



G.E.O.S.

INGENIEUR-
GESELLSCHAFT MBH



IAF - Radioökologie GmbH

Labor für Radionuklidanalytik | Radiologische Gutachten | Consulting

Abschlussbericht

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radionuklide und REFESOL - Böden

G.E.O.S.

Ingenieurgesellschaft mbH

09633 Halsbrücke
Schwarze Kiefern 2

09581 Freiberg, Postfach 1162
Telefon: +49(0)3731 369-0
Telefax: +49(0)3731 369-200
E-Mail: info@geosfreiberg.de
www.geosfreiberg.de

FV 3616S2530

Projekt-Nr. 30170090

Halsbrücke, den 27.03.2020

Geschäftsführer:

Jan Richter

HRB 1035 Amtsgericht
Registergericht Chemnitz

Sparkasse Mittelsachsen

IBAN:

DE30 8705 2000 3115 0191 48

SWIFT (BIC): WELADED1FGX

Deutsche Bank AG

IBAN:

DE59 8707 0000 0220 1069 00

SWIFT (BIC): DEUTDE8CXXX

USt.-IdNr. DE811132746

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Dieser Bericht gibt die Auffassung und Meinung des Auftragnehmers wieder und muss nicht mit der Meinung des Auftraggebers (Bundesamt für Strahlenschutz) übereinstimmen.

Halsbrücke, 27.03.2020

M. Schlegel

Dr. H. Hummrich

K. Hellmann

F. Kurzius

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Experimenten	14
2 Aufgabenstellung	18
3 Recherche	19
3.1 <i>Vorbemerkung</i>	19
3.2 <i>Literaturrecherche zu Säulenexperimenten</i>	20
3.3 <i>Schlussfolgerung für die Durchführung der Säulenexperimente</i>	25
3.4 <i>Einfluss einer Radionuklidsorption an Wänden des Vorratsgefäßes</i>	26
3.5 <i>Zusammenfassung</i>	27
4 Grundlagen zu Sorptionsisothermen.....	28
5 Modellbasierte Versuchsplanung auf Basis der Ergebnisse des Vorgängerprojektes	29
5.1 <i>Vorbemerkung</i>	29
5.2 <i>Simulation der Säulenversuche zur Bestimmung der Kd-Werte</i>	30
5.2.1 <i>Ausgangsbedingung</i>	30
5.2.2 <i>Ergebnisse</i>	32
5.3 <i>Berechnung der Zusammensetzung der Stammlösung</i>	33
5.3.1 <i>Einstauversuch</i>	33
5.3.2 <i>Berieselungsversuch</i>	36
5.4 <i>Zusammenfassung</i>	39
6 Versuchsaufbau und Durchführung	39
6.1 <i>Bodeneigenschaften</i>	39
6.2 <i>Feuchtigkeits- und Temperatursonden</i>	39
6.3 <i>Chemische Randbedingung</i>	41
6.3.1 <i>Einstauversuche</i>	41

6.3.2	Berieselungsversuche.....	43
6.4	<i>Einbau der Böden in die Säule.....</i>	<i>44</i>
6.5	<i>Versuchsaufbau und Durchführung des Einstauversuchs</i>	<i>45</i>
6.6	<i>Versuchsaufbau und Durchführung des Berieselungsversuchs.....</i>	<i>46</i>
7	Methodik der Radioanalytik	49
7.1	<i>Vorbemerkung.....</i>	<i>49</i>
7.2	<i>Bestimmung von Ni-63</i>	<i>51</i>
7.3	<i>Bestimmung von Se-75.....</i>	<i>52</i>
7.4	<i>Bestimmung von I-129.....</i>	<i>52</i>
7.5	<i>Bestimmung von Cs-134</i>	<i>52</i>
7.6	<i>Bestimmung von Ra-226</i>	<i>52</i>
7.7	<i>Bestimmung von Np-237</i>	<i>53</i>
7.8	<i>Bestimmung von U-238</i>	<i>53</i>
7.9	<i>Bestimmung von Pu-238</i>	<i>54</i>
7.10	<i>Bestimmung von Am-241.....</i>	<i>55</i>
8	Methodik zur Kd-Wert Bestimmung	56
9	Ergebnisse und Diskussion der Einstauversuche	58
9.1	<i>Bodenfeuchte Messung.....</i>	<i>58</i>
9.1.1	<i>Refesol 2.....</i>	<i>58</i>
9.1.2	<i>Refesol 4.....</i>	<i>62</i>
9.1.3	<i>Vergleich Refesol 2 und 4.....</i>	<i>65</i>
9.2	<i>Radionuklidanalytik und Kd-Wert Bestimmung</i>	<i>65</i>
9.2.1	<i>Refesol 2.....</i>	<i>67</i>
9.2.2	<i>Refesol 4.....</i>	<i>81</i>
9.3	<i>Zusammenfassung</i>	<i>96</i>

10 Simulation der Einstauversuche	97
10.1 Bodenfeuchte.....	97
10.1.1 Refesol 2.....	98
10.1.2 Refesol 4.....	100
10.2 Kd-Werte.....	102
10.2.1 Refesol 2.....	103
10.2.2 Refesol 4.....	111
10.3 Zusammenfassung	120
11 Ergebnisse und Diskussion der Berieselungsversuche	122
11.1 Messung der Bodenfeuchte.....	122
11.1.1 Refesol 2.....	122
11.1.2 Refesol 4.....	126
11.1.3 Vergleich Refesol 2 und Refesol 4.....	131
11.2 Radionuklidanalytik und Kd-Wert-Bestimmung.....	131
11.2.1 Refesol 2.....	132
11.2.2 Refesol 4.....	148
11.2.3 Zusammenfassung	166
12 Simulation der Experimente.....	166
12.1 Bodenfeuchte.....	167
12.1.1 Refesol 2.....	168
12.1.2 Refesol 4.....	170
12.2 Kd-Werte.....	172
12.2.1 Refesol 2.....	173
12.2.2 Refesol 4.....	182
12.3 Zusammenfassung	191

13 Literatur192

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

	Seite
Abbildung 1: Gliederung der Hauptisothermen (aus Giles et al. 1974)	29
Abbildung 2: Säule mit spiralförmig angeordneten Feuchtigkeitssensoren und Datenlogger	40
Abbildung 3: Feuchtigkeits- und Temperatursensor, der Hochkant in die Säule eingebaut wird	40
Abbildung 4: Standardböden Refesol 2 (links) und Refesol 4 (rechts).....	44
Abbildung 5: Versuchsaufbau Einstauversuch	45
Abbildung 6: Schichtweiser Ausbau der Säule unter dem Abzug (links) und Abdrücken des Porenwassers mit Hilfe einer Edelstahldruckfiltrationszelle (rechts).....	46
Abbildung 7: Deckel mit Berieselungspunkten.....	47
Abbildung 8: Versuchsaufbau Berieselungsversuch.....	48
Abbildung 9: Typisches Gammaskpektrum einer mit Radioaktivität beaufschlagten Bodenprobe (hier Einstauversuch, 1. Schicht)	50
Abbildung 10: LSC-Spektrum von Ni-63.....	52
Abbildung 11: Typisches Pu-Alphaspektrum, linker Peak: Pu-242-Ausbeutetracer, rechter Peak: Pu-238.....	55
Abbildung 12: Typisches Am-Alphaspektrum, linker Peak: Am-243-Ausbeutetracer, rechter Peak: Am-241.....	56
Abbildung 13: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden; Einstauversuch 1 – Refesol 2	59
Abbildung 14: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden; Einstauversuch 1 – Refesol 2	60
Abbildung 15: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden; Einstauversuch 2 – Refesol 2	61
Abbildung 16: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden; Einstauversuch 2 – Refesol 2	61
Abbildung 17: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden, Einstauversuch 1 – Refesol 4	62
Abbildung 18: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden, Einstauversuch 1 – Refesol 4	63
Abbildung 19: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden; Einstauversuch 2 – Refesol 4	64
Abbildung 20: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden; Einstauversuch 2 – Refesol 4	65
Abbildung 21: Darstellung der Aktivität von Ni-63 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ni-63 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2	68
Abbildung 22: Darstellung der Aktivität von Se-75 in Lösung gegenüber der Aktivität von Se-75 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2	69
Abbildung 23: Darstellung der Aktivität von I-129 in Lösung gegenüber der Aktivität von I-129 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2	71
Abbildung 24: Darstellung der Aktivität von Cs-134 in Lösung gegenüber der Aktivität von Cs-134 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2	72
Abbildung 25: Darstellung der Aktivität von Ra-226 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ra- 226 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2	74
Abbildung 26: Darstellung der Aktivität von Np-237 in Lösung gegenüber der Aktivität von Np- 237 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2	76

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Abbildung 27: Darstellung der Aktivität von U-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von U-238 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2	77
Abbildung 28: Darstellung der Aktivität von Pu-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von Pu-238 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2	79
Abbildung 29: Darstellung der Aktivität von Am-241 in Lösung gegenüber der Aktivität von Am-241 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2	80
Abbildung 30: Darstellung der Aktivität von Ni-63 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ni-63 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4	82
Abbildung 31: Darstellung der Aktivität von Se-75 in Lösung gegenüber der Aktivität von Se-75 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4	83
Abbildung 32: Darstellung der Aktivität von I-129 in Lösung gegenüber der Aktivität von I-129 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4	85
Abbildung 33: Darstellung der Aktivität von Cs-134 in Lösung gegenüber der Aktivität von Cs-134 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4	87
Abbildung 34: Darstellung der Aktivität von Ra-226 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ra-226 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4	88
Abbildung 35: Darstellung der Aktivität von Np-237 in Lösung gegenüber der Aktivität von Np-237 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4	90
Abbildung 36: Darstellung der Aktivität von U-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von U-238 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4	92
Abbildung 37: Darstellung der Aktivität von Pu-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von Pu-238 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4	93
Abbildung 38: Darstellung der Aktivität von Am-241 in Lösung gegenüber der Aktivität von Am-241 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4	95
Abbildung 39: Schematische Darstellung der Fließwege über Grob- und Feinporen (große Pfeile repräsentieren die Fluss in den Grobporen, kleine Pfeile repräsentieren den Fluss in den Feinporen)	97
Abbildung 40: Vergleich von modellierten und gemessenen Feuchtigkeitskurven in der Bodensäule des Versuchs 1 am Boden Refesol 2	100
Abbildung 41: Vergleich von modellierten und gemessenen Feuchtigkeitskurven in der Bodensäule des Versuchs 2 am Boden Refesol 4	101
Abbildung 42: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Ni-63 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	103
Abbildung 43: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Se-75 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	104
Abbildung 44: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von I-129 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	105
Abbildung 45: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Cs-134 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	106
Abbildung 46: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Ra-226 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	107
Abbildung 47: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Np-237 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	108
Abbildung 48: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von U-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	109
Abbildung 49: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Pu-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	110
Abbildung 50: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Am-241 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2 ...	111
Abbildung 51: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Ni-63 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4.	112

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Abbildung 52: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Se-75 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4	113
Abbildung 53: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von I-129 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4	114
Abbildung 54: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Cs-134 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4	115
Abbildung 55: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Ra-226 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4	116
Abbildung 56: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Np-237 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4	117
Abbildung 57: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von U-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4	118
Abbildung 58: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Pu-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4	119
Abbildung 59: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Am-241 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4 ...	120
Abbildung 60: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden; Berieselungsversuch 1 – Refesol 2	123
Abbildung 61: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden; Berieselungsversuch 1 – Refesol 2	124
Abbildung 62: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden; Berieselungsversuch 2 – Refesol 2	125
Abbildung 63: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden; Berieselungsversuch 2 – Refesol 2	126
Abbildung 64: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden, Berieselungsversuch 1 – Refesol 4	128
Abbildung 65: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden, Berieselungsversuch 1 – Refesol 4	128
Abbildung 66: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden; Berieselungsversuch 2 – Refesol 4	130
Abbildung 67: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden; Berieselungsversuch 2 – Refesol 4	130
Abbildung 68: Darstellung der Aktivität von Ni-63 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ni-63 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2	133
Abbildung 69: Darstellung der Aktivität von Se-75 in Lösung gegenüber der Aktivität von Se-75 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2	134
Abbildung 70: Darstellung der Aktivität von I-129 in Lösung gegenüber der Aktivität von I-129 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2	135
Abbildung 71: Darstellung der Aktivität von Cs-134 in Lösung gegenüber der Aktivität von Cs-134 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2	137
Abbildung 72: Darstellung der Aktivität von Ra-226 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ra-226 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2	138
Abbildung 73: Darstellung der Aktivität von Np-237 in Lösung gegenüber der Aktivität von Np-237 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2	140
Abbildung 74: Darstellung der Aktivität von U-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von U-238 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2	141
Abbildung 75: Darstellung der Aktivität von Pu-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von Pu-238 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2	143
Abbildung 76: Darstellung der Aktivität von Am-241 in Lösung gegenüber der Aktivität von Am-241 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2	145
Abbildung 77: Darstellung der Aktivität von Ni-63 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ni-63 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4	149

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Abbildung 78: Darstellung der Aktivität von Se-75 in Lösung gegenüber der Aktivität von Se-75 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4.....	150
Abbildung 79: Darstellung der Aktivität von I-129 in Lösung gegenüber der Aktivität von I-129 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4	152
Abbildung 80: Darstellung der Aktivität von Cs-134 in Lösung gegenüber der Aktivität von Cs-134 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4.....	154
Abbildung 81: Darstellung der Aktivität von Ra-226 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ra-226 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4.....	156
Abbildung 82: Darstellung der Aktivität von Np-237 in Lösung gegenüber der Aktivität von Np-237 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4.....	158
Abbildung 83: Darstellung der Aktivität von U-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von U-238 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4.....	160
Abbildung 84: Darstellung der Aktivität von Pu-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von Pu-238 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4.....	161
Abbildung 85: Darstellung der Aktivität von Am-241 in Lösung gegenüber der Aktivität von Am-241 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4.....	163
Abbildung 86: Vergleich von modellierten und gemessenen Feuchtigkeitskurven in der Bodensäule des Versuchs 1 am Boden Refesol 2	170
Abbildung 87: Vergleich von modellierten und gemessenen Feuchtigkeitskurven in der Bodensäule des Versuchs 2 am Boden Refesol 4	172
Abbildung 88: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Ni-63 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	174
Abbildung 89: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Se-75 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	175
Abbildung 90: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von I-129 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	176
Abbildung 91: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Cs-134 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	177
Abbildung 92: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Ra-226 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	178
Abbildung 93: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Np-237 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	179
Abbildung 94: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von U-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	180
Abbildung 95: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Pu-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	181
Abbildung 96: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Am-241 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2	182
Abbildung 97: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Ni-63 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4.	183

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

- Abbildung 98: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Se-75 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4
184
- Abbildung 99: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von I-129 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4
185
- Abbildung 100: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Cs-134 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4
186
- Abbildung 101: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Ra-226 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4
187
- Abbildung 102: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Np-237 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4
188
- Abbildung 103: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von U-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4
189
- Abbildung 104: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Pu-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4
190
- Abbildung 105: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Am-241 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4
191

TABELLENVERZEICHNIS

	Seite
Tabelle 1: Übersicht der im Projekt verwendeten Radionuklide	20
Tabelle 2: Auszug der Freigrenzen der projektrelevanten Radionuklide aus der StrlSchV, Anlage III, Tabelle 1	30
Tabelle 3: Zusammenfassung der Bodeneigenschaft von Refesol 2 und Refesol 4	31
Tabelle 4: Chemische Charakterisierung des natürlichen Grundwassers basierend auf Blume et al., 1998	32
Tabelle 5: Simulationsergebnisse der vorab durchgeführten Säulenversuche	33
Tabelle 6: Berechnung der optimierten Aktivität für die Ausgangslösung und die zu erwartende Konzentration in der Bodenlösung (Einstauversuch), 94-fache Freigrenze, NWG - Nachweisgrenze	35
Tabelle 7: Berechnung der optimierten Aktivität für die Ausgangslösung und die zu erwartende Konzentration in der Bodenlösung (Einstauversuch), 8.400-fache Freigrenze, NWG - Nachweisgrenze	36
Tabelle 8: Berechnung der optimierten Aktivität für die Ausgangslösung und die zu erwartende Konzentration in der Bodenlösung (Berieselungsversuch), 100-fache Freigrenze, NWG - Nachweisgrenze	37
Tabelle 9: Berechnung der optimierten Aktivität für die Ausgangslösung und die zu erwartende Konzentration in der Bodenlösung (Berieselungsversuch), 2.900-fache Freigrenze, NWG - Nachweisgrenze	38
Tabelle 10: Liste der eingebauten Sonden und deren Einbautiefen (gemessen von der Säulenunterkante)	40
Tabelle 11: Konzentration der Hauptionen der synthetischen Grundwasserlösung	41

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 12:	Radionuklidkonzentration der synthetischen Grundwasserlösung (Bezugsdatum: 13.02.2018).....	42
Tabelle 13:	Radionuklidkonzentration der synthetischen Grundwasserlösung (zum angegebenen Bezugsdatum).....	43
Tabelle 14:	Unter- und Oberkante der Probeschichten (gemessen vom Säulenfuß) für die Versuche Refesol 4 Einstauversuch 1 und 2 sowie Refesol 2 Einstauversuch 1 .	66
Tabelle 15:	Unter- und Oberkante der Probeschichten (gemessen vom Säulenfuß) für den Versuch Refesol 2 Einstauversuch 2	66
Tabelle 16:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ni-63 für die Einstauversuche Refesol 2	68
Tabelle 17:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Se-75 für die Einstauversuche Refesol 2	70
Tabelle 18:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für I-129 für die Einstauversuche Refesol 2	71
Tabelle 19:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Cs-134 für die Einstauversuche Refesol 2	73
Tabelle 20:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ra-226 für die Einstauversuche Refesol 2	74
Tabelle 21:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Np-237 für die Einstauversuche Refesol 2	76
Tabelle 22:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für U-238 für die Einstauversuche Refesol 2	78
Tabelle 23:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Pu-238 für die Einstauversuche Refesol 2	79
Tabelle 24:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Am-241 für die Einstauversuche Refesol 2	80
Tabelle 25:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ni-63 für die Einstauversuche Refesol 4	82
Tabelle 26:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Se-75 für die Einstauversuche Refesol 4	83
Tabelle 27:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für I-129 für die Einstauversuche Refesol 4	85
Tabelle 28:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Cs-134 für die Einstauversuche Refesol 4	87
Tabelle 29:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ra-226 für die Einstauversuche Refesol 4	89
Tabelle 30:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Np-237 für die Einstauversuche Refesol 4	90
Tabelle 31:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für U-238 für die Einstauversuche Refesol 4	92
Tabelle 32:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Pu-238 für die Einstauversuche Refesol 4	94
Tabelle 33:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Am-241 für die Einstauversuche Refesol 4	95
Tabelle 34:	Kalibrierte Wassergehalte zur modelltechnischen Beschreibung der van Genuchten Kurve für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch	99
Tabelle 35:	Kalibrierte gesättigte Leitfähigkeit und van Genuchten Parameter für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch.....	99
Tabelle 36:	Kalibrierte Wassergehalte zur modelltechnischen Beschreibung der van Genuchten Kurve für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch	100
Tabelle 37:	Kalibrierte gesättigte Leitfähigkeit und van Genuchten Parameter für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch.....	101

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 38:	Unter- und Oberkante der Probeschichten (gemessen von Bodenoberkante) für die Versuche Refesol 4 Berieselungsversuch 1 und 2 sowie Refesol 2 Berieselungsversuch 1 und 2	132
Tabelle 39:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ni-63 für die Berieselungsversuche Refesol 2	133
Tabelle 40:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Se-75 für die Berieselungsversuche Refesol 2	134
Tabelle 41:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für I-129 für die Berieselungsversuche Refesol 2	136
Tabelle 42:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Cs-134 für die Berieselungsversuche Refesol 2	137
Tabelle 43:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ra-226 für die Berieselungsversuche Refesol 2	139
Tabelle 44:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Np-237 für die Berieselungsversuche Refesol 2	140
Tabelle 45:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für U-238 für die Berieselungsversuche Refesol 2	142
Tabelle 46:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Pu-238 für die Berieselungsversuche Refesol 2	143
Tabelle 47:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Am-241 für die Berieselungsversuche Refesol 2	146
Tabelle 48:	Analyse der Radionuklidaktivitäten im Perkolat des 1. Berieselungsversuch Refesol 2	147
Tabelle 49:	Analyse der Radionuklidaktivitäten im Perkolat des 2. Berieselungsversuch Refesol 2	148
Tabelle 50:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ni-63 für die Berieselungsversuche Refesol 4	149
Tabelle 51:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Se-75 für die Berieselungsversuche Refesol 4	151
Tabelle 52:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für I-129 für die Berieselungsversuche Refesol 4	152
Tabelle 53:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Cs-134 für die Berieselungsversuche Refesol 4	155
Tabelle 54:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ra-226 für die Berieselungsversuche Refesol 4	156
Tabelle 55:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Np-237 für die Berieselungsversuche Refesol 4	159
Tabelle 56:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für U-238 für die Berieselungsversuche Refesol 4	160
Tabelle 57:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Pu-238 für die Berieselungsversuche Refesol 4	161
Tabelle 58:	Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Am-241 für die Berieselungsversuche Refesol 4	163
Tabelle 59:	Analyse der Radionuklidaktivitäten im Perkolat des 1. Berieselungsversuch Refesol 4	165
Tabelle 60:	Analyse der Radionuklidaktivitäten im Perkolat des 2. Berieselungsversuch Refesol 4	165
Tabelle 61:	Kalibrierte Wassergehalte zur modelltechnischen Beschreibung der van Genuchten Kurve für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch	168
Tabelle 62:	Kalibrierte gesättigte Leitfähigkeit und van Genuchten Parameter für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch.....	168

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 63:	Kalibrierte Wassergehalte zur modelltechnischen Beschreibung der van Genuchten Kurve für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch	171
Tabelle 64:	Kalibrierte gesättigte Leitfähigkeit und van Genuchten Parameter für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch.....	171

ANLAGEN

Anlage 1	Eingangsanalytik von REFESOL 2 und REFESOL 4
Anlage 2	Zur Adsorption von Radionukliden an Gefäßwänden im Rahmen der Bestimmung von Kd-Werten

1 Zusammenfassung der Erkenntnisse aus den Experimenten

Ziel des Vorhabens war es, mit Hilfe umfangreicher Säulenversuche das Migrationsverhalten für neun endlagerrelevante Radionuklide (Ni-63, Se-79, I-129, Cs-135, Ra-226, Np-237, U-238, Am-241 und Pu-239) in zwei normierten Modellböden (Refesol 02-A und 04-A) zu untersuchen und jeweils möglichst realistische Kd-Werte zu bestimmen. Betrachtet wurden das Szenario „Einstau von aufsteigendem, kontaminierten Grundwasser“ und das Szenario „Berieselung mit kontaminiertem Grundwasser“. Die experimentell bestimmten Kd-Werte sollen mit in Vorgängerprojekten im Rahmen von Modellrechnungen ermittelten Kd-Werten in Beziehung gesetzt werden.

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse, welche im Rahmen der praktischen Experimentdurchführung erhalten wurden, zusammengefasst. Gleichzeitig wird ein besonderes Augenmerk auf mögliche Verbesserung im Versuchsdesign und in der praktischen Durchführung für weiterführende Untersuchungen gelegt.

