

Planfeststellungsverfahren zur Stilllegung des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben

Verfahrensunterlage

Titel: Nuklidmigration im Deckgebirge des ERAM (DGL)
Ergebnisbericht zur Sorption am Salzton

Autor: Vejmelka, P., Lützenkirchen, J., Gompper, K., Nebelung, C. & Baraniak, L.

Erscheinungsjahr: 2003

Unterlagen-Nr.: P 173

Revision: 00

Unterlagenteil:



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	3
2	Versuchsdurchführung	4
2.1	Allgemeiner Überblick über die Vorgehensweise	4
2.2	Konditionierung der Materialien	5
2.2.1	Konditionierung des Versatzmaterials mit Lösung 1 und 3	5
2.2.2	Konditionierung des Salztons mit den vorkonditionierter Lösung 1 und Lösung 37	37
2.3	Sorptionsexperimente	7
2.3.1	Vorbemerkungen	7
2.3.2	Parameter der Sorptionsexperimente	8
2.3.3	Berechnung der R_s -Werte	9
3	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Sorption am Salzton	10

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Im Rahmen des Projektes „9 M 212 230-62 Nuklidmigration im Deckgebirge des ERAM (DGL)“ wurde die Sorption der Radionuklide Uran, Plutonium, Americium, Cäsium, Radium und Kohlenstoff-14 am Salzton aus dem Hutgestein in endlagerrelevanten Salzlösungen untersucht. Für die Sorptionsexperimente wurden zwei **Volumen/Masse-Verhältnisse** ausgewählt ($V/M = 6 \text{ ml/g}$ bzw. 10 ml/g).

Als flüssige Phasen wurden in Anlehnung an Vorgaben des Arbeitskreises HAW-Produkte¹ eine quinäre Salzlösung (Lösung 1) mit den Hauptbestandteilen Magnesium, Natrium, Kalium, Chlorid und Sulfat und eine Salzlösung, die hauptsächlich Natriumchlorid enthält (Lösung 3), eingesetzt (s. Abbildung 1-1).

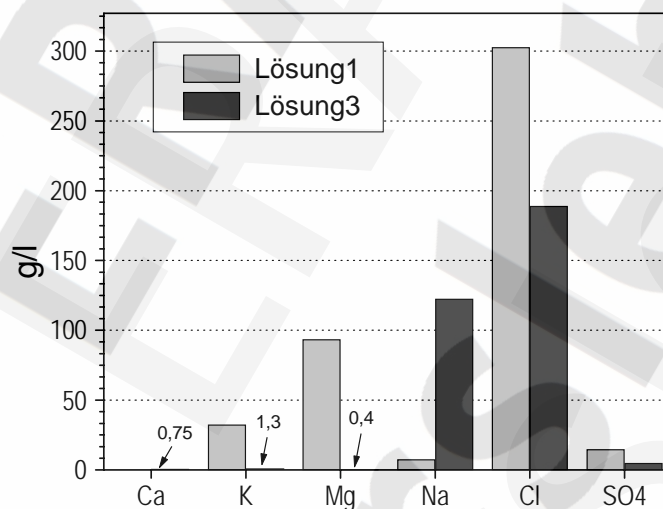


Abbildung 1-1: Zusammensetzung der Lösungen 1 und 3 nach der Vorgabe des Arbeitskreises HAW-Produkte

Für die Experimente zur Rückhaltung der Radionuklide Uran, Plutonium, Americium, Cäsium, Radium und Kohlenstoff-14 im Hutgestein des ERAM (Sorption am Grauen Salzton) wurden die beiden Salzlösungen (Lösung 1 und Lösung 3) verwendet, die zunächst jeweils mit dem Versatzmaterial und anschließend mit Grauem Salzton konditioniert worden waren.

