten natürlichen Grundwässer im Augenschein klar erschienen, wurden sie ungefiltert eingesetzt. Für die Desorptionsuntersuchungen wurden 4/5 (8 cm³ bzw. 32 cm³) des Sorptionsgleichgewichtswassers ausgetauscht (s. Abschn. 4.6.1.). Die Schüttelzeiten bis zur Ermittlung der Sorptions- und Desorptionswerte betragen je ca. 14 Tage. Die im Sorptionsgleichgewichtswasser gemessenen pH-, Leitfähigkeits- und Eh-Werte sind in Tab.10a zusammengestellt und mit den entsprechenden Werten der Ausgangswässer verglichen. Tab. 10b und 10c enthalten die ermittelten Sorptions (R_s)- und Desorptions (R_d)-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten für I⁻, Sr²⁺, Cs⁺ und 14-C.

Probe	Wasser	Ausgangswasser			Gleichgewichtswasser		
		pH	σ (μS/cm)	Eh (mV)	pH	σ (μS/cm)	Eh (mV)
HE	Hils	6.7	101300	+ 80	6.5	98000	+290
HE	670	5.2	97000	+210	6.2	103500	+250
LE	Hils	6.7	101300	+ 80	6.6	97000	+320
Ek	Hils	6.7	101300	+ 80	6.5	97000	+240
Fts	Hils	6.7	101300	+ 80	6.5	97400	+260
HS	Hils	6.7	101300	+ 80	6.6	98600	+320
HS	670	5.2	97000	+210	6.2	104500	+290
Ce	Hils	6.7	101300	+ 80	6.6	97000	+180
Ce	Söhlde	7.9	730	+330	7.5	770	+330
RP	Söhlde	7.6	715	+330	7.5	580	+320
Ki	670	7.6	104700	+210	6.5	101300	+300
LP	Söhlde	7.9	730	+330	7.5	770	+330
RhP	Söhlde	7.9	730	+330	7.6	670	+330
V	Vk	5.9	127000	+310	6.4	122000	+310
V	670	5.2	97000	+210	6.0	100000	+240
V	Söhlde	7.6	720	+330	7.2	9200	+290
Cb	670	3.7*	154000	+210	6.7	160000	-
Q	Q	7.0	1135	- 64	8.0	1500	-

Tab.10a: Vergleich der pH-, Eh- und Leitfähigkeitswerte σ der Ausgangswässer, welche im Labor unter Stickstoffatmosphäre gemessen wurden, mit den Werten der Sorptionsgleichgewichtswässer, pH = pH-Wert, Eh = Redoxpotential, * mit NaOH auf pH 5 gebracht.

Die Unterschiede in den Leitfähigkeitswerten gegenüber denen in Tab.3 und Tab.16 können, insbesondere bei den hochsalinen Wässern, durch die Meßverfahren bedingt sein.

Probe	Wasser	I ⁻			Sr ²⁺			Cs ⁺			14-C		
		<0.2	0.2-2	2-6	<0.2	0.2-2	2-6	<0.2	0.2-2	2-6	<0.2	0.2-2	2-6
HE	Hils	0.04	0.05	0.05	0.2	0.1	0.1	11	9.5	10	5	4	4
HE	670	0.2	0.3	0	0.3	0.11	0.1	7.3	4.9	5.9	2.2	2	2.1
LE	Hils	0.2	0	0	0.2	0.05	0.06	17	16	16	7	5	3
Ek	Hils	0.01	0.1	0.1	0.2	0.04	0.08	32	24	25	9	5	3
Fts	Hils	0	0	0.02	0.1	0.1	0.1	47	46	45	8	5	4
HS	Hils	0.08	0.1	0.01	0.1	0.1	0.1	66	64	56	9	10	10
HS	670	0.3	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1	55	39	37	1.7	1.3	4.1
Ce	Hils	0.2	0	0.01	0	0	0	63	64	40	9.5	14	8.5
Ce	Söhlde	6.8	4.3	3.9	29.2	27.6	24.5	2800	1900	1200	10.4	8.8	7.3
RP	Söhlde	4.4	2.2	0.5	19.6	18.0	14.6	3300	2500	2000	6.1	5.2	5.0
Ki	670	0	0	0	0.1	0	0	23	18	18	20	6	5.0
LP	Söhlde	5.9	3.4	2.9	13.0	11.7	10.6	4000	3000	2600	5.9	4.2	3.7
RhP	Söhlde	0.4	0.4	0.1	7.9	7.2	6.7	2800	2000	1600	8.3	6.2	5.4
V	Vk	0.06	0.06	-	0.2	0.2	-	8.2	-	-	12	-	-
V	670	0.15	0.15	-	0.2	0.2	-	6.5	-	-	7	-	-
V	Söhlde	0.2	0.2	-	0.95	0.95	-	380	-	-	46	-	-
Cb	670	0.05	0.1	-	0.05	0.1	-	13.5	14	-	3.5	-	-
Qs	Q	7.2	7.2	-	2.9	2.9	-	510	-	-	2.0	-	-
Qb	Q	2.3	2.3	-	5.2	5.2	-	>3000	-	-	3.3	-	-

Tab.10b: Die für die Radionuklide 131-I⁻, 85-Sr²⁺, 134-Cs⁺ und 14-C gemessenen Sorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten R_s (cm³/g), gemessen an den Kornfraktionen < 0.2 mm, 0.2-2 mm und 2-6 mm.

Die Sorptions- und Desorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten von Ni²⁺ für die Kornfraktion 0.2-2 mm sind in Tab.11 aufgelistet.

Probe	Wasser	I ⁻			Sr ²⁺			Cs ⁺			14-C		
		<0.2	0.2-2	2-6	<0.2	0.2-2	2-6	<0.2	0.2-2	2-6	<0.2	0.2-2	2-6
HE	Hils	0.1	0	0	0.6	0	0	12	11	12	60	20	20
HE	670	0	0	0	0.7	0.3	0.3	7.9	5.8	7.3	1	-	-
LE	Hils	0.2	0	0	0.4	0	0	23	18	28	60	15	15
EK	Hils	0	0	0.1	0.2	0	0	38	25	25	40	15	15
Fts	Hils	0	0	0	0.6	0.1	0.1	53	46	47	40	14	12
HS	Hils	0.1	0.1	0	0.4	0.1	0.1	76	74	72	50	50	50
HS	670	0	0	0	1.4	0	0	58	46	38	2	2	2
Ce	Hils	0	0	0	0	0	0	73	70	41	77	44	56
Ce	Söhlde	38	40	24	33	31.5	29	4300	6000	3800	21	17	14
Ki	670	0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	41	39	37	12	10	9
RP	Söhlde	5.5	1.2	0.7	19.8	13.8	11.2	2500	1700	1400	35.4	29.8	27.1
LP	Söhlde	12	7.9	7.0	13.6	11.6	12	4200	3400	3100	17	12	11
RhP	Söhlde	4	1.9	1.8	8.2	7.2	6.9	3000	2500	2000	19	13	11
V	künst.	0	0	-	0.7	-	-	12	-	-	-	-	-
V	670	0	0	-	1.2	-	-	770	7.1	-	9	-	-
V	Söhlde	0.2	-	-	3.6	-	-	-	-	-	7.2	-	-
Cb	670	0.06-0.13	-	-	0.2-0.3	-	-	16	17	-	5	-	-
Qs	Q	30	-	-	4.2	-	-	590	-	-	12	-	-
Qb	Q	14	-	-	8.2	-	-	>4000	-	-	15	-	-

Tab.10c: Die für die Radionuklide 131-I⁻, 85-Sr²⁺, 134-Cs⁺ und 14-C gemessenen Desorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten R_d (cm³/g), gemessen an den Kornfraktionen <0.2 mm, 0.2-2 mm und 2-6 mm.

Probe	Wasser	R _d ₃ (cm ³ /g)	R _d (cm ³ /g)
HE	670	240	250
Ce	Söhlde	240	270
Ki	670	3.0	5.3
RhP	Söhlde	184	160
LP	Söhlde	82	82
HS	670	64	71
RP	Söhlde	260	260
Fts	670	4.1	6.6
EK	670	2.0	3.7
V	670	260	280

Tab.11: Sorptions (R_s)- und Desorptions (R_d)-Gleichgewichtskoeffizienten von Ni²⁺ gemessen an der Kornfraktion 0.2-2 mm.

5.2.3. Einfluß der Trägerkonzentration

Aufgrund der ohnehin sehr kleinen Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten der untersuchten Radionuklide in den stark mineralisierten Grundwässern (Hils, 670) wurde der Einfluß der Trägerkonzentration auf das Sorptionsverhalten der Radionuklide überwiegend in den schwach mineralisierten Grundwässern (Q, Söhlde) untersucht.

Die Sorptions- und Desorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten des Sr²⁺ von 14-C zeigten sich dabei bis zu einer Trägerkonzentration von ca. 10⁻⁴ mol/l wenig beeinflusst. Bei höheren Trägerkonzentrationen muß hingegen mit einer Verkleinerung (durch Konkurrenzadsorption) oder mit

einer Erhöhung (durch Fällungsreaktionen, s. Abschn. 4.2.) der Verteilungskoeffizienten gerechnet werden. Im Gegensatz hierzu zeigt Cs^+ bereits bei Trägerkonzentrationen von $>10^{-6}$ mol/l eine starke Abnahme der Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten (s. auch /BC-81/). Meßbeispiele hierfür sind in den Abb.12 bis Abb.14 dargestellt.

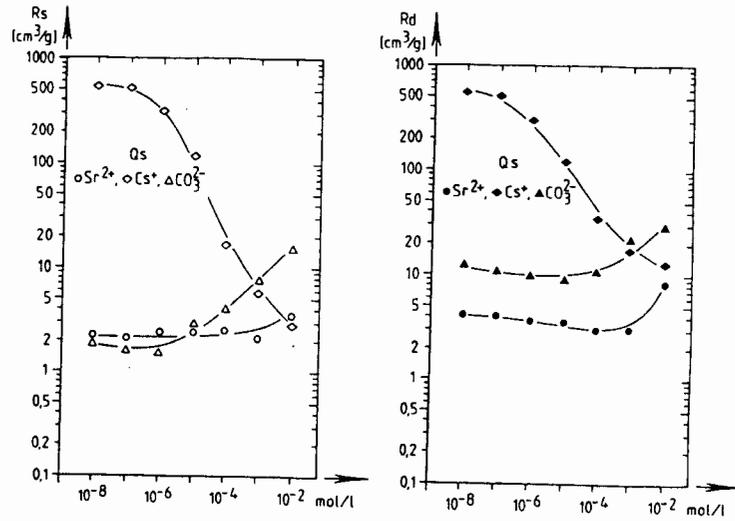


Abb.12: Sorptions (R_s)- und Desorptions (R_d)- Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten von Cs^+ , Sr^{2+} und ^{14}C in Abhängigkeit von der Trägerkonzentration gemessen an der Probe Quartär sandig (Q_s) in Quartär Wasser.

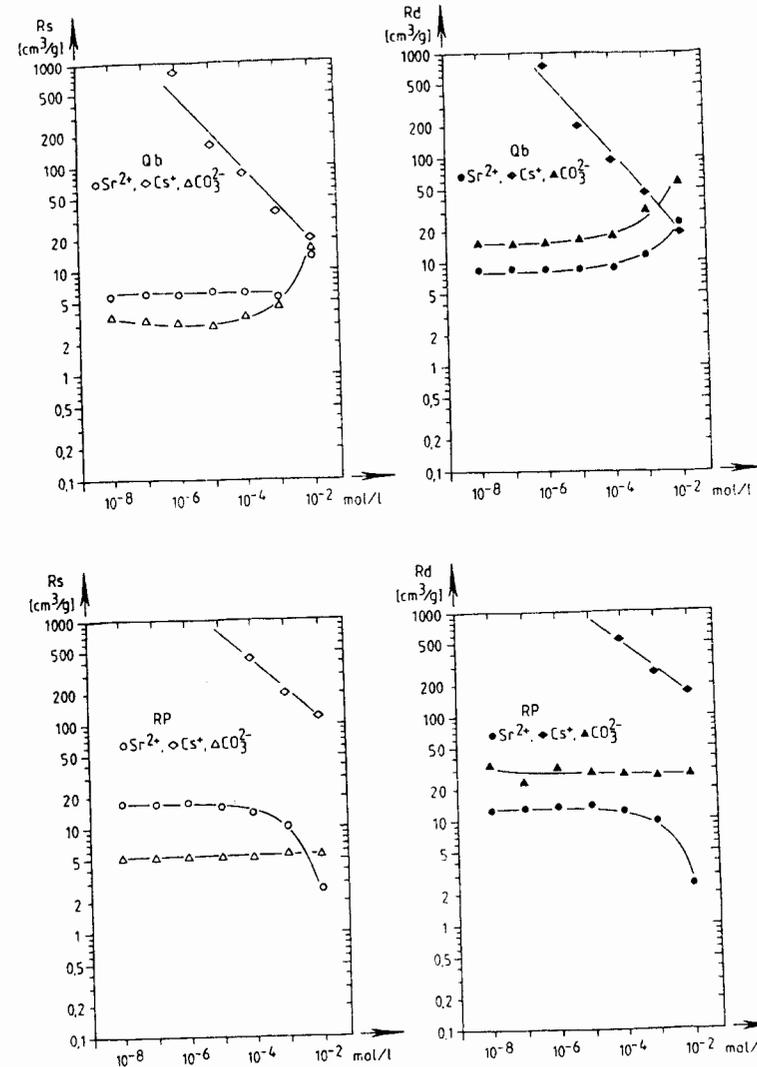
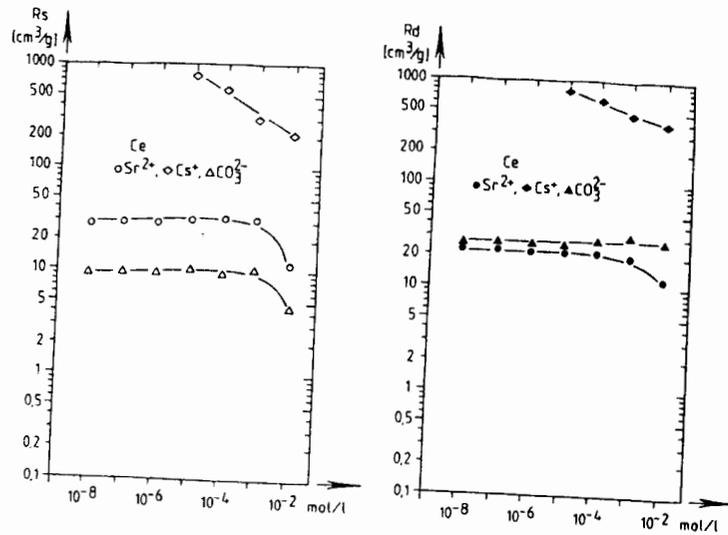


Abb.13: Sorptions (R_s)- und Desorptions (R_d)-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten von Cs^+ , Sr^{2+} und ^{14}C in Abhängigkeit von der Trägerkonzentration gemessen an den Proben Quartär bindig (Q_b) in Quartär Wasser und Rotpläner (RP) in Söhlde Wasser.