Das in der Aufgabenstellung vorgegebene Versuchsdesign zielt auf die gleichzeitige Ermittlung der Adsorption von neun Radionukliden an die Modellböden Refesol 02-A und 04-A durch Berieselung mit bzw. Einstau von einer mit Radionukliden dotierten Grundwasserlösung im Rahmen von Säulenversuchen ab. Dieser Ansatz ist innovativ und stellt eine gute Annäherung an reale landwirtschaftliche Verhältnisse dar. Gleichzeitig erlaubt die gemeinsame Untersuchung von neun Radionukliden einen großen Erkenntnisgewinn in einem einzigen Versuch. In der Literatur finden sich zumeist Berichte über klassische Batchversuche, die mit einzelnen Nukliden und häufig unter sehr stark standardisierten Bedingungen durchgeführt werden. Vor diesem Hintergrund ist die experimentelle Durchführung für den Anwendungsfall als vollkommen neu und damit auch mit großen Herausforderungen verbunden.

Vor Versuchsbeginn wurden in Übereinstimmung mit der Leistungsbeschreibung einige der zu untersuchenden Radionuklide durch leichter verfügbare bzw. besser nachzuweisende Isotope ersetzt. Der reine Betastrahler Se-79 wurde durch das gammaspektrometrisch nachweisbare Se-75 ersetzt, das als Kernbrennstoff klassifizierte Pu-239 wurde durch leichter zugängliches Pu-238 substituiert und anstelle des reinen Betastrahlers Cs-135 wurde das mittels Gammaspektrometrie gut analysierbare Cs-134 verwendet.

Nach Versuchsende wurden die beaufschlagten Böden schichtweise aus den Säulen ausgebaut und das Porenwasser durch Auspressen abgetrennt. Die Bestimmung der Kd-Werte erfolgte

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

dann durch Analyse der Aktivität im Porenwasser und der am Bodenkörper adsorbierten Aktivität. Einerseits musste garantiert werden, dass ausreichend Bodensubstrat und v.a. genug Porenwasser für die Analytik bereitgestellt wurden. Die ausgebaute Bodenschicht musste dafür eine Mindestmächtigkeit von 3-5 cm aufweisen. Andererseits war es auch wichtig die Bodenscheiben so fein wie möglich zu gliedern, damit ein eindeutiger schichtbezogener Kd-Wert ermittelt werden konnte. Da auch ein deutlicher Unterschied in der Sorptionsfähigkeit der einzelnen Radionuklide an die Böden bestand, mussten hierbei Kompromisse eingegangen werden.

Aufgrund der für die meisten Radionuklide vorhandenen, hohen Sorptionsfähigkeit an die Modellböden mussten die Aktivitätskonzentrationen in der zum Einstau bzw. zur Berieselung verwendeten Ausgangslösung (synthetische Grundwasserlösung) vergleichsweise hoch sein, um noch einen gut messbaren Effekt in der Bodenlösung zu erzielen. Die verwendete Aktivitätskonzentration in der Ausgangslösung variierte für die neun Radionuklide über mehrere Größenordnungen.

Insgesamt waren für die Radionuklidanalytik folgende Herausforderungen zu meistern:

- Die pro ausgebaute Bodenschicht erhaltene Menge der Bodenlösung betrug nur rund 100 ml. Diese Menge musste für die anstehende Radionuklidanalytik geschickt aufgeteilt werden.
- Die Aktivitätskonzentrationen einiger Radionuklide waren für die Bestimmung mit der vergleichsweise unempfindlichen Gammaskpektrometrie zu gering. Für die Radionuklide Am-241, U-238 und Ra-226 wurden daher zusätzlich alphaspektrometrische Verfahren angewandt.
- Bei der Gammaskpektrometrie wurde auf Grund von großen Aktivitätsunterschieden insbesondere in den Bodenproben der Nachweis mancher Radionuklide erschwert. Das stark adsorbierte und daher in hoher Konzentration vorliegende Cs-134 führte zu einem Ansteigen des Comptonuntergrunds, was die Nachweisgrenze für niederenergetische Gammastrahler verschlechterte. Für die Isotope I-129, Am-241 und Np-237 waren aufgrund ihrer niedrigen Gammaenergie Korrekturen zur Selbstabsorption in den Proben erforderlich. Die Bestimmung von U-238 mit der Gammaskpektrometrie war nicht direkt möglich, da es keine Gammalinie aufweist und die Tochternuklide Th-234 und Pa-234m in den Proben nicht im radioaktiven Gleichgewicht vorliegen. Hier musste der Umweg über die Bestimmung des im festen Isotopenverhältnis vorliegende U-235 gegangen werden. Bei der Bestimmung von U-235 kommt es wiederum zu Interferenzen mit dem ebenfalls zu bestimmenden Ra-226, welche jedoch korrigiert werden können.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

- Bei der alphaspektrometrischen Analyse von U-238 und Ra-226 waren auf Grund der geringen Aktivitätskonzentrationen in den Wasserproben lange Messzeiten von mehreren Tagen erforderlich. Die erforderlichen radiochemischen Trennungen mussten für die vorliegenden Radionuklidgemische optimiert werden. Das in relativ hoher Konzentration vorliegende Np-237 musste wegen der Interferenz der Alphaenergien vollständig vom zu bestimmenden Ra-226 abgetrennt werden. Für die Nuklide Am-241 und Pu-238 war ebenfalls eine sehr saubere radiochemische Abtrennung erforderlich, da beide über nahezu gleiche Alphanenergien verfügen und Am-241 v.a. in den Bodenproben in deutlich höherer Aktivitätskonzentration vorlag als Pu-238.

Der erforderliche Einsatz von vergleichsweise hohen Aktivitäten führte dazu, dass die Freigrenzen nach Strahlenschutzverordnung für einige Radionuklide zum Teil deutlich überschritten wurden und entsprechende Strahlenschutzmaßnahmen zu treffen waren. Diese umfassten u.a. den Aufbau der Säulenversuche in den Laboren der TU Dresden, wo der Umgang mit den erhöhten Aktivitäten möglich war. Die Kontrolle der Versuchsaufbauten erfolgte i.d.R. wöchentlich. Bei einigen Versuchen kam es zu technischen Problemen im Versuchsablauf, die auf Grund des wöchentlichen Kontrollintervalls mitunter relativ spät identifiziert und behoben werden konnten. Darüberhinaus kam es während der Laufzeit der Versuche aus organisatorischen Gründen ungeplant zu Situationen, die eine Unterbrechung der laufenden Versuche erforderlich machte. Es ist nicht auszuschließen, dass diese Ereignisse einen gewissen Einfluss auf die Versuchsergebnisse hatten.

Zur Herkunft oder Herstellung der mit Radionukliden dotierten Grundwasserlösung waren in der Leistungsbeschreibung keine näheren Vorgaben enthalten. In den Vorgängerprojekten wurden Modellrechnungen mit einem Grundwasser mit einer festgelegten typischen Zusammensetzung durchgeführt. Es wurde daher aus Gründen der Vergleichbarkeit entschieden, im Experiment ein synthetisches Grundwasser herzustellen, welches genau die Zusammensetzung des Wassers aus den Modellrechnungen besaß. Dieses Wasser wurde durch Lösen diverser Salze sowie von technischer Fulvinsäure als DOC-Lieferant wöchentlich frisch hergestellt, mit Radionukliden dotiert und auf den festgelegten pH 5,0 gebracht. Die Vorratsflaschen der Säulenversuche wurden in der Regel wöchentlich nachgefüllt. Im Lauf der Zeit bildeten sich in den Vorratsflaschen sichtbare Ausfällungen. Wenn diese optisch zu stark erschienen, erfolgte ein kompletter Austausch der Vorratslösungen. Ausführliche Untersuchungen konnten zeigen, dass es in der Vorratslösung zu einem mehr oder weniger starken Verlust an einzelnen Radionukliden kam, welcher im Laufe der Zeit zunahm. Die optisch sichtbaren Ausfällungen sind vermutlich auf Alterungsprozesse bei

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

der verwendeten Fulvinsäure zurückzuführen. Weiterhin ist bekannt, dass insbesondere Pu und Np in verschiedenen Oxidationsstufen (Pu-III Pu-IV und Pu-V, sowie Np-IV und Np-V) vorkommen können, was einen starken Einfluss auf die chemischen Eigenschaften der Elemente hat. Die Oxidationsstufe wurde im Versuch nicht eingestellt und kontrolliert. Auch könnte die Temperatur einen Einfluss auf die Ergebnisse haben, was insbesondere für die während der Sommerzeit durchgeführten Versuche relevant wäre. Alle diese Faktoren hatten möglicherweise mehr oder weniger starke Einflüsse auf die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse. Durch folgende Maßnahmen könnte die Belastbarkeit der Versuchsergebnisse eventuell erhöht werden:

- Arbeitstäglicher Ansatz einer geringeren Menge synthetischen Grundwassers, um Alterungsprozesse und Ausfällungen zu verringern, dabei vollständige Reinigung der Vorratsflaschen. Diese Vorgehensweise ist dadurch limitiert, dass in der Berieselungsmimik immer ein gewisses Totvolumen an Aufgabelösung vorliegt, welches nicht ausgetauscht werden kann. Auch kann die Mimik nicht gereinigt werden.
- Ergreifen von Maßnahmen, um die Oxidationsszustände von Np und Pu auf einen definierten Wert einzustellen.
- Ersatz des synthetischen Grundwassers durch ein natürliches Grundwasser einer typischen Zusammensetzung. Möglicherweise könnten so Ausfällungen der gealterten Fulvinsäure verhindert werden. Hierbei müssten für das eingesetzte Wasser und die untersuchten REFESOL-Böden entsprechende Modellrechnungen hinsichtlich der Kd-Werte der Radionuklide durchgeführt werden.

Die Kinetik der Reaktionen scheint eine große Rolle zu spielen. In der Leistungsbeschreibung wird die Versuchsdauer recht detailliert festgelegt. Die Zeitschiene der Arbeiten nach dem Versuchsende wurde durch die Dauer der durchzuführenden Arbeiten selbst bestimmt und war nicht definiert. Nach dem Ausbau der Bodenschichten wurden diese zunächst in Eimern gesammelt. Das Auspressen der einzelnen Schichten geschah dann sequentiell, wobei sich diese Arbeit auf Grund der Dauer dieser Prozedur auf mehrere Tage verteilte. Mögliche Nebenreaktion in den feuchten Proben während dieser Phase können nicht ausgeschlossen werden.

Insgesamt können aus den Versuchen einige wichtige Erkenntnisse gewonnen werden:

- Die parallele Untersuchung von neun Radionukliden in Säulenversuchen ist prinzipiell möglich. Im Rahmen des Projektes wurden fortgeschrittene Methoden zur Radionuklidanalytik entwickelt, die eine fachgerechte Bearbeitung der vorhandenen Interferenzen ermöglichten.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

- Die Böden Refesol 02-A und Refesol 04-A adsorbieren die Radionuklide sehr gut (mit Ausnahme des mobilen I-129). Sowohl im Rahmen der Einstau- als auch der Berieselungsversuche wurden die Radionuklide zumeist in der ersten Bodenschicht adsorbiert. In den folgenden Bodenschichten sank die Aktivität rapide ab.
- In Folge der geringen Aktivitätskonzentration im Porenwasser in den Folgeschichten ist der Sorptionsprozess stark gehemmt. Dies führte dazu, dass in den Berieselungsversuchen auch teilweise Aktivität im Perkolat der Säulen nachweisbar war.
- Eine Kd-Wertbestimmung ist i.d.R. nur in der ersten beaufschlagten Bodenschicht möglich. In allen Folgeschichten ist wegen der verminderten Sorption keine Ableitung eines bodenspezifischen Kd-Wertes möglich.
- Insgesamt muss davon ausgegangen werden, dass auf Grund der notwendigen Mindest-Bodenschichtdicke von 3-5 cm nur Misch-Kd-Werte bestimmt werden konnten.
- Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass die Kinetik der Reaktionen und damit auch die zeitlichen Abläufe großen Einfluss auf die Versuchsergebnisse haben könnten. Dies bezieht sich in hohem Maße auf die Aufgabelösung, aber auch auf die Bearbeitung der ausgebauten Bodenschichten.
- Es wurde festgestellt, dass die Ausfällung von Radionukliden insbesondere bei längerer Versuchsdauer ein wichtiges Thema ist. Da in der Analyse nicht zwischen adsorbiertem und ausgefallenem Radionuklid unterschieden werden kann, treten auch hier Unsicherheiten in der Kd-Wertbestimmung auf.

Für die Einordnung der ermittelten Kd-Werte wäre es günstig, für den konkreten Anwendungsfall eine Kd-Wert-Bestimmung mittels klassischer Batchversuche heranziehen zu können. Diese Batchversuche sollten mit den beiden untersuchten Modellböden und den neun Radionukliden im synthetischen Grundwasser durchgeführt werden. In diesem Fall sollte ein einzelner Versuch für jedes Radionuklid durchgeführt werden, um die Analytik zu erleichtern.

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen von Langzeitsicherheitsanalysen zur sicheren Verwahrung hochradioaktiver Stoffe in verschiedenen geologischen Formationen muss durch zuverlässige geologische Modelle nachgewiesen werden, dass auch über sehr lange Zeiträume hinweg keine Radionuklide aus dem Endlager in die Biosphäre aufsteigen werden. Falls nach langen Zeiträumen gelöste Radionuklide direkt in die Biosphäre gelangen (Grundwasseraufstieg) oder derart kontaminiertes Grundwasser aus geologischen Tiefen für die Berieselung abgepumpt wird, sind die möglichen radio-

ökologischen Konsequenzen abdeckend und möglichst realistisch zu modellieren. Bei der Modellierung dieser wassergebundenen Transportprozesse in der Biosphäre spielt der Verteilungskoeffizient K_d , der die Verteilung der Ionen zwischen der Lösung und der festen Phase im Boden widerspiegelt, eine entscheidende Rolle. Diese elementspezifischen K_d -Werte können standort- und witterungsbedingt über mehrere Größenordnungen schwanken. Durch Einbeziehung mehrerer Bodenparameter wird versucht, die Streubreite der K_d -Werte einzuengen, um standortspezifisch bessere Prognosen machen zu können.

Aufgrund theoretischer Modellrechnungen konnten in zwei Forschungsvorhaben die radionuklidspezifischen Haupteinflussfaktoren auf die K_d -Werte ermittelt und damit ein besseres Prozessverständnis erworben werden. Die Ergebnisse wurden bei diesen Vorhaben auf Grundlage experimenteller Daten aus der entsprechenden Literatur validiert. Es mussten jedoch Zusatzannahmen für einzelne relevante Parameter getroffen werden, da keine Studie ausreichend genaue Daten über die Zusammensetzung der Böden bzw. der Bodenlösung lieferte.

Ziel des Vorhabens war es, mit Hilfe umfangreicher Säulenversuche das Migrationsverhalten für neun endlagerrelevante Radionuklide (Ni-63, Se-79, I-129, Cs-135, Ra-226, Np-237, U-238, Am-241 und Pu-239) in zwei normierten Modellböden (Refesol 02-A und 04-A) zu untersuchen und jeweils möglichst realistische K_d -Werte zu bestimmen. Zusätzlich waren alle wichtigen Bodenparameter festzuhalten. Betrachtet wurden das Szenario „Einstau von aufsteigendem, kontaminierten Grundwasser“ und das Szenario „Berieselung mit kontaminiertem Grundwasser“. Die experimentell bestimmten K_d -Werte sollen mit den in Vorgängerprojekten im Rahmen von Modellrechnungen ermittelten K_d -Werten in Beziehung gesetzt werden.

3 Recherche

3.1 Vorbemerkung

Gemäß der Leistungsbeschreibung sollte eine Literaturrecherche angefertigt werden. Das vom Auftraggeber definierte Thema umfasst Studien zur Durchführung von Säulenexperimenten. Die Studien werden begutachtet, ob sie hinsichtlich Versuchsaufbau und Analyse von Einflussfaktoren zur Optimierung der geplanten Versuchsreihe dienen. Hinzu kommt eine Diskussion zur Übertragbarkeit der Säulenexperimente auf deutsche landwirtschaftliche Verhältnisse.

Gemäß Leistungsbeschreibung sind im Rahmen des Vorhabens K_d -Werte für die endlagerrelevanten Radionuklide Ni-63, Se-79, I-129, Cs-135, Ra-226, Np-237, Am-241 und Pu-239 zu ermit-

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

teln. Alternativ ist auch die Verwendung von anderen radioaktiven Isotopen desselben Elements als chemische Äquivalente zulässig. Von letzterer Möglichkeit wurde aus Praktikabilitätsgründen (leichtere Beschaffbarkeit, einfachere Messbarkeit etc.) Gebrauch gemacht. Tabelle 1 gibt eine Übersicht der verwendeten Radionuklide.

Tabelle 1: Übersicht der im Projekt verwendeten Radionuklide¹

Radionuklid	Halbwertszeit	Quelle
Am-241	432,6 Jahre	Bé et al., 2010
Cs-134	2,06 Jahre	Bé et al., 2013
I-129	16,1E06 Jahre	Bé et al., 2004
Ni-63	100 Jahre	Bé et al., 2006
Np-237	2,14E06 Jahre	Bé et al., 2011
Pu-238	87,7 Jahre	Bé et al., 2010
Ra-226	1600 Jahre	Bé et al., 2008
Se-75	119,8 Tage	Bé et al., 2010
U-238	4,468E09 Jahre	Bé et al., 2006

3.2 Literaturrecherche zu Säulenexperimenten

Säulenversuche ermöglichen örtlich eindimensionale und zeitabhängige Betrachtungen. Sie stellen eine Erweiterung des Untersuchungsspektrums von punktbezogenen, zeitunabhängigen Batchtests dar. Sie ermöglichen (LFUG, 1999):

- die Ermittlung **transportabhängiger Prozessgrößen** (z. B. die hydraulisch wirksame Porosität oder die Dispersion),
- die Ermittlung von **Prozesskennwerten** von Austauschprozessen und internen Reaktionen (Geschwindigkeitskonstanten, z. B. der Austauschkinetik 1.Ordnung),
- eine demonstrative Nachweisführung von Sanierungsverfahren anhand naturnaher Prozessbedingungen und Fließwege,
- die Verifizierung und Validierung eindimensionaler Simulationsmodelle.

Säulenversuche lassen sich einteilen in (LFUG, 1999):

¹ http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm (updated: 20.10.17)

- Klassische Säulenversuche
- Klassische Säulenversuche mit seitlicher Probennahme
- Diskretisierte Säulenversuche.

Klassische Säulenversuche

Das Hauptmerkmal des klassischen Säulenversuchs ist eine fluide Phase, die durch eine unbewegte Feststoffphase befördert wird (LFUG, 1999).

Ziel der Untersuchungen ist es, Transport-, Speicher- und Austauschprozessen zu analysieren, basierend auf den ablaufenden biologischen und chemischen Reaktionen (LFUG, 1999).

Die Versuchsbedingungen können spezifisch den vorherrschenden Bedingungen des zu imitierenden Standorts angepasst werden. So beschreibt das LFUG (1999) folgende äußerlich einstellbare Versuchsbedingungen:

- Einstellung der Untergrundtemperatur und sonstigen Milieubedingungen des Untergrundes (z. B. Gehalt gelöster Gase, pH-Wert, hydrostatischer Druck, ...),
- Einstellung der natürlichen bzw. künstlich zu erzeugenden Fließgeschwindigkeiten,
- Verwendung von Wasser aus dem Untersuchungsgebiet.

Typische und anerkannte Laborverfahren des klassischen Säulenversuchs sind das Niederländische Testverfahren „Säulentest“ (NEN 7343) (LFU, 1994), der überstaute Bodensäulenversuche (DECHEMA, 1992), die Perkolations säule (GdCh, 1997) oder das Laborlysimeter (GdCh, 1997).

Klassische Säulenversuche mit seitlicher Probennahme

Die klassischen Säulenversuche mit seitlicher Probennahme stellen eine Erweiterung des klassischen Säulenversuchs dar. Auch hier wird ein bewegtes Fluid durch eine nicht bewegte Feststoffphase befördert. Entlang des Strömungsweges befinden sich Entnahmemöglichkeiten von Fluidproben (LFUG, 1999), die eine kontinuierliche Betrachtung ermöglichen. Die Ergebnisse des Verfahrens sind nur repräsentativ, wenn der seitliche Volumenstrom kleiner zehn Prozent beträgt (Nitsche et al., 1998) und somit keine Beeinflussung des Strömungswegs hervorgerufen wird.

Die Zielstellung des Verfahrens sowie die Versuchsbedingungen sind identische zum klassischen Säulenversuch. Das Verfahren wird interessant, wenn z. B. Umsetzungsprozesse entlang eines Fließweges beobachtet und untersucht werden sollen (LFUG, 1999).

Diskretisierte Säulenversuche

Ein weiteres Verfahren ist der diskretisierte Säulenversuch. Eine fluide Phase wird durch eine nicht bewegte Feststoffphase befördert. Entlang des Strömungsweges werden mehrere Teilsäulen installiert an deren Ende differenzierte Entnahmemöglichkeiten von Fluidproben existieren (LFUG, 1999).

Das Ziel dieses Verfahrens ist es, die Transport-, Speicher- und Austauschprozessen sowie die biologischen und chemischen Reaktionen für heterogene Untergründe zu analysieren. In jede Säule werden verschiedene repräsentative Schichten eingebaut.

Bezogen auf wissenschaftliche Themen werden die Säulenversuche immer wieder abgewandelt, um spezifische hydraulische Prozesse im Boden zu untersuchen. Dazu gehören der präferentielle Fluss und die Evapotranspiration.

Präferentieller Fluss

Der präferentielle Fluss wird erzeugt durch spezielle Ausbildungen von Makrogefügen. Hierbei handelt es sich um Riss- und Röhrenstrukturen. Rissstrukturen entstehen durch permanenten Wechsel von Befeuchtung und Austrocknung. Die einhergehende Quellung verschließt die Risse jedoch wieder (Blume et al., 1998). Wesentlich effektivere Wasser- oder Gas-Leiter sind röhrenförmige Gänge/Makroporen und gehen auf Tier- und Wurzelgänge zurück. Hervorzuheben sind die bis in mehr als einem Meter reichenden, meist senkrechten Gänge von Regenwürmern und Pfahlwurzeln (Blume et al., 1998). Das Thema Makroporen ist mittlerweile in vielen Veröffentlichungen thematisiert worden. Einen Überblick liefert die Veröffentlichung von Beven et al. (2013). Das technische Setup für die Darstellung einer Makropore bestand meistens aus einem Metallrohr. In Köhne (2006) wurde dieses Metallrohr mit Sand verschiedener Körnung gefüllt. Somit bestand keine Verbindung zur Matrix. Lin et al. (1996) versuchten einen präferentiellen Fluss durch Mischen von Feinsand und Ton herzustellen, sodass sich eine heterogene Bodenzusammensetzung ergab.

Die Darstellung eines präferentiellen Flusses in den Säulenversuchen wäre durchaus attraktiv, um das Migrationsverhalten der Radionuklide im Boden darzustellen. Eine Durchführung wäre mit einem klassischem Säulenversuch und seitlicher Probenahme gut denkbar, aufgrund der hohen Analysekosten vieler Radionuklide aber nicht realisierbar.

Evapotranspiration

Die Evapotranspiration ist die Summe aus der Evaporation und der Transpiration. Die Evaporation beschreibt die Verdunstung des Bodenwassers. Sie ist, solange kein Verdunstungsschutz vorhanden ist, existent und von der Luftfeuchte der umgebenden Luft abhängig. Unterstützt werden kann die Evaporation durch die Installation einer Heizquelle. Han et al. (2013) nutzte hierfür z. B. eine Infrarotlampe. Die Transpiration ist die Abgabe von Wasser in Form von Wasserdampf aus den pflanzlichen Zellen. Dieser Prozess reguliert die Wasseraufnahme der Pflanze aus dem Bodenwasser (Blume et al., 1998). Die Darstellung der Wasserentnahme in Säulenversuchen wird mit Tensiometern realisiert. Darüber gibt es ausführliche Diskussionen, in welchen Tiefen und Verhältnissen diese arbeiten sollen (z. B. Durner et al., 2008; Wind, 1968; Schindler, 1980). Eine weitere Methode zur Abbildung der Transpiration ist die Bepflanzung der Säule (z. B. Urayama, 2008). Dies hat zugleich den Vorteil, die aufgenommene Menge eines Stoffes pflanzenteilspezifisch zu untersuchen.