¹ B. Kienzler, A. Loida (Hrsg.): Endlagerrelevante Eigenschaften von hochradioaktiven Abfallprodukten -Charakterisierung und Bewertung – Empfehlungen des Arbeitskreises HAW-Produkte
Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6651, September 2001

2 Versuchsdurchführung

2.1 Allgemeiner Überblick über die Vorgehensweise

Die experimentellen Arbeiten wurden unter kontrollierten anaeroben Bedingungen in Inertgas-Handschuhboxen durchgeführt. Zur Ermittlung der Sorptionsdaten dienten sog. Batch-Versuche, damit bei der großen Probenzahl in der zur Verfügung stehenden Zeit eine ausreichende Anzahl von Sorptionsexperimenten durchgeführt werden konnte. Die experimentelle Vorgehensweise entsprach dem Verfahren, das am Institut für Radiochemie der TU München bei den Arbeiten zur Radionuklidmigration im Zusammenhang mit Untersuchungen zu Gorleben² und am Institut für Nukleare Entsorgung des Forschungszentrums Karlsruhe für die Sorptionsuntersuchungen zur Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben angewandt wurde³. Die Vorgehensweise wurde so gewählt, dass eine möglichst große Angleichung der Laborbedingungen an die natürlichen Gegebenheiten erreicht wurde.

Abbildung 2-1 zeigt schematisch die Vorgehensweise bei der Durchführung der Sorptionsexperimente. Feststoff (Versatzmaterial bzw. Salzton) und Salzlösung wurden zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts im vorgegebenen Volumen/Masse-Verhältnis (V/M) zusammengebracht und ausreichend lange kontaktiert (inaktive Konditionierung). Die Gleichgewichtseinstellung wurde durch begleitende Analysen kontrolliert. Danach wurden Feststoff und Flüssigphase getrennt.

Die konditionierte Lösung wurde mit einer Radionuklidlösung versetzt und diese Lösung wiederum bis zur Einstellung des Gleichgewichts gelagert (aktive Konditionierung). Nachdem sich in der Lösung eine konstante Radionuklidkonzentration eingestellt hatte, wurde diese Lösung mit dem konditionierten Feststoff aus der inaktiven Konditionierung im vorgegebenen V/M-Verhältnis zusammengebracht und in Abhängigkeit von der Kontaktzeit die Sorption des Radionuklids am Feststoff bestimmt.

² J. I. Kim et al.: Nuklidmigration (Tc, Np, Pu, Am) im Deckgebirge des Endlagers Gorleben, Abschlussbericht, RCM 00693 (Januar 1993)

³ P. Vejmelka et al.: Abschlussbericht zum Projekt "Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM)", PSP-Nr. 9M 212 230-61 (1999)