5.2.4. Einfluß der Salzkonzentration auf das Verteilungsgleichgewicht von 14-C

Die Versuche wurden unter Verwendung der Kornfraktion 0.2-2 mm an den Proben RhP, Ce und RP in Söhlde Wasser durchgeführt. Hierzu wurde dem 14-C-haltigen Söhlde Wasser Kochsalz (NaCl) im Konzentrationsbereich von 10^{-8} bis 10^{-2} mol/l zugesetzt und die Lage der 14-C-Verteilungsgleichgewichte gemessen. Die dabei ermittelten und in der Abb.15 dargestellten Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten zeigen bei NaCl-Konzentrationen $>10^{-4}$ mol/l eine verhältnismäßig geringe, aber kontinuierliche Abhängigkeit vom Salzgehalt des Grundwassers.

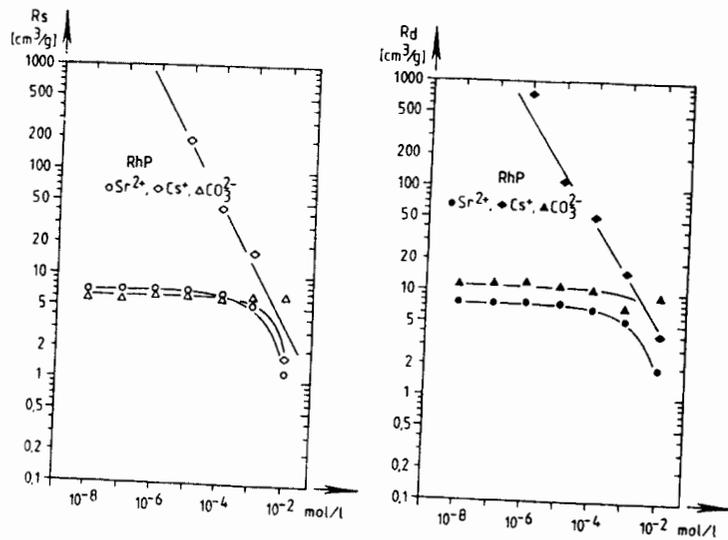


Abb.14: Sorptions (R_S)- und Desorptions (R_d)-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten von Cs^+ , Sr^{2+} und 14-C in Abhängigkeit von der Trägerkonzentration gemessen an den Proben Cenoman (Ce) und Rhotomagensis Pläner (RhP) in Söhlde Wasser.

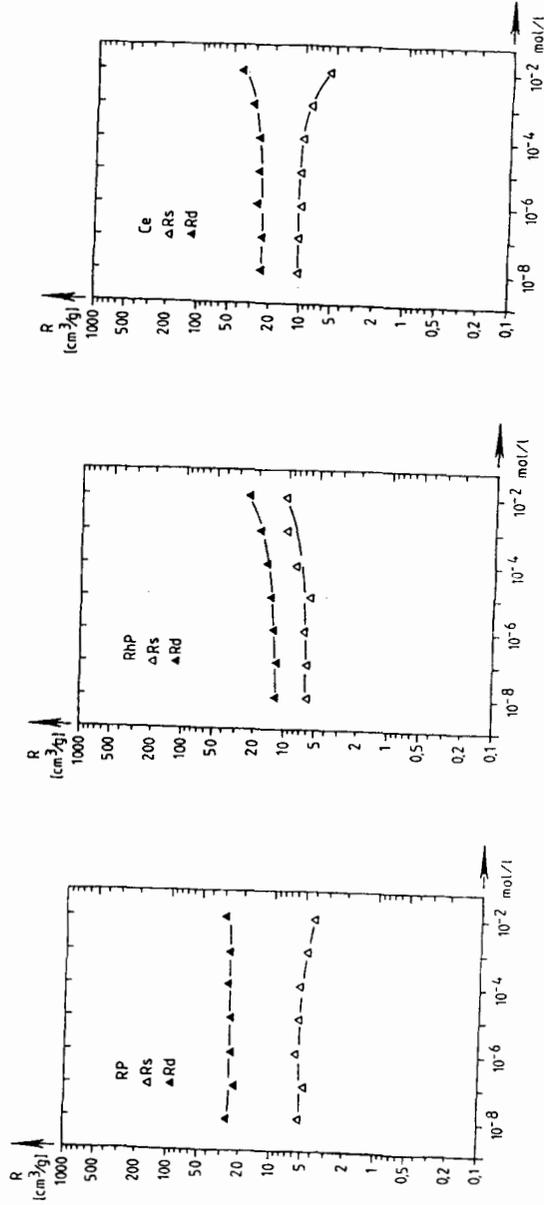


Abb.15: Sorptions (R_g)- und Desorptions (R_d)- Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten von 14-C an den Proben Rotpläner (RP), Rhotomagensis Pläner (RhP) und Cenoman (Ce) in Söhlde Wasser in Abhängigkeit von der Konzentration an zugesetztem Salz (NaCl) im Bereich von 10^{-8} bis 10^{-2} mol/l.

5.2.5. Einfluß des Komplexbildners EDTA

Der Einfluß von Komplexbildnern im Grundwasser auf die Sorption von I^- , Sr^{2+} , Cs^+ und 14-C wurde an den Proben RhP, Ce und RP (0.2-2 mm) in Söhlde Wasser experimentell bestimmt. Hierzu wurde dem Söhlde Wasser EDTA im Konzentrationsbereich von 10^{-8} bis 10^{-3} mol/l zugesetzt und die Sorptions-Gleichgewichtskoeffizienten ermittelt. In allen Fällen wurde keine deutliche Beeinflussung des Sorptionsverhaltens der untersuchten Radionuklide beobachtet. Als Beispiel hierzu sind in Abb.16 die Sorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten der untersuchten Radionuklide, gemessen an den Proben RhP, Ce und RP, dargestellt.

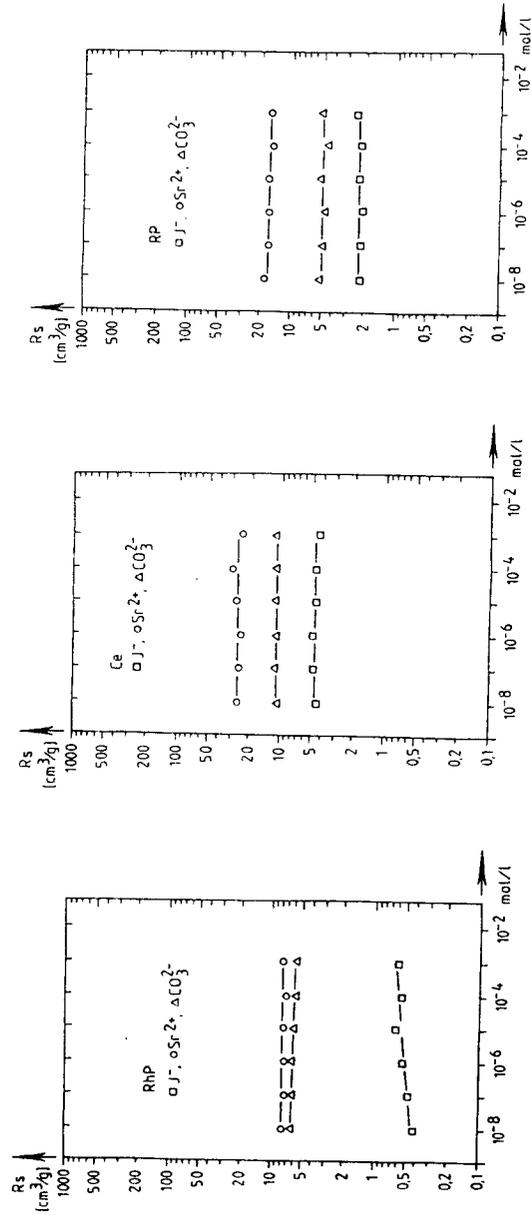


Abb.16: Sorptions (R_s)-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten von Sr^{2+} , Cs^+ und ^{14}C an den Proben Rhotomagensis Pläner (RHP), Cenoman (Ce) und Rotpläner (RP) in Abhängigkeit von der dem Söhlde Wasser zugesetzten EDTA-Konzentration.

5.2.6. Einfluß von Tensiden (LAS) auf die Sorption von Radionukliden

Der Einfluß von im Grundwasser vorhandenen Tensiden (z.B. LAS = Moranyl Paste A 55; 1-Alkylbenzolsulfat; Henkel) auf das Sorptionsverhalten der Radionuklide Sr^{2+} , Cs^+ und ^{14}C wurde an den Proben Versatz (V) und Rotpläner RP in Söhlde Wasser und an der Probe Cenoman (Ce) in Wasser 670 ermittelt. Hierzu wurde den Wässern LAS im Konzentrationsbereich von 10^{-5} bis 1 mg/l zugegeben. In keinem Fall wurde eine merkliche Beeinflussung der Sorptions- und Desorptions-Gleichgewichtsverteilungen beobachtet. Die ermittelten Sorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten sind in Abb.17 und Abb.18 dargestellt.

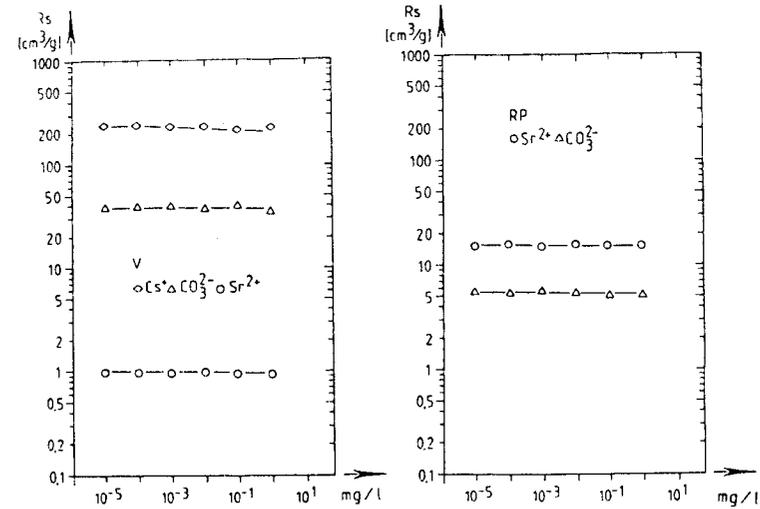


Abb.17: Sorptions (R_s)-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten von Sr^{2+} , Cs^+ und ^{14}C an den Proben Erzversatz (V) und Rotpläner (RP) in Abhängigkeit von der, dem Söhlde Wasser zugesetzten LAS-Konzentration.

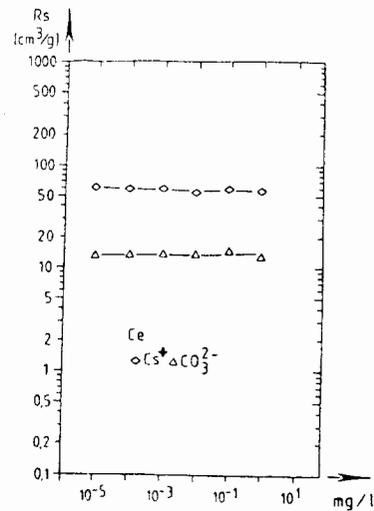


Abb.18: Sorptions (R_s)-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten von Sr^{2+} , Cs^+ und ^{14}C an der Probe Cenoman (Ce) in Abhängigkeit von der dem Wasser 670 zugesetzten LAS-Konzentration.

5.2.7. Pufferwirkung der Bodenproben

Zur Ermittlung der Pufferwirkung und somit der pH-Stabilität der Batch-Ansätze (s. Abschn. 4.6.5) wurden Versuche mit den Bodenproben RhP, Ce und RP (Fraktion 0.2-2mm) in Söhlde Wasser durchgeführt. Dabei wurde den Batch-Ansätzen Salzsäure (HCl) im Konzentrationsbereich von 10^{-5} bis 10^{-1} mol/l zugesetzt. Die Sorptionsgleichgewichtsverteilungen von I^- , Sr^{2+} und Cs^+ , sowie die im Gleichgewichtswasser gemessenen pH-Werte, sind in Tab.12 zusammengestellt.