Wie für die Untersuchungen zu den präferentiellen Fließwegen wird das Migrationsverhalten beeinflusst. Für die im Forschungsvorhaben benannte Ermittlung von Kd-Werten sind beide Effekte zu vernachlässigen.

Weitere migrationsbeeinflussende Prozesse

In der Bodenwissenschaft sind weitere Prozesse bekannt, die insbesondere auf landwirtschaftlich genutzten Flächen eine tragende Rolle in Bezug auf das Ausbreitungsverhalten von Stoffen besitzen. Dies sind Verschlämmung und Verkrustung sowie Verdichtung in Folge schwerer, landwirtschaftlich genutzter Maschinen (Blume et al., 1998). Verschlämmungen treten auf, wenn feines Bodenmaterial (Ton- und Schluffpartikel) an der Bodenoberfläche während eines (Stark-) Regenevents mobilisiert wird und an anderer Stelle abgelagert. Diese Ablagerungen bilden während der Trocknung eine harte, schlecht durchdringbare Schicht (Verkrustung), sodass die Infiltrationsfähigkeit des Bodens stark eingeschränkt wird (Blume et al., 1998). In der Literaturrecherche wurden keine Studien gefunden, die die Effekte der Verschlämmung/Verkrustung in Säulen-

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

versuchen untersuchen. Der Grund hierfür wird darin gesehen, dass es sich um einen Oberflächenprozess handelt, für die es wesentlich geeignetere Versuchsaufbauten gibt. Zudem besteht das Risiko, dass die Infiltration an der Säulenwand auftritt und die Ergebnisse verfälscht (Schoen et al., 1999).

Für eine ertragreiche Landwirtschaft ist die Berieselung ein entscheidender Faktor, um Wasserdefizite in Dürrephasen zu kompensieren. Jede Ackerfrucht und jede Bodenart hat hierbei unterschiedliche Ansprüche und müssen speziell auf das lokale Klima abgestimmt werden (Lüttger et al., 2005). Der gezielte Einsatz der Berieselung, mit dem Fokus auf die Wahl und den Betrieb der Berieselungsanlagen tragen entscheidend bei, die Kosten der Bewässerung zu reduzieren. Insbesondere für den Betrieb werden die Bodenfeuchten eines Schlags gemessen, um daraus die optimalen Zeitpunkte und Zeitintervalle der Berieselung zu ermitteln (Lüttger et al., 2005). In den bearbeiteten Studien zu Säulenversuch mit Berieselung wird nicht auf die Art der Bewässerung eingegangen (z. B. Köhne et al., 2005; Durner et al., 2003; Anwar, 2011). Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen zumeist die Untersuchung der Residenzzeit im Boden bzw. der Zeitpunkt, wann die Schadstofffront die Säule durchdrungen hat. Die Berieselung der Bodensäulen hat nur den Zweck ein „fremdes“ Fluid in das Bodensystem zu geben und deren Effekte auf das System zu untersuchen. Die Form der Berieselung sowie die Intensität spielt eine Rolle, wenn der Oberflächenabfluss berücksichtigt wird. Dies ist in Säulenversuchen nicht der Fall.

Alle aufgeführten Prozesse finden auf landwirtschaftlich genutzten Flächen statt. In den Säulenversuchen können diese Prozesse teilweise berücksichtigt werden. Für die gestellte Aufgabe der Kd-Wert-Ermittlung von Radionukliden ist die Berücksichtigung jedoch nicht notwendig und dennoch ist die Übertragbarkeit auf landwirtschaftlich genutzten Flächen statthaft. Der Kd-Wert ist ein relativer Koeffizient aus dem Anteil der adsorbierten Masse zum Anteil der gelösten Masse. Das Verhältnis ist bei ausreichender Aufgabemenge in jeder Tiefe unter der Bedingung einer homogenen Bodenzusammensetzung gleich. Im Fall der Berieselung werden die Radionuklide in den obersten Schichten an den Boden adsorbiert. Für diese Bodenschichten ist es unerheblich, ob das durchsickerte Wasser über Evapotranspiration oder weitere Versickerung aus dem System entnommen wird. Genau wie die Art und Weise, wie man die Säule beregnet. Es kommt lediglich darauf an, von welchen Wassermengen diese Schichten mit welcher Aktivität durchsickert wurden. Das Ziel für die Modell-Validierung sollte es deshalb sein, zu demonstrieren, dass das Modell die Kd-Werte des Experiments abbilden kann. Wenn dies gelingt, können die realen landwirtschaftlichen Verhältnisse über Modellsimulationen mit allen Evapotranspirationseffekten

realitätsnah abgebildet werden. Aus diesen Simulationen können die Prozesse im Boden sowie die Migration der Radionuklide in der flüssigen Phase nachvollzogen werden.

3.3 Schlussfolgerung für die Durchführung der Säulenexperimente

Die durchzuführenden Laborversuche ermöglichen die Bestimmung von Kd-Werten für die zu untersuchenden Radionuklide.

Bei bindigen Böden, wie dem zu verwendenden Refesol 2, können Randströmungseffekte zwischen dem eingebauten Boden und der Säuleninnenwandung auftreten. Aus diesem Grund wurden folgende Randbedingungen für die Säulenversuche gewählt:

- Ein relativ großer Innendurchmesser der Säulen von ca. 30 cm, wodurch der Einfluss der Randeffekte auf die Versuchsauswertung minimiert wird.
- Die Durchführung der Versuche unter wasserteilgesättigten Bedingungen, wodurch die oben genannten Randeffekte minimiert werden.
- Erzielung konstanter Bodenfeuchtebedingungen während der Infiltrationsversuche für die Ermittlung repräsentativer Kd-Werte.
- Verwendung konstanter hydraulischer Bedingungen für den Wassereinstauversuch bzw. den Berieselungsversuch die Ermittlung repräsentativer Kd-Werte.
- Beim Wassereinstauversuch wird einer Mariotteschen Flasche als Vorratsgefäß für das zu verwendende Versuchswasser zur Erzielung von Ausflussbedingungen, die unabhängig vom Wasserstand in dem Vorratsgefäß sind.
- Beim Berieselungsversuch wird eine Schlauchpumpe verwendet.

Die Versuche werden für die beiden praxisrelevanten Varianten des Eintrages von Stoffen, wie den hier zu betrachtenden Radionukliden, in den Bodenbereich durchgeführt:

- über den Grundwasserwiederanstieg und
- über die Versickerung.

Entsprechend den realen Prozessen erfolgt die Ermittlung der Kd-Werte für den Fall des Grundwasserwiederanstiegs über einen Einstauversuch und für den Fall der Versickerung über einen wasserteilgesättigten Säulenversuch mit Berieselung.

Im Einstauversuch erfolgt die Durchströmungsrichtung des Wassers vertikal von unten nach oben erzwungen durch die Kapillarkräfte und im Berieselungsversuch vertikal von oben nach unten durch die Gravitationskräfte und Anlegen eines Unterdruckes an der Unterseite der Säule. Dadurch wird eine Wasseraufsättigung der Bodensäule, die als rückgestaute Infiltration bezeichnet wird, verhindert. Bedingt dadurch, werden die hydraulischen Bedingungen (siehe oben beschriebene Randbedingungen, 3. Anstrich) konstant gehalten und die Übertragbarkeit der im Labor ermittelten Kd-Werte auf landwirtschaftliche Böden gewährleistet.

3.4 Einfluss einer Radionuklidsorption an Wänden des Vorratsgefäßes

Zur Durchführung der Einstau- und Berieselungsversuche ist es erforderlich, dass das mit Radionukliden dotierte synthetische Grundwasser für einen längeren Zeitraum in Vorratsgefäßen bereitgestellt werden muss. Es ist nicht auszuschließen, dass es während der Aufbewahrungsdauer bei einigen Radionukliden, z. B. auf Grund von Alterungseffekten (z. B. Hydrolyse) oder Reaktionen mit den Grundwasserkomponenten (z. B. Carbonat, Sulfat, Fulvinsäure), zu Veränderungen in der Löslichkeit kommt. Denkbar sind dann Ausfällungen von Radionukliden und einer damit verbundenen Verringerung des Gehalts an sorptionsfähigen Radionuklidspezies. Des Weiteren ist es möglich, dass sich die Aktivität einiger Radionuklide in der Lösung durch Wandadsorption verringert.

Bei der Ermittlung von Kd-Werten für Radionuklide in Batchversuchen wird regelmäßig über das Auftreten von Wandadsorptionen berichtet. I. d. R. werden Batchversuche so durchgeführt, dass zunächst die zu untersuchende Lösung mit dem zu untersuchenden Feststoff versetzt und evtl. ein definierter pH-Wert eingestellt wird. Anschließend wird das Radionuklid zugegeben und der pH-Wert nachreguliert. Nach einer definierten Kontaktzeit (i. d. R. wird die Einstellung des Quasigleichgewichts („steady-state“) abgewartet) wird die Aktivität in der Lösung und am/im Feststoff ermittelt. Zusätzlich wird untersucht, wieviel Aktivität adsorptiv an den Gefäßwänden gebunden wird. Dieser Anteil hängt oft vom pH-Wert der Lösung und von den chemischen Eigenschaften des untersuchten Radionuklids ab.

Auf diese Art untersuchte Buda das System Pu(III) und Kaolinit und stellte Wandadsorptionen zwischen 1 % und 18 % fest, welche vom pH-Wert abhingen (Buda, 2006). Křepelová fand Wandadsorptionen in Abhängigkeit vom pH-Wert bis 5 % im System U(VI) bzw. Am(III)/Huminsäure/Kaolinit im pH-Bereich von 3 bis 7 (Křepelová, 2007). Banik et al. haben bei der Untersuchung des Systems Pu(IV)/Huminsäure/Kaolinit in Abhängigkeit vom pH-Wert (pH 0

bis 11) Wandadsorptionen bis 10 % beobachtet (Banik et al., 2007). Richter stellte ebenfalls Wandadsorptionen bei der Untersuchung der Sorption von Np(V) und U(VI) an Feldspat und Glimmer fest, ohne diese jedoch zu quantifizieren (Richter, 2015).

Entsprechende Versuche zur Abschätzung einer möglichen Wandsorption oder anderer Effekte im mit Radionukliden versetzten Modellgrundwasser (z. B. Fällungsreaktionen) wurden durchgeführt und in der Anlage 2 beschrieben.

3.5 Zusammenfassung

Die Hauptaufgabe bestand in der Aufarbeitung des Standes von Wissenschaft und Technik der Säulenversuche sowie die Bewertung der Übertragbarkeit auf deutsche landwirtschaftliche Verhältnisse. Die Recherche ergab, dass eine Vielzahl verschiedener Laborversuche existiert, wobei jeder Versuchsaufbau abzielt einen spezifischen Prozesse besser quantifizieren zu können.

In Anbetracht der zu ermittelnden Parameter ist es möglich, die Kd-Werte der Radionuklide auf Grundlage labortechnischer Analysen zu bestimmen. Basierend auf den Randbedingungen und den spezifischen Materialeigenschaften sollen mit dem Modell die Kd-Werte geprüft werden. Ist dies erfolgreich, kann das Modell allgemeingültig auf landwirtschaftliche Flächen übertragen werden. In diesem Schritt können die Ausbreitung steuernden Parameter Evaporation, Wasserentzug aus dem Bodenraum als Folge der pflanzlichen Transpiration oder auch der Makroporenfluss berücksichtigt werden.

Aus den Versuchen zur Wandadsorption und Ausfällung (Anlage 2) können folgende Schlussfolgerungen für die dotierte synthetische Grundwasserlösung gezogen werden:

- Bei den Radionukliden I-129 und Cs-134 kommt es praktisch nicht zu Verlusten durch Ausfällung bzw. Wandadsorption.
- Bei Ni-63 und Np-237 sind die Verluste noch gering.
- Se-75, U-238 und Ra-226 werden mäßig stark aus der Lösung entfernt.
- Für Pu-238 und Am-241 sind die Verluste am stärksten.

Die Radioaktivitätsverluste verstärken sich mit der Zeit. Es kommt bei mehrmaligem Nachfüllen der dotierten synthetischen Grundwasserlösung zu einer Anreicherung von Aktivität in der Vor-

ratsflasche. Die Zunahme sichtbarer Ausfällungen der Fulvinsäure ist ein wichtiger Indikator für Aktivitätsverluste.

4 Grundlagen zu Sorptionsisothermen

Die Säulenexperimente wurden durchgeführt, um die hoch komplexen Vorgänge zur Sorption von Radionukliden an einer natürlichen Bodenmatrix besser zu verstehen. Um die Sorptionseigenschaften eines Bodens elementspezifisch vergleichen zu können, wurden verschiedene, empirische Konzepte zu Sorptionsisothermen entwickelt (Atkins, 1998). Giles et al. (1974) gliederte bereits die Konzepte in 4 Hauptisothermen (Abbildung 1). Die gängigsten Isothermenmodelle sind die lineare Isotherme (Kd-Wert-Konzept), Freundlich Isotherme, Langmuir-Isotherme und das BET-Model (Atkins, 1998). Alle Modelle sind thermodynamisch oder kinetisch abgeleitet und geben keinen direkten Aufschluss über zugrunde liegende Prozesse oder Einflussgrößen. So wird z. B. nicht zwischen Adsorptions- und Desorptionsisothermen unterschieden, die i. d. R. nicht identisch verlaufen (Hysterese-Effekt; Limousin et al., 2007). Die Bestimmung eines entsprechenden Kd-Wertes erfolgt standardisiert aus Messwerten mittels Regressionsanalytik (OECD, 2000).

Die lineare Isotherme ist das einfachste Konzept. Der aus Messdaten abgeleitete Kd-Wert (Verteilungskoeffizient) gibt das Verhältnis aus adsorbierter Konzentration zu gelöster Konzentration wieder („C“ Isotherme in Abbildung 1) Das Verhältnis wird durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst, wie z. B. pH-Wert und Redoxpotential der Bodenlösung sowie verschiedenen Bodeneigenschaften (Kahnt et al., 2016). Er wird i. d. R. für gesättigte Verhältnisse und im thermodynamischen Gleichgewichtszustand bestimmt. Grundsätzlich existieren Effekte, die die Sorption hemmen oder beschleunigen, sodass lineare Isothermen verformt werden (siehe Abbildung 1). Beispielsweise sinkt die Sorptionsfähigkeit, wenn ein Großteil der Sorptionsplätze belegt ist, andererseits kann eine geringe Konzentration des Sorbenten zur Hemmung des Sorptionsprozesses führen (Limousin et al., 2007). Weitere Ursachen, die zur Verminderung der Sorption führen, sind Liganden in der Bodenlösung, die die Ionen binden, Konkurrenz-Ionen, die die Sorptionsplätze streitig machen, und ein nicht homogenes Fließverhalten, das dazu führt, dass die Ionen nicht mit der gesamten reaktiven Oberfläche in Kontakt treten. Letzteres ist unweigerlich mit der Porenverteilung und dem Feuchtegehalt im Boden verknüpft. So füllen sich bei trockenen Bedingungen zunächst die feinen Poren mit Wasser, während der wesentliche Transport bei gesättigten Verhältnissen über die Grobporen stattfindet.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

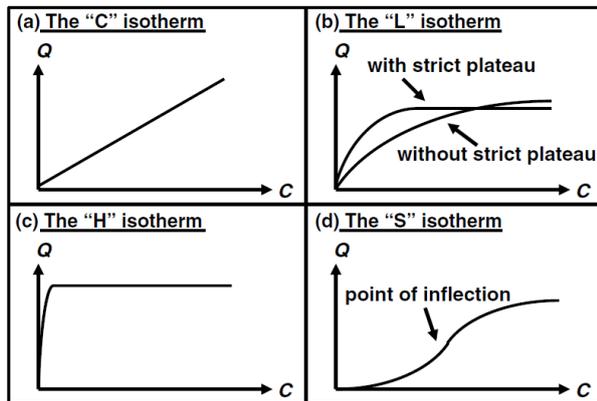


Abbildung 1: Gliederung der Hauptisothermen (aus Giles et al. 1974)

Hinsichtlich der Auswertung der Ergebnisse sind folgende Fragestellungen zu beachten, um die Verteilungskoeffizienten (Kd-Werte) richtig einzuordnen:

- Ist die Aktivität der Radionuklide auf einem Niveau, dass ein Kd-Wert für den bodentypischen, thermodynamischen Gleichgewichtszustand abgeleitet werden kann?
- Hat die effektive Radionuklidfront die untersuchte Bodenschicht vollständig passiert? Da die Proben eine Schichtmächtigkeit von min. 3 cm aufweisen, muss sichergestellt sein, dass die Radionuklidfront diese vollständig durchdrungen hat. Andernfalls wird ein Misch-Kd-Wert berechnet, da Porenwasser und Bodenmaterial vor und hinter der Elementfront gemischt werden. Als Folge wird das Verhältnis von adsorbierter Konzentration zu gelöster Konzentration verfälscht. Die EPA beschreibt den abweichenden Kd-Wert vom thermodynamisch im Gleichgewicht befindlichen Kd-Wert als Folge der Versuchsbedingungen auch als conditional Kd (EPA, 1999).

5 Modellbasierte Versuchsplanung auf Basis der Ergebnisse des Vorgängerprojektes

5.1 Vorbemerkung

Für die Versuchsdurchführung muss im Vorfeld ein Radionuklidcocktail hergestellt werden. Der zu verwendende Radionuklidcocktail muss so hohe Radionuklidkonzentrationen aufweisen, dass aus den Säulenversuchen gewonnene Wasser nachweisbare Konzentrationen festgestellt werden können. Um möglichst belastbare Messwerte zu erhalten, sollte versucht werden, dass die Konzentration nicht allzu nah an der Nachweisgrenze liegen. Die Gesamtaktivität darf dabei nur so hoch sein, dass ein Umgang am jeweiligen Experimentort noch möglich ist.

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

Die absoluten Freigrenzen und spezifischen Freigrenzen der Radionuklide sind in der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV, Anlage III, Tabelle 1) definiert. Eine Auflistung der relevanten Radionuklide ist in Tabelle 2 zusammengestellt. Neben Laboren, die unterhalb der Freigrenzen arbeiten können, standen auch Labore zur Verfügung, die das 100-fache bzw. angemietete Labore, die das 1E7-fache erlauben.

Neben den definierten Freigrenzen ist es unter Berücksichtigung der Summenformel möglich, die einzusetzende Aktivität so auf die Radionuklide zu verteilen, dass die schwerer nachzuweisenden Radionuklide im Verhältnis höhere Aktivitätskonzentrationen in der Aufgabelösung aufweisen.

Aufgrund dieser Problematik wurden vorab Simulationen gestartet, um die Kd-Werte bzw. die Radioaktivitäten der Radionuklide im Boden zu bestimmen. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde unter Berücksichtigung der Grenzwerte die beaufschlagbare Aktivität der Radionuklide berechnet.

Tabelle 2: Auszug der Freigrenzen der projektrelevanten Radionuklide aus der StrlSchV, Anlage III, Tabelle 1

Radionuklid	Freigrenze [Bq]	Freigrenze spezifische Aktivität [Bq/g]
Am-241	1E+04	1
Cs-134	1E+04	1E+01
I-129	1E+05	1E+02
Ni-63	1E+08	1E+05
Np-237	1E+03	1
Pu-238	1E+04	1
Ra-226	1E+04	1E01
Se-75	1E+06	1E02
U-238	1E+04	1E01

5.2 Simulation der Säulenversuche zur Bestimmung der Kd-Werte

5.2.1 Ausgangsbedingung

Die Simulation der Versuche erfolgte mit dem aufgebauten Simulator des Vorgängerprojekts (Kahnt et al., 2016). Hierbei handelt es sich um eine 1D-Transportsimulation, die die Wasserbe-

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

wegung mit der Richards-Gleichung löst. Zudem werden die speziellen Prozesse Evapotranspiration und Makroporenfluss berücksichtigt. Implementiert wurde dieses Modell in der Software GoldSim™. Neben der physikalischen Beschreibung der Wasserbewegung ist ein chemisches Modell angekoppelt. Dieses Modell wurde mit der frei verfügbaren Software PhreeqC aufgebaut und berechnet für jeden Zeitschritt und jede Zelle das chemische Gleichgewicht. Hier werden die Prozesse Kationenaustausch, Sorption an Humin- und Fulvosäuren, Sorption an Tonpartikeln sowie die Ausfällung/Lösung weniger leicht fällbarer Radionuklidverbindungen berücksichtigt.

Für die Simulation wurde die Gesamtlänge der Säule von 40 cm angenommen. Sie ist in 10 Kompartimente á 4 cm Länge unterteilt. Die Simulationen wurden für die Böden Refesol 2 und Refesol 4 durchgeführt. Die Bodeneigenschaften werden in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Bodeneigenschaft von Refesol 2 und Refesol 4

	Refesol 2	Refesol 4
Ton [m-%]	15	4
Schluff [m-%]	84	11
Sand [m-%]	1	85
Organischer Kohlenstoff [m-%]	1,3	2,9
Trockendichte [g/cm ³]	1,4	1,7
Fe-/Al-Oxide [mmol/kg]	4,23	1,14
Kationenaustauschkapazität [mmol/kg]	133,2	85,7

Die chemische Beschaffenheit des natürlichen Grundwassers wird durch Tabelle 4 charakterisiert. Das Wasser, das in die Säule eintritt, war zusätzlich mit einer Aktivität von 10 Bq/l für jedes der 9 Radionuklide versetzt. Die Berieselungsrate war für die Vorabsimulation auf 3 mm/d eingestellt worden. Diese Annahme geht auf die Tatsache zurück, dass die überdurchschnittlichen Niederschlagsverhältnisse, bei denen noch Getreideanbau praktiziert wird, bei 1.000 mm jährlich liegen. Das entspricht auf den Tag bezogen einer Wassermenge von rund 3 l/m². Der eingestellte Grundwasserspiegel für die Szenarios Grundwasseraufstieg ist für beide Refesol-Böden auf die Unterkante der Säule gesetzt.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 4: Chemische Charakterisierung des natürlichen Grundwassers basierend auf Blume et al., 1998

Parameter	Konzentration [mg/l]
pH-Wert [-]	5,0
pe-Wert [-]	4,0
Na	6,3
K	9,5
Ca	40,0
Mg	11,2
NH ₄	0,9
Fe	0,9
Si	10,0
Cl	24,5
NO ₃	20,0
pCO ₂ [atm]	0,0003
SO ₄	34,6
DOC	27,0

5.2.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Säulenversuche werden in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Tabelle beinhaltet die Kd-Werte für die Einstauversuche und die Berieselungsversuche, die eine gewisse Schwankungsbreite aufweisen, da diese weder räumlich noch zeitlich konstant sind. Zudem wurden die Aktivitäten der Radionuklide in Lösung an der ersten durchströmten Zelle abgegriffen. Dies ist der Bereich, der im Fokus der Analyse stehen soll, da der Hauptanteil im Zutrittsbereich adsorbiert wird. Auf eine Trennung der Böden Refesol 2 und Refesol 4 wurde verzichtet. Zum einen waren die Unterschiede für die Böden Refesol 2 und Refesol 4 verhältnismäßig gering. Zum anderen soll die gleiche Stammlösung für die Böden genutzt werden. Für die Vorbereitung der Versuche war es daher maßgeblich, welcher der Böden die niedrigere Aktivität in Lösung hat, um die Stammlösung so herstellen zu können, dass die Radionuklidaktivität belastbar messbar ist.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 5: Simulationsergebnisse der vorab durchgeführten Säulenversuche

Spezies	Einstauversuch		Berieselungsversuch	
	Kd-Wert [l/kg]	Aktivität der Lösung [Bq/l]	Kd-Wert [l/kg]	Aktivität der Lösung [Bq/l]
Am-241	200 - 300	0,28	650 - 800	0,05
Cs-134	5.000 – 7.000	0,015	10.000 – 20.000	0,007
I-129	250 - 350	0,35	350 - 500	0,07
Ni-63	100 - 400	0,39	800 - 1400	0,04
Np-237	20.000 – 50.000	0,003	20.000 – 60.000	0,001
Pu-238	500 - 2000	0,18	1.000 – 4.000	0,02
Ra-226	100 - 300	0,3	500 - 900	0,05
Se-75	< 15	10	< 15	10
U-238	50 - 150	2,8	320 - 360	0,12

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass sich die Migrationsfront für die meisten der Nuklide irgendwo im Inneren einer Bodenscheibe befindet. Um eine ausreichende Wassermenge zu gewinnen, muss ein ausreichend großes Bodenvolumen verwendet werden. Das bedeutet, dass mit der Methode eine Art „Misch-Kd-Wert“ ermittelt wird (Porenwasser und Boden jeweils von vor- und nach der Migrationsfront werden gemischt).