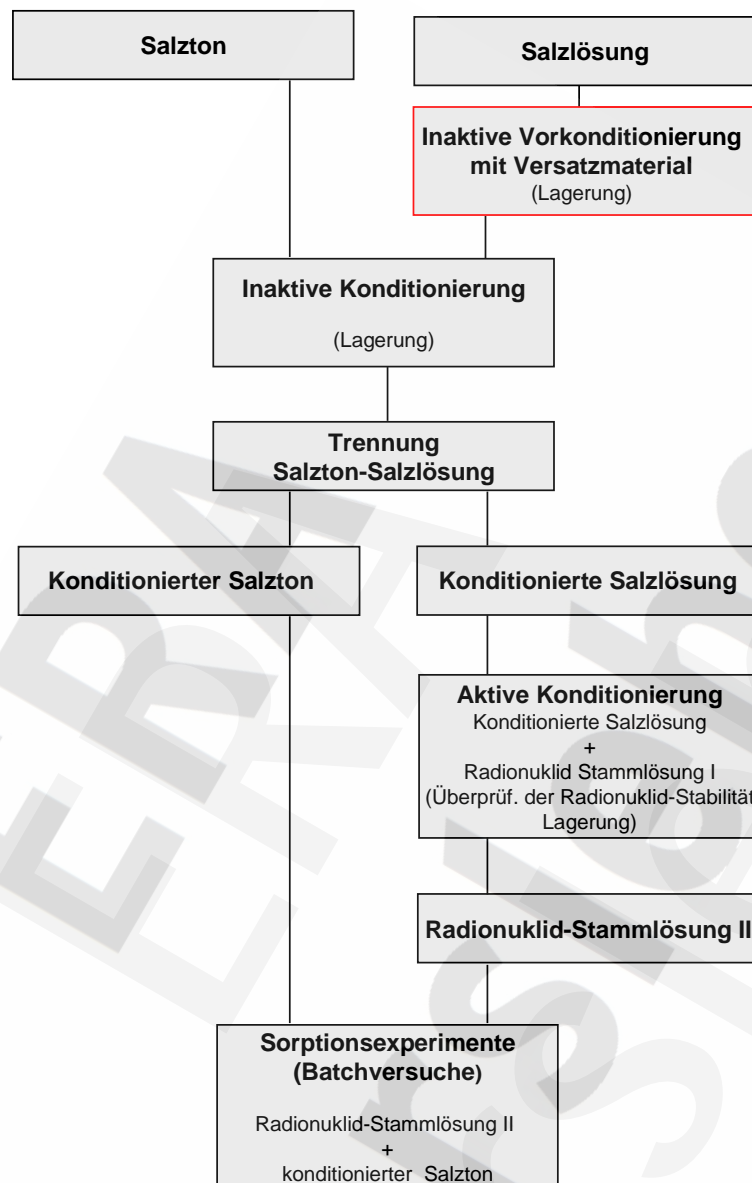


Abbildung 2-1: Vorgehensweise bei der Konditionierung der Salzlösungen

2.2 Konditionierung der Materialien

2.2.1 Konditionierung des Versatzmaterials mit Lösung 1 und 3

Zur inaktiven Konditionierung unter anaeroben Bedingungen (Argon) wurden in Inertgas-Handschuhboxen die entsprechenden Mengen Feststoff (Fraktion < 1 mm) und Salzlösung in 3-Liter-Weithalsgläsern zusammengegeben (Volumen/Masse = 6 ml/g). Die Probegefäße

wurden in der Inertgasbox bei Raumtemperatur gelagert. Alle Probegefäße wurden täglich einmal gut durchgeschüttelt.

Zusätzlich zur inaktiven Konditionierung wurden Proben angesetzt, um den zeitlichen Verlauf der chemischen Wechselwirkung zwischen den Salzlösungen und den Feststoffen zu beobachten. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben genommen und zentrifugiert. Nach Filtration der Salzlösungen über 450 nm Membranfilter wurden folgende Parameter bestimmt:

- pH-Wert
- Redoxpotential (Eh-Wert)
- Kationen- und Anionenkonzentration.

In Tabelle 2-1 sind pH-Werte, Redoxpotentiale und die Zusammensetzung der konditionierten Systeme zusammengefasst.

Tabelle 2-1: Parameter der Salzlösungen für die Sorptionsuntersuchungen am Salzbeton nach der inaktiven Konditionierung

	L1-Salzbeton	L3-Salzbeton
pH	6,0	10,6
Eh (mV)	39	-250
Mg (mg/l)	91500	250
Ca (mg/l)	320	1150
Na (mg/l)	9275	130250
K (mg/l)	13850	3025
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	530	4431

In Lösung 1 stellte sich nach 90 Tagen Kontakt mit Salzbeton ein pH-Wert von 6,0 ein, in Lösung 3 ergab sich ein Wert von 10,6.

Die Redoxpotentiale waren niedriger als in den Ausgangslösungen. In Lösung 1 fiel der Eh-Wert von 83 mV auf 39 mV, in Lösung 3 erniedrigte sich der Wert innerhalb von 90 Tagen von -142 mV auf -250 mV.

Wesentliche Änderungen bei der Lösungszusammensetzung wurden aufgrund des großen Lösungsüberschusses beim V/M-Verhältnis von 6 ml/g nicht beobachtet.