Probe	Zusatz an HCl (mol/l)	R_s (cm³/g)			Gleichgewichts-pH
		I^-	Sr^{2+}	Cs^+	
RhP	0	0.3	7.4	2300	7.8
	10^{-5}	0.3	7.56	2000	7.9
	10^{-4}	0.4	7.4	1600	7.8
	10^{-3}	0.3	6.7	2600	7.7
	10^{-2}	0.2	3.0	4700	7.4
	10^{-1}	0.1	0.5	4500	7.0
Ce	0	4.4	25.5	>2000	8.0
	10^{-5}	2.0	24.8	"	8.0
	10^{-4}	2.7	25.1	"	7.9
	10^{-3}	1.4	22.6	"	7.8
	10^{-2}	1.8	10.6	"	7.6
	10^{-1}	0.9	1.6	"	7.0
RP	0	1.3	15.2	>2500	8.0
	10^{-5}	1.3	15.2	"	8.0
	10^{-4}	1.2	15.0	"	8.0
	10^{-3}	0.8	12.6	"	7.8
	10^{-2}	0.8	5.9	"	7.6
	10^{-1}	0.2	1.0	"	7.3

Tab.12: Sorptions (R_s)-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten von I^- , Sr^{2+} , Cs^+ an den Proben RhP, Ce und RP in Söhlde Wasser bei Zugabe von Salzsäure (HCl) im Konzentrationsbereich von 10^{-5} bis 10^{-1} mol/l sowie die im Gleichgewichtswasser gemessenen pH-Werte.

Dieser Versuch zeigt die starke Pufferwirkung der (karbonathaltigen) Proben, welche die theoretische Absenkung von pH 8 auf etwa pH 1 im Wasser ohne Gestein, auf nur ca. eine pH-Einheit verringert.

5.3. Ergebnisse der Durchlaufsäulenversuche

5.3.1. Vorversuche zur mechanischen Stabilität der zerkleinerten Festgesteine

Alle angelieferten Gesteinsproben enthielten Feinkornanteile, die verhältnismäßig fest auf der Oberfläche der größeren Körner haften. Durch Reinigungsversuche mit Preßluft ließ sich dieser Feinkornanteil nicht entfernen. Bei Spülung mit Wasser (Söhle oder 670k) zersplitterten die Kanten der Körner. Dies trat verstärkt auf, wenn die Materialien mechanisch beansprucht wurden (Verdichten beim Säuleneinbau, mechanische Beanspruchung bei Batch-Versuchen).

In Abb.19 und Tab.13 sind entsprechende Beobachtungen am Beispiel des Rhotomagensis Pläners gezeigt. Die Kurven A der Abb.19 zeigen die Siebkurven der gelieferten Proben nach einer Trockensiebung der Kornfraktion 0,2-2 mm, 2-6 mm und 6-20 mm (geringe Siebfrequenz, Siebdauer 30 min.). Die Kurven B zeigen die Siebkurven des mit Wasser (10 l) durch entsprechende Siebe (ohne Schütteln) geschlammten Materials. Dieser Körnungszustand entspricht möglicherweise dem Material in den Säulen und in den Batch-Anordnungen während der Sorptionsversuche. Der Feinkornanteil (< 0.032 mm) nimmt, wie Tab.13 zeigt, in Kontakt mit Wasser stark zu, die Kornkenngrößen nehmen ab. Die Kurven C und D der Abb.23 zeigen die Veränderungen der Korngrößen nach mechanischer Beanspruchung des untersuchten Materials in einer Batch-Anordnung mit 1 UpM (Kurve C) und mit 20 UpM (Kurve D).

Insgesamt zeigt sich zwar damit eine relativ starke Veränderung des Körnungszustandes während der Sorptionsversuche, insbesondere bei den Batch-Versuchen. Dies spielt jedoch für das Sorptionsverhalten nur eine untergeordnete Rolle (s. Abschn. 6.).

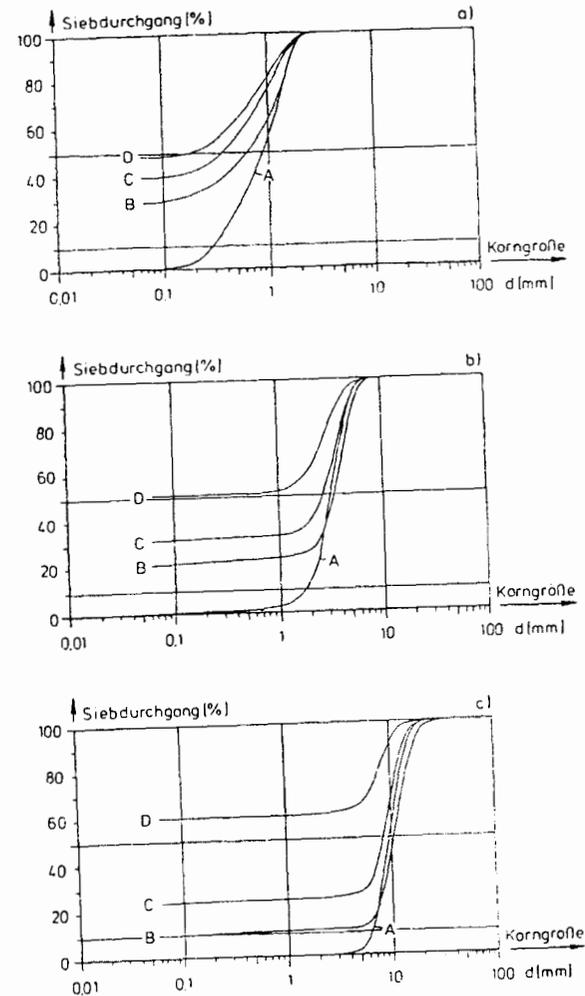


Abb.19: Siebkurven des Rhotomagensis Pläner der Korngrößen 0.2-2 mm (a), 2-6 mm (b) und 6-20 mm (c).
A = Trockensiebung, B = Schlammung des mechanisch nicht beanspruchten Materials
C, D = Schlammung des in einer Batch-Anordnung mechanisch beanspruchten Materials.

	0.2-2 mm				2-6 mm				6-20 mm						
	d ₁₀	d ₅₀	U	d _w	d _m	d ₁₀	d ₅₀	U	d _w	d _m	d ₁₀	d ₅₀	U	d _w	d _m
Trockensiebung	0.29	0.88	3.8	0.6	1.0	1.9	3.2	1.8	2.9	3.5	6.5	9.5	1.7	9.1	10.2
Naßsiebung	<0.06	0.65		0.1	0.8	<0.06	3.4		0.1	3.1	0.8	11	15	0.3	11.1
Naßsiebung nach 1 Woche Batch-Versuch (1UpM)	<0.06	0.35		0.07	0.7	<0.06	2.6		0.1	2.4	<0.06	8.5		0.1	7.8
Naßsiebung nach 1 Woche Batch-Versuch (20UpM)	<0.06	0.15		0.06	0.5	<0.06	0.1		0.06	1.4	<0.06	1		0.05	3.3

Tab. 13: Kornengrößen d₁₀ (Korngröße bei 10% Siebdurchgang) und d₅₀ (Korngröße bei 50% Siebdurchgang) sowie Ungleichförmigkeitsgrad (U) und die berechneten wirksamen (d_w) - und mittleren (d_m) - Korngrößen für die Probe Rhotomagensis Pläner der Körnung 0.2-2 mm, 2-6 mm und 6-20 mm, d-Werte in mm.

5.3.2. Vorversuche zur Auswahl der idealen Tracer

Zur Bestimmung der Retardationsfaktoren der Radionuklide ¹³¹I⁻, ⁸⁵Sr²⁺ und ¹³⁴Cs⁺ in Durchlaufsäulenversuchen wurde tritiiertes Wasser als Tracer verwendet.

Zur Bestimmung der Sorption von tritiiertem Wasser und weiterer hydrologischer Tracer wurden Batch-Versuche (1 Uph) mit der Kornfraktion 0.2-2 mm durchgeführt. Dabei wurden 60 g zerkleinertes Festgestein mit 150 cm³ Tracerlösung eingesetzt. In Tab.14 sind die so bestimmten Sorptions-Gleichgewichtskoeffizienten der hydrologischen Tracer 3-HHO, 82-Br⁻ (geträgert), 51-Cr-EDTA (geträgert), Uranin und Eosin zusammengestellt. Daraus folgt, daß sowohl 51-Cr-EDTA als auch die Fluoreszenzfarbstoffe als Tracer für die untersuchten Materialien nicht geeignet sind. Als nahezu ideale Tracer (Sorptions-Verteilungskoeffizienten ≤ 0.02 cm³/g) sind dagegen:

- 3-HHO: für RhP, LP und Ce in Söhlde Wasser sowie Ki in Wasser 670k und
 - 82-Br⁻ geträgert für RhP und RP in Söhlde Wasser sowie HE, Ki, Ek und Fts in Wasser 670k
- geeignet.

Für die Auswahl eines Referenztracers für den Erzversatz (V) wurden Durchlaufsäulenversuche mit tritiiertem Wasser (3-HHO) und 82-Br⁻ Lösung durchgeführt. Dabei ergab sich für 82-Br⁻ ein Retardationsfaktor R_F = 1.00 bezogen auf 3-HHO und eine Wiedererhaltungsrate W = 100 ± 5 % für beide Tracer.

Bei gleichartigen Durchlaufsäulenversuchen mit den zerkleinerten Festgesteinen ergaben sich die in Tab.15 zusammengestellten Verhältnisse der Transportgeschwindigkeiten von Br⁻ und tritiiertem Wasser. Danach bleibt das tritiierte Wasser in einigen Fällen deutlich hinter dem Br⁻ zurück. In den meisten Fällen sind die Transportgeschwindigkeiten im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich.

Probe	Wasser	3-HHO	82-Br ⁻	51-Cr-EDTA	Uranin	Eosin
Ce	Söhlde	0.03	0.08	0.38	1.8	6.2
RP	Söhlde	0.05	0.00	0.20	0.46	0.29
RhP	Söhlde	0.02	0.02	0.24	0.54	1.1
LP	Söhlde	0.02	0.08	0.19	0.69	0.25
HE	670k	0.25	0.02	2.6	24	42
LE	670k	0.08	0.04	1.9	60	54
Ki	670k	0.01	0.01	1.0	17	82
Ek	670k	0.06	0.01	0.6	67	120
Fts	670k	0.23	0.02	1.2	65	130
HS	670k	0.12	0.05	2.0	440	200

Tab.14: Sorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten R_S (cm^3/g) der hydrologischen Tracer 82-Br⁻, 51-Cr-EDTA, Uranin und Eosin an zerkleinerten Festgesteinen der Körnung 0.2-2 mm.

Probe	Wasser	0.2-2 mm			2-6 mm			6-20 mm		
		γ/n	$v_{\text{Br}}/v_{3\text{-H}}$	K_d	γ/n	$v_{\text{Br}}/v_{3\text{-H}}$	K_d	γ/n	$v_{\text{Br}}/v_{3\text{-H}}$	K_d
Ce	Söhlde	2.73	1.05	0.02	4.62	1.14	0.03	2.77	1.05	0.02
RP	Söhlde	4.56	1.03	0.01	3.93	1.02	0.01	3.13	1.03	0.01
RhP	Söhlde	4.34	0.99	0.00	4.29	1.04	0.01	3.30	1.01	0.00
LP	Söhlde	3.82	0.96	0.01	4.32	1.00	0.00	2.98	1.02	0.01
HE	670k	5.87	1.02	0.00	3.46	1.03	0.01	2.84	1.08	0.03
LE	670k	5.32	1.06	0.01	3.30	0.98	0.01	2.86	1.08	0.03
Ki	670k	4.55	1.03	0.01	3.35	1.14	0.04	2.97	1.25	0.08
Ek	670k	4.36	1.00	0.00	3.54	1.04	0.01	3.15	1.12	0.04
Fts	670k	4.03	1.08	0.02	3.30	1.01	0.00	2.80	1.10	0.04
HS	670k	4.37	1.06	0.01	3.26	1.06	0.02	2.90	1.06	0.02

Tab.15: Vergleich der Transportgeschwindigkeiten v_{Br} und $v_{3\text{-H}}$ der Tracer 82-Br⁻ und 3-HHO.
 γ (g/cm^3) = Trockenraumdichte, n = totale Porosität,
 K_d (cm^3/g) = nach Gl. (3) berechneter Verteilungskoeffizient.

5.3.3. Physikalische Parameter der in den Säulendurchlaufversuchen eingesetzten Wasser

In Tab.16 sind die gemessenen Werte der elektrolytischen Leitfähigkeit, des pH und des Eh für die in den Durchlaufsäulenversuchen verwendeten Ausgangswässer sowie für die im Säulenauslauf gesammelten Wasser zusammengestellt.

Probe	Wasser	am Säuleneinlauf			am Säulenauslauf		
		σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	Eh (mV)	σ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	Eh (mV)
V	Vk	200000	6.2	550	200000	6.3	575
Ce	Söhlde	770	7.2	490	1000	7.3	455
Rp	Söhlde	770	7.2	490	1540	7.2	457
RhP	Söhlde	770	7.2	490	1120	7.2	464
LP	Söhlde	770	7.2	490	1100	7.1	468
HE	670k	200000	6.7	487	200000	7.1	493
LE	670k	200000	6.7	487	201000	7.2	488
Ki	670k	200000	6.7	487	203000	7.0	490
Ek	670k	200000	6.7	487	203000	6.8	493
Fts	670k	200000	6.7	487	202000	6.9	489
HS	670k	200000	6.7	487	200000	6.9	483

Tab.16: Elektrolytische Leitfähigkeit σ , pH- und Eh- Werte der für die Durchlaufsäulenversuche verwendeten Ausgangswässer und der im Säulenauslauf gesammelten Wasser.

Die Unterschiede in den Leitfähigkeitswerten gegenüber denen in Tab.3 und Tab.10a können insbesondere bei den hochsalinen Wässern durch die Meßverfahren bedingt sein.

5.3.4. Ergebnisse der Durchlaufsäulenversuche mit der Probe Erzversatz

5.3.4.1. Totale Porosität und Trockenraumdichte

An dem in die Durchlaufsäule eingebauten Erzversatz (V) wurde die totale Porosität $n = 0.480$ und die Trockenraumdichte $\gamma = 1.3 \text{ g/cm}^3$ nach den Gl. (8) und (9) ermittelt. Die Durchlässigkeit der Probe mit der Körnung $< 2 \text{ mm}$ lag für das verwendete Wasser von 20°C bei ca. 10^{-4} cm/s .