5.3 Berechnung der Zusammensetzung der Stammlösung

Basierend auf den Ergebnissen der Simulation muss das Ziel sein, den Radionuklidcocktail so zu erstellen, der es ermöglicht die Konzentrationen in der Wasserphase in den nachweisbaren Bereich zu bringen, ohne die Grenzen der experimentellen Orte zu belasten. Eine Grundannahme ist, dass jeweils 2 Versuche parallel laufen.

5.3.1 Einstauversuch

Aus ersten Vorversuchen zur Ermittlung der physikalisch hydraulischen Eigenschaften wurde ermittelt, dass für einen Säulenversuch etwa 20 – 25 l Wasser benötigt werden. **Da 2 Versuche parallel ablaufen muss die Stammlösung auf 50 l bezogen werden.**

Unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.2.2 ermittelten Aktivitäten für den Einstauversuch kann die Radionuklidaktivität der Stammlösung berechnet werden.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

Für die Berechnung der Aktivität in der Stammlösung wurde ferner berücksichtigt:

- die Einhaltung der maximal möglichen Radioaktivität an den Experimentorten,
- die Einhaltung, dass die Summe der Verhältnisse Aktivität Radionuklid/Freigrenze kleiner gleich dem x-fachen der erlaubten Freigrenze des Experimentortes ist,
- die Einhaltung der Nachweisgrenze.

Zunächst sollen kurz die Tabellen 5 bis 8 sowie die Berechnungsschritte erläutert werden:

- Spalte 1 beschreibt das Radionuklid,
- Spalte 2 beschreibt die geltende Freigrenze in Bq für das einzelne Radionuklid,
- Spalte 3 beschreibt die optimierte Aktivität der Stammlösung und steht in direktem Zusammenhang zu Spalte 4, der erwarteten Aktivität in der Säule. Basierend auf den Ergebnissen der Vorsimulation besteht die Beziehung:

$$\frac{a_{\text{Säule Simulation}}}{a_{\text{Stamm Simulation}}} = \frac{a_{\text{Säule neu}}}{a_{\text{Stamm neu}}}$$

- Spalte 5 beschreibt die analytische Nachweisgrenze in Bq/l,
- Spalte 6 beschreibt das Verhältnis der erwarteten Aktivität in der Bodenlösung (Spalte 4) zur Nachweisgrenze (Spalte 5),
- Spalte 7 zeigt den Faktor, mit dem das Radionuklid die Freigrenze überschreitet. Die Summe aller Faktoren muss unterhalb des x-fachen der Freigrenze des Experimentierortes liegen. Für jedes Radionuklid wird gerechnet:

$$\text{Faktor} = \frac{a_{\text{Stamm neu}} \cdot V_{\text{Stamm}}}{\text{Freigrenze}}$$

Da die hohen Sorptionseigenschaften hohe Aktivitäten erfordern, wird die Betrachtung nur für Labore mit 100-facher bzw. 1E7-facher Freigrenze vorgestellt.

Die Aktivitäten jedes Radionuklids in der Stammlösung wurden iterativ so angepasst, dass die Aktivitäten in der Säule oberhalb der Nachweisgrenzen liegen und die Gesamtsumme nicht das 100-fache der Freigrenze überschreitet (gilt für Tabelle 6 und Tabelle 8).

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Für die angemieteten Labore liegt die Freigrenze hoch genug, sodass diese nicht ausgereizt werden muss. Daraufhin wurde vorab das Verhältnis der erwarteten Aktivität in der Lösung zur Nachweisgrenze auf 50 festgelegt, sodass die Aktivitäten der Stammlösung sowie der Faktor, mit dem das Radionuklid die Freigrenze überschreitet, berechnet werden können (gilt für Tabelle 7 und Tabelle 9).

Die Optimierung der Aktivitäten in der Stammlösung für den Umgang mit dem 100-fachen der Freigrenze wurde fast vollständig ausgereizt (Tabelle 6). Es ist farblich hervorgehoben, welche Radionuklide gut bestimmbar sind (grün) und welche Radionuklide unterhalb der Nachweisgrenze liegen (rot). Das kritische Radionuklid (rot) ist Np-237. Alle anderen Radionuklide sind mindestens mit dem Faktor 6 oberhalb der Nachweisgrenze bestimmbar.

Tabelle 6: Berechnung der optimierten Aktivität für die Ausgangslösung und die zu erwartende Konzentration in der Bodenlösung (Einstauversuch), 94-fache Freigrenze, NWG - Nachweisgrenze

Radionuklid	Freigrenze [Bq]	Optimierte Aktivität der Stammlösung [Bq/l]	Aktivität der Säule [Bq/l]	NWG [Bq/l]	Aktivität der Säule / NWG [-]	Faktor [-]
Am-241	1,00E+04	222	6,2	1	6,24	1,1E+00
Cs-134	1,00E+04	2.222	3,3	0,5	6,64	1,1E+01
I-129	1,00E+05	2.222	78	7,5	10,3	1,1E+00
Ni-63	1,00E+08	111	4,3	0,3	14,4	5,6E-05
Np-237	1,00E+03	1.556	0,4676	1	0,4676	7,8E+01
Pu-238	1,00E+04	22	0,40	0,02	20	1,1E-01
Ra-226	1,00E+04	222	6,7	1	6,68	1,1E+00
Se-75	1,00E+06	22	22	0,5	44,8	1,1E-03
U-238	1,00E+04	222	62	7,5	8,32	1,1E+00
Summe						9,4E+01

Die Optimierung der Aktivitäten in der Stammlösung für den Umgang mit dem 1E+07-fachen der Freigrenze musste nicht vollständig ausgereizt werden (Tabelle 7). Um verlässlich die Aktivitäten in der Säule messen zu können, wurde ein Sicherheitsfaktor von 50 (NWG/Aktivität der Säule) festgelegt. Dadurch sind mit ausreichender Sicherheit alle Radionuklide bestimmbar.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 7: Berechnung der optimierten Aktivität für die Ausgangslösung und die zu erwartende Konzentration in der Bodenlösung (Einstauversuch), 8.400-fache Freigrenze, NWG - Nachweisgrenze

Radionuklid	Freigrenze [Bq]	Optimierte Aktivität der Stammlösung [Bq/l]	Aktivität der Säule [Bq/l]	NWG [Bq/l]	Aktivität der Säule / NWG [-]	Faktor [-]
Am-241	1,00E+04	1.781	50,0	1,0	50	8,9E+00
Cs-134	1,00E+04	16.735	25,0	0,5	50	8,4E+01
I-129	1,00E+05	10.740	375,0	7,5	50	5,4E+00
Ni-63	1,00E+08	386	15,0	0,3	50	1,9E-04
Np-237	1,00E+03	166.467	50,0	1,0	50	8,3E+03
Pu-238	1,00E+04	56	1,0	0,02	50	2,8E-01
Ra-226	1,00E+04	1.665	50,0	1,0	50	8,3E+00
Se-75	1,00E+06	25	25,0	0,5	50	1,3E-03
U-238	1,00E+04	1.337	375,0	7,5	50	6,7E+00
Summe						8,4E+03

Da zuvor keine solcher Experimente durchgeführt wurden, wird die 2. Variante bevorzugt, um mit höherer Wahrscheinlichkeit belastbare Analyseergebnisse zu erhalten.

5.3.2 Berieselungsversuch

Die Ermittlung der benötigten Wassermenge für das Berieselungsexperiment beruht auf der Annahme der Berieselungsrate (Q) von 3 l/m²/d und einer Berieselungsdauer (t) von 180 d. Die berieselte Fläche (A₀) beträgt bei einem Säulendurchmesser von 30 cm 0,07 m².

$$V = A_0 \cdot Q \cdot t$$

$$V = 0,07\text{m}^2 \cdot 3 \frac{\text{l}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}} \cdot 180\text{d} = 38,2\text{l}$$

Daraus resultiert das benötigte Volumen (V) von ca.40 l. **Für 2 parallel ablaufende Versuche muss folglich 80 l Stammlösung hergestellt werden.**

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.2.2 ermittelten Aktivitäten für den Berieselungsversuch kann die Radionuklidaktivität der Stammlösung berechnet werden. Hierbei wird angenommen, dass der Kd-Wert keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit besitzt.

Für die Berechnung der Aktivität in der Stammlösung wurde ferner berücksichtigt:

- die Einhaltung der maximal möglichen Radioaktivität an den Experimentorten,
- die Einhaltung, dass die Summe der Verhältnisse Aktivität des Radionuklid / Freigrenze kleiner gleich dem x-fachen der erlaubten Freigrenze des Experimentortes ist,
- die Einhaltung der Nachweisgrenze.

Da die hohen Sorptionseigenschaften hohe Aktivitäten erfordern, wurde die Betrachtung nur für die Labore 100-facher bzw. 1E7-facher der Freigrenze durchgeführt.

Die Optimierung der Aktivitäten in der Stammlösung für den Umgang mit dem 100-fachen der Freigrenze wurde vollständig ausgereizt (Tabelle 8). Es ist farblich hervorgehoben, welche Radionuklide klar bestimmbar sind (grün) und welche Radionuklide am Rande der Nachweisgrenze liegen (orange). Die kritischen Radionuklide (orange) sind Cs-134 und Np-237. Alle anderen Radionuklide sind mindestens mit dem Faktor 2 oberhalb der Nachweisgrenze bestimmbar.

Tabelle 8: Berechnung der optimierten Aktivität für die Ausgangslösung und die zu erwartende Konzentration in der Bodenlösung (Berieselungsversuch), 100-fache Freigrenze, NWG - Nachweisgrenze

Radionuklid	Freigrenze [Bq]	Optimierte Aktivität der Stammlösung [Bq/l]	Aktivität der Säule [Bq/l]	NWG [Bq/l]	Aktivität der Säule / NWG [-]	Faktor [-]
Am-241	1E+04	695	3,5	1,0	3,5	5,6E+00
Cs-134	1E+04	1.389	0,97	0,5	1,9	1,1E+01
I-129	1E+05	6.945	49,0	7,5	6,5	5,6E+00
Ni-63	1E+08	1.389	5,6	0,3	18,7	1,1E-03
Np-237	1E+03	834	0,03	0,02	1,5	6,7E+01
Pu-238	1E+04	139	0,3	0,02	15,0	1,1E+00
Ra-226	1E+04	69,5	2,0	1,0	2,0	5,6E-01
Se-75	1E+06	139	139,0	0,5	278,0	1,1E-02

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Radionuklid	Freigrenze [Bq]	Optimierte Aktivität der Stammlösung [Bq/l]	Aktivität der Säule [Bq/l]	NWG [Bq/l]	Aktivität der Säule / NWG [-]	Faktor [-]
U-238	1E+04	1.389	17,0	7,5	2,2	1,1E+01
					Summe	1,0E+02

Die Optimierung der Aktivitäten in der Stammlösung für den Umgang mit dem 1E+07-fachen der Freigrenze musste nicht vollständig ausgereizt werden (Tabelle 9). Um verlässlich die Aktivitäten in der Säule messen zu können, wurde ein Sicherheitsfaktor von 50 (NWG/Aktivität der Säule) festgelegt. Dadurch sind mit ausreichender Sicherheit alle Radionuklide bestimmbar.

Tabelle 9: Berechnung der optimierten Aktivität für die Ausgangslösung und die zu erwartende Konzentration in der Bodenlösung (Berieselungsversuch), 2.900-fache Freigrenze, NWG - Nachweisgrenze

Radionuklid	Freigrenze [Bq]	Optimierte Aktivität der Stammlösung [Bq/l]	Aktivität der Säule [Bq/l]	NWG [Bq/l]	Aktivität der Säule / NWG [-]	Faktor [-]
Am-241	1E+04	9.929	50,0	1,0	50	7,9E+01
Cs-134	1E+04	35.725	25,0	0,5	50	2,9E+02
I-129	1E+05	53.698	375,0	7,5	50	4,3E+01
Ni-63	1E+08	3.721	15,0	0,3	50	3,0E-03
Np-237	1E+03	27.800	1,0	0,02	50	2,2E+03
Pu-238	1E+04	463	1,0	0,02	50	3,7E+00
Ra-226	1E+04	1.738	50,0	1,0	50	1,4E+01
Se-75	1E+06	25	25,0	0,5	50	2,0E-03
U-238	1E+04	31.190	375,0	7,5	50	2,5E+02
					Summe	2,9E+03

Da zuvor keine solcher Experimente durchgeführt wurden, wird nach aktuellem Stand die Variante mit erhöhten Aktivitäten bevorzugt, um mit höherer Wahrscheinlichkeit belastbare Analyseergebnisse zu erhalten.

5.4 Zusammenfassung

Die Versuchsplanung wurde modelltechnisch unterstützt. Aus den Modellsimulationen ergaben sich zumeist hohe Kd-Werte, was geringe Aktivitätskonzentrationen in der Bodenlösung zur Folge hatte. Eine Berechnung zur Optimierung der Aktivitätskonzentrationen der zu untersuchenden Radionuklide in der dotierten synthetischen Grundwasserlösung wurde so durchgeführt, dass die zu erwartenden Radionuklidkonzentrationen in der ersten Bodenlösung mit einem Faktor 50 oberhalb der Nachweisgrenze lagen. Die sich aus dieser Betrachtung ergebenden für die Versuche einzusetzenden Aktivitäten waren so hoch, dass die Freigrenzen nach Strahlenschutzverordnung überschritten wurden. Entsprechende Strahlenschutzmaßnahmen für den Betrieb der Versuchsanlage mussten dementsprechend berücksichtigt werden. Nachdem ersten Ergebnisse aus den Einstauversuchen vorlagen, wurden die Aktivitätskonzentrationen in der synthetischen Grundwasserlösung für die weiteren Versuche erforderlichenfalls angepasst.

6 Versuchsaufbau und Durchführung

6.1 Bodeneigenschaften

Die Bodeneigenschaften wurden im Vorfeld der Einstau- und Berieselungsversuche bestimmt und sind in Anlage 1 dokumentiert. Der TOC (Total Organic Carbon) des Refesol 4 beträgt im Mittel 2,97 % entsprechend der Produktbeschreibung. Für beide Versuchsdurchführungen wurden die Böden mit der Feuchtigkeit der Lieferung eingebaut. Die initiale mittlere Bodenfeuchte betrug etwa 2 %.

Der TOC (Total Organic Carbon) des Refesol 2 beträgt im Mittel 1,3 % entsprechend der Produktbeschreibung. Für die Versuchsdurchführung wurde der Boden mit der Feuchtigkeit der Lieferung eingebaut. Die initiale mittlere Bodenfeuchte betrug etwa 2 %.

6.2 Feuchtigkeits- und Temperatursonden

Jede Säule, egal ob Einstauversuch oder Berieselungsversuch, wurde mit 6 spiralförmig angeordneten Feuchtigkeits- und Temperatursensoren (siehe Abbildung 2 und Abbildung 3) versehen, die an einen Datenlogger angeschlossen wurden. Der Datenlogger wurde während der Versuche einmal im Monat ausgelesen.

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden



Abbildung 2: Säule mit spiralförmig angeordneten Feuchtigkeitssensoren und Datenlogger



Abbildung 3: Feuchtigkeits- und Temperatursensor, der Hochkant in die Säule eingebaut wird

Die Einbautiefen der Feuchtigkeitssensoren in allen verwendeten Säulen sowie die Benennung der Sonden ist Tabelle 10 zu entnehmen.

Tabelle 10: Liste der eingebauten Sonden und deren Einbautiefen (gemessen von der Säulenunterkante)

	Bodenfeuchtesonde	Temperatursonde	Einbautiefe [cm]
1	SMT1/ SMT 7	Temp1/ Temp 7	10,0
2	SMT2/ SMT 8	Temp2/ Temp 8	16,4
3	SMT3/ SMT 9	Temp3/ Temp 9	22,8
4	SMT4/ SMT 10	Temp4/ Temp 10	28,9
5	SMT5/ SMT 11	Temp5/ Temp 11	35,6
6	SMT6/ SMT 12	Temp6/ Temp 12	42,0

6.3 Chemische Randbedingung

Für die Versuche wurde eine synthetische Lösung zur Abbildung der Grundwasserverhältnisse hergestellt. Es wurde auf ein synthetisches Wasser anstelle eines realen Grundwassers zurückgegriffen, um klar definierte und reproduzierbare Versuchsbedingungen herstellen zu können. Die Zusammensetzung des synthetischen Grundwassers wurde entsprechend der diesem Vorhaben zugrundeliegenden Modellrechnungen (siehe Kapitel 5) gewählt und in Folge der Herstellung nur leicht verändert. Es wurde durch Lösen der folgenden Chemikalien hergestellt: Na_2SO_4 , CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, MgCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl sowie Fulvinsäure als DOC-Lieferant. Die verwendete Fulvinsäure war ein technisches Produkt, mit einem DOC-Anteil von 31 % und wies ebenfalls mineralische Anteile auf. Diese wurden durch eine chemische Analyse quantifiziert und in bei der Herstellung des synthetischen Grundwassers berücksichtigt. Nach der Herstellung der Lösung erfolgte eine Filtration zur Entfernung von unlöslichen Schwebstoffen. Die Menge der abfiltrierbaren Stoffe war initial sehr gering ($< 1 \text{ mg/l}$). Die Zusammensetzung des Wassers ist in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Konzentration der Hauptionen der synthetischen Grundwasserlösung

Element	Konzentration [mg/l]
Na	9,5
K	18,9
Ca	29,9
Mg	11,7
NH_4	1,3
Fe	0,9
Cl	77,3
NO_3	17,5
SO_4	38,0
DOC	29,1

6.3.1 Einstauversuche

Die zugegebene Aktivität der ersten Versuchsreihe beruhte auf einer Simulation, die im Vorfeld durchgeführt wurde (siehe Kapitel 5). Damit sollte in 1. Näherung sichergestellt werden, dass ausreichend Aktivität zugeführt wird, um die Radionuklide auch bei sehr hohen Verteilungskoeffi-

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

zienten in der Bodenlösung sicher nachweisen zu können, und gleichzeitig die Aktivität so gering wie möglich zu halten, um die Strahlenbelastung zu minimieren. Ein weiterer Grund für die Wahl einer möglichst geringen Aktivität der Radionuklide in der synthetischen Grundwasserlösung war, dass bei dem Szenario eines Aufstiegs von kontaminiertem Grundwasser in landwirtschaftliche Böden hohe Aktivitätskonzentrationen nicht zu erwarten sind.

Unmittelbar vor Versuchsbeginn wurden die Radionuklide der synthetischen Grundwasserlösung hinzugefügt. Auf Grund der Tatsache, dass die Stammlösungen der Radionuklide mit der Ausnahme von I-129 einen sauren pH-Wert aufweisen, stellte sich im dotierten Grundwasser ebenfalls ein saurer pH-Wert ein. Dieser wurde durch die Zugabe von Natronlauge auf 5,0 angehoben. Die aufgegebenen Radionuklidaktivitäten sind in Tabelle 11 und Tabelle 12 zusammengefasst.

Die Versuchsreihe startete mit dem Einstauversuch 1 – Refesol 4. Die Aktivitätskonzentration der Radionuklide Am-241, Ra-226 und U-238 in der synthetischen Grundwasserlösung war bei dem Einstauversuch zu gering für einen ausreichend genauen Nachweis in den Bodenschichten gewählt worden und wurde daher für die weiteren Experimente um Faktor 10 (Am-241 und Ra-226) bzw. um Faktor 100 (U-238) erhöht.

Tabelle 12: Radionuklidkonzentration der synthetischen Grundwasserlösung (Bezugsdatum: 13.02.2018)

Element	Refesol 2 Einstauversuch 1: [Bq/l]	Refesol 2 Einstauversuch 2: [Bq/l]	Refesol 4 Einstauversuch 1: [Bq/l]	Refesol 4 Einstauversuch 2: [Bq/l]
Am-241	356	356	35,6	356
Cs-134	14.566	14.566	14.566	14.566
I-129	859	859	859	859
Ni-63	770	770	770	770
Np-237	3.329	3.329	3.329	3.329
Pu-238	55,9	55,9	55,9	55,9
Ra-226	666	666	66,6	666
Se-75	205	205	205	205
U-238	356	356	3,56	356

6.3.2 Berieselungsversuche

Vor Versuchsbeginn wurde eine Simulation der Berieselungsversuche durchgeführt, bei der die Daten der theoretischen Modellrechnungen sowie die praktischen Ergebnisse des Einstauversuchs verwendet wurden (siehe Kapitel 5). Damit sollte in 1. Näherung sichergestellt werden, dass im Versuch einerseits ausreichend Aktivität zugeführt wird, um die Radionuklide auch bei sehr hohen Verteilungskoeffizienten noch in der Bodenlösung sicher nachweisen zu können, und gleichzeitig die Aktivität so gering wie möglich zu halten, um die Strahlenbelastung zu minimieren. Ein weiterer Grund für die Wahl einer möglichst geringen Aktivität der Radionuklide in der synthetischen Grundwasserlösung war, dass bei dem Szenario Berieselung von landwirtschaftlichen Böden mit einem kontaminierten hohe Aktivitätskonzentrationen nicht zu erwarten sind.

Unmittelbar vor Versuchsbeginn wurden die Radionuklide zur synthetischen Grundwasserlösung hinzugefügt. Auf Grund der Tatsache, dass die Stammlösungen der Radionuklide mit der Ausnahme von I-129 einen sauren pH-Wert aufweisen, stellte sich im dotierten Grundwasser ebenfalls ein saurer pH-Wert ein. Dieser wurde durch die Zugabe von Natronlauge auf 5,0 angehoben. Das dotierte synthetische Grundwasser wurde als Ergebnis der Wandsorptions- und Fällungsversuche (Anlage 2) und der langen Versuchszeit (180 Tage) wöchentlich frisch hergestellt und in die Vorratsflaschen nachgefüllt.

Die aufgegebenen Radionuklidaktivitäten sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Die Aktivität des Se-75 wurde im ersten Versuch zu gering gewählt, so dass kein Nachweis in der gelösten Phase möglich war. Für die 2. Berieselung wurde die Aktivität von Se-75 daher erhöht. Aufgrund der begrenzten Mengenvorräte an Cs-134 musste die Aktivität im 2. Versuch etwas reduziert werden.

