



DECKBLATT

Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Re.
EU 137.2	9K	-	MR	RB	0006	00

Titel der Unterlage

Vergleichende Bewertung der mit Sedimenten aus Deckgebirge und Nebengestein der Schachanlage Konrad durchgeführten Sorptions-experimente

Seite:

I.

Stand:

07/87

Ersteller:

PTB

Textnummer:

Stempelfeld:

PSP-Element TP... 9K/21285

zu Plan-Kapitel: 3.9

PL

01.07.87

Freigabe für Behörden

PL

01.07.87

Freigabe im Projekt

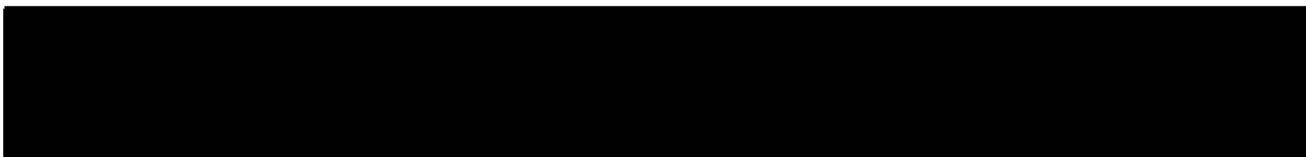
Diese Unterlage unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts sowie der Pflicht zur vertraulichen Behandlung auch bei Beförderung und Vernichtung und darf vom Empfänger nur auftragsbezogen genutzt, vervielfältigt und Dritten zugänglich gemacht werden. Eine andere Verwendung und Weitergabe bedarf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

Vergleichende Bewertung der mit Sedimenten aus Deckgebirge und Nebengestein der Schachanlage Konrad durchgeführten Sorptions-
experimente

1. Einleitung

Der Nachweis der Langzeitsicherheit des geplanten Endlagers Konrad basiert auf der Modellierung der Radionuklid- ausbreitung aus dem Bereich des Grubengebäudes durch die Geosphäre bis in oberflächennahe Grundwässer. Der Transport der Radionuklide wird u. a. durch Sorptionsvorgänge an den Gesteinen des Ausbreitungsweges gegenüber dem Transportmittel Wasser verzögert. Um diese Rückhaltung der Radionuklide im Deckgebirge und Nebengestein in den Modellrechnungen berücksichtigen zu können, wurden die Sorptionseigenschaften der standortspezifischen Gesteins-/Grundwasser-Systeme in einem umfangreichen experimentellen Programm untersucht. Die dabei eingesetzten Experimentiertechniken sind in /1/ beschrieben. Detaillierte Erläuterungen der Versuchsdurchführung und -auswertung finden sich in /2/, /3/, /4/ und /5/. Nachfolgend werden eine vergleichende Bewertung der Experimentiertechniken vorgenommen sowie die Argumente zusammengefaßt, die für die Heranziehung der Sorptionskoeffizienten der Batch-Versuche (R_S -Werte) für die Modellrechnungen maßgebend waren.

...



2. Bewertung der Experimentiertechniken

Um die in den Laborversuchen ermittelten Sorptionsdaten auf die natürlichen Verhältnisse des Standortes Konrad übertragen zu können, müssen die Experimente die standortspezifischen geologischen, hydrogeologischen und geochemischen Randbedingungen möglichst weitgehend abdecken. Als eine Voraussetzung hierfür wurden die Sorptionseigenschaften der Gesteine nach 3 prinzipiell unterschiedlichen Verfahren bestimmt /1/:

- In Durchlaufsäulenversuchen zur Bestimmung der dynamischen Transportvorgänge.
- In Batch-Versuchen (Schüttelversuche und Umlaufsäulenversuche) zur Bestimmung der Sorptionsgleichgewichte.
- In Diffusionsversuchen zur direkten Bestimmung des Eindringverhaltens von Radionukliden in die Festgesteinsmatrix.