5.3.4.2. Stabilität des Korngerüstes

Der in die Durchlaufsäule eingebaute Erzversatz erwies sich in der Lagerung als recht stabil. Nach einer Durchströmzeit von ca. eine Woche mit einer Filtergeschwindigkeit von ca. $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ konnten im Säulenauslauf keine ausgespülten Feinbestandteile mehr beobachtet werden. Die Sorptionsversuche wurden deshalb nach zweiwöchiger Durchströmung der Säule begonnen. Während der Versuchszeit von ca. fünf Monaten war das mit tritiiertem Wasser bestimmte effektive Fließvolumen (bezogen auf das Säulenvolumen entsprechend der effektiven Porosität) im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant (effektive Porosität $n_{\text{eff}} = 0.47 \pm 0.03$).

5.3.4.3. Sorptionseigenschaften des Erzversatzes

Für den Erzversatz wurde bei Filtergeschwindigkeiten von $v_f \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ nach Gl. (10) die Retardationsfaktoren R_f und nach Gl. (11) die Wiedererhaltungsraten W der zu untersuchenden Radionuklide unter aeroben Bedingungen bestimmt. Für die Bestimmung der Retardationsfaktoren wurde für $^{131}\text{I}^-$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$ und $^{134}\text{Cs}^+$ tritiiertes Wasser, für ^{14}C der Referenztracer $^{82}\text{Br}^-$ verwendet (s. Abschn. 5.3.2.). Für die eingesetzten Radionuklide ^{14}C , $^{131}\text{I}^-$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$ und $^{134}\text{Cs}^+$ sind die aus den am Säulenauslauf registrierten Konzentration-Zeit-Verteilungen bestimmten Retardationsfaktoren R_f und die Wiedererhaltungsraten W in Tab.16 zusammengestellt. Die Wiedererhaltungsraten der Radionuklide $^{131}\text{I}^-$ und $^{85}\text{Sr}^{2+}$ liegen nahe bei 100%, für ^{14}C nur bei ca. 1%.

Nach Versuchsende wurde der Säulinhalt in ca. 2 cm dicken Scheiben ausgebaut und auf ^{14}C analysiert. Das Ergebnis ist in Abb.20 dargestellt. Danach befindet sich der Hauptteil des ^{14}C nach einer Fließzeit von 20 Wochen (Fließgeschwindigkeit $v_a \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$) noch in den ersten Zentimetern der Säule.

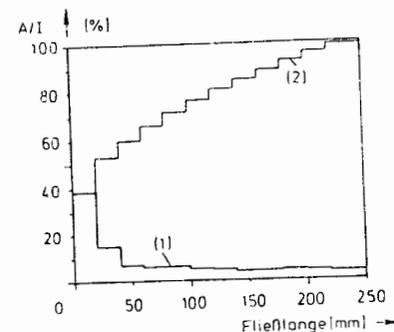


Abb.20: Normierte ^{14}C -Aktivitätsverteilung (1) in der mit der Probe Erzversatz gefüllten Durchlaufsäule und summierte Aktivitätsverteilung (2) über die Säulenhöhe.

Radionuklid	R_f	W	K_d (cm^3/g)
^{14}C	1.04	0.010	0.01
$^{131}\text{I}^-$	0.99	1.003	0.00
$^{85}\text{Sr}^{2+}$	1.04	0.999	0.01
$^{134}\text{Cs}^+$	30.70	0.865	11.00

Tab.17: Retardationsfaktoren R_f (bezogen auf 3-HHO) und Wiedererhaltungsraten W und die nach Gl.(3) aus den R_f -Werten berechneten Verteilungskoeffizienten K_d für ^{14}C , $^{131}\text{I}^-$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$ und $^{134}\text{Cs}^+$, gemessen in K_d für Durchlaufsäulen an der Probe Erzversatz (V) mit Wasser V_k . Das Verhältnis Trockenraumdichte γ zu Porosität n beträgt 2.7 g/cm^3 .

5.3.5. Ergebnisse der Durchlaufsäulenversuchen an den Festgesteinsfraktionen

5.3.5.1. Totale Porositäten und Trockenraumdichten

Die totalen Porositäten und die Trockenraumdichten der in die Säulen eingebauten Kornfraktionen wurden nach den Gl. (8) und (9) berechnet und sind in Tab.18 zusammengestellt.

Probe	0.2-2 mm		2-6 mm		6-20 mm	
	γ (g/cm ³)	n	γ (g/cm ³)	n	γ (g/cm ³)	n
Ce	1.19	0.436	1.58	0.342	1.33	0.481
RP	1.49	0.327	1.56	0.397	1.43	0.457
RhP	1.48	0.341	1.62	0.378	1.44	0.435
LP	1.49	0.390	1.50	0.347	1.33	0.446
HE	1.65	0.281	1.52	0.439	1.44	0.507
LE	1.68	0.316	1.51	0.458	1.46	0.519
Ki	1.62	0.356	1.45	0.433	1.43	0.481
Ek	1.66	0.381	1.48	0.418	1.47	0.467
Fts	1.41	0.350	1.48	0.430	1.37	0.489
HS	1.61	0.367	1.44	0.442	1.41	0.486

Tab.18: Trockenraumdichten γ und totale Porositäten n der in den Durchlaufsäulen eingebauten Proben der Kornfraktionen 0.2-2 mm, 2-6 mm und 6-20 mm.

5.3.5.2. Stabilität des Korngerüstes

Die Lagerung der in die Säulen eingebauten Proben konnte im Untersuchungszeitraum nicht durch Durchlässigkeitsmessungen kontrolliert werden. Grund hierfür waren die eingestellten kleinen Durchflußmengen und die dadurch sehr geringen Druckabfälle in den Säulen. Der Abschluß der eingebauten Proben im Säulenauslauf durch eine ca. 10 mm starke Filtersandschicht (Körnung 0.1-0.4 mm oder 0.5-1.5 mm) bewirkte, daß nach ca. einer Woche Durchströmung der Säulen keine weitere Ausspülung von Feinbestandteilen aus den Proben mehr auftrat. Die Sorptionsversuche an den Proben wurden nach zweiwöchiger Durchströmung der Säulen begonnen.

5.3.5.3 Sorptionseigenschaften der Festgesteinsfraktionen

Die Retardationsfaktoren R_f und Wiedererhaltungsraten W der Radionuklide $^{131}\text{I}^-$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$, $^{134}\text{Cs}^+$ und ^{14}C wurden unter aeroben Bedingungen an den Kornfraktionen 0.2-2 mm und 2-6 mm bei Filtergeschwindigkeiten von $v_f \approx 2 \cdot 10^{-4}$ cm/s, an der Kornfraktion 6-20 mm bei Filtergeschwindigkeiten von $v_f \approx 10^{-4}$ cm/s bestimmt. Für die Versuche mit den Radionukliden $^{131}\text{I}^-$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$ und $^{134}\text{Cs}^+$ wurde als Referenztracer tritiiertes Wasser, für die Versuche mit ^{14}C wurde $^{82}\text{Br}^-$ verwendet.

Die Retardationsfaktoren von ^{14}C , $^{131}\text{I}^-$ und $^{85}\text{Sr}^{2+}$ wurden aus den im Säulenauslauf registrierten Konzentration-Zeit-Verteilungen bestimmt und sind in den Tab.19 bis 22 zusammengestellt. Für $^{134}\text{Cs}^+$ konnten in der vorgegebenen Untersuchungszeit nur in einigen Säulenausläufen die R_f - und W-Werte aus den Konzentration-Zeit-Verteilungen ermittelt werden (s. Tab.22). Die Retardationsfaktoren des $^{134}\text{Cs}^+$ an den restlichen Proben wurden nach Abbau der Säulen und Auswertung der Konzentration-Orts-Verteilungen bestimmt. Auf diese Weise wird die gesamte eingegebene Radionuklidmenge erfaßt, wodurch sich für die Proben, bei denen in Tab.22 die W-Werte in Klammern gesetzt sind, zu große Retardationsfaktoren ergaben.

Probe	Wasser	0.2-2 mm		2-6 mm		6-20 mm	
		R _F	W	R _F	W	R _F	W
Ce	Söhlde	5.1	0.37	1.23	0.14	0.99	0.58
RP	Söhlde	3.9	0.16	2.4	0.29	1.27	0.67
RhP	Söhlde	5.4	0.27	1.48	0.19	1.25	0.31
LP	Söhlde	1.7	0.28	1.32	0.23	1.23	0.68
HE	670k	41.6	0.22	21.1	0.33	30.7	0.39
LE	670k	47.9	0.14	18.3	0.33	28.7	0.40
Ki	670k	>64	-	13.4	0.09	16.5	0.20
Ek	670k	>80	-	4.6	0.10	2.5	0.60
Fts	670k	28.2	0.14	9.7	0.15	0.99	0.26
HS	670k	16.3	0.26	11.4	0.17	4.0	0.53

Tab.19: Retardationsfaktoren R_F (bezogen auf 82-Br⁻) und Wiedererhaltungsraten W für 14-C an den Kornfraktionen 0.2-2 mm, 2-6 mm und 6-20 mm.

Probe	Wasser	0.2-2 mm		2-6 mm		6-20 mm	
		R _F	W	R _F	W	R _F	W
Ce	Söhlde	0.85	1.00	0.92	0.87	0.75	0.92
RP	Söhlde	0.88	0.71	0.89	0.90	0.94	0.92
RhP	Söhlde	0.94	0.91	0.97	0.91	0.96	0.91
LP	Söhlde	0.96	0.65	0.88	0.96	0.90	0.70
HE	670k	0.96	0.98	0.98	0.90	0.98	0.78
LE	670k	1.21	1.00	1.10	0.98	1.00	0.93
Ki	670k	1.02	0.95	1.01	0.93	0.99	0.91
Ek	670k	1.06	1.00	1.01	0.96	0.99	0.92
Fts	670k	0.98	0.91	1.03	0.92	0.98	0.91
HS	670k	1.03	0.86	0.99	1.08	0.98	0.82

Tab.20: Retardationsfaktoren (R_F) (bezogen auf 3-HHO) und Wiedererhaltungsraten W für 131-I⁻ an den Kornfraktionen 0.2-2 mm, 2-6 mm und 6-20 mm.

Probe	Wasser	0.2-2 mm		2-6 mm		6-20 mm	
		R _F	W	R _F	W	R _F	W
Ce	Söhlde	48.7	0.55	88.9	0.39	18	*)
RP	Söhlde	42.9	0.70	31.9	0.74	2.01	0.64
RhP	Söhlde	21.0	0.86	1.94	0.76	1.72	0.81
LP	Söhlde	19.8	0.77	27.4	0.62	1.64	0.44
HE	670k	1.10	0.89	1.04	0.85	0.98	0.87
LE	670k	1.41	1.00	1.20	0.94	1.02	0.91
Ki	670k	1.11	0.80	1.06	0.99	1.00	0.88
Ek	670k	1.15	0.93	1.01	0.85	1.16	0.99
Fts	670k	1.14	0.75	1.31	0.84	0.99	0.88
HS	670k	1.10	0.92	1.02	0.79	0.99	0.80

Tab.21: Retardationsfaktoren (R_F) (bezogen auf 3-HHO) und Wiedererhaltungsraten W für 85-Sr²⁺ an den Kornfraktionen 0.2-2 mm, 2-6 mm und 6-20 mm.
*)Die gesamte Radionuklidmenge befindet sich noch in der Säule.

Probe	Wasser	0.2-2 mm		2-6 mm		6-20 mm	
		R _f	W	R _f	W	R _f	W
Ce	Söhlde	11700	(0.00)	3470	(0.00)	1389	(0.00)
RP	Söhlde	7500	(0.00)	4070	(0.00)	1330	(0.00)
RhP	Söhlde	12500	(0.00)	6330	(0.00)	1220	(0.00)
LP	Söhlde	5100	(0.00)	3190	(0.00)	1200	(0.00)
HE	670k	50.7	0.95	52	0.83	16.5	0.79
LE	670k	71.8	0.81	182	(0.08)	21.3	0.43
Ki	670k	236	(0.00)	189	(0.23)	44.1	0.28
Ek	670k	253	(0.05)	240	(0.02)	18.2	0.41
Fts	670k	510	(0.00)	408	(0.01)	270	(0.00)
HS	670k	900	(0.01)	513	(0.00)	365	(0.00)

Tab.22: Retardationsfaktoren (R_f) (bezogen auf 3-HHO) und Wiedererhaltungsraten W für 134-Cs⁺ an den Kornfraktionen 0.2-2 mm, 2-6 mm und 6-20 mm. Die R_f-Werte wurden bei den Proben mit in Klammern gesetzten W-Werten aus der Konzentration-Ort-Verteilung der Radionuklide in der Säule ermittelt.

5.3.5.4. Aus den Retardationsfaktoren berechnete Verteilungskoeffizienten

Aus den in den Durchlaufsäulenversuchen gemessenen Retardationsfaktoren lassen sich unter Verwendung von Gl.(3) Verteilungskoeffizienten berechnen. In Tab.23 sind diese K_d-Werte zusammengestellt.

Probe	Wasser	14-C			131-I ⁻			85 Sr ²⁺			134-Cs ⁺		
		0.2-2 (mm)	2-6 (mm)	6-20 (mm)	0.2-2 (mm)	2-6 (mm)	6-20 (mm)	0.2-2 (mm)	2-6 (mm)	6-20 (mm)	0.2-2 (mm)	2-6 (mm)	6-20 (mm)
Ce	Söhlde	1.8	0.02	-0.02	-0.05	-0.02	-0.04	17.5	19.0	>6	4300	750	500
RP	Söhlde	0.6	0.3	0.07	-0.03	-0.03	-0.02	9.2	7.9	0.32	1650	1050	420
RhP	Söhlde	1.0	0.11	0.08	-0.01	-0.01	-0.01	4.6	0.22	0.22	2900	1500	400
LP	Söhlde	0.2	0.07	0.08	-0.01	-0.03	-0.03	4.9	6.1	0.21	1350	740	400
HE	670k	6.8	5.6	9.6	-0.01	0.01	-0.01	0.02	0.01	-0.01	8.5	14.7	5.5
LE	670k	8.3	5.4	9.0	0.04	0.03	0.00	0.08	0.06	0.01	13.3	63	7.1
Ki	670k	>14	9.0	4.1	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	52	63	14.5
Ek	670k	>18	1.0	0.4	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.05	58	67	5.5
Fts	670k	6.3	2.6	-0.04	0.00	0.01	-0.01	0.03	0.09	0.00	126	123	96
HS	670k	3.3	3.0	1.0	0.01	0.00	-0.01	0.02	0.01	0.00	206	157	126

Tab.23: Verteilungskoeffizienten K_d (cm³/g) berechnet nach Gl.(3) aus den Retardationsfaktoren der Tab.19 bis 22.