Tabelle 13: Radionuklidkonzentration der synthetischen Grundwasserlösung (zum angegebenen Bezugsdatum)

Element	Refesol 2 Berieselung 1: [Bq/l]	Refesol 2 Berieselung 2: [Bq/l]	Refesol 4 Berieselung 1: [Bq/l]	Refesol 4 Berieselung 2: [Bq/l]
Bezugsdatum	13.02.2018	17.04.2019	13.02.2018	17.04.2019
Am-241	1.986	1.982	1.986	1.982
Cs-134	14.315	9.659	14.315	9.659
I-129	1.076	1.076	1.076	1.076

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Element	Refesol 2 Berieselung 1: [Bq/l]	Refesol 2 Berieselung 2: [Bq/l]	Refesol 4 Berieselung 1: [Bq/l]	Refesol 4 Berieselung 2: [Bq/l]
Ni-63	1.490	1.478	1.490	1.478
Np-237	8.343	8.343	8.343	8.343
Pu-238	185	184	185	184
Ra-226	695	694	695	694
Se-75	49	294	49	294
U-238	831	831	831	831

6.4 Einbau der Böden in die Säule

Die Refesol-Böden wurden als gestörte Bodenproben unter Kohlendioxidbegasung zur Verdrängung von Luft aus dem Boden in die Säulen eingebaut. Kohlenstoffdioxid besitzt ein höheres Lösungsvermögen in Wasser als Luft, dadurch werden mögliche Gaseinschlüsse in den Porenräumen besser in Wasser gelöst. Der Einbau erfolgte in 5 cm Schichten unter seitlichem Klopfen an der Säulenwand zur Verfestigung. Vor Einbau der nächsten Schicht wurde die Oberfläche der vorherigen Schicht aufgerissen, um keine Sperrschichten zu erzeugen. Für die Versuche wurden die Standardböden mit den Bezeichnungen Refesol 2 und Refesol 4 eingebaut. Die Spezifikation und die Eingangsanalytik der Böden sind in Anlage 1 zusammengestellt.



Abbildung 4: Standardböden Refesol 2 (links) und Refesol 4 (rechts)

6.5 Versuchsaufbau und Durchführung des Einstauversuchs

Der Versuchsaufbau bestand aus einer Mariott'schen Flasche als Vorratsgefäß für das zu verwendende Versuchswasser zur Erzielung von Ausflussbedingungen, die unabhängig vom Wasserstand in dem Vorratsgefäß sind, einer Säule (0,3 m im Durchmesser x 0,5 m in der Höhe), 6 spiralförmig angeordnete Feuchtigkeits- und Temperatursensoren (Abbildung 2) und einem Datenlogger (Abbildung 5).

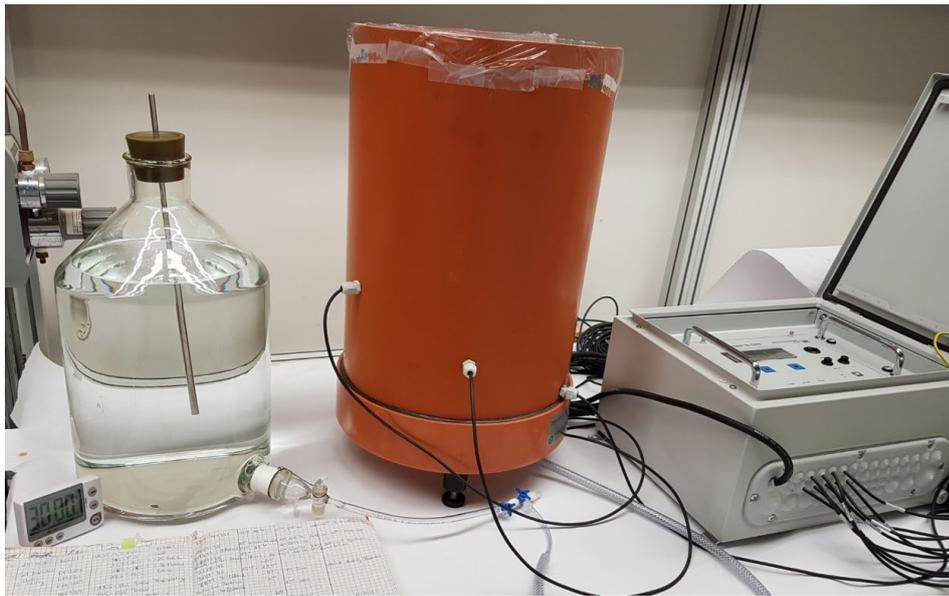


Abbildung 5: Versuchsaufbau Einstauversuch

Im Bodenfuß der Säule befand sich eine Verteilschicht auf der eine feinmaschige Gage aufgelegt war. Diese stellte die Trennung zwischen Verteilschicht und Boden dar. Die Mariott'sche Flasche wurde auf die Druckhöhe eingestellt, bei der das Wasser nur in die Verteilschicht eingestaut wird. Der vertikale Wasserzufluss in den Boden sollte nur durch die Kapillarkräfte des Bodenmaterials erfolgen. Das obere Ende der Säule wurde mit einer Folie für die Minimierung der Evaporation verschlossen. Anhand der Feuchtemessung durch die Sensoren wurden das Aufsteigen der Wasserfront und die Feuchtigkeitszunahme je Bodenhöhe erfasst.

Der Versuch begann sobald das synthetische Grundwasser in die Verteilerschicht strömt. Der Einstau erfolgt so lange bis sich ein hydraulisches Gleichgewicht in der Säule eingestellt hat. Anschließend erfolgte der Ausbau, wobei die Säule in 3 cm bis 11 cm mächtige Schichten gegliedert wurde. Es wurde besonders darauf geachtet, dass die Dicke der untersten Schichten so klein wie möglich war, um die Radionuklidfronten möglichst gut erkennen zu können. Die Mindestschichtmächtigkeit wurde durch die aus der Bodenschicht zu gewinnende Probenmenge für

Experimentelle Bestimmung von K_d - Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

die Analyse der Radionuklide (mindestens 100 ml Porenwasser) vorgegeben. Zugleich wurde Probenmaterial nur im inneren Säulenbereich genommen, um Wechselwirkungen mit der Säulenwand von vornherein auszuschließen. Der ausgebaute, feuchte Boden wurde mit Hilfe einer Edelstahl-druckfiltrationszelle ausgepresst, als Inertgas kam Stickstoff zum Einsatz. Die Bestimmung der Trockenmassen der ausgebauten und für die Analytik relevanten Schichten erfolgte unmittelbar nach Ausbau der Schichten. Das abgedrückte Porenwasser und die teilentwässerte Feststoffprobe wurden anschließend für die Analytik übergeben.



Abbildung 6: Schichtweiser Ausbau der Säule unter dem Abzug (links) und Abdrücken des Porenwassers mit Hilfe einer Edelstahl-druckfiltrationszelle (rechts)

6.6 Versuchsaufbau und Durchführung des Berieselungsversuchs

Für den Berieselungsversuch war eine Berieselungsmenge zu wählen, die überdurchschnittlichen Niederschlagsverhältnissen in Deutschland, bei dem noch Getreideanbau möglich ist, entspricht. In Abstimmung mit dem Auftraggeber wurde hierfür ein Wert von ca. 1.000 mm pro Jahr angesetzt, da ein kritisches Expositionsszenario vorsieht, dass mit kontaminiertem Wasser eine Pflanze, wie z. B. Winterweizen, für 6 Monaten bewässert wird. Die Bewässerungsmenge pro Tag bezogen auf den Querschnitt der Säule betrug somit 212 ml. Die Aufgabe dieser geringen Fluidmengen konnte technisch nur mit einem diskontinuierlichen Berieselungsregime realisiert werden. Die Berieselungsdauer wurde daher in Absprache mit dem Auftraggeber auf täglich 3 Stunden festgelegt. Auf diese Weise spiegelt sich die diskontinuierliche Berieselung, wie sie in der Landwirtschaft angewendet wird, in der Versuchsdurchführung ebenfalls wider. Um eine gleichmäßige Berieselung über den gesamten Säulenquerschnitt zu gewährleisten, wurden am Säulendeckel (siehe Abbildung 7) 26 Berieselungspunkte gleichmäßig verteilt. Für den definier-

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

ten Auslauf von feinen Tropfen wurden für diese Berieselungspunkte Injektionsnadeln mit einem Durchmesser von 0,4 mm verwendet.



Abbildung 7: Deckel mit Berieselungspunkten

Der Versuchsaufbau bestand aus einer Vorratsgefäß mit dem dotierten synthetischen Grundwasser, einer Peristaltikpumpe zur Aufgabe der Berieselungsmenge, einer Säule (0,3 m im Durchmesser x 0,5 m in der Höhe) mit Berieselungsdeckel, 6 spiralförmig angeordnete Feuchtigkeits- und Temperatursensoren (Abbildung 2) einem Datenlogger und einem Ablaufauffangbehälter (Abbildung 8).

Experimentelle Bestimmung von K_d - Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden



Abbildung 8: Versuchsaufbau Berieselungsversuch

Um natürliche Bedingungen für das Abfließen des eingebrachten Berieselungswassers von oben nach unten zu gewährleisten und damit die Bildung von Staunässe auszuschließen, ist analog zu den Bedingungen in der ungesättigten Bodenzone ein Unterdruck im (Versuchs-)System zwingend erforderlich. Zu diesem Zweck befand sich im Bodenfuß der Berieselungssäulen eine Membranplatte, welche einen Austrag von Feststoff verhinderte und mit der, gleichmäßig auf die Säule verteilt, ein Unterdruck angelegt werden konnte. Das Anlegen des Unterdruckes von 0,06 bar (entspricht der Feldkapazität) erfolgte durch eine hängende Wassersäule (bzw. den

durch diese hervorgerufenen hydrostatischen Druck). Der eingebaute Boden wurde vor dem Versuchsstart mit destilliertem Wasser eingestaut und anschließend bis auf Feldkapazität (0,06 bar) entwässert. Diese Wassersäule (bzw. der dadurch bedingte Unterdruck) wurde während der gesamten Versuchsdurchführung durch Höhendifferenz des Ablaufauffanggefäßes zum Boden der Säule konstant gehalten. In regelmäßigen Abständen (wöchentlich) erfolgte der Austausch der Vorrats- sowie der Ablaufauffanggefäße.

Die Berieselung erfolgte 6 Monate lang täglich über 3 Stunden. Die Versuchszeit eines halben Jahres wurde vom Auftraggeber gewählt, da dies einer natürlichen Wachstumsperiode von Pflanzen entspricht. Anschließend erfolgte der Ausbau, wobei die Säule in 5 cm bis 8 cm mächtige Schichten gegliedert wurde. Die Dicken der obersten Schichten wurden so klein wie möglich gewählt, um die Radionuklidfronten möglichst gut erkennen zu können. Die Mindestschichtmächtigkeit wurde durch die aus der Bodenschicht zu gewinnende Probenmenge für die Analyse der Radionuklide (mindestens 100 ml Porenwasser) vorgegeben. Zugleich wurde Probenmaterial nur im inneren Säulenbereich genommen, um Wechselwirkungen mit der Säulenwand von vornherein auszuschließen. Der ausgebauten feuchte Boden wurde mit Hilfe eines Drucktopfes und Kompressor mit einem Überdruck bis 4 bar ausgepresst. Die Bestimmung der Trockenmassen der ausgebauten und für die Analytik relevanten Schichten erfolgte unmittelbar nach Ausbau der Schichten. Das abgedrückte Porenwasser und die teilentwässerte Feststoffprobe wurden anschließend für die Analytik übergeben.

Entsprechend der Beauftragung wurden zudem Perkolatproben am Säulenausgang genommen und auf die Radionuklidaktivität analysiert. Die Probenahme erfolgte gleichzeitig mit der Herstellung der radioaktiv dotierten synthetischen Grundwasserlösung. Im ersten und zu Beginn des zweiten Berieselungsversuchs wurde ein wöchentlicher Turnus verwendet, gegen Ende des zweiten Berieselungsversuchs wurde aus organisatorischen Gründen auf zweiwöchentlich umgestellt. Die gewonnene Probenmenge betrug dabei etwa 1,5 Liter bzw. 3 Liter, was für eine Radionuklidanalytik eine auskömmliche Probenmenge darstellte.

7 Methodik der Radioanalytik

7.1 Vorbemerkung

Die im Rahmen des Forschungsprojekts durchzuführende Radionuklidanalytik stellte eine anspruchsvolle Aufgabe dar, die nur durch eine innovative Herangehensweise und methodische

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

Neuentwicklungen gelöst werden konnte. Die Herausforderungen ergaben sich aus der Tatsache, dass in den Böden und den wässrigen Lösungen jeweils ein Gemisch von 9 verschiedenen Nukliden in teilweise sehr stark unterschiedlichen Aktivitätskonzentrationen vorlag sowie aus der begrenzten Wassermenge für die Analytik.

Bei den oberen Bodenschichten resultierten wegen der relativ hohen Cs-134-Aktivitätskonzentration im synthetischen Grundwasser und auf Grund der großen Kd-Werte entsprechend hohe Cs-134-Aktivitäten, welche im Gammaskpektrum zu einer Erhöhung des Comptonuntergrunds führte. Dies erschwerte die Analyse der übrigen Radionuklide Am-241, I-129, Np-237, Ra-226, Se-75 und U-238 und führte generell zu erhöhten Nachweisgrenzen. Darüber hinaus waren teilweise spektrale Interferenzen zu beobachten, die bei der Auswertung zu berücksichtigen waren. Ein typisches Gammaskpektrum einer beaufschlagten Bodenschicht ist in Abbildung 9 beispielhaft gezeigt. Die für jedes Nuklid herangezogenen Peaks zur Aktivitätsbestimmung und die Vorgehensweise bei der Auswertung werden weiter unten erläutert.

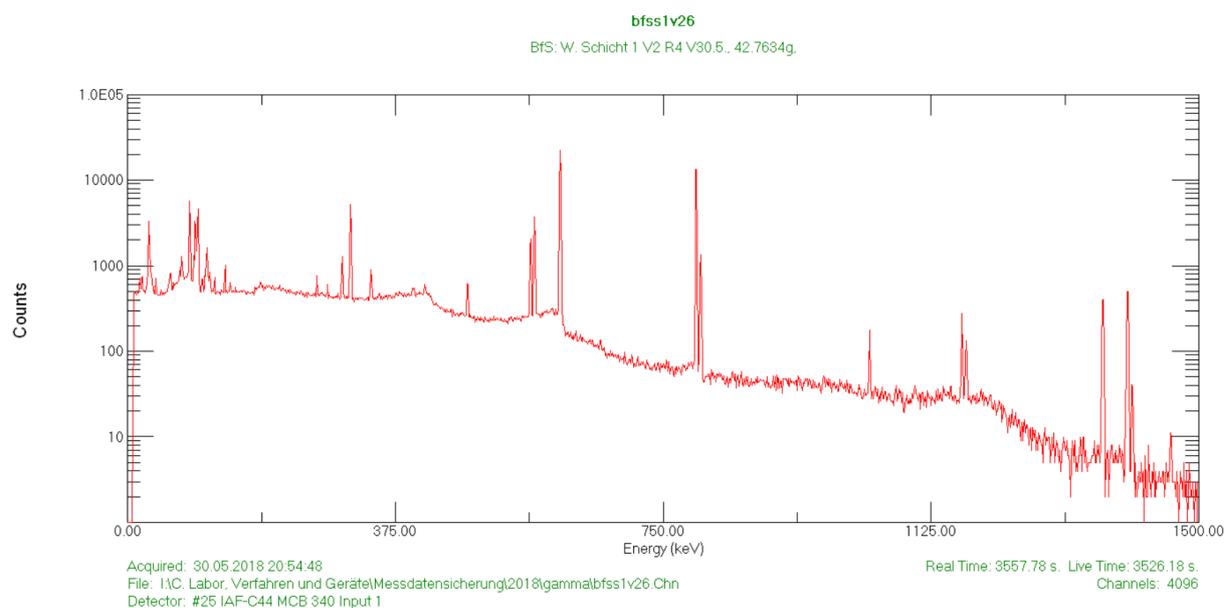


Abbildung 9: Typisches Gammaskpektrum einer mit Radioaktivität beaufschlagten Bodenprobe (hier Einstauversuch, 1. Schicht)

Die Bestimmung des reinen Betastrahlers Ni-63 mittels LSC sowie der Alphastrahler Ra-226, Pu-238, Am-241 und U-238 mittels Alphaspektrometrie erforderte eine vollständige Abtrennung von Fremdaktivitäten im Rahmen der Probenaufbereitung. Hierzu mussten die standardmäßigen radiochemischen Abtrennverfahren teilweise modifiziert werden.

Das begrenzte Volumen der wässrigen Lösungen aus den ausgedrückten Bodenschichten erforderte eine Optimierung der radiochemischen Trennungsgänge mit dem Ziel, für alle Radionuklide eine ausreichend genaue und nachweisstarke Bestimmung zu erreichen.

Bei der Radionuklidanalytik wurde teilweise von gegenüber den im Angebot genannten gamma-spektrometrischen auf alphaspektrometrische Verfahren übergegangen, um eine bessere Nachweisgrenze und eine höhere Genauigkeit zu erreichen.

Die Bodenschichten wurden vor der Auftrennung des Radionuklidgemischs für die Alphaspektrometrie bzw. Flüssigszintillationsspektrometrie (Liquid Scintillation counting, LSC) mit Königswasser aufgeschlossen, um die Radionuklide für die Analyse zugänglich zu machen. Die Aufschlusslösung wurde vor der Analyse filtriert um den Feststoff abzutrennen.

Im Folgenden werden die für jedes Radionuklid eingesetzten analytischen Verfahren kurz skizziert.

7.2 Bestimmung von Ni-63

Der Boden wurde mit Königswasser aufgeschlossen, anschließend wurde Ni-63 durch Hydroxidfällung von Matrixbestandteilen getrennt. Die weitere Aufreinigung von störenden Eisenionen und den Actiniden Uran, Plutonium, Americium und Neptunium erfolgte mittels einer extraktionschromatographischen Säule (TRU-Resin). Die eigentliche Abtrennung des Ni-63 wurde mit Hilfe einer Ni-Resin Säule realisiert, an der Ni selektiv als Dimethylglyoximkomplex adsorbiert wird. Nach der Ni-Elution erfolgte die Bestimmung der radiochemischen Trennausbeute durch Analyse eines zugegebenen inaktiven Ni-Trägers mittels ICP. Durch eine gammaspektrometrische Messung wurde nachgewiesen, dass das Eluat frei von Fremdaktivität war. Die eigentliche Bestimmung von Ni-63 erfolgte mittels LSC. In Abbildung 10 ist ein typisches Spektrum gezeigt.

Die Bestimmung von Ni-63 in den wässrigen Proben erfolgte analog zur Bestimmung von Ni-63 im Boden.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

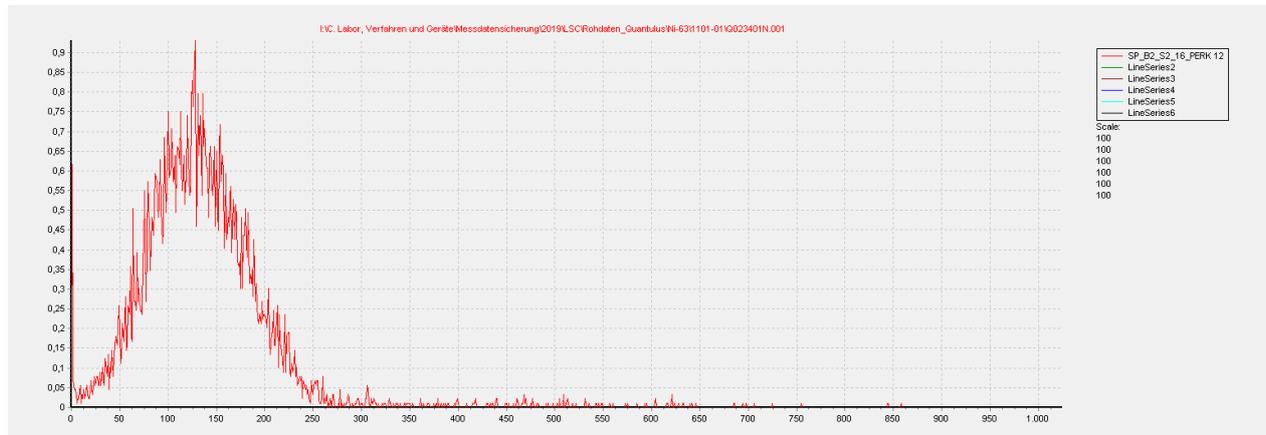


Abbildung 10: LSC-Spektrum von Ni-63

7.3 Bestimmung von Se-75

Die Bestimmung von Se-75 in Boden und Wasser erfolgte mittels Gammaskpektrometrie über die Linien bei 136, 256 und 279 keV.

7.4 Bestimmung von I-129

Die Bestimmung von I-129 in Boden und Wasser erfolgte mittels Gammaskpektrometrie über die Linie bei 39,6 keV. Diese Energie ist vergleichsweise niedrig, so dass es in den Proben zu Selbstabsorptionseffekten kommt. Diese wurden quantifiziert und die ermittelten Aktivitätskonzentrationen entsprechend korrigiert.

7.5 Bestimmung von Cs-134

Die Bestimmung von Cs-134 in Boden und Wasser erfolgte mittels Gammaskpektrometrie über die Linien bei 605 und 796 keV.

7.6 Bestimmung von Ra-226

Die Analyse von Ra-226 im Boden erfolgte durch Bestimmung der gammastrahlenden Rn-222-Folgeprodukte Bi-214 und Pb-214. Dies war erforderlich, weil einerseits die Gammalinie des Ra-226 bei 186 keV von der des U-235 spektral gestört wird und andererseits die Empfindlichkeit der Messung der Folgeprodukte deutlich größer ist. Die Bestimmung von Ra-226 über die Folgeprodukte erforderte jedoch, dass ein radioaktives Gleichgewicht zwischen den Nukliden Ra-226,

dem Edelgas Rn-222 und den Folgeprodukten Bi-214 und Pb-214 vorhanden war. Dies wurde dadurch erreicht, dass die Proben radongasdicht verschlossen wurden und vor der Messung die Nachbildung der Folgeprodukte abgewartet wurde.

Die Ra-226-Aktivitätskonzentrationen im ausgedrückten Wasser waren so gering, dass eine gammaspektrometrische Analyse nicht ausreichte. Es wurde daher eine alphaspektrometrische Analyse durchgeführt. Hierzu wurde Ra-226 über einen Kationenaustauscher von weiteren störenden Nukliden und Matrixbestandteilen abgetrennt und anschließend eluiert. Zur Präparation des Ra-226 folgte eine Mikromitfällung an Bariumsulfat, welche über ein 0,1 µm Membranfilter abgesaugt wurde. Die chemische Ausbeute wurde über die gammaspektrometrische Messung des nicht-isotopen Tracers Ba-133 durchgeführt. Das fertige Messpräparat wurde alphaspektrometrisch vermessen und die Zählrate der 4,7 MeV-Alpha Linie des Ra-226 ausgewertet. Besonderes Augenmerk war hier auf die vollständige Abtrennung des Np-237 zu legen, welches eine Alpha Linie im gleichen Energiebereich aufweist und in den Wasserproben in deutlich höherer Aktivitätskonzentration als Ra-226 vorlag.