2.2.2 Konditionierung des Salztons mit den vorkonditionierter Lösung 1 und Lösung 3

Für die Konditionierung des Salztons wurden die mit dem Salzbeton vorkonditionierten Salzlösungen im V/M-Verhältnis von 6 ml/g eingesetzt.

Es wurde beobachtet, dass sich der pH-Wert der Lösungen zu Beginn der Konditionierung rasch erniedrigte und dann konstant blieb. In Lösung 1 verringerte sich der pH-Wert von 6,0 auf 5,7 und in Lösung 3 von 10,6 auf 7,3. Das Redoxpotential änderte sich in Lösung 1 nur geringfügig von 39 mV auf 67 mV. Dagegen wurde in Lösung 3 ein deutlicher Anstieg von -250 mV auf 72 mV beobachtet.

Wesentliche Änderungen bei der Zusammensetzung der Salzlösungen wurden nicht festgestellt. Röntgenbeugungsuntersuchungen an den Salztонproben zeigten bei den Phasenbestandteilen ebenfalls keine nennenswerten Änderungen.

2.3 Sorptionsexperimente

2.3.1 Vorbemerkungen

Der Term Sorption umfasst in dem vorliegenden Text jede Art makroskopisch beobachteter Immobilisierung der gelösten Stoffe in Anwesenheit eines potentiell immobilisierend wirkenden Feststoffs. Dies beinhaltet echte Adsorption (an Oberflächen), Absorption (Aufnahme in eine Feststoffmatrix) und Ausfällung (an Oberflächen und sogar homogen). Der Begriff steht für die Verringerung der Radionuklidkonzentration in den Lösungen, ist somit operationell zu verstehen und sollte nicht in Verbindung mit Rückhalte Mechanismen gebracht werden.

Die Radionuklidkonzentration in den Sorptionsexperimenten liegt zum Teil unterhalb der Nachweisgrenze. In solchen Fällen wird der Sorptionskoeffizient mit der Nachweisgrenze berechnet und das Symbol „ \geq “ wird verwendet, um diesen Sachverhalt darzustellen.

2.3.2 Parameter der Sorptionsexperimente

Der Einfluss der folgenden Parameter auf die Radionuklid-Sorption (Rs-Wert) wurde ermittelt:

- Kontaktzeit zwischen Feststoff und Sorptionslösung, durch wiederholte Probenahme und Bestimmung der Sorptionskoeffizienten
- Volumen/Masse-Verhältnis (V/M) von Salzlösung zu Feststoff; zwei V/M-Verhältnisse, 6 ml/g und 10 ml/g, wurden untersucht
- Anwesenheit von Kolloiden, durch den Vergleich zwischen filtrierter (450 nm) und ultrafiltrierter (2 bzw. 5 nm) Sorptionslösung.

Die Konzentrationen der Radionuklidstammlösungen II, die für die Sorptionsexperimente verwendet wurden, betragen:

^{238}Pu	1,0 E-9 mol/l
^{243}Am	1,0 E-7 mol/l
^{137}Cs	1,0 E-8 mol/l
^{234}U	1,6 E-6 mol/l
^{14}C (Carbonat)	1,2 E-7 mol/l
^{226}Ra	1,3 E-9 mol/l

Für jedes System Feststoff-Salzlösung und Radionuklid wurden jeweils drei Parallelproben sowie drei Parallelproben der entsprechenden Salzlösung (Radionuklidstammlösung II, ohne Feststoff) als Vergleichsproben angesetzt. Feststoff und Lösung wurden in 20-ml-PE-Behälter mit dichtem Schraubverschluss eingefüllt. Die PE-Behälter wurden in der

Inertgasbox gelagert und täglich morgens und abends bzw. im Überkopfschüttler schonend geschüttelt.

Zur Bestimmung der Radionuklidkonzentration wurden über 1-ml-Einmalspritzen Aliquote entnommen und in der Handschuhbox über 450-nm-Spritzenfilter filtriert. Die Messproben wurden je nach Radionuklid entweder in der Box fertig präpariert oder die filtrierten Aliquote wurden aus der Box ausgeschleust und die Messproben im Abzug fertiggestellt. Aus den drei Parallelmessungen wurde ein Mittelwert berechnet, der für die Berechnung des mittleren R_s -Wertes verwendet wurde.