5.4. Ergebnisse der Diffusionsversuche

5.4.1. Physikalische Eigenschaften der verwendeten Gesteinsproben

Die für die Auswertung erforderlichen Werte der Dichte ρ der Gesteinsproben wurden aus den Trockengewichten und Volumina der Plättchen ermittelt. Die Porosität n der Proben wurde aus der Gewichtszunahme der Plättchen nach siebentägiger Wassersättigung im jeweiligen Grundwasser unter Vakuum bestimmt. Tab.24 zeigt die Ergebnisse. Die Unterschiede in den ρ und n -Werten gegenüber den in /S2-84/ (s. Tab. 2) erklären sich durch Inhomogenitäten der untersuchten Gesteinsproben.

Probe	Dichte (ρ) (g/cm ³)	Porosität (n) %
RP	2.50	6.8
Ek	2.76	2.0
LE	2.60	23.1
RhP	2.35	12.2
HS	2.56	12.3
LP	2.16	21.0
Ki	2.50	11.4
HE	2.50	21.5
Ce	2.37	17.7
Fts	2.17	12.2

Tab.24: Gemessene Dichten ρ und Porositäten n der für die Diffusionsversuche eingesetzten Gesteinsproben.

5.4.2. Diffusionskoeffizienten und Verteilung der Radionuklide in den Festgesteinsproben

Aus der Zunahme der Aktivität im anfänglich inaktiven Tank wurde nach Gl.(14) der Diffusionskoeffizient D berechnet. Hierzu wurden Ausgleichsgeraden durch die mit der Zeit linear ansteigenden Meßpunkte der Aktivitätskonzentration berechnet, wobei die Steigung der Geraden dem Diffusionskoeffizienten D entspricht und der Schnittpunkt der Ausgleichsgerade mit der Zeitachse die Durchbruchzeit t angibt. Diffusionskoeffizienten wurden nur dann berechnet, wenn die Konzentration im aktiven Tank während der Versuchszeit in der Größenordnung gleichgeblieben war. Nur in diesem Falle ergeben sich nach Gl.(14) auswertbare Ausgleichsgeraden. Diese Diffusionskoeffizienten D sind in Tab.25 aufgelistet und in den Abb.21 bis Abb.30 als Geraden eingezeichnet.

Probe	Wasser	Diffusionskoeffizient D (cm ² /s)			
		I ⁻	Sr ²⁺	Cs ⁺	14-C
RP	Söhlde	-	2.8 10 ⁻⁷	-	-
Ek	670	5.1 10 ⁻⁷	6.4 10 ⁻⁸	-	-
LE	670	-	1.4 10 ⁻⁷	1.2 10 ⁻⁷	-
RhP	Söhlde	3.8 10 ⁻⁷	3.3 10 ⁻⁷	-	-
HS	670	7.6 10 ⁻⁷	8.2 10 ⁻⁸	-	-
LP	Söhlde	4.7 10 ⁻⁷	-	-	-
Ki	670	7.7 10 ⁻⁷	7.5 10 ⁻⁸	-	-
HE	670	3.8 10 ⁻⁷	1.1 10 ⁻⁷	1.8 10 ⁻⁷	-
Ce	Söhlde	-	1.8 10 ⁻⁶	-	5.2 10 ⁻⁷
Fts	670	-	6.2 10 ⁻⁷	-	-

Tab.25: Experimentell ermittelte Diffusionskoeffizienten D der untersuchten Radionuklide an den Festgesteinsproben.
- = Auswertung der Meßwerte führte zu nicht sinnvollen Ergebnissen.

Einen Einblick in den Ablauf der Diffusionsversuche geben die Abb.21 bis Abb.30. In diesen Abbildungen ist die relative Abnahme der Aktivitätskonzentrationen C/C_0 und die relative Zunahme der Aktivitätskonzentrationen c/C_0 in den ursprünglich inaktiven Tanks sowie die Verteilung der Aktivität in den Gesteinsplättchen nach Abschluß der Versuche dargestellt. Die Verteilung der Aktivität in den Plättchen wurde durch eine schichtweise Erbohrung (Bohrdurchmesser 10 mm) der Plättchen und Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen im Bohrstaub ermittelt. Eine Messung der Aktivitätsverteilung des verwendeten I^- in den Gesteinsplättchen war nicht möglich, da deren Aktivität zu diesem Zeitpunkt bereits unter die routinemäßige Nachweisgrenze abgeklungen war.

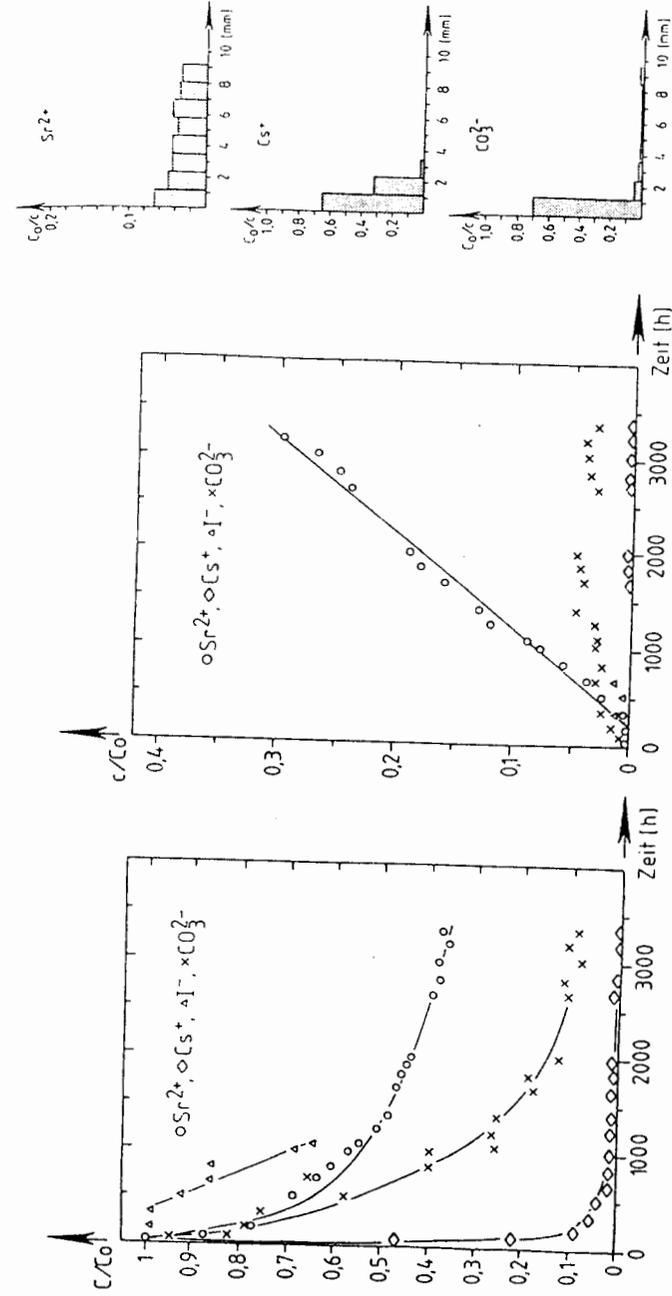


Abb.21: Relative Abnahme der Ausgangsaktivität (C/C_0) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität (c/C_0) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Rotpläner (RP) in Söhle Wasser.

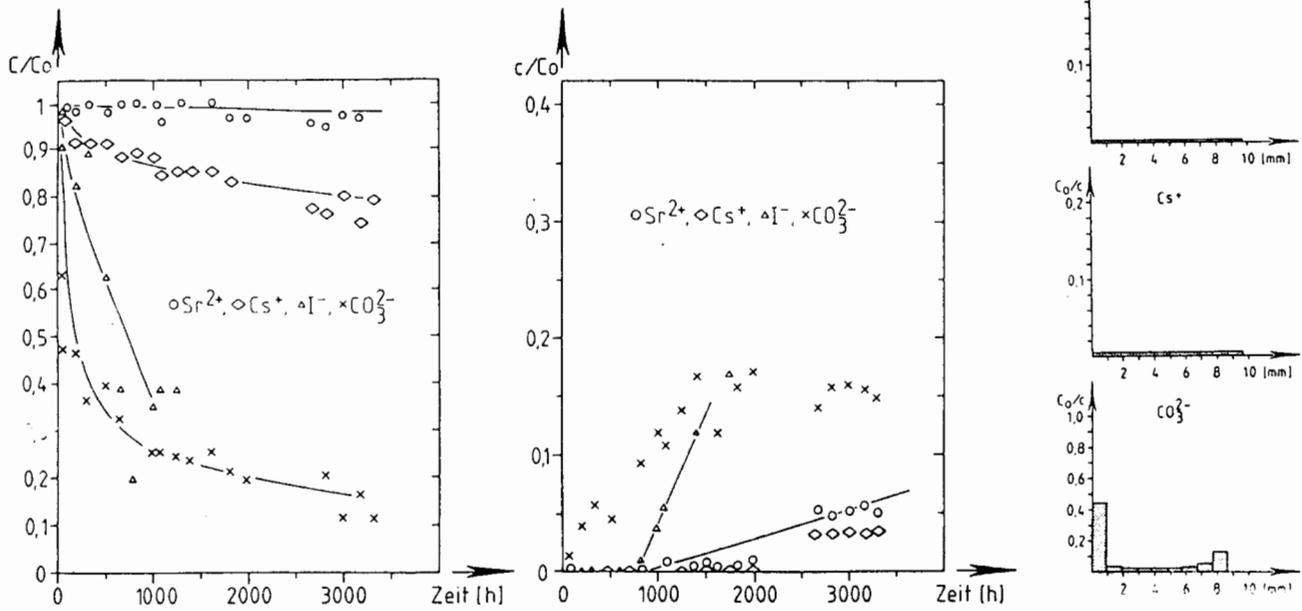


Abb.22: Relative Abnahme der Ausgangsaktivität (C/C_0) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität (c/C_0) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Erzkalke (Ek) in Wasser 670.

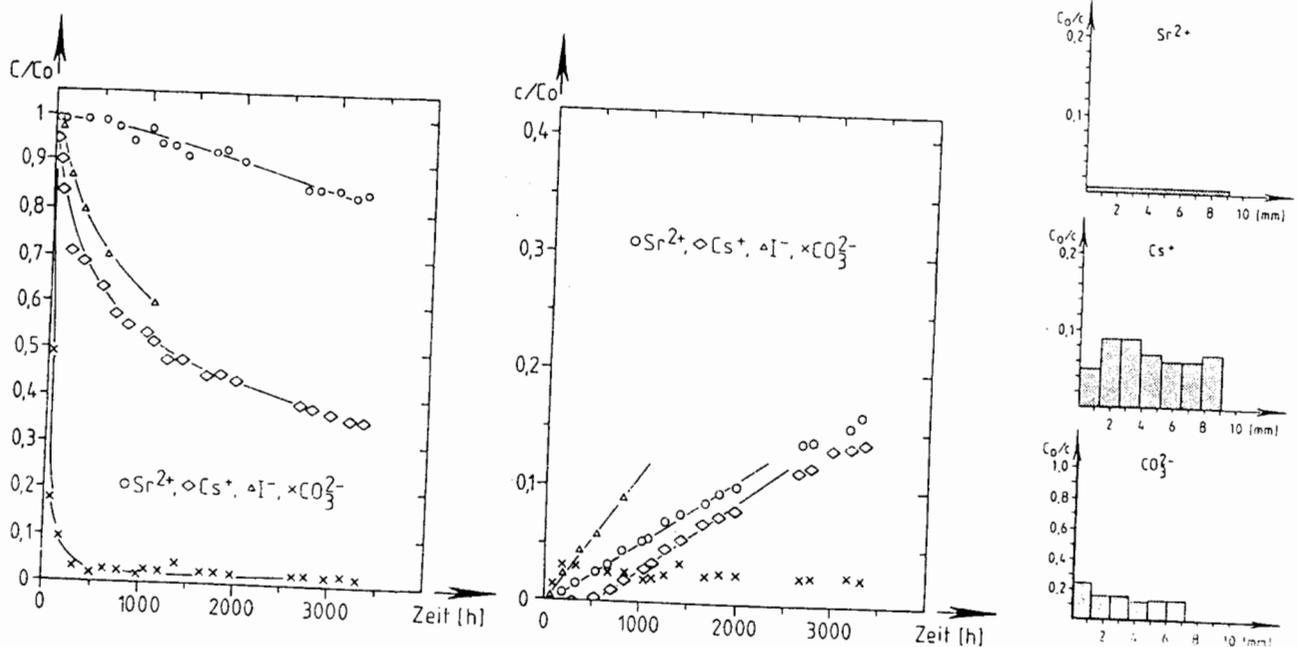


Abb.23: Relative Abnahme der Ausgangsaktivität (C/C_0) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität (c/C_0) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Liegendes Erz (LE) in Wasser 670.