7.7 Bestimmung von Np-237

Die Bestimmung von Np-237 in Boden und Wasser erfolgte mittels Gammaspektrometrie über die Linien bei 86,5 keV. Diese Energie ist vergleichsweise niedrig, so dass es in den Proben zu Selbstabsorptionseffekten kommt. Diese wurden quantifiziert und die ermittelten Aktivitätskonzentrationen entsprechend korrigiert.

7.8 Bestimmung von U-238

Im Boden wurde U-238 mittels Gammaspektrometrie bestimmt. Dies war nur indirekt möglich, da U-238 selbst keine Gammalinie ausreichender Intensität besitzt. Bei ungestörten Bodenproben erfolgt die Bestimmung von U-238 mittels Gammaspektrometrie standardmäßig über seine im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen und gut auswertbaren Zerfallsprodukte Th-234 und Pa-234m. Dies war im vorliegenden Fall jedoch nicht möglich, da auf Grund der kurzen Versuchsdauer noch kein radioaktives Gleichgewicht zwischen U-238 und seinen Folgeprodukten bestand. Da die Einstellung dieses Gleichgewichts mehrere Monate gedauert hätte, musste ein anderer Weg gewählt werden. Bei dem im Experiment eingesetzten Uranstandard lagen die Isotope U-238 und U-235 im natürlichen Verhältnis vor. In diesem Fall beträgt das Aktivitätsverhältnis von U-238 und U-235 genau 21,7. Es war daher möglich, das Nuklid U-235 zu bestimmen

und mit Hilfe des Aktivitätsverhältnisses U-238 zu ermitteln. Das Nuklid U-235 wurde über seine Gammalinie bei 186 keV bestimmt. Diese Linie wird durch das ebenfalls in der Probe vorhandene Ra-226 spektral gestört. Da Ra-226 jedoch über seine Tochterprodukte Pb-214 und Bi-214 bestimmt werden konnte, ist es möglich die U-235-Auswertung zu korrigieren. Mit diesem Wert erfolgt die Bestimmung der U-238-Aktivität in der Probe.

Die U-238-Aktivitätskonzentrationen im Wasser der ausgedrückten Bodenschichten waren so gering, dass eine gammaspektrometrische Analyse nicht möglich war. Es wurde daher eine alphaspektrometrische Analyse durchgeführt. Hierzu wurde Uran über eine extraktionschromatographische Säule (UTEVA-Resin) von störenden Nukliden und Matrixbestandteilen abgetrennt und anschließend eluiert und elektrochemisch auf ein Stahlplättchen abgeschieden. Das fertige Messpräparat wurde alphaspektrometrisch vermessen und die 4,2 MeV-Alpha Linie des U-238 ausgewertet. Als Ausbeutetracer wurde U-232 (5,3 MeV-Alpha Linie) eingesetzt.

7.9 Bestimmung von Pu-238

Der Boden wurde mit Königswasser aufgeschlossen, anschließend wurde Pu-238 durch Hydroxidfällung von Matrixbestandteilen getrennt. Die weitere Aufreinigung wurde durch den Einsatz extraktionschromatographischer Säulen (UTEVA-Resin, TRU-Resin) realisiert. Hierbei war wichtig, dass eine vollständige Trennung von den anderen Actiniden (Uran, Am-241 und Np-237) erreicht wurde, um spektrale Interferenzen im Alphaspektrum zu vermeiden. Zur alphaspektrometrischen Messung wurde Pu elektrochemisch auf ein Stahlblech abgeschieden. Ausgewertet wurde die Alpha Linie bei 5,5 MeV. Zur Bestimmung der radiochemischen Trennausbeute wurde der Probelösung eine definierte Aktivität des internen Ausbeutetracers Pu-242 mit einer Alpha Linie bei 4,9 MeV zugegeben. In Abbildung 11 ist ein typisches Alphaspektrum gezeigt.

Die Bestimmung von Pu-238 im Wasser erfolgte analog zur Bestimmung von Pu-238 im Boden.

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

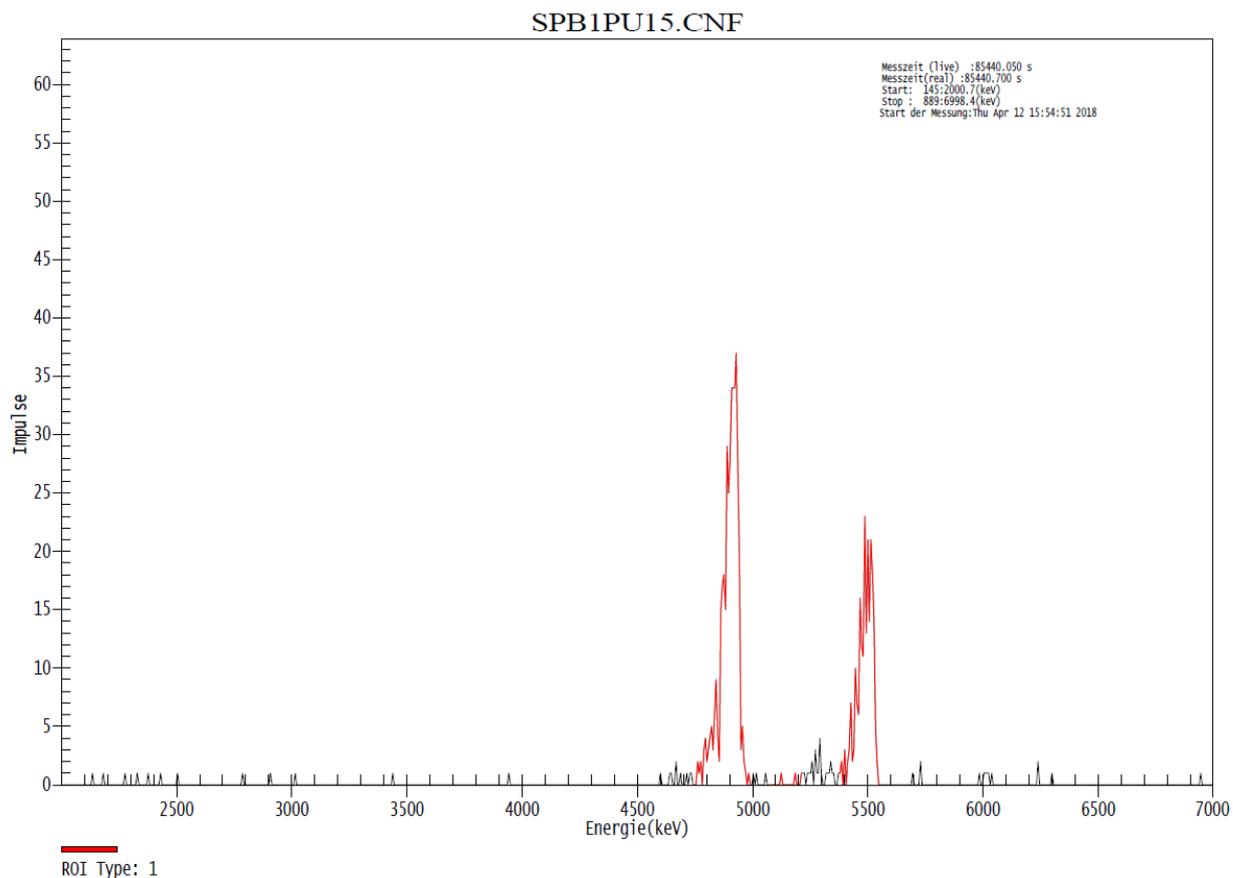


Abbildung 11: Typisches Pu-Alphapektrum, linker Peak: Pu-242-Ausbeutetracer, rechter Peak: Pu-238

7.10 Bestimmung von Am-241

Am-241 wurde im Boden sowohl mittels Gammaskpektrometrie als auch mittels Alphaspektrometrie nach radiochemischer Trennung bestimmt.

Die gammaskpektrometrische Bestimmung erfolgte über die 59,5 keV-Linie. Diese Energie ist vergleichsweise niedrig, so dass es in den Proben zu Selbstabsorptionseffekten kommt. Diese wurden quantifiziert und die ermittelten Aktivitätskonzentrationen entsprechend korrigiert. Falls die Gammamessung auf Grund von spektralen Störungen nicht ausreichend genau war, wurde auf die Alphaspektrometrie zurückgegriffen. Hierzu wurde der Boden mit Königswasser aufgeschlossen, anschließend wurde Am-241 durch Hydroxidfällung von Matrixbestandteilen getrennt. Die weitere Aufreinigung wurde durch Einsatz extraktionschromatographischer Säulen (UTEVA-Resin, TRU-Resin) realisiert. Hierbei war wichtig, dass eine vollständige Trennung von den anderen Actiniden (Uran, Pu-238 und Np-237) erreicht wurde, um spektrale Interferenzen im Alphaspektrum zu vermeiden. Zur alphaspektrometrischen Messung wurde Am elektrochemisch auf ein

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

Stahlblech abgeschieden. Ausgewertet wurde die Alphalinie bei 5,5 MeV. Zur Bestimmung der radiochemischen Trennausbeute wurde der Probelösung eine definierte Aktivität des internen Ausbeutetracers Am-243 (Alphalinie bei 5,3 MeV) zugegeben. In Abbildung 12 ist ein typisches Alphaspektrum gezeigt.

Die Bestimmung von Am-241 im Wasser erfolgte alphaspektrometrisch analog zur Bestimmung von Am-241 im Boden.

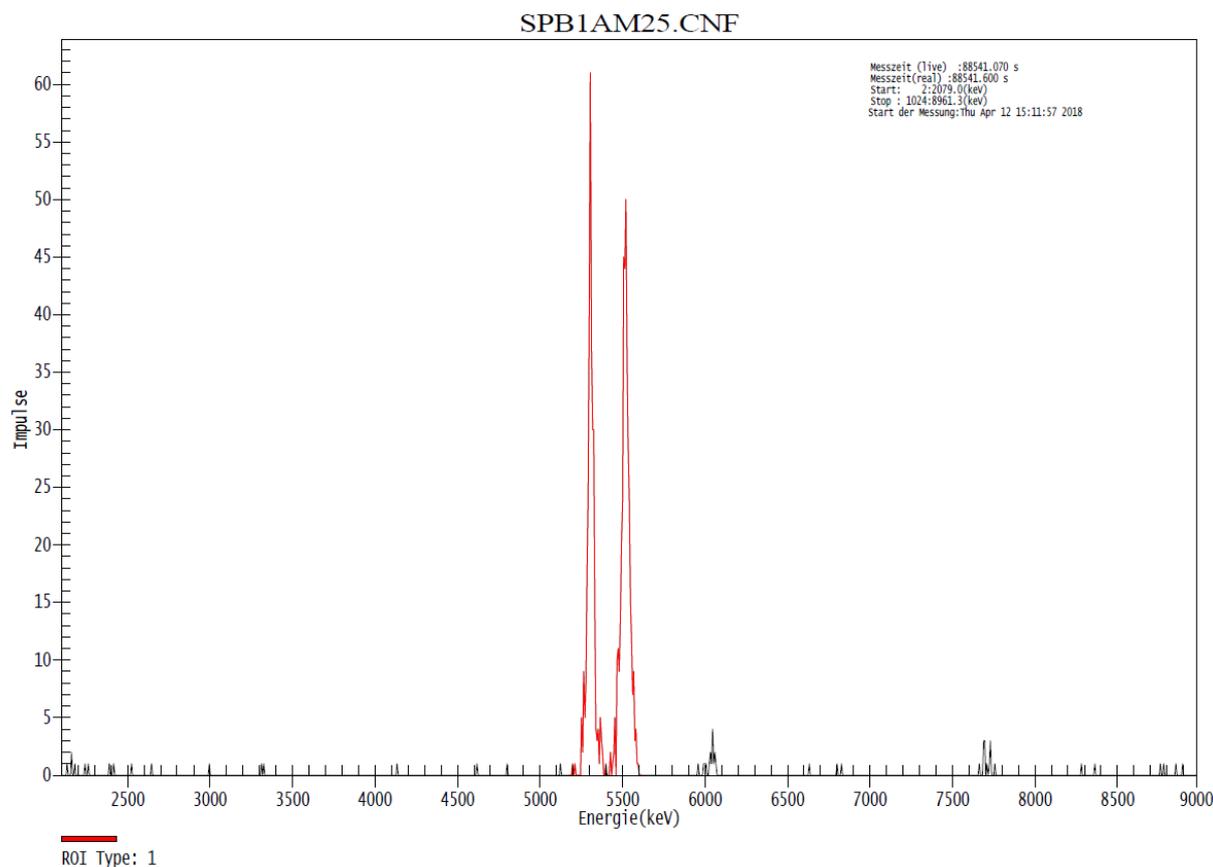


Abbildung 12: Typisches Am-Alphaspektrum, linker Peak: Am-243-Ausbeutetracer, rechter Peak: Am-241

8 Methodik zur Kd-Wert Bestimmung

Für eine Feststoffprobe, welche überall identische Bodenkennwerte (z. B. TOC-Gehalt) aufweist und die Sorption nicht durch die Struktur (d. h. Makroporen, Ausbildung von Schichtungen) der Probe sowie nicht durch Ausfällungen der Bestandteile behindert wird, kann es unter gesättigten Bedingungen nur einen identischen Kd-Wert für die gesamte Probe geben. Falls für die Boden-

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

schichten unter diesen Idealbedingungen unterschiedliche Kd-Werte bestimmt werden, kann dies auf einen oder mehrere der folgenden Gründe zurückgeführt werden:

1. die analytische Unsicherheit ist zu groß für eine belastbare Kd-Wert Bestimmung,
2. die Aktivität sind in einer und/oder in beiden Phasen kleiner der Nachweisgrenze oder
3. die Aktivität in der Probe ist allgemein zu gering für den Gleichgewichtsnachweis entsprechend des linearen Kd-Wert Konzepts (siehe Kapitel 4).

Da es so theoretisch nur einen Kd-Wert geben sollte, wird zur Bestimmung auf eine grafoanalytische Auswertung zurückgegriffen. Hierfür werden die adsorbierten Aktivitäten/Konzentrationen auf der Ordinate und die dazugehörigen gelösten Aktivitäten/Konzentration auf der Abszisse aufgetragen. Der Anstieg der linearen Regressionsgeraden, der durch den Koordinatenursprung verlaufen muss, entspricht dem mittleren Kd-Wert. Im Idealfall liegen alle Punkte auf einer Geraden. Für dieses Verfahren wurden radionuklidspezifisch einzelne Punkte aus der Betrachtung ausgeschlossen, da diese unter Berücksichtigung der Punkte 1 - 3 als nicht plausibel eingestuft wurden. Das Verfahren hat die Schwäche, dass einzelne Punkte die weit vom Koordinatenursprung entfernt liegen einen stärkeren Einfluss auf die Regressionsgerade haben und somit den resultierenden Kd-Wert verfälschen können.

Alternativ wurden die Kd-Werte proben- und damit auch horizontspezifisch ermittelt. In dieser Betrachtung konnten die analytisch hergeleiteten Unsicherheiten für jede Radionukliduntersuchung berücksichtigt werden. Diese wurden wie folgt berechnet:

$$K_d = \frac{a_{ads} \left[\frac{Bq}{kg} \right]}{a_{aq} \left[\frac{Bq}{l} \right]}$$
$$K_{d,max} = \frac{a_{ads} + a_{ads} \cdot MU_{ads}}{a_{aq} - a_{aq} \cdot MU_{aq}}$$
$$K_{d,min} = \frac{a_{ads} - a_{ads} \cdot MU_{ads}}{a_{aq} + a_{aq} \cdot MU_{aq}}$$

a_{aq} aquatische Aktivität bzw. Aktivitätskonzentration in der Bodenlösung [Bq/l]

a_{ads} adsorbierte Aktivität bzw. Aktivität im Boden [Bq/kg]

MU_{aq} rel. Messunsicherheit der aquatischen Phase [-]

MU_{ads} rel. Messunsicherheit der adsorbierten Phase [-]

9 Ergebnisse und Diskussion der Einstauversuche

9.1 Bodenfeuchte Messung

9.1.1 Refesol 2

Einstauversuch 1

Der Einstauversuch 1 startete am 07.05.2018 und dauerte 191,5 h an. Während dieser Zeit sind in Summe 12,64 l Lösung in die Bodensäule infiltriert. Die nachfolgenden Diagramme zeigen die über die Zeit erfassten Messwerte für die Feuchtigkeit (Abbildung 13) sowie die Temperatur (Abbildung 14), die mit den Bodenfeuchte- und Temperatursonden in verschiedenen Tiefen gemessen wurden.

In Vorbereitung auf die Einstauversuche wurden im Vorfeld 2 Testversuche (1x Refesol 2 und 1x Refesol 4) ohne Aktivität und für Säulen, bedingt durch die begrenzt zur Verfügung stehende Bodenmenge, mit halber Füllhöhe durchgeführt. Im Ergebnis wurde für den Refesol 2 abgeschätzt, dass die 1. Nachfüllung der Mariott'schen Flasche nach knapp 2 Tagen zu erfolgen hat. Bedingt durch die doppelte Füllhöhe der Säule in den Hauptversuchen, wurde jedoch innerhalb der gleichen Versuchszeit deutlich mehr Wasser vom Boden aufgenommen und es war bereits am 08.05.2018, um 18:00 Uhr. nach ca. 27,5 h Versuchszeit eine Nachfüllung der Vorratsflasche erforderlich. Diese von der gemeinsamen Planung abweichende, notwendige Nachfüllung der Vorratsflasche konnte leider kurzfristig nicht realisiert werden. Aufgrund dessen wurde der Zulauf zur Säule bis zur Nachfüllung am 09.05.2018, um ca. 11:00 Uhr (44 h Versuchszeit), gestoppt. Für die Nachfüllung wurde der Zulauf zur Säule gestoppt und der Gummistopfen (mit Edelstahlleitungen) der Mariott'schen Flasche vorübergehend entfernt. In den Verläufen der Bodenfeuchtesonden ist nach der Nachfüllung der Vorratsflasche ein deutlicher, sprunghafter Anstieg erkennbar. Zurückzuführen ist dieser Anstieg (nach dem Wechsel) auf Undichtigkeiten der Mariott'schen Flasche am Gummistopfen, dieser war nicht korrekt dichtend aufgesetzt gewesen. Bedingt dadurch wirkt nicht mehr nur die mit der Mariott'schen Flasche eingestellte Druckhöhe (eingestellt auf die Oberkante der Verteilschicht), sondern die gesamte hydrostatische Druckhöhe der Wassersäule (abhängig vom Füllstand der Vorratsflasche) auf die Säule. Im Ergebnis erfolgte ein aktiver Einstau der Bodensäule der sich besonders in den unteren Schichten bemerkbar macht. Die Undichtigkeiten wurden am 09.05.2018, um 13:00 Uhr, behoben. Die Verläufe der Bodenfeuchtesonden zeigen nach der Behebung dieses Störfalles eine Fortsetzung des natürlichen Einstauverhaltens.

Experimentelle Bestimmung von K_d - Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

Jedoch sind bedingt durch die beschriebenen Störfälle (1. Wasservorrat in der Mariott'schen Flasche erschöpft 2. Undichtigkeiten beim Nachfüllen der Mariott'schen Flasche) die Feuchtigkeitsverläufe von Einstauversuch 1 und 2 für Refesol 2 nicht 1 : 1 vergleichbar. Im Vergleich zum Einstauversuch 2 des Refesol 2 fand der kapillare Aufstieg des Wassers gestört und nicht rein über den natürlichen und versuchstechnisch unlimitierten Kapillardruck des Bodens statt. Dies äußert sich zum einen in einem generell langsameren Anstieg der Messwerte für die Feuchtigkeit, bedingt durch den erschöpften Wasservorrat der Mariott'schen Flasche, und ein höheres Feuchtigkeitsniveau für die am höchsten in der Säule eingebaute Sonde SMT 12, bedingt durch die Undichtigkeiten der Mariott'schen Flasche beim Nachfüllen. Aufgrund der Probleme wurden die Ergebnisse nicht für die hydraulische Modellkalibrierung genutzt.

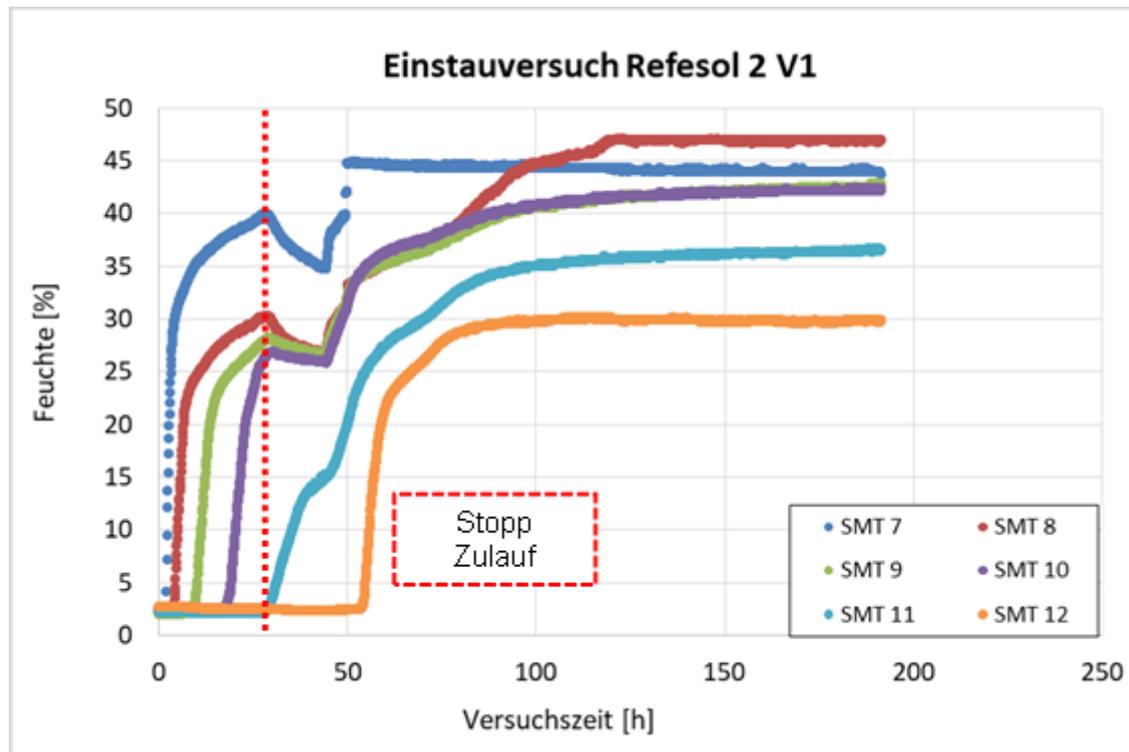


Abbildung 13: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden; Einstauversuch 1 – Refesol 2

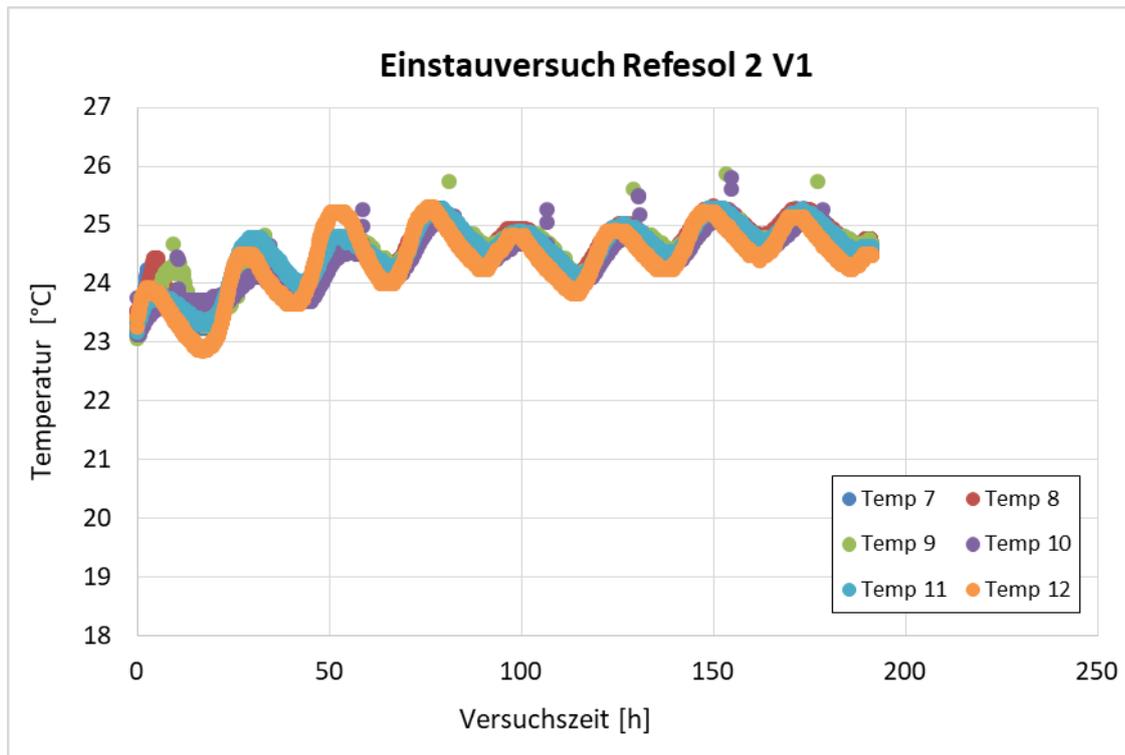


Abbildung 14: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden; Einstauversuch 1 – Refesol 2

Einstauversuch 2

Der Einstauversuch 2 startete am 11.06.2018 und dauerte 187,85 h an. Während dieser Zeit sind in Summe 9,16 l Lösung in die Bodensäule infiltriert. Im Gegensatz zu dem Einstauversuch 1 traten keine Probleme während der Versuchsdurchführung auf, sodass diese Ergebnisse für die hydraulische Modellkalibrierung zu nutzen sind. Die nachfolgenden Diagramme zeigen die über die Zeit erfassten Messwerte für die Feuchtigkeit (Abbildung 15) sowie die Temperatur (Abbildung 16), die mit den Bodenfeuchte- und Temperatursonden in verschiedenen Tiefen gemessen wurden.