Parallel zur Bestimmung der Radionuklidkonzentration wurden in den Sorptionsproben pH- und Eh-Werte bestimmt.

2.3.3 Berechnung der R_s -Werte

Die Berechnung der R_s -Werte erfolgt klassisch nach der Formel

$$R_s = (A_t - A_N) / A_N \times V_o / M$$

mit

A_t = Radionuklid-Konzentration in der Vergleichslösung zum Zeitpunkt der Probenahme

A_N = Radionuklid-Konzentration in der Sorptionsprobe bei Probenahme

V_o/M = Volumen Flüssigkeit zu Beginn des Versuchs pro Masse Feststoff

Bei der Berechnung des R_s -Wertes wurde der Einfluss der kontinuierlichen Beprobung (Volumenänderung, Konzentrationsänderung) entsprechend berücksichtigt.

3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Sorption am Salzton

In Tabelle 3-1 sind die Sorptionskoeffizienten der untersuchten Radionuklide für die Sorption am Salzton zusammengestellt.

Tabelle 3-1: Zusammenstellung der Sorptionskoeffizienten (ml/g) für die Sorption der Radionuklide Plutonium, Americium, Uran, Radium Cäsium und [¹⁴C]-Carbonat am Salzton

	Plutonium		Americium		Uran	
	V/M = 6	V/M = 10	V/M = 6	V/M = 10	V/M = 6	V/M = 10
Lösung 1	411	444	396	554	252	212
Lösung 3	≥ 125	≥ 210	268	310	289	252
	Radium		[¹⁴ C]-Carbonat		Cäsium	
	V/M = 6	V/M = 10	V/M = 6	V/M = 10	V/M = 6	V/M = 10
Lösung 1	4	5	3	3	3	3
Lösung 3	22	22	8	8	10	11

Rs-Werte für die Versuchszeit: 280 Tage (Plutonium, Americium, Cäsium) bzw. 410 Tage (Uran, Radium, [¹⁴C]-Carbonat)

Die Ergebnisse zeigen, dass Plutonium, Americium und Uran deutlich am Salzton sorbieren, während für Radium, Cäsium und ¹⁴C-Carbonat eine wesentlich geringere Sorption beobachtet wird.

In Lösung 1 betragen die Rs-Werte für Plutonium 411 ml/g bis 444 ml/g. In Lösung 3 liegt die Plutonium-Konzentration in allen Sorptionsproben an der Nachweisgrenze von 1,08 E-12 mol/l. Die damit berechneten Rs-Werte betragen ≥ 125 ml/g bis ≥ 210 ml/g. Für Americium liegen die Rs-Werte zwischen 396 ml/g und 554 ml/g in Lösung 1 und zwischen 268 ml/g und 310 ml/g in Lösung 3. Für Uran werden Rs-Werte von 212 ml/g bis 252 ml/g in Lösung 1 und 252 ml/g bis 289 ml/g in Lösung 3 erhalten.

Für Radium, Cäsium und ¹⁴C-Carbonat liegen die Rs-Werte in Lösung 1 bei 3 ml/g bis 5 ml/g und in Lösung 3 bei 8 ml/g bis 22 ml/g.

Der zeitliche Verlauf der Radionuklidkonzentrationen in den Sorptionslösungen zeigt, dass für Uran, Americium, Carbonat und Cäsium zum Versuchsende offensichtlich das Sorptionsgleichgewicht erreicht war. Für Plutonium und Radium werden bei längerer Kontaktzeit weiterhin abnehmende Radionuklidkonzentrationen beobachtet.

Kolloidale Anteile, bestimmt durch Ultrafiltration, konnten in den Sorptionslösungen nicht oder, im Falle des Plutoniums, nicht eindeutig nachgewiesen werden.