Die Batch- und Durchlaufsäulenversuche an Konrad-Gesteinen erfolgten mit körnigem Material, aus dem mittels Siebung drei Kornfraktionen gewonnen wurden /5/. Für die Diffusionsexperimente wurden Festgesteinsproben eingesetzt. Die Formationswässer und Gesteine wurden vor den Sorptionsexperimenten äquilibriert, so daß die physikalisch-chemischen Randbedingungen weitgehend den natürlichen Verhältnissen entsprechen haben, wie insbesondere durch die Messung der Eh- und pH-Werte /3/ belegt wird.

2.1 Durchlaufsäulenversuche

In Durchlaufsäulenversuchen wird das Sorbens von der wäßrigen Phase durchströmt, so daß mit dieser Technik vor allem die Verhältnisse in natürlichen Grundwasserleitern angenähert werden können. Die dabei einzuhaltenden geringen Filtergeschwindigkeiten erfordern sehr lange Versuchszeiten bis

zur Erreichung der Verteilungskonstanz sowie zur Minimierung von sorptionskinetischen Einflüssen. Die umfangreichen Sorptionsexperimente mit einer systematischen Variation relevanter Parameter wurden daher nicht mit der Säulentchnik, sondern nach der Batch-Methode durchgeführt.

Bei Durchlaufsäulenexperimenten werden aus gemessenen Retardationen der Radionuklide Verteilungskoeffizienten (K_D -Werte) berechnet. Ein Vergleich dieser dynamisch ermittelten K_D -Werte mit den statischen R_S/R_D -Werten der Batch-Versuche zeigt eine weitgehende Übereinstimmung bei Anwendung optimierter Säulenparameter. Bei einigen Durchlaufsäulenexperimenten, z. B. mit C 14 und der Probe "Kimmeridge" als Sorbens /2/, lagen i. a. die ermittelten K_D -Werte unter den R_S -Werten der entsprechenden Batch-Versuche.

Das bedeutet nicht, daß unter natürlichen Bedingungen mit einer geringeren Sorption des betreffenden Radionuklids, als in den Batch-Versuchen ermittelt, gerechnet werden muß. Vielmehr hat sich in allen Fällen, wo dieser Effekt auftrat, gezeigt, daß der geringere K_D -Wert mit einer nicht vollständigen Wiedererhaltungsrate verknüpft ist. Der Effekt kann daher so interpretiert werden, daß sich die eingesetzte Menge des Radionuklids beim Durchströmen der Säule in einen mobileren Teil (entsprechend einer reversiblen Sorption bzw. schnellen Desorption) und in einen wenig beweglichen Teil (entsprechend einer "irreversiblen" Sorption bzw. langsamen Desorption) aufteilt. Der K_D -Wert charakterisiert daher nur das Sorptionsverhalten des beweglicheren Anteils.

2.2 Batch-Versuche

Diese Experimentiertechnik umfaßt Schüttel- und Umlaufsäulenversuche und stellt eine statische Methode zur Ermittlung von Gleichgewichtsverteilungen von Radionukliden zwischen Sedimentprobe und wäßriger Lösung dar. Im Gegensatz zu den Durchlaufsäulenversuchen spielen bei Batch-Versuchen hydraulische Vorgänge, Dispersion und Reaktionskinetik keine Rol-

le. Bei geeigneter Versuchsdurchführung lassen sich jedoch auch kinetische Daten gewinnen.

Die im Vergleich zu Durchlaufsäulenversuchen geringen Laufzeiten der Schüttelversuche ermöglichen eine einfache Durchführung von Versuchsreihen mit Parametervariation.

Bei Schüttelversuchen kann es durch die mechanische Beanspruchung zu Änderungen der Kornverteilung und damit zur Entstehung neuer Oberflächen kommen, wodurch möglicherweise zu hohe Sorptionskoeffizienten gemessen werden. Um diesen Effekt zu minimieren und trotzdem eine ausreichende Durchmischung zu erzielen, wurden die Sorptionsproben daher in Intervallen und schonend, z. B. in einer Rotations-schüttelmaschine bewegt.

Die Untersuchungen an Konrad-Gesteinen haben gezeigt, daß keine bzw. nur eine geringfügige Abhängigkeit der Sorptions-/Desorptionskoeffizienten von der Korngröße besteht. Die vom Staatlichen Forschungsinstitut Bamberg durchgeführte Bestimmung der Kornoberflächen zeigte nur geringfügige Unterschiede für die einzelnen Kornfraktionen. Das bedeutet, daß die Sorption der Radionuklide im wesentlichen an inneren Oberflächen des Sorbens erfolgt. Auch von daher erscheint es ausgeschlossen, daß Oberflächeneffekte als Folge der mechanischen Beanspruchung der Proben die gemessenen Sorptionsdaten nennenswert beeinflußt haben.

Bei den zu den Batch-Verfahren zählenden Umlaufsäulenversuchen, die eine sehr geringe mechanische Belastung der Sedimentproben bewirken, wird eine radionuklidhaltige Lösung im Kreislauf bis zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichts über eine kleine Säule gepumpt. Umlaufsäulenversuche sind jedoch sehr zeitaufwendig und erfordern einen erheblichen experimentellen Aufwand. Darüber hinaus kann die Sorption von Radionukliden an den Apparaturmaterialien (Pumpen, Schläuche, Filter etc.) nicht mehr vernachlässigt werden.

Die in den Batch-Versuchen bestimmten Sorptionsdaten werden durch die Ergebnisse der Säulenversuche bestätigt. Die in einigen Fällen beobachteten Unterschiede zwischen dynamisch ermittelten K_D -Werten und statischen R_S -Werten können - wie bereits angesprochen - durch eine Festlegung bzw. sehr langsame Desorption eines Teils der eingesetzten Radionuklidmenge in den Säulenversuchen erklärt werden. Die Übereinstimmung der mit prinzipiell unterschiedlichen Untersuchungsmethoden erhaltenen Ergebnisse bestätigt die Übertragbarkeit der in Laborversuchen gemessenen Sorptionsdaten auf die natürlichen Verhältnisse.

2.3 Diffusionsversuche

Die an Festgesteinsproben durchgeführten Diffusionsuntersuchungen hatten zum Ziel, die gemessenen Sorptionsdaten mit einer zusätzlichen Methode abzusichern. Die mit Hilfe der üblichen Transportgleichungen abgeleiteten K_D -Werte lagen z. T. deutlich unter den Sorptionswerten der Schüttel- und Säulenversuche. Als Ursache hierfür kommt z. B. bei stärker sorbierenden Nukliden ein Einfluß der Diffusion der sorbierten Phase in Frage /3/. Auch ist in einigen Fällen die erforderliche Konstanz der Ausgangsaktivität über die gesamte Versuchsdauer nicht gewährleistet /2/.

Mit neueren Auswerteverfahren, die zeitabhängige Konzentrationsänderungen berücksichtigen /6/ bzw. den durch Sorptionseffekte beeinflussten Diffusionskoeffizienten mit dem von Sorptionseffekten unbeeinflussten Diffusionskoeffizienten der Porenlösung verknüpfen /4/, /7/, wird eine zum Teil sehr gute Übereinstimmung zwischen den aus Diffusionsmessungen und Batch- bzw. Säulenversuchen ermittelten Sorptionsdaten erhalten.

3. Sorptionsdaten für Modellrechnungen

Wie in Abschnitt II.2 angesprochen, wurden mit der Batch-Technik umfangreiche Untersuchungen mit einer systematischen Variation der relevanten Parameter, wie z. B.

- aerobe/anaerobe Bedingungen
- Eh- und pH-Wert
- Korngröße
- Volumen/Masse-Verhältnis
- Einfluß von Komplexbildnern
- Kolloidbildung
- Konzentration des Radionuklids
- Versuchsdauer
- Salzgehalt der Wässer

durchgeführt.

Mit diesen Untersuchungen sollten die Parameter identifiziert werden, die das Sorptionsverhalten der Radionuklide beeinflussen und ihr Einfluß quantifiziert werden.

Diese Experimente haben u. a. gezeigt, daß

- die Äquilibrierung von Gesteinen und zugehörigen Wässern zu systemspezifischen Bedingungen mit z. B. charakteristischen Eh- und pH-Werten führt. Die große Pufferkapazität der Systeme bewirkt auch nach erzwungenen Änderungen von Eh- und pH-Wert eine Rückkehr zu den ursprünglichen Werten. Dieses Verhalten gewährleistet, daß die Experimente unter Bedingungen durchgeführt wurden, die weitgehend den natürlichen Verhältnissen entsprachen.
- das Sorptionsverhalten der Elemente Zr, Th, Ac, Pu, Am, Pb und Ni sehr stark von der Anwesenheit von Komplexbildnern, insbesondere EDTA beeinflusst wird. Demgegenüber sind eventuelle Einflüsse unterschiedlicher Experimentiertechniken und Abweichungen von den natürlichen Randbedingungen zu

vernachlässigen.

- das Sorptionsverhalten des U wird sehr stark von der Elementkonzentration bestimmt. Auch in diesem Fall dürfte dieser Effekt andere Einflüsse überdecken.

Entsprechend der aus der Modellierung der großräumigen Grundwasserbewegung abgeleiteten Randbedingungen ist längs des gesamten Ausbreitungspfades ein Einfluß des Komplexbildners EDTA und der Elementkonzentration beim U zu betrachten /1/. Da der Einfluß dieser Parameter mit der Batch-Technik untersucht wurde, wurden daher die R_S -Werte der Schüttelversuche für die Modellierung der Radionuklidausbreitung zugrunde gelegt. Die Zulässigkeit dieser Vorgehensweise ergibt sich, wie in den vorhergehenden Kapiteln gezeigt wurde, durch einen Vergleich der mit den unterschiedlichen Experimentiertechniken erhaltenen Sorptionsdaten.

4. Literaturverzeichnis

- /1/ G. Tittel, A. Hollmann, G. Stier-Friedland, E. Warnecke:
Ableitung von Sorptionsdaten aus experimentellen Untersuchungen - Schachanlage Konrad - , Interner Arbeitsbericht der PTB, PTB-SE-IB-7, November 1986
- /2/ D. Klotz, H. Lang, H. Moser: Experimentelle Untersuchungen zur Radionuklidmigration in der Umgebung des geplanten Endlagers für radioaktive Abfälle in der Schachanlage Konrad
Untersuchungsprogramm I, GSF-Bericht 34/85
Untersuchungsprogramm II, GSF-Bericht 35/86
- /3/ J. I. Kim, F. Dienstbach, G. Birebent, R. Cisneros, M. Hämmerle, J. Schiller: Nuklidmigration (Np, Pu, Am, Tc) im Deckgebirge des Endlagerorters Konrad, Bericht der TU München, RCM 03585, Dezember 1985
- /4/ H. Meier, E. Zimmerhackl, G. Zeitler, P. Menge, W. Hecker:
Bestimmung des Sorptions-/Desorptionsverhaltens ausgewählter Radionuklide (U, Th, Ra u. a.) an repräsentativen Gesteinen für den Standort Schachanlage Konrad, Berichte des Staatlichen Forschungsinstituts für Geochemie, Bamberg, vom Dezember 1984 und Dezember 1985
- /5/ H. Brühl, H. Klusmann, D. Lange, C. Trapp:
Probenahme von repräsentativen Gesteinen und Wässern für den Standort Schachanlage Konrad. Experimentelle Untersuchungen zum Sorptions-/Desorptionsverhalten der Gesteine für die Radionuklide Selen, Zirkon/Niob und Technetium, Bericht der FU Berlin, August 1985
- /6/ C. Wolfrum, H. Lang, H. Moser: Zur Auswertung von Diffusionsversuchen: Vergleich zweier Verfahren, PTB-SE-14, J. I. Kim, E. Warnecke (Herausgeber): Chemie

und Migrationsverhalten der Aktinoide und Spaltprodukte in natürlichen aquatischen Systemen (Vorträge des 66. PTB-Seminars), S. 208 - 217, Oktober 1986

- /7/ H. Meier, W. Hecker, E. Zimmerhackl, G. Zeitler, P. Menge: Zur Ableitung von K_D -Werten aus Diffusionsversuchen,
PTB-SE-14, J. I. Kim, E. Warnecke (Herausgeber): Chemie und Migrationsverhalten der Aktinoide und Spaltprodukte in natürlichen aquatischen Systemen (Vorträge des 66. PTB-Seminars), S. 208 - 217, Oktober 1986