Experimentelle Bestimmung von K_d -
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden

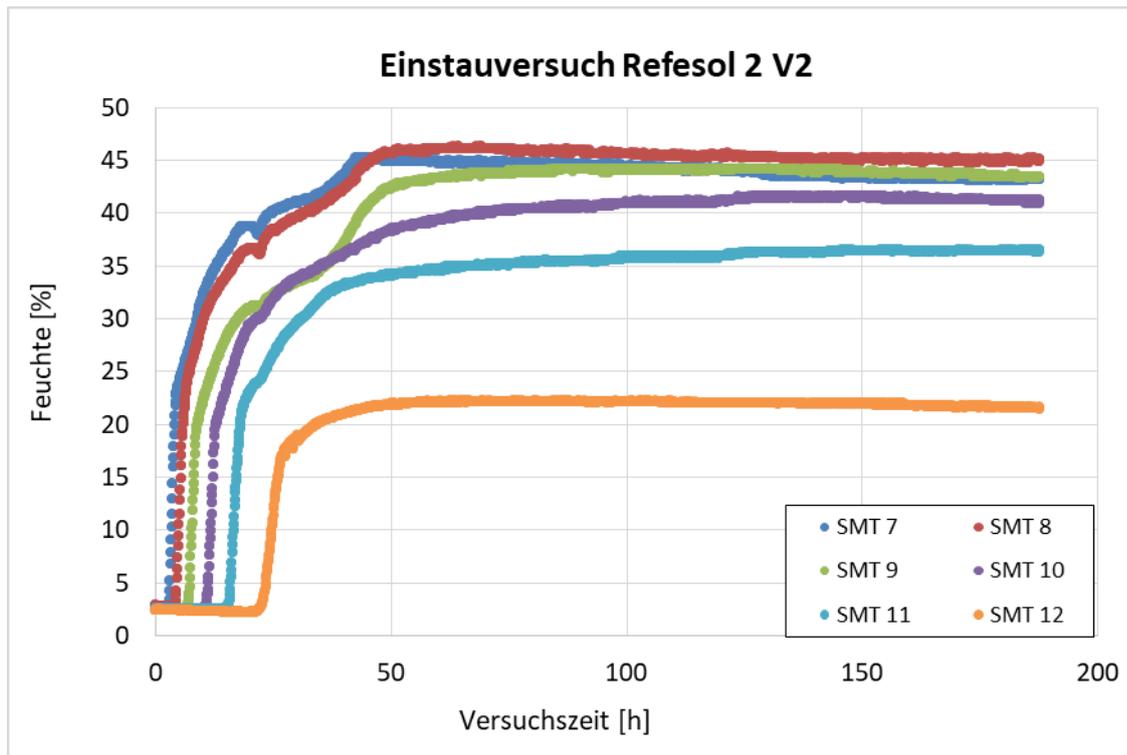


Abbildung 15: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden; Einstauversuch 2 – Refesol 2

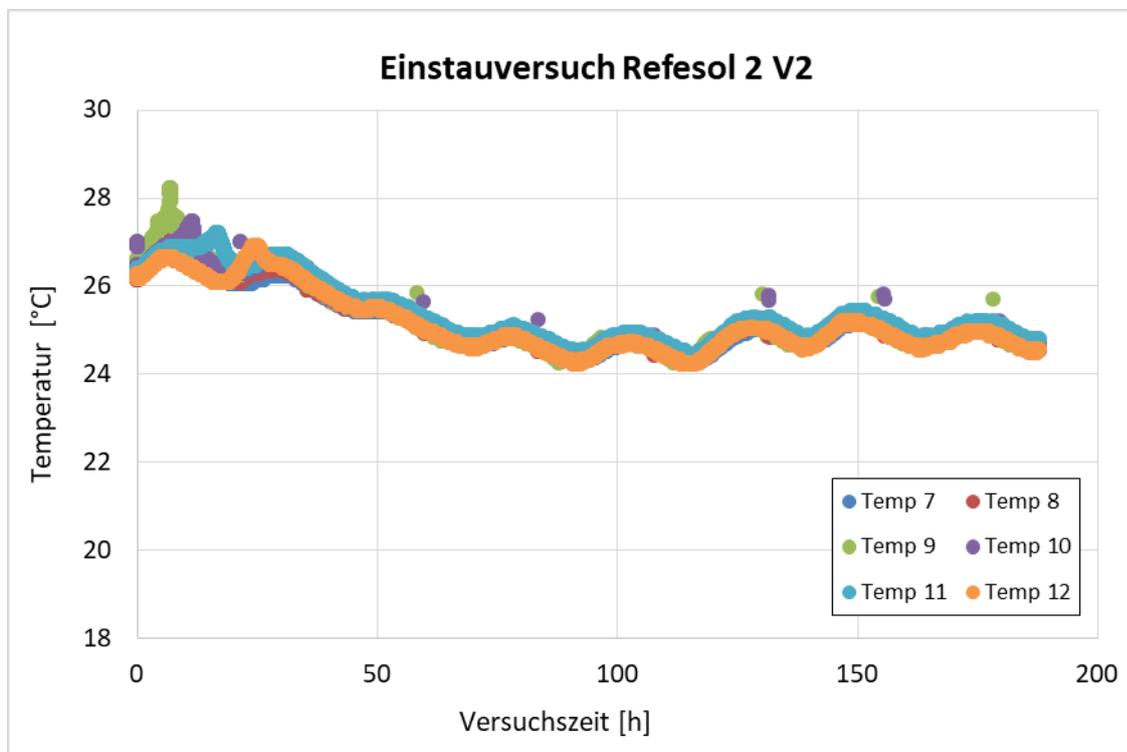


Abbildung 16: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden; Einstauversuch 2 – Refesol 2

9.1.2 Refesol 4

Einstauversuch 1

Der 1. Einstauversuch mit dem sandigen Boden Refesol 4 startete am 13.02.2018 und dauerte 358 h an. Während dieser Zeit sind in Summe 8,41 l Lösung in die Bodensäule infiltriert. Die nachfolgenden Diagramme zeigen die über die Zeit erfassten Messwerte für die Feuchtigkeit (Abbildung 17) sowie die Temperatur (Abbildung 18), die mit den Bodenfeuchte- und Temperatursonden in verschiedenen Tiefen gemessen wurden. Der Versuch verlief ohne Auffälligkeiten und konnte für die hydraulische Modellkalibrierung genutzt werden.

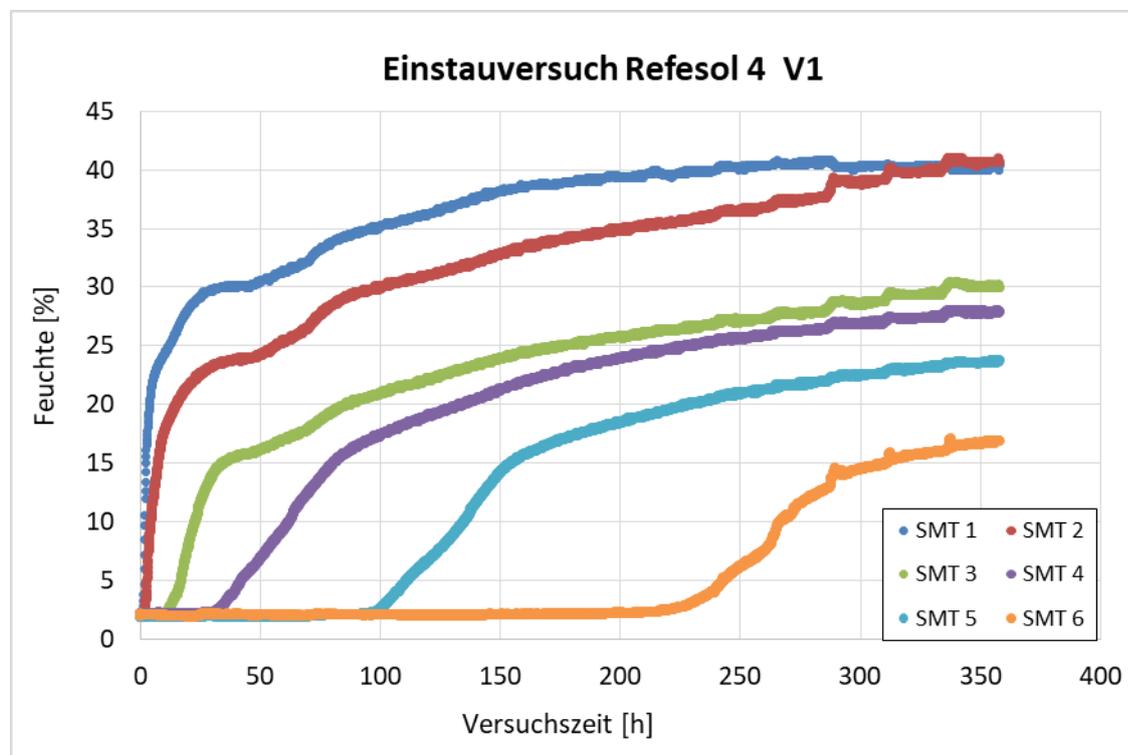


Abbildung 17: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden, Einstauversuch 1 – Refesol 4

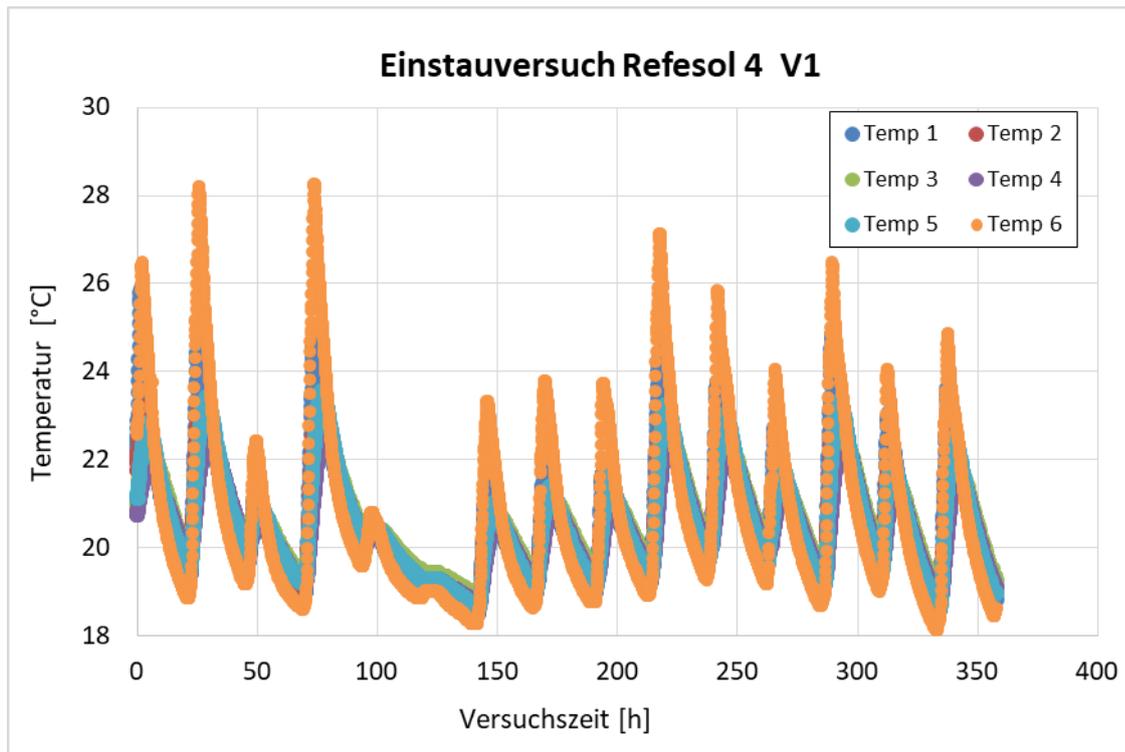


Abbildung 18: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden, Einstauversuch 1 – Refesol 4

Einstauversuch 2

Der Einstauversuch startete am 07.05.2018 und dauerte 191,5 h an. Die nachfolgenden Diagramme zeigen die über die Zeit erfassten Messwerte für die Feuchtigkeit (Abbildung 19) sowie die Temperatur (Abbildung 20), die mit den Bodenfeuchte- und Temperatursonden in verschiedenen Tiefen gemessen wurden. Am 09.05.2018, um ca. 11:00 Uhr, erfolgte nach 44,5 h Versuchszeit die Nachfüllung der Mariott'schen Flasche, bis zu diesem Zeitpunkt wurde von dem Boden 3,52 l aufgenommen. Für die Nachfüllung wird der Zulauf zur Säule gestoppt und der Gummistopfen (mit Edelstahlleitungen) der Mariott'schen Flasche vorübergehend entfernt. In den Verläufen der Bodenfeuchtesonden ist nach der Nachfüllung der Vorratsflasche ein deutlicher, sprunghafter Anstieg erkennbar. Zurückzuführen ist dieser Anstieg (nach dem Wechsel) auf Undichtigkeiten der Mariott'schen Flasche am Gummistopfen, dieser war nicht korrekt dichtend aufgesetzt gewesen. Bedingt dadurch wirkt nicht mehr nur die mit der Mariott'schen Flasche eingestellte Druckhöhe (eingestellt auf die Oberkante der Verteilschicht), sondern die gesamte hydrostatische Druckhöhe der Wassersäule (abhängig vom Füllstand der Vorratsflasche) auf die Säule. Im Ergebnis erfolgte ein aktiver Einstau der Bodensäule der sich besonders in den unteren Schichten bemerkbar macht. Die Undichtigkeiten wurden am 09.05.2018, um 13:00 Uhr, beh-

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

ben, ab diesem Zeitpunkt ist erneut ein rein durch die Kapillarkräfte resultierender Einstau erkennbar.

Bedingt durch den zeitweisen, gestörten Einstau wurde im Vergleich zum Einstauversuch 1 (Refesol 4) insgesamt eine schnellere Zunahme und vereinzelt, schichtbezogen ein höheres Endniveau (siehe SMT 3 - 6) der Feuchtigkeiten aufgenommen. Die Verläufe können damit nicht zur Validierung des mit dem Modell simulierten Grundwasseranstieges herangezogen werden. Dafür sind die Ergebnisse des Einstauversuches 1 (Refesol 4) zu verwenden.

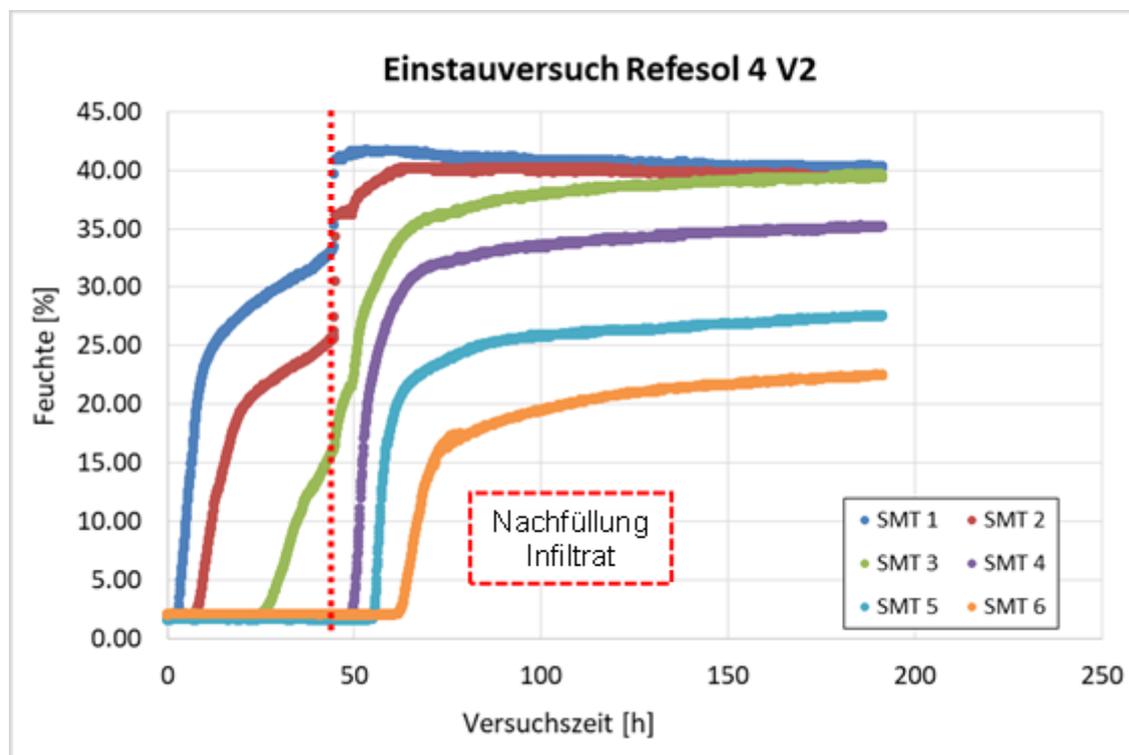


Abbildung 19: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden; Einstauversuch 2 – Refesol 4

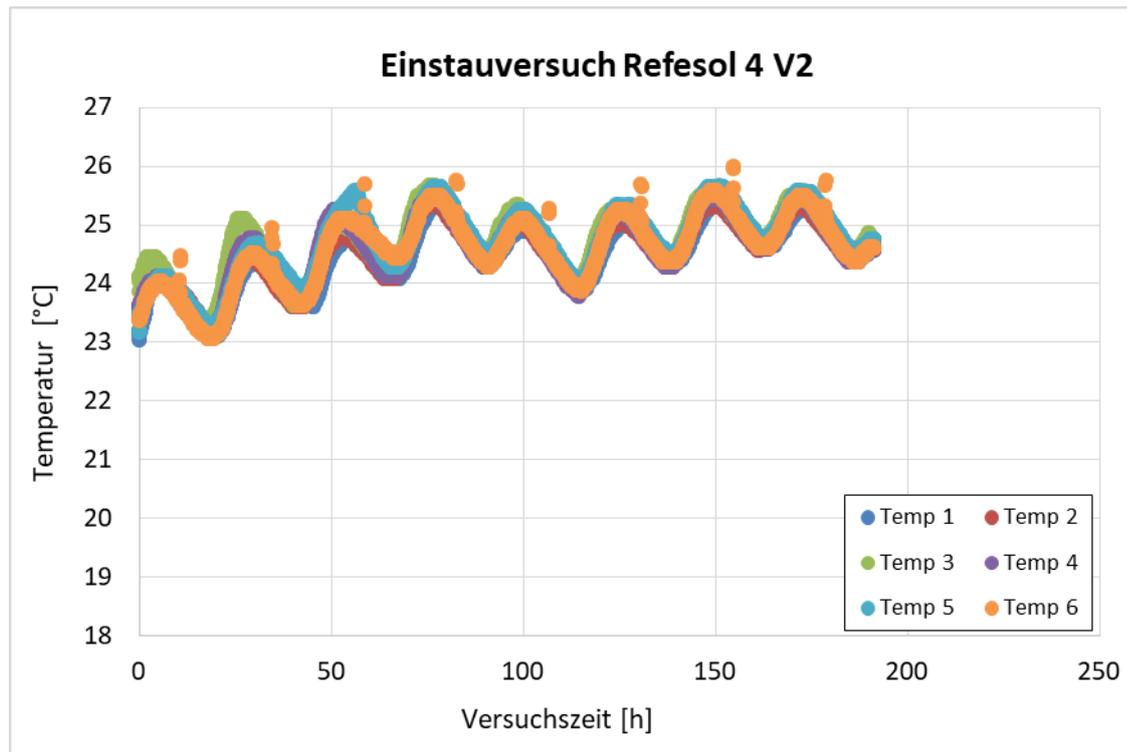


Abbildung 20: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden; Einstauversuch 2 – Refesol 4

9.1.3 Vergleich Refesol 2 und 4

Im direkten Vergleich der störungsfreien Einstauversuche für Refesol 2 und Refesol 4 zeigt sich für den Refesol 2 insgesamt eine höhere Steighöhe des Wasser, welche sich messtechnisch durch höhere Feuchtigkeitsniveaus der Sonden widerspiegelt. Dieser Umstand ist prozesstechnisch zu erwarten gewesen, da je feinkörniger der Untergrund und damit kleiner/enger die Porenkanäle sind, umso größer ist auch der Kapillardruck. Dennoch beträgt der Unterschied der aufgenommenen Wassermenge der ungestörten Experimente nur etwa 0,65 l (Refesol 2: 9,16 l; Refesol 4: 8,41 l) und deutet auf gute Wasserhaltevermögen beider Böden hin.

9.2 Radionuklidanalytik und Kd-Wert Bestimmung

Im nachfolgenden Kapitel werden die Analyseergebnisse der Radionuklidaktivität von Ni-63, Se-75, I-129, Cs-134, Ra-226, Np-237, U-238, Pu-238 und Am-241 in der Bodenlösung und an der Festsubstanz für die Böden Refesol 2 und Refesol 4 zusammengefasst und bewertet. Die Radionuklidanalytik wurde jeweils für die 3 untersten Bodenschichten á 3 cm Mächtigkeit durchge-

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

führt (Tabelle 14 und Tabelle 15). Diese waren vollständig gesättigt, sodass keine Korrektur entsprechend des Feuchtegehaltes notwendig war.

In den Diagrammen dieses Kapitels werden der Abszissenachse jeweils die Radionuklidaktivitäten in der Bodenlösung in Bq/l und auf der Ordinatenachse die adsorbierte Radionuklidaktivität am Bodenmaterial in Bq/kg aufgetragen. Dargestellt werden die Ergebnisse aus dem 1. Einstauversuch (blau) und dem 2. Einstauversuch (rot). Sobald ein Wert eines Wertepaares analytisch nicht bestimmbar war, wurde dieses nicht in den Diagrammen berücksichtigt. Die analytischen Messunsicherheiten werden mit den horizontalen und vertikalen Balken dargestellt.

Die Feuchte in den ausgedrückten Bodenschichten betrug immer noch rund 22 % (Refesol 2) bzw. 15 % (Refesol 4), sodass die gemessenen Aktivitätskonzentrationen in den Bodenschichten durch die wässrige Bodenlösung erhöht werden. Dieser Effekt war in den Versuchen äußerst gering, da in Folge der hohen Sorptionsfähigkeit der Radionuklide der Anteil in wässriger Lösung sehr gering ist. Einzig für die mobilen Radionuklide (I-129) zeigte sich eine nicht zu vernachlässigende Veränderung von bis zu 10 %.

Weiterhin werden in den Tabellen die Kd-Werte verglichen, die nach der beschriebenen Methodik bestimmt wurden (Kapitel 8). Der grafoanalytische Kd-Wert ist der Anstieg der Regressionsgeraden, der aus den als plausibel eingestuften Messpaaren abgeleitet wurde. Dies betraf i. d. R. nur die Wertepaare der Bodenschicht 1.

Tabelle 14: Unter- und Oberkante der Probeschichten (gemessen vom Säulenfuß) für die Versuche Refesol 4 Einstauversuch 1 und 2 sowie Refesol 2 Einstauversuch 1

Bodenschicht	1	2	3
Schichtunterkante [cm]	2,0	5,0	8,0
Schichtoberkante [cm]	5,0	8,0	11,0

Tabelle 15: Unter- und Oberkante der Probeschichten (gemessen vom Säulenfuß) für den Versuch Refesol 2 Einstauversuch 2

Bodenschicht	1	2	3
Schichtunterkante [cm]	1,5	4,5	7,5
Schichtoberkante [cm]	4,5	7,5	10,5

9.2.1 Refesol 2

Der Einstauversuch 1 des Refesol 2 war vom Ablauf leicht gestört. Dies äußerte sich in einer kurzen Phase geringeren Einstaus, gefolgt von einer Phase erhöhten Einstaus in Folge von Undichtigkeiten an der Marriot'schen Flasche und hatte Einfluss auf die Verbreitung aller Radionuklide in der Bodensäule. Für den Einstauversuch 1 konnte eine verstärkte adsorbierte Radionuklidaktivität in den höheren Bodenschichten 2 und 3 festgestellt werden, da 1. 2,5 l mehr radionuklidhaltiges Wasser in die Säule gelangte und 2. das dotierte Wasser über die Grobporen schneller in die obersten Schichten gepresst wurde. Die adsorbierten Radionuklidfronten (die wesentlich höheren Aktivitäten) konnten jedoch mit Ausnahme von I-129 immer in den untersten 3 cm (Bodenschicht 1) lokalisiert werden.

9.2.1.1 Ni-63

Die Bestimmung der Ni-63 Aktivitäten konnte in allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Lösung durchgeführt werden (Abbildung 21). Die Messunsicherheiten betragen auf Grund der niedrigen Aktivitätskonzentrationen in der Bodenlösung der Bodenschichten 2 und 3 42 – 81 %, sodass eine Ableitung des Kd-Wertes in diesen Schichten mit größeren Ungenauigkeiten behaftet ist (Tabelle 16). In der 1. Schicht ist die Analytik der Bodenlösung wesentlich genauer (Messunsicherheit 14 – 16 %). Die Messunsicherheiten der adsorbierten Radionuklide der Einstauversuche sind im Verhältnis geringer und immer kleiner 40 %. Für die grafoanalytische Bestimmung des Kd-Wertes wurden die Messwerte der Bodenschichten 2 und 3 nicht berücksichtigt, da 1. die Messunsicherheiten der Analytik keine eindeutigen Ergebnisse zulassen und 2. anzunehmen ist, dass die Aktivität dieser Schicht nicht ausreichend ist, um den Kd-Wert abzubilden. Dies wird gestützt auf die in Tabelle 16 aufgeführten Kd-Werte, die in den Schichten 2 und 3 ein bis zwei Größenordnungen kleiner sind. Zudem sind die gelösten Aktivitäten dieser Schichten auf einem einheitlich niedrigen Niveau (2 – 3 Bq/l).

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

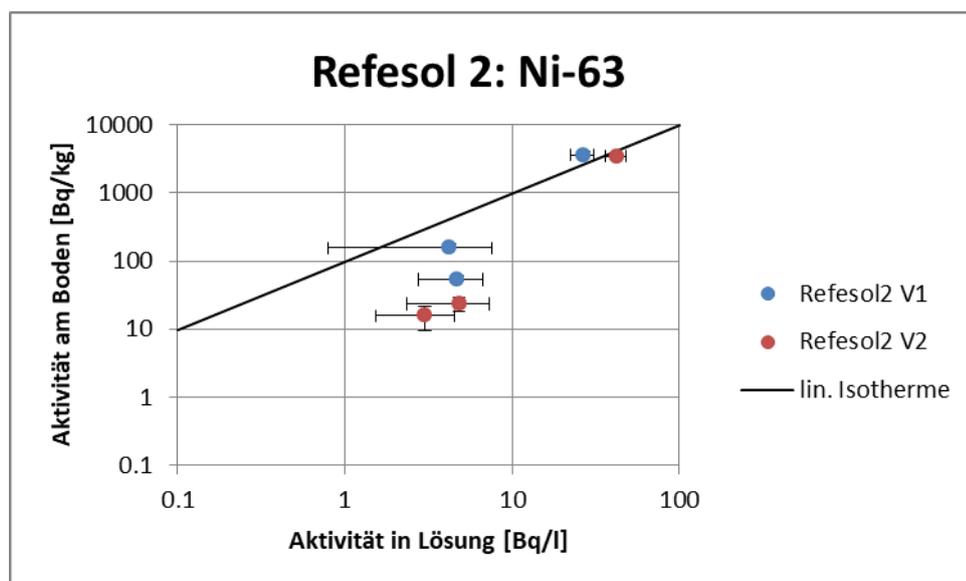


Abbildung 21: Darstellung der Aktivität von Ni-63 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ni-63 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2

Tabelle 16: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ni-63 für die Einstauversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	11,3	22,4	6,8
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	37,0	221,0	17,7
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	135,1	181,8	101,3
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	5,2	14,6	2,0
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	4,9	12,5	2,4
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	82,4	107,4	63,6
Grafoanalytisch	97,7	-	-

9.2.1.2 Se-75

Die Bestimmung der Se-75 Aktivitäten konnte in allen Bodenschichten am Bodenmaterial durchgeführt werden. In der Bodenlösung konnte Se-75 nur in Bodenschicht 1 analysiert werden. Die Ergebnisse für Bodenschicht 1 sind in Abbildung 22 dargestellt. Die Mobilität des Se-75 wurde in den Vorabsimulationen massiv überschätzt. Die Ursache wird in der dünnen Datenbankbasis des Modells gesehen, die nur die Sorption an Eisen/Aluminiumoxiden berücksichtigt, während Sorptionsprozesse mit Ton (grundsätzlich gering) und organischen Materialien fehlen. Allerdings sind die abgeleiteten Kd-Werte (ca. 300 l/kg – ca. 900 l/kg; Tabelle 17) verglichen mit den Angaben der IAEA (4 l/kg – 2.100 l/kg; 2010) am oberen Ende anzutreffen, sodass auch eine Teilfällung, die den berechneten Kd-Wert verfälscht, nicht zu 100 % ausgeschlossen werden kann. Die aufgrund der Vorabsimulation eingesetzte Se-75-Aktivitätskonzentration im synthetischen Grundwasser war entsprechend zu gering. Dies führte dazu, dass in der 2. und 3. Bodenschicht keine Aktivität in der Bodenlösung nachgewiesen werden konnte. Die Messunsicherheiten in Schicht 1 der Bodenlösung betragen 30 – 40 %, während die adsorbierte Aktivität in allen Schichten problemlos gemessen werden konnte (Messunsicherheit 10 %). In die grafoanalytische Auswertung gingen nur die Messpaare der Bodenschicht 1 ein, weil in den weiteren Horizonten keine Aktivität der Bodenlösung nachgewiesen werden konnte.

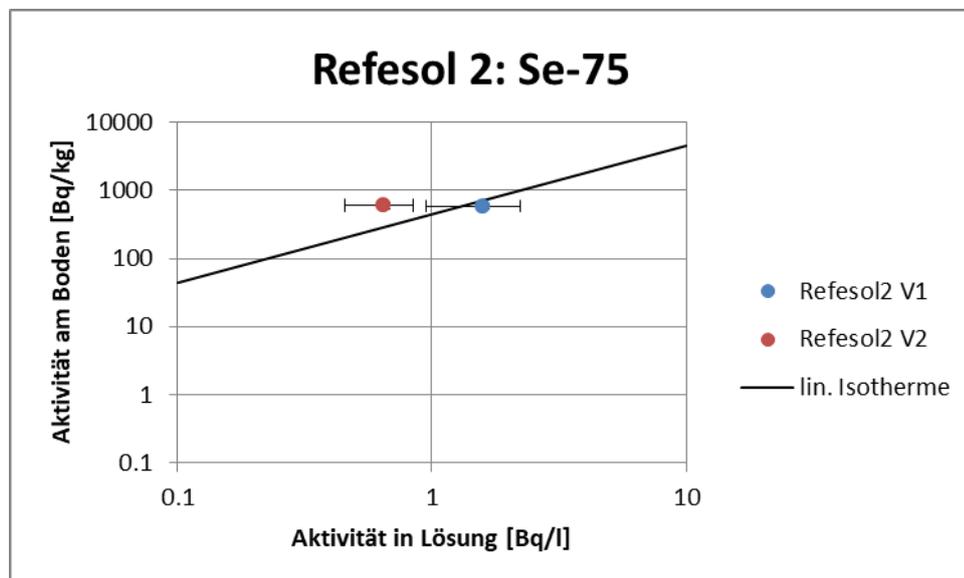


Abbildung 22: Darstellung der Aktivität von Se-75 in Lösung gegenüber der Aktivität von Se-75 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 17: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Se-75 für die Einstauversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	369,4	677,3	237,4
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	-	-	-
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	-	-	-
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	925,8	1455,0	640,9
Grafoanalytisch	449,3	-	-

9.2.1.3 I-129

Das I-129 konnte in den Versuchen als das mobilste Radionuklid identifiziert werden. Es konnte in allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Lösung analysiert werden (Abbildung 23). Die Mobilität des I-129 wurde in den Vorabsimulationen unterschätzt. Der wesentliche Fehler wird im Modell gesehen, das die Sorption an organischem Material überschätzt. Die Unterschätzung hatte jedoch den positiven Effekt, dass die I-129-Aktivitätskonzentration sowohl im Boden als auch im Wasser vergleichsweise hoch und die Messunsicherheiten mit rund 10 % gering waren. In Folge der hohen Aktivität und der geringen Sorption kann in allen Bodenschichten von einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand ausgegangen werden, sodass alle Punkte für die regressive Kd-Wert Analyse berücksichtigt werden konnten. Die ermittelten Kd-Werte liegen im engen Bereich von 0,5 l/kg bis 7,2 l/kg (Tabelle 18). Aus den Ergebnissen kann auch abgeleitet werden, dass die maximale Sorptionskapazität des Bodens für I-129 in diesen Schichten erreicht wurde und die Radionuklidfront in höhere Schichten vorgedrungen ist.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

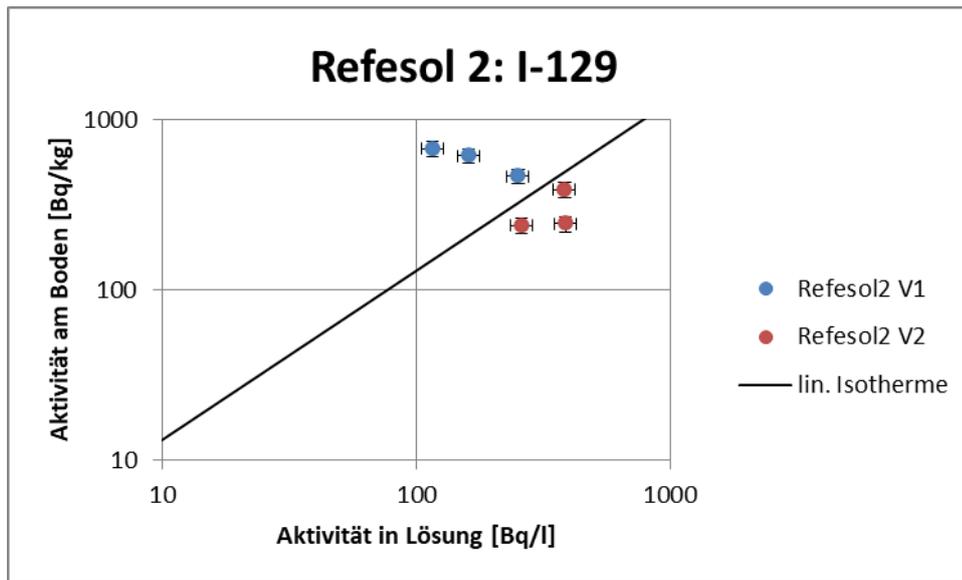


Abbildung 23: Darstellung der Aktivität von I-129 in Lösung gegenüber der Aktivität von I-129 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2

Tabelle 18: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für I-129 für die Einstauversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	3,8	4,7	3,1
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	5,9	7,2	4,7
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	1,9	2,3	1,5
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	0,9	1,2	0,7
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	0,6	0,8	0,5
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	1,0	1,3	0,8
Grafoanalytisch	1,5	-	-

9.2.1.4 Cs-134

Cs-134 konnte für beide Experimente in Bodenschicht 1, 2 und 3 nachgewiesen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 24 dargestellt. Die Messunsicherheit der adsorbierten Phase war nur in Bodenschicht 3 erhöht (50 – 60 %). In allen anderen analysierten Schichten lag die Unsicherheit zwischen 10 % und 15 %. Auffällig ist, dass die aquatische Cs-134 Aktivität in allen Bodenschichten zwischen 2 Bq/l – 4 Bq/l beträgt. Da jedoch nur in der 1. Bodenschicht enorme Cs-134 Aktivitäten adsorbiert sind (> 15.000 Bq/kg), kann die Radionuklidfront nicht in die höheren Bodenschichten gelangt sein, sodass eine Hemmung der Sorption in den oberen Schichten anzunehmen ist. Gleichzeitig ist unklar, ob die Front die erste Bodenschicht vollständig oder nur teilweise durchdrungen hat. Für die grafoanalytische Bestimmung des Kd-Wertes wurden nur die Wertepaare der untersten Bodenschichten einbezogen. Die experimentell ermittelten Kd-Werte sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Die Verteilungskoeffizienten der Bodenschichten 1 bzw. der grafoanalytischen Analyse können den realen Kd-Wert unterschätzen, da die Lokalisierung der Radionuklidfront nicht eindeutig ist.

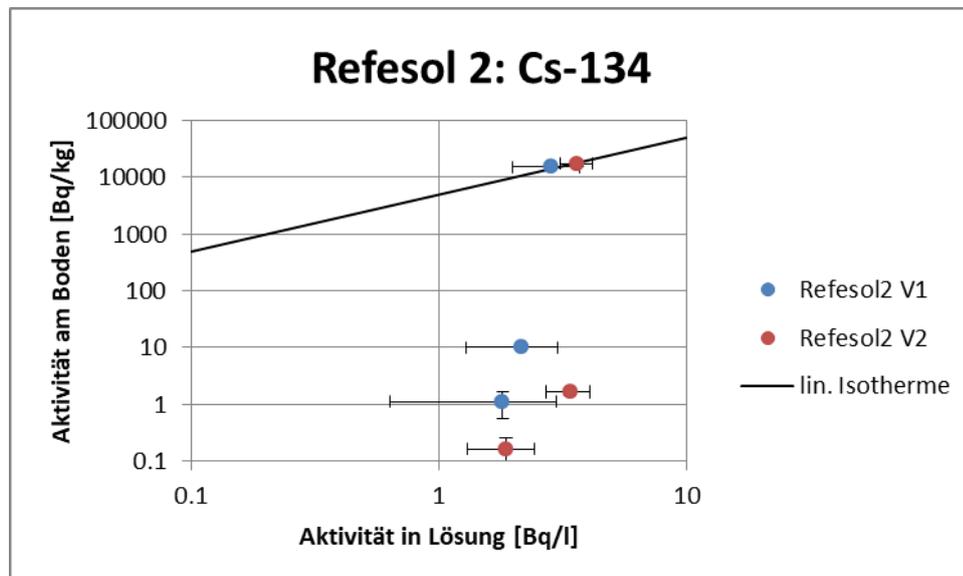


Abbildung 24: Darstellung der Aktivität von Cs-134 in Lösung gegenüber der Aktivität von Cs-134 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 19: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Cs-134 für die Einstauversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	0,4	2,4	- ²
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	4,5	8,3	2,8
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	5.352,8	8.411,6	3.705,7
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m ³	-	-	-
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	0,3	0,5	0,1
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	4.818,2	6.235,4	3.770,7
Grafoanalytisch	5.021,2	-	-

9.2.1.5 Ra-226

Die Bestimmung der Ra-226 Aktivitäten konnte in allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Lösung durchgeführt werden (Abbildung 25). Die Besonderheit bei Ra-226 ist, dass bereits der unbeaufschlagte Boden vor Beginn der Versuche eine Ra-226 Aktivität von etwa 30 Bq/kg aufwies, welche aus der natürlichen U-238-Zerfallsreihe stammt. Für die weitere Bewertung der Ergebnisse ist zu bedenken, dass diese natürliche Radioaktivität nicht an den Kornoberflächen adsorbiert ist, sondern im gesamten Korn verteilt ist. Die Unsicherheit der Ra-226-Bestimmung in der Bodenmatrix war vergleichsweise gering. Die Messunsicherheiten in der aquatischen Phase (18 – 57 %) sind erhöht. Ähnlich dem Cs-134 liegen die aquatischen Aktivitätskonzentrationen aller Bodenschichten dicht beieinander (70 mBq/l – 200 mBq/l), während nur in der untersten Bodenschicht ein signifikanter Anstieg der adsorbierten Radionuklidaktivität festzustellen ist (~ 960 Bq/kg – ~ 1.200 Bq/kg; Abbildung 25). Folglich ist es nicht eindeutig, ob die Ra-226-Front die untersten 3 cm vollständig passiert hat. Dies wird auch an den abgeleiteten Kd-Werten deutlich (Tabelle 20). Die Verteilungskoeffizienten der Schichten 2 und 3 (~ 100 l/kg –

² Kd-Wert nicht bestimmbar, da Messunsicherheit zu hoch

³ Kd-Werte nicht bestimmbar, da Messunsicherheit zu hoch

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

~ 800 l/kg) sind geringer als die der Bodenschicht 1 (~ 3.700 l/kg – ~ 25.000 l/kg). Möglicherweise ist die Verteilung des Ra-226 im Korngerüst der Böden ein verfälschender Faktor. Ein entsprechender Eluatversuch⁴ am unbeaufschlagten Boden könnte weitere Hinweise darauf geben. Zudem ist unklar, ob Ra-226 als Co-Präzipitat in der untersten Schicht ausgefallen ist und fälschlicher Weise dem adsorbierten Anteil zugerechnet wird.

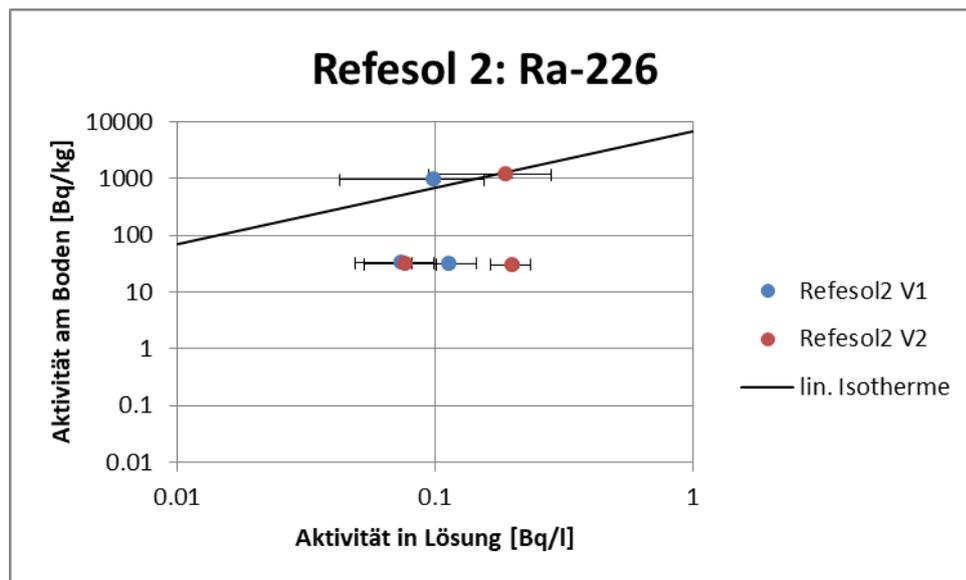


Abbildung 25: Darstellung der Aktivität von Ra-226 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ra-226 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2

Tabelle 20: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ra-226 für die Einstauversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	284,9	435,4	200,2
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	442,3	737,3	297,0
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	9.660,8	24.921,4	5.584,4
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	152,5	204,6	116,2

⁴ Durchführen eines Eluatversuchs mit den Bodenproben und aktivitätsfreiem Wasser mit anschließender Analyse des Eluats hinsichtlich der Ra-226 Aktivitätskonzentration

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	403,5	643,4	277,2
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	6.173,2	13.675,0	3.729,4
Grafoanalytisch	6.977,8	-	-

9.2.1.6 Np-237

Adsorbierte Np-237 Aktivitäten konnte in allen Bodenschichten nachgewiesen werden, wobei die Messungenauigkeiten jeweils 10 % betragen. Im 1. Versuch konnte Np-237 nur in der untersten Bodenlösung nachgewiesen werden. Im 2. Einstauversuch war es in allen Bodenschichten nachweisbar. Die Messunsicherheiten stiegen von Schicht 1 zu 3 und lagen zwischen 15 % und 75 %. Die Ergebnisse sind in Abbildung 26 dargestellt. In der Bodenlösung konnten 28 Bq/l in Schicht 1 sowie 3 Bq/l und 1 Bq/l in den Folgeschichten nachgewiesen werden. Wie für die anderen Radionuklide wird der Großteil des Np-237 bereits in der 1. Schicht adsorbiert (~ 18.000 Bq/kg in Versuch 1, ~ 15.300 Bq/kg in Versuch 2). In den Schichten 2 und 3 nimmt die adsorbierte Aktivität stetig ab. Die Np-237-Front hat definitiv nicht die Schichten 2 und 3 durchdrungen. Außerdem ist nicht gesichert, ob die Front die ersten 3 cm (Bodenschicht 1) vollständig passiert hat, was möglicherweise in einem Misch-Kd-Wert und dementsprechend in einer Unterschätzung des wahren Kd-Wertes resultiert. Für die grafoanalytische Bestimmung der