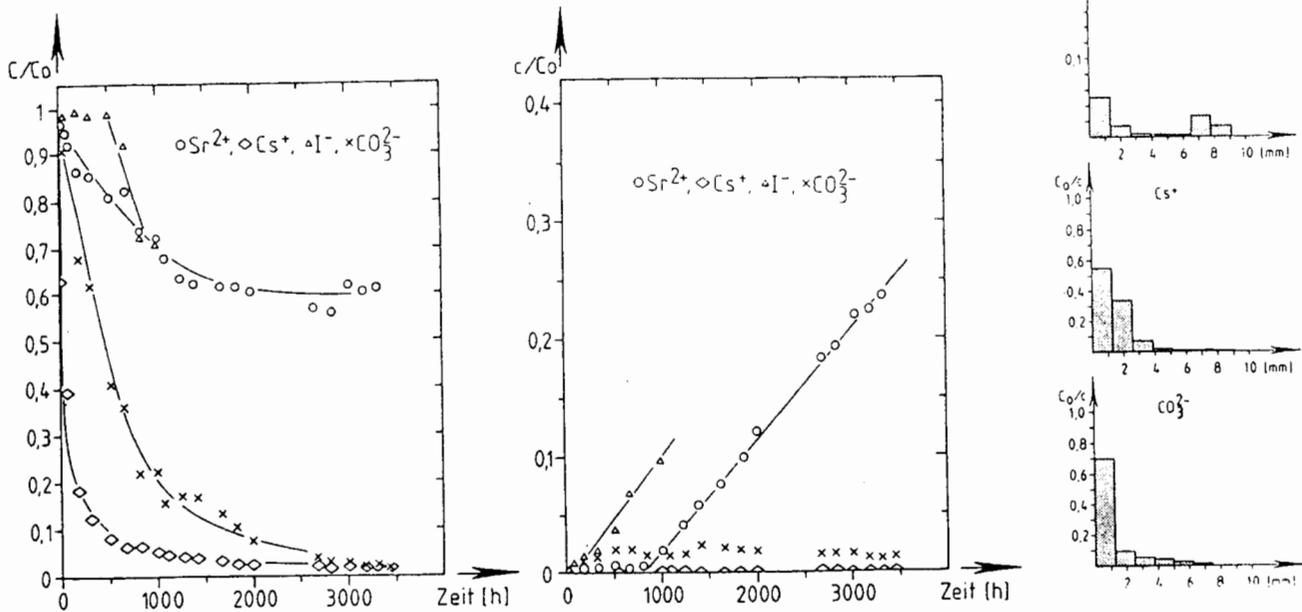


Abb. 24: Relative Abnahme der Ausgangsaktivität (C/C_0) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität (c/C_0) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Rhotomagensis Pläner (Rhp) in Söhle Wasser.

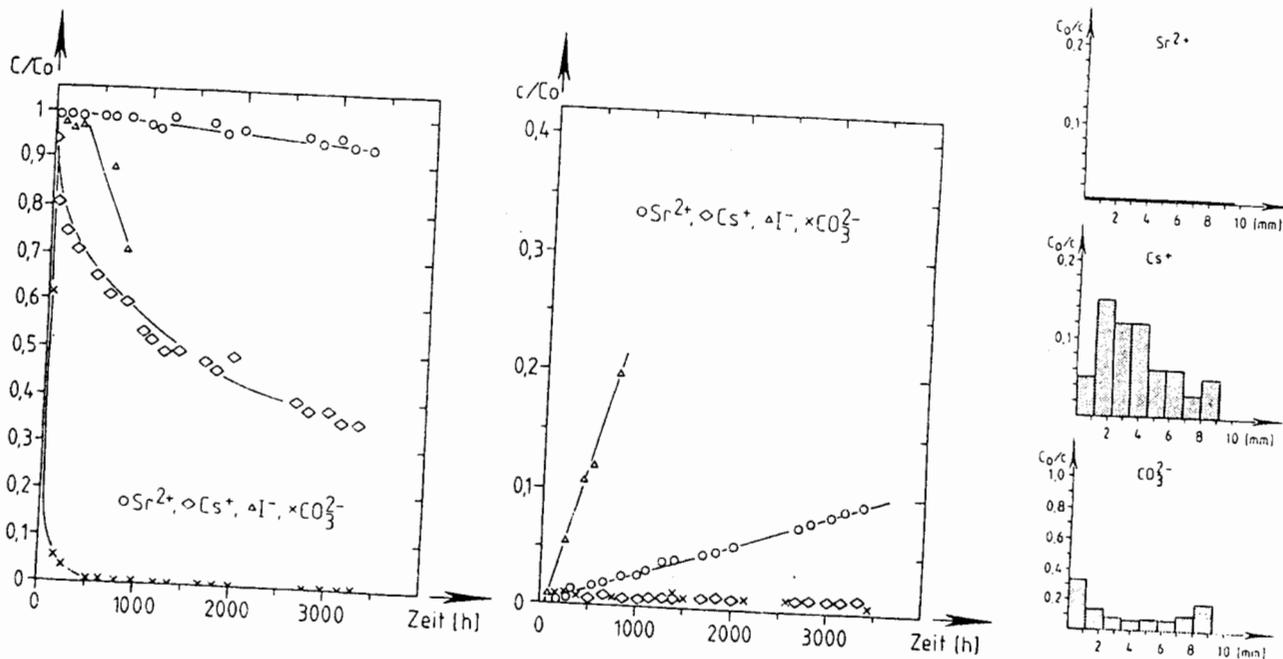


Abb. 25: Relative Abnahme der Ausgangsaktivität (C/C_0) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität (c/C_0) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Heersumer Schichten (HS) in Wasser 670.

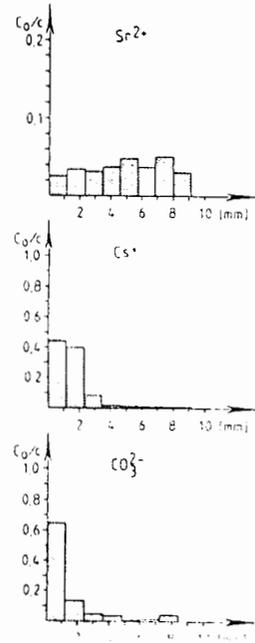
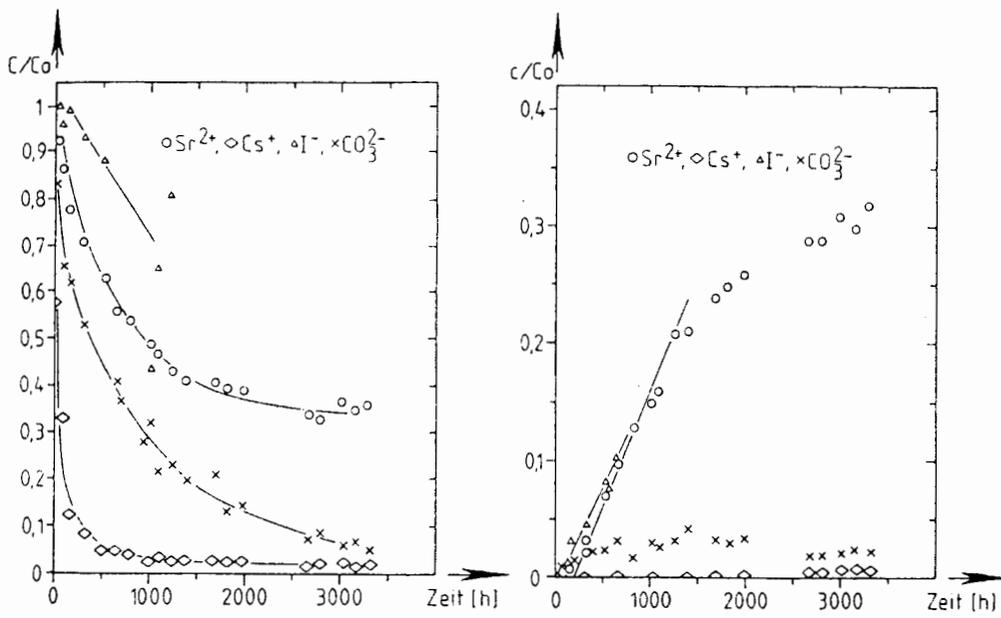


Abb.26: Relative Abnahme der Ausgangsaktivität (C/C_0) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität (c/C_0) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Lamarki Pläner (LP) in Söhle Wasser.

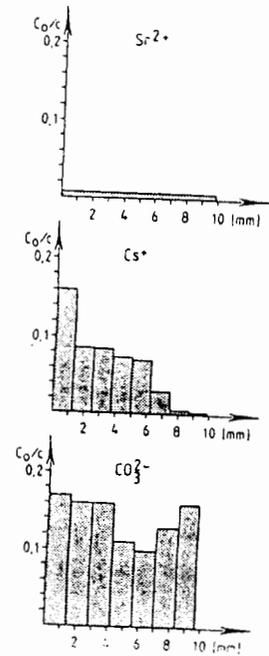
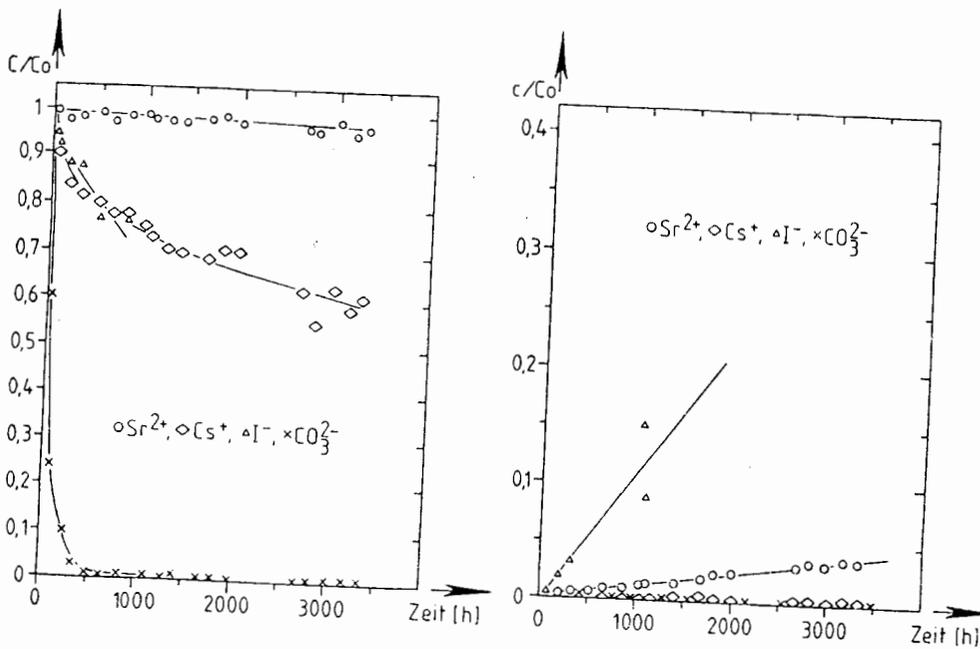


Abb.27: Relative Abnahme der Ausgangsaktivität (C/C_0) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität (c/C_0) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Kimmeridge (Ki) in Wasser 670.

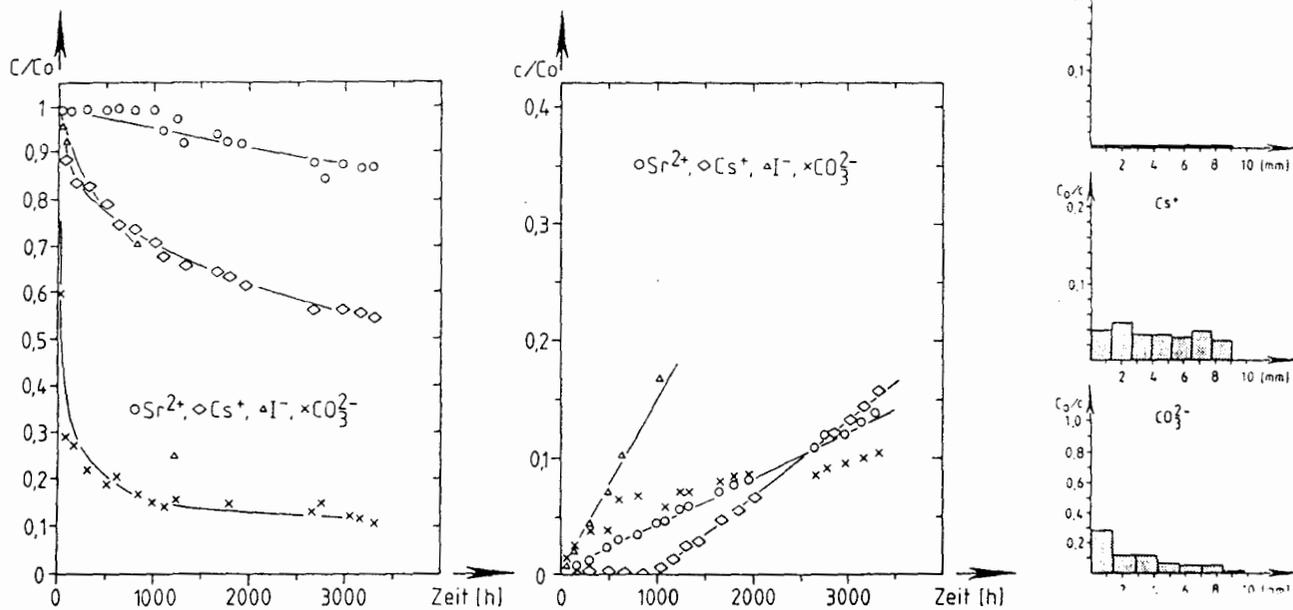


Abb.28: Relative Abnahme der Ausgangsaktivität (C/C_0) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität (c/C_0) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Hangendes Erz (HE) in Wasser 670.

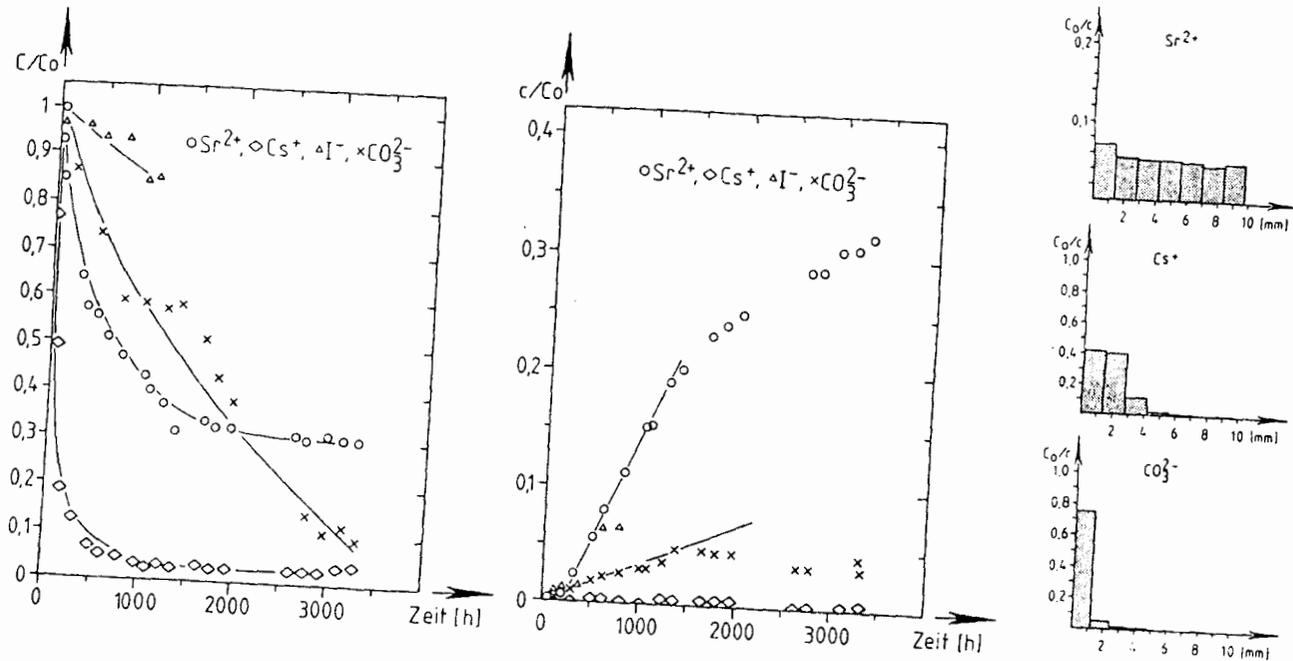


Abb.29: Relative Abnahme der Ausgangsaktivität (C/C_0) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität (c/C_0) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Cenoman (Ce) in Söhle Wasser.

5.4.3. Bestimmung von Sorptionskoeffizienten aus den Diffusionsversuchen

Bei bekanntem Diffusionskoeffizienten läßt sich nach Gl.(15) ein Gesteinskazitätsfaktor α berechnen und aus diesem unter Verwendung von Gl.(16) der Verteilungskoeffizient K_D ermitteln (s. Abschn. 4.8.1.). Die so berechneten Werte sind in Tab.26 zusammengestellt.

Probe	Wasser	α				K_D (cm ³ /g)			
		I ⁻	Sr ²⁺	Cs ⁺	14-C	I ⁻	Sr ²⁺	Cs ⁺	14-C
Rp	Söhlde	-	1.31	-	-	-	0.49	-	-
Ek	670	9.4	1.27	-	-	3.3	0.45	-	-
LE	670	-	0.27	1.22	-	-	0.01	0.38	-
RhP	Söhlde	0.7	7.2	-	-	0.25	3.1	-	-
HS	670	0.58	0.24	-	-	0.17	0.05	-	-
LP	Söhlde	0.12	-	-	-	0	-	-	-
Ki	670	0.17	1.1	-	-	0.03	0.03	-	-
HE	670	0.33	4.08	4.84	-	0.05	0.07	1.9	-
Ce	Söhlde	-	8.3	-	2.4	-	3.4	-	0.92
Fts	670	-	0.69	-	-	-	0.2	-	-

Tab.26: Aus den Diffusionskoeffizienten D der Tab.25 nach den Gl.(15) und (16) berechnete Gesteinskazitätsfaktoren und Verteilungskoeffizienten K_D .

Faßt man die Diffusionsversuchsordnung als Batch-Versuch ohne Durchmischung auf, so lassen sich auch unter Verwendung von Gl.(2) Verteilungskoeffizienten K_D berechnen, wobei als Volumen der Radionuklidlösung der Inhalt beider Tanks (200 bzw. 220 cm³) und als Gesteinsmasse

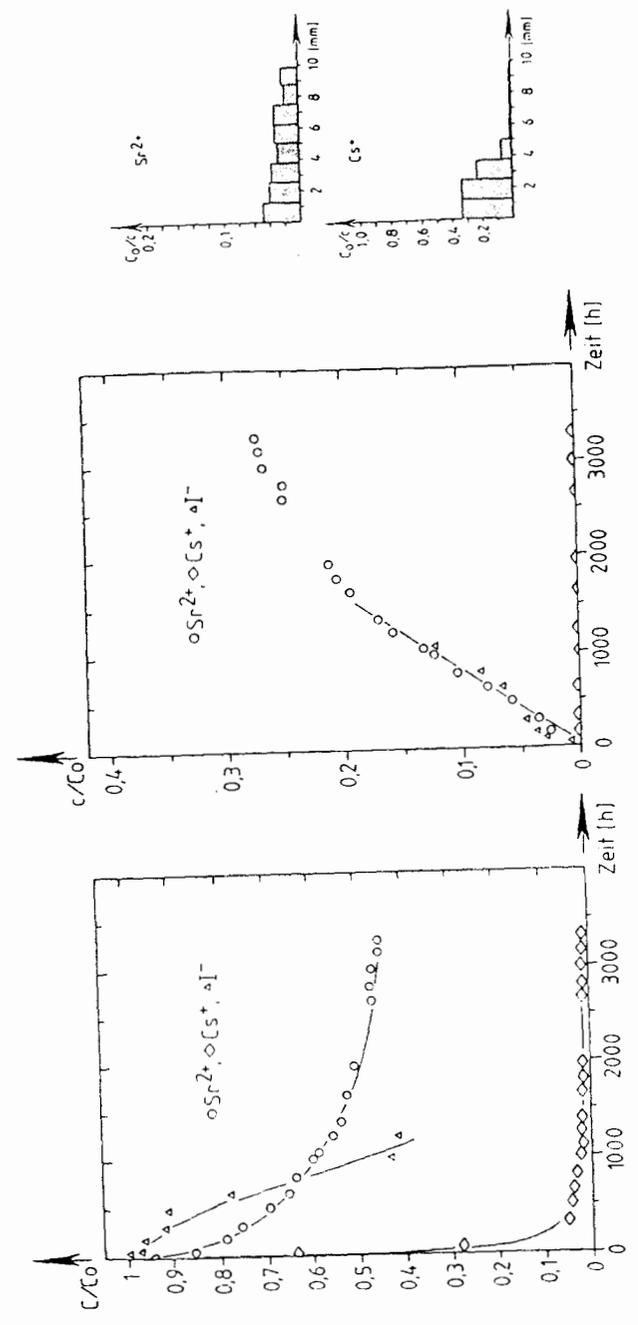


Abb.30: Relative Abnahme der Ausgangsaktivität (C/Co) im aktiven Tank und relative Zunahme der Aktivität (c/Co) im anfänglich inaktiven Tank sowie Verteilung der Aktivität in den Plättchen nach Abschluß der Versuche an der Probe Fladentonstein (FTs) in Wasser 670.

die Masse der Gesteinsplättchen (15-20 g) angesetzt wird. Danach ergeben sich für eine Versuchszeit von ca. 3500 h die in Tab.27 zusammengestellten Werte.

Probe	Wasser	K_D (cm ³ g)		
		Sr ²⁺	Cs ⁺	14-C
RP	Söhlde	5.1	940	62
Ek	670	0	0	3.3
LE	670	0	11	120
RhP	Söhlde	2.2	640	450
HS	670	0	16	840
LP	Söhlde	5.1	240	130
Ki	670	0	18	> 1000
HE	670	0	3.6	45
Ce	Söhlde	17	540	420
Fts	670	5.9	639	-

Tab.27: Verteilungskoeffizienten K_D , berechnet unter Annahme der Diffusionsanordnung als Batch-Versuch nach Gl. (2) unter Verwendung der eingesetzten Lösungsvolumina und dem Gewicht der Gesteinsplättchen.

Die in Abb.21 bis 30 gezeigten Radionuklidverteilungen zu Ende des Diffusionsversuches zeigen, daß bei den meisten Versuchen bei weitem kein Sorptionsgleichgewicht erreicht worden ist. Daher sind die in Tab.27 zusammengestellten Verteilungskoeffizienten von Sr²⁺ und Cs⁺ kleiner als die aus den Batch-Versuchen mit der Rotationsschüttelmaschine ermittelten Werte (s. Tab.10b). Dagegen zeigt 14-C in Tab.27 weitaus größere Verteilungskoeffizienten als in Tab.10b, wobei die Diffusionsexperimente zeigen, daß sich 14-C insbesondere an der Probenoberfläche anreichert. Dieses Ergebnis läßt vielleicht auf die Bildung einer veränderten karbonatischen Phase an der Probenoberfläche aufgrund eines chemischen Ungleichgewichtes zwischen dem verwendeten Grundwasser und der Festkörperoberfläche schließen.

6. Wertung der Ergebnisse

Der in Gl.(3) aufgezeigte Zusammenhang zwischen den in den Batch-Versuchen bestimmten Sorptionskoeffizienten und den in den Durchlaufsäulenversuchen bestimmten Retardationsfaktoren ist nur für vollständig reversible Sorptionsvorgänge gültig. Bei der Untersuchung von Sorptionsvorgängen von Spaltprodukten bzw. Aktivierungsprodukten an natürlichen Sedimenten in natürlichen Grundwässern treten aber auch in größerem Umfang Vorgänge auf, die im vorgegebenen Untersuchungszeitraum nicht reversibel sind. So werden in Batch-Versuchen oftmals deutliche Unterschiede zwischen Sorptions- und Desorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten gefunden und in Durchlaufsäulenversuchen ist im allgemeinen die Wiedererhaltungsrate zwischen der eingesetzten Radionuklidmenge und der im Säulenauslauf wiedererhaltenen Radionuklidmenge deutlich kleiner als 100%. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich zusätzlich zu den unterschiedlichen hydraulischen Gegebenheiten der beiden Versuchsanordnungen, daß ein unmittelbarer Vergleich zwischen den Ergebnissen der Batch-Versuche und denen der Durchlaufsäulenversuche im allgemeinen nicht möglich ist. Während der Durchlaufsäulenversuch ein Maß für die Retardation der mit dem Grundwasser transportierten Radionuklide liefert, stellen die Ergebnisse der Batch-Versuche mehr einen Gleichgewichtsfall dar, der einem Transport in einem stagnierendem Grundwasser entspricht. Darüberhinaus haben vorangegangene Untersuchungen gezeigt, daß die Sorptionsvorgänge in weit höherem Maß von der Radionuklidkonzentration abhängig sind, als es nach Abschn. 5.2.3. zu schließen ist /LK-85/.

6.1. Batch-Versuche

Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Sorptions- und Desorptions-Verteilungskoeffizienten von $\pm 10\%$ Standardabweichung für die zerkleinerten Festgesteine und $\pm 15\%$ für die Quartärproben kann als gut bezeichnet werden. Sie zeigt zugleich die Homogenität der Proben und die gleichbleibende Zusammensetzung der für die Untersuchungen abgewogenen Probenfraktionen.

Die Einstellung der Verteilungsgleichgewichte, d.h. die Konstanz der Meßwerte der Verteilungskoeffizienten, war an den untersuchten Kornfraktionen in den meisten Fällen nach max. 150 h erreicht.

Die gemessenen Sorptions- und Desorptionsgleichgewichte zeigten sich mit Ausnahme des Cs^+ als weitgehend unabhängig von der verwendeten Tracerkonzentration. Eine potentielle Fehlerquelle für die Versuche mit 14-C ist der Fe-Gehalt der Grundwässer (insbesondere beim Wasser 670), der eine Veränderung des pH-Wertes und des Löslichkeitsproduktes zur Folge haben kann. Eine signifikante Verfälschung der Meßwerte ist jedoch durch die starke Pufferwirkung der Gesteinsproben nicht zu erwarten.

Die bei der Sorption von Kationen, z.B. von Sr^{2+} und Cs^+ , oftmals beobachtete starke Beeinflussung der Meßwerte durch den Salzgehalt der Grundwässer tritt bei den Sorptionsexperimenten mit 14-C kaum auf. Dies läßt darauf schließen, daß die Sorption von 14-C im wesentlichen nicht durch die Ionenaustauschvorgänge erklärt werden kann. Den Grundwässern zugesetzte Komplexbildner (EDTA) oder Tenside (IAS) beeinflussen in den gewählten Konzentrationsbereichen die Sorption der Radionuklide nicht merklich.

Die Sorptions- und Desorptions-Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten der untersuchten Radionuklide zeigten sich nur verhältnismäßig wenig abhängig von den in den Versuchen eingesetzten Kornfraktionen, obwohl in Batch-Ansätzen von gleichen Gesteinsmassen der Kornfraktionen < 0.2 mm, $0.2-2$ mm und $2-6$ mm sich die Kornoberflächen etwa wie 100:5:1 verhalten. Stunden für die Sorption überwiegend diese äußeren Oberflächen zur Verfügung, so müßten auch die Sorptionswerte der untersuchten Radionuklide für die einzelnen Kornfraktionen ein ähnliches Verhältnis zeigen. In den Batch-Versuchen wurde jedoch nur in Ausnahmefällen eine Änderung der Sorptionswerte um mehr als den Faktor zwei gefunden, was mit den Ergebnissen der BET-Messungen in Einklang steht (s. Tab.9). Dies kann als Hinweis darauf gedeutet werden, daß nicht nur die äußeren Kornoberflächen für die Sorptionsvorgänge eine Rolle spielen, sondern daß vielmehr auch die inneren Oberflächen der untersuchten porösen Festgesteine an den Sorptionsvorgängen teilnehmen. Danach hätte eine Verkleinerung der Korngrößen durch Abrieb im Verlauf der Batch-Versuche keinen größeren Einfluß auf die Gleichgewichtskoeffizienten, da diese Werte sich sowohl durch Diffusion als auch durch Sorption an den durch Abrieb freigelegten Kornoberflächen einstellen würden. Dies gilt jedoch

nur für poröse Festgesteine der Art wie sie Gegenstand der vorliegender Untersuchungen sind. Für "dichte" Kristalle z.B. SiO_2 Sande gelten andere Sorptionsgesetzmäßigkeiten /KL-85/.

6.2. Durchlaufssäulenversuche

Die in Durchlaufssäulenversuchen gemessenen Retardationsfaktoren der Anionen können zum Teil durch Anionenausschluß oder sterischen Ausschluss verursacht sein. Dies folgt z.B. aus den Ergebnissen mit I^- , welches allgemeinen mindestens so schnell transportiert wird wie der "ideale Vergleichstracer" tritiiertes Wasser, aber dennoch eine merkliche Sorption (ca. 90% Wiedererhaltungsrate) besitzt.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Batch-Versuche zeigen die Retardationsfaktoren insgesamt eine deutlichere Abhängigkeit von den untersuchten Kornfraktionen. Die mit abnehmender Korngröße z.B. für Sr^{2+} in Söhlde Wasser gefundenen höheren Retardationsfaktoren spiegeln sich in den Ergebnissen der Batch-Versuche wider (s. Tab.10b). Bei der Bestimmung von Retardationsfaktoren kommen jedoch die Diffusionsvorgänge an zum Tragen als bei den Batch-Versuchen. Die kinetischen Zusammenhänge Sorption, Diffusion, Rückdiffusion und Desorption der Radionuklide während des Transportes durch die Säulen sind jedoch erst in Ansätzen geklärt /BS-83/.

6.3. Diffusionsversuche

Bei allen Proben wurden nach wenigen Tagen bereits meßbare Durchgänge eingesetzten Radionuklide beobachtet. Dies muß auf reine Diffusionsvorgänge zurückgeführt werden, da an den für die Diffusionsversuche verwendeten Gesteinsplättchen weder vor noch nach den Versuchen (mit herkömmlichen Hilfsmitteln) Risse oder Sprünge festgestellt werden konnten.

Außerdem zeigte sich bei nahezu allen Proben und Radionukliden im Verlauf der Versuche eine starke durch Sorption verursachte Abnahme der Radionuklid-Ausgangskonzentration im aktiven Tank. Diese Tatsache konnte bisher in den Auswertungen nicht berücksichtigt werden, da entsprechende Auswertungsmodelle noch nicht zur Verfügung stehen. Die Vernachlässigung der Abnahme der Ausgangskonzentration hat zur Folge, daß sich die in den Tab.25 und Tab.26 aufgelisteten Diffusionskonstanten D , Kapazitätsfaktoren α und Sorptionskoeffizienten K_D als zu klein ergeben.

Eine Berechnung von Verteilungskoeffizienten aus den Ergebnissen der Diffusionsexperimente, wobei die Diffusionsanordnung als Batch-Anordnung ohne Durchmischung aufgefaßt wird, lieferte zu kleine Werte, da überwiegend noch kein stationäres Sorptionsgleichgewicht in den Gesteinsplättchen (Dicke ca. 9-10 mm) erreicht wurde (s. Abb.21 bis Abb.30). Dieses Versuchsergebnis zeigt auch, daß Batch-Versuche an der Gesteinsfraktion 6-20 mm nicht sinnvoll gewesen wären, da im Rahmen des Untersuchungsprogrammes im Untersuchungszeitraum keine Gleichgewichtseinstellung zu erwarten ist. Die mittlere Eindringtiefe durch Diffusion beträgt für den Zeitraum der Batch-Versuche von ca. 150 h max. ca. 1 mm. Da die Lösung durch die Durchmischung im Batch-Versuch von allen Seiten Zutritt zu den Kornoberflächen hat, kann eine Eindringtiefe von max. 2 mm erreicht werden.

6.4. Sorptionsdaten des Strontiums und Cäsiums

Die Sorptionsdaten von Sr^{2+} und Cs^+ zeigen eine starke Abhängigkeit vom Salzgehalt der verwendeten Grundwässer, wobei jedoch auch in stark salinen Wässern stets noch eine meßbare Sorption auftritt.

Die Auswertung der Diffusionsversuche zeigt, daß ein Teil des Strontiums sehr schnell in die Sedimente diffundiert und sich in den Proben im allgemeinen relativ homogen verteilt.

Cäsium diffundiert ebenfalls verhältnismäßig schnell durch die untersuchten Gesteinsplättchen. Es wird jedoch im gering mineralisierten Söhlde Wasser überwiegend an der Oberfläche der untersuchten Gesteinsplättchen angereichert, während im salinen Wasser 670 eine homogene Verteilung des Cäsiums in den Plättchen beobachtet wird. Offenbar begünstigt der hohe Salzgehalt dieses Wassers einen schnellen Transport in und durch die Gesteinsplättchen.

Die Sorptionswerte des Strontiums werden kaum durch den Trägergehalt beeinflusst. Erst eine Strontium-Konzentration von mehr als 10^{-4} mol/l führt zu einer Verringerung der Sorptionswerte oder zu einer Ausfällung von $SrSO_4$ oder $SrCO_3$. Dagegen zeigen sich die Sorptionswerte des Cäsiums stark vom Trägergehalt abhängig. Sowohl Strontium als auch Cäsium werden erwartungsgemäß /Cl-84//JJ-84/ kaum von Komplexbildnern und Tensiden in ihrem Sorptionsverhalten beeinflusst.

6.5. Sorptionsdaten des Nickels

Nickel wird an den meisten untersuchten Proben nahezu unabhängig vom Salzgehalt des Grundwassers sehr stark sorbiert. Ausgenommen hiervon sind die Proben Ki, Fts und Ek, welche signifikant hohe Schwefelwerte besitzen. Der Schwefelgehalt führt zur Bildung von Nickelsulfid, welches kolloidal in Lösung bleibt und die Sorption erniedrigt.

6.6. Sorptionsdaten des Iodids

Alle untersuchten Sedimentproben zeigen relativ kleine ($< 0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$) Sorptionswerte. Dies gilt insbesondere für die Untersuchungen, die im salinen Wasser 670 durchgeführt wurden. Ausgenommen hiervon sind die Sorptionswerte von Q, Ce, RP und LP in Söhlde Wasser. Die Ursache für die dort gemessenen relativ hohen Sorptionswerte kann jedoch nicht am Söhlde Wasser liegen, da nicht alle Versuche im Söhlde Wasser zu hohen Sorptionswerten des I^- führten. Die Proben Ce, RP und LP besitzen signifikant geringe Gehalte an organischem Kohlenstoff (C_{org}) und Schwefel (S) (s. Tab.2). Ob die hohen Sorptionswerte für Iodid auf diese geringen C_{org} - und S-Gehalte zurückgeführt werden können, bleibt zunächst ungeklärt. Auffallend ist jedoch, daß an diesen Proben auch relativ hohe K_D -Werte für $82-Br^-$ gefunden wurden (s.Tab.14).

6.7. Sorptionsdaten des Kohlenstoffs

Bei den Durchlaufsäulenversuchen wurden für Proben mit Söhle Wasser geringere Retardationsfaktoren als in salinem Wasser gefunden. Bei den Batch-Versuchen wurde an allen untersuchten Gesteinsproben nahezu unabhängig vom Salzgehalt des Grundwassers ebenfalls relativ hohe Sorptionswerte gefunden. Diese Werte werden auch von eventuell im Grundwasser vorhandenen Komplexbildnern oder Tensiden nicht beeinflusst. Die Auswertung der Diffusionsversuche zeigt zumeist eine starke Anreicherung des in den Versuchen eingesetzten ^{14}C an den Oberflächen der Gesteinsproben sowohl auf der Seite des aktiven als auch des inaktiven Tanks. Dies könnte vielleicht durch die Bildung einer neuen karbonatischen Phase an der Oberfläche der Proben oder durch die Einlagerung in das bestehende Kristallgitter verursacht werden.

7. Geplante Weiterarbeit und offene Fragen

Die Versuche werden in ihren wesentlichen Grundzügen an weiteren Proben fortgesetzt. Änderungen werden an der Durchführung der Diffusionsversuche vorgenommen. Hier werden die Gesteinsproben bei gleicher Dicke in ihrer Fläche wesentlich reduziert. Von dieser Änderung wird eine geringere Abnahme der Ausgangsaktivität und somit eine Verbesserung in der Auswertbarkeit der Versuche erhofft. Ferner sind Durchlaufsäulenversuche geplant, bei denen die gefüllten Säulen über Monate mit Grundwasser durchströmt werden, ehe Sorptionsversuche mit Radionukliden (insbesondere ^{14}C) durchgeführt werden. Ziel dieser Versuche ist es ein chemisches Gleichgewicht zwischen dem eingesetzten Grundwasser und den Sedimentproben zu erreichen. Beim Vergleich von Sorptionsexperimenten an frisch gefüllten Säulen und im chemischen Gleichgewicht befindlichen Säulen lassen sich möglicherweise Aussagen über die Bildung und die Sorptionseigenschaften karbonatischer Phasen auf die Sorption von ^{14}C gewinnen.

8. Finanzierung, Mitarbeiter

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

Am Zustandekommen des Berichts waren beteiligt:

_____ als Leiter der Forschungsgruppe und des GSF-Institut für Radiohydrometrie

_____ mit der wissenschaftlich

_____ bei der experimentellen Durchführung und Auswertung der Batch- und Diffusionsversuche sowie bei der Herstellung des Manuskriptes.

_____ mit der experimentellen Durchführung und Betreuung der Durchlaufsäulenversuche.

Für kritische Diskussionen wird den Herren Dipl.-Ing. _____ und Dipl.-Chem. _____ herzlich gedankt.

Literatur-Verzeichnis

- /BC-81/ BO, P., CARLSEN, L.: Ionexchange properties of soil fines. - European Appl. Res. Rept. Nucl. Sci. Technol. Vol. 3, No. 5: 813 (1981)
- /BL-72/ BUSCH, K. F., LUCKNER, L.: Geohydraulik - VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1972)
- /BL-82/ BRADBURY, M. H., LEVER, D., KINSEY, D.: Aqueous phase diffusion in crystalline rock. - Scientific Basis for Nuclear Waste Management V. Proceedings of the Materials Research Society: 569 (1982)
- /BS-83/ BARNEY, S. G.: Radionuclide sorption- and desorption reactions with interbed materials from the Columbia River Basalt Formation. - Geochemical Behaviour of Disposed Radioactive Waste, ACS Symposium Series 246 (1983)
- /CL-84/ CARLSEN, L.: Radionuclide-soil organic matter interactions. - Riso No 194-81-6, Denmark, (1984)
- /CP-61/ HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS: The Chemical Rubber Company, Cleveland Ohio, EDITION 43, (1961)
- /DJ-73/ DEAN, J. A.: Langes Handbook of Chemistry. - Eleventh Ed., McGraw Hill Book Company, New York, (1973)
- /EL-82/ EICHINGER, L.: Bestimmung des Alters von Grundwässern mit Kohlenstoff-14. - GSF-Bericht R 291 (1982)
- /JJ-84/ JENSEN, B. S., JENSEN, H.: Complex formation of selected radionuclides with ligands commonly found in groundwater. - Riso No 194-81-6, Denmark, (1984)
- /KD-79/ KLOTZ, D.: Säulenversuche zur Bestimmung von bodenphysikalischen Kenngrößen bei wassergesättigtem Fließen. - GSF-Bericht R 189 (1979)
- /KL-85/ KLOTZ, D., LANG, H., MOSER, H.: Abschlußbericht für das Vorhaben Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben. - GSF-Bericht im Druck
- /KM-74/ KLOTZ, D., MOSER, H.: Hydrodynamic dispersion as aquifer characteristics - Model experiments by means of radioactive tracers.- Isotope Techniques in Groundwater Hydrology Vol.II, IAEA, Wien: 341 (1974)

- /KS-82/ SKAGIUS, K., NERETNIEKS, I.: Diffusion in crystalline rocks of some sorbing and nonsorbing species. - SKBF/KBS 82 - 12 (1982)
- /LK-85/ LANG, H., KLOTZ, D., MOSER, H.: Reversibility of sorption processes of selected fission products in water saturated media. - Proceedings of the US-FRG Workshop on the Geochemical Behaviour of Radionuclide Migration Dec. 3-6, ANL-ORNL, im Druck
- /MB-83/ MERKEL, B.: Untersuchungen zum Kohlenstoffhaushalt im gesättigtem und ungesättigtem Bereich quartärer Karbonat-schotter. - Hydrochem. hydrogeol. Mitt. 6, München (1983)
- /MH-83/ MEIER, H.: Unveröffentlichte Mitteilung.- Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg (1983)
- /MT-47/ MEYER, S.W., TOMKINS, E. R.: Ion exchange as a separation method: A theoretical analysis of the column separation process. - J. Amer. Soc. 69: 2866 (1947)
- /NJ-84/ NILSON, K., JENSEN, B. S., CARLSEN L.: The migration chemistry of strontium. - Riso No 194-81-6, Denmark, (1984)
- /RJ-77/ ROUTSON, R.C., JANSON, G., ROBINSON, A. V.: 241-Am, 237-Np und 99-Tc sorption on two United States subsoils from different weathering intensity areas. - Health Physics 33: 311 (1977)
- /RK-72/ KRETZSCHMAR, R.: Kulturtechnisches-bodenkundliches Praktikum. - Christian-Albrechts-Universität Kiel (1972)
- /SZ-84/ SCHNEIDER, W., ZACHMANN, D.: Sedimentpetrographische Untersuchungen zur Ermittlung von Gesteinsparametern für die Bestimmung von Sorptionswerten an "Konrad-Gesteinen", sowie Vorschläge geeigneter übertägiger Probennahmepunkte. - Abschlußbericht 1984, durchgeführt im Auftrag der PTB-Braunschweig