



DECKBLATT

EU 139.3	Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.
	N A A N	N N N N N N N N N N	N N N N N N	X A A X X	A A	N N N N	N N
	9K	352142.30	-	MR	RB	0010	00

Titel der Unterlage: Anlage zu den Konrad-Berichten vom Dezember 1984 und Dezember 1985: Bestimmung des Sorptions- /Desorptionsverhaltens ausgewählter Radionuklide (U, Th, Ra u.a.) an repräsentativen Gesteinen für den Standort Schachanlage Konrad	Seite:
	I.
Ersteller: Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg	Stand:
	10.06.87
	Textnummer:

Stempelfeld:

PSP-Element TP. 9K/212854		zu Plan-Kapitel: 3.9.4	
	PL	PL	
	Freigabe für Behörden	Freigabe für Projekt	

... Diese Unterlage unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts sowie der Pflicht zur vertraulichen Behandlung auch bei Beförderungsmaßnahmen. Vervielfältigung und Verbreitung, auch auszugsweise, ist ohne schriftliche Genehmigung der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt. Jede weitere Verwendung und Weitergabe bedarf der ausdrücklichen Zustimmung der PTB.

A n l a g e

zu den K o n r a d - Berichten
vom Dezember 1984 und Dezember 1985

mit dem Thema

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

Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg

10. Juni 1987

Inhaltsangabe

	Seite
Vorbemerkung	1
1. Anmerkungen zu beiden Berichten	
1.1. Temperatureinfluß	
1.2. Filtrationsschritt/Phasentrennung	
1.3. Parametervariationen	2
2. Anmerkungen zum Konradbericht vom Dezember 1984	3
2.1. Abschnitt über Löslichkeiten im Bericht 1985	
2.2. Übertragbarkeit der Löslichkeiten auf das Grubengebäude	4
3. Anmerkungen zum Konradbericht vom Dezember 1985	
3.1. Wandadsorption	
3.2. Berücksichtigung der Wandadsorption/ Kontrollmessungen	5

Vorbemerkung

Da sich zur Versuchstechnik und zu den Ergebnissen der Konrad-Berichte des Instituts vom Dezember 1984 und 1985 einige Fragen ergaben, schien es angebracht, einige Punkte zu verdeutlichen bzw. zu ergänzen. Die vorliegende Anlage faßt diese Anmerkungen zusammen.

1. Anmerkungen zu beiden Berichten

1.1. Temperatureinfluß

Die im Vorhaben Konrad I durchgeführten Messungen ließen erkennen, daß exotherme und endotherme Prozesse bei der Nuklidsorption eine Rolle spielen (vgl. Ko I, S. 78-90). Nach den Ergebnissen des Vorhabens Konrad II konnte dabei ausgeschlossen werden, daß die Temperatureffekte auf die Sorptionskinetik, d.h., auf Auswirkungen der Aktivierungsenergie, zurückgehen (vgl. Ko II, S. 75 - 77).

Das bisher vorliegende Versuchsmaterial reicht aber noch nicht aus, eine befriedigende Erklärung für die Ursache des Temperatureffekts der Sorption zu geben.

1.2. Filtrationsschritt/Phasentrennung

Die Phasentrennung nach der Konditionierung sowie nach dem Sorptions- und Desorptionsversuch bildet einen im US/FRG-Workshop (vgl. Lit. Ko I [11], Ko II [16]) vereinbarten Arbeitsschritt der Batch-Technik. Mit diesem Schritt sollen suspendierte Gesteins- bzw. Sedimentpartikel, an denen evtl. Radionuklide sorbiert sind, aus der Lösung entfernt werden. Diese Partikel würden ja nach dem Sorptions- bzw. Desorptionsversuch zur festen Phase zählen und ohne Abtrennung fälschlicherweise der Lösungsphase zugezählt werden.

Der Filterdurchmesser von 0,45 µm wurde dabei den geologischen Bedingungen angepaßt, nach denen Ionen, Kolloide und sonstige Spezies mit einem Durchmesser kleiner 0,45 µm

durch Böden, Sedimente und entlang von Gesteinskorn Grenzen migrieren können (vgl. z.B.: A.M. Gibling, B.D. Batts and D.J. Swaine: Laboratory simulation studies of uranium mobility in natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta 45, 699, 1981).

1.3. Parametervariationen

Die zu den Parameterversuchen herangezogenen Sediment/Grundwasser-Systeme wurden unter dem Gesichtspunkt ausgewählt, den komplexen Charakter der Sediment/Grundwasser/Nuklid-Systeme beispielhaft zu erfassen. Insbesondere wurde durch die getroffene Auswahl angestrebt, eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf eine möglichst große Anzahl von Sediment/Grundwasser-Systemen zu gewährleisten. In diesem Zusammenhang mußte vor allem berücksichtigt werden, daß neben den auf die Sorptions- und Desorptionskoeffizienten der Nuklide einwirkenden Parametern besonders auch die Zusammensetzung des Grundwassers (wie die Kationen- oder Anionenkonzentration) sowie die physikalischen (BET-Oberfläche u.a.) und chemischen Eigenschaften der Gesteine (Austauschkapazität, Zusammensetzung, Reaktionsneigung im Fall der Einwirkung der flüssigen Phase usw.) bei den Verteilungsmessungen von Bedeutung sind.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde folgende Auswahl getroffen:

- zur Messung von Salzeinflüssen möglichst schwach salinates Wasser (Söhlde Wasser), um den nuklidspezifischen Salzeffekt zu erkennen
- zur Messung von pH-Effekten möglichst Tonstein- und Tonmergel-haltige Sedimente, um eine bei niedrigen pH-Werten nicht ausschließbare Auflösung der Gesteinsproben (insbesondere von Kalksteinen) zu vermeiden

- zur Messung von V/M-Einflüssen möglichst Tonmergelgesteine und Tonsteine, da bei diesen aufgrund einer starken Sorption Änderungen der R_S/R_D -Werte durch den V/M-Effekt besser nachweisbar und beschreibbar schienen
- zur Prüfung des EDTA-Einflusses möglichst schwach salinates Wasser, um die bei hohen EDTA-Konzentrationen einsetzenden Ausfällungen zu vermeiden
- zur Messung der Wirkung der Salinität der Grundwasserproben (z.B. auf die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit oder den Komplexbildnereinfluß) Einsatz von Sediment/Grundwasser-Systemen mit einer schwach und stark salinaren Komponente
- zur Prüfung der Wirkung der Salinität der Grundwasserproben auf das Sorptionsverhalten Vergleich der R_S/R_D -Werte einiger ausgewählter Nuklide in Systemen mit einer schwach und stark salinaren Komponente.

2. Anmerkungen zum Konradbericht vom Dezember 1984

2.1. Abschnitt über Löslichkeiten im Bericht 1985

Im Bericht zum Vorhaben Konrad II wurde unter Heranziehung von Literaturdaten ein Überblick über Löslichkeitsgrenzen von Uran, Thorium, Radium, Blei, Actinium und Nickel gegeben (vgl. Ko II, S. 77 - 81). Bei Diskussion dieser Löslichkeitsdaten darf jedoch nicht übersehen werden, daß die Löslichkeit eines Nuklids von verschiedenen Parametern, wie pH, Eh, Ionenstärke des Grundwassers sowie von der Art und Konzentration natürlicher oder künstlicher Komplexbildner beeinflußt wird. Auch die u.a. vom pH-Wert abhängige Bildung polynuklearer Hydrolyseprodukte kann sich bei einigen Nukliden (wie z.B. dem Thorium) auf deren Löslichkeit auswirken. D.h., es muß mit einer Abhängigkeit der Nuklidlöslichkeit von der Art des Grundwassers gerechnet werden.

Die an Hand von Literaturangaben, teilweise für verschiedene pH-Werte, abgeleiteten Löslichkeitsdaten wurden deshalb im stark salinaren Grundwasser (Hilswasser) überprüft. Die Versuche bestätigten, daß folgende Löslichkeitsgrenzen (bei pH < 10) angenommen werden können:

- für Uran $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l
- für Thorium $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l
- für Blei $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l
- für Nickel $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

2.2. Übertragbarkeit der Löslichkeiten auf das Grubengebäude

Bei der experimentellen Prüfung der Löslichkeiten wurde ein dem salinaren Formationswasser des Korallenooliths in der Zusammensetzung ähnliches Wasser eingesetzt. Die im Bericht zum Vorhaben Konrad II vorgelegten und experimentell bestätigten Löslichkeiten können somit auf die im Vorhaben Konrad I untersuchten Sediment/Grundwasser-Systeme, die für das Grubengebäude wichtig sind, übertragen werden.

3. Anmerkungen zum Konradbericht vom Dezember 1985

3.1. Wandadsorption

Beim Schüttelversuch muß mit einer mehr oder weniger starken Adsorption der Radionuklide an Gefäßwänden gerechnet werden. Aus Lagerungs- bzw. Äquilibrierungsversuchen (vgl. z.B. Ko I, S. 45 - 51 und Ko II, S. 38 - 44) ist dabei zu ersehen, daß die Adsorption von der Art des Radionuklids, der Ladung der Nuklidspezies, dem Gefäßmaterial und der Salinität des Grundwassers abhängt. Darüber hinaus beeinflusst beim Schüttelversuch auch die spezifische Oberfläche des Gesteins die Menge des an der Gefäßwand adsorbierten Radionuklids.

3.2. Berücksichtigung der Wandadsorption/Kontrollmessungen

Zur Vermeidung von Wandadsorptionsfehlern ist es notwendig, den Einfluß der Radionuklidadsorption an den Gefäßwänden bei Auswertung von Batchversuchen zu berücksichtigen.

Hierzu wurde wie folgt verfahren:

1. In Blindproben, d.h., in Grundwasser/Radionuklid-Proben ohne Sediment, wurde parallel zum Batchversuch geprüft, inwieweit im jeweils untersuchten Radionuklid/Grundwasser-System eine merkliche Wandadsorption vorliegt (vgl. Abschnitt 2.4.3.6. im Bericht Ko II, S. 26). Bei einer geringen bzw. fehlenden Wandadsorption, wie z.B. beim Radium, Uran und Nickel, konnten die Sorptions- und Desorptionskoeffizienten mit den ungestörten c_A -Werten berechnet werden.
2. Bei einer durch Kontrollmessungen (nach Abschnitt 2.4.3.6.) nachgewiesenen starken Wandadsorption wurde im Fall der gammastrahlenden Nuklide die am Sediment sorbierte Radionuklidmasse m_{sand} gamma-spektrometrisch bestimmt (vgl. hierzu Abschnitt 2.4.1.2. im Bericht Ko II, S. 23) und die Ausgangskonzentration c_A unter Berücksichtigung der Massenkonzentrationen des Nuklids am Ende der Sorptions- (c_E^S) bzw. Desorptionsmessung (c_E^d) nach folgender Gleichung abgeleitet (V = Lösungsvolumen):

$$c_A = (m_A + c_E^S \cdot V + c_E^d \cdot V) / V \quad (\text{g/ml}) \quad (1)$$

Bei einer auf diese Weise erhaltenen Massenbilanz von 100 % konnte bei ähnlichen Radionuklid/Grundwasser/Sediment-Systemen auch der c_A -Wert der äquilibrierten Ausgangslösung zu den Berechnungen herangezogen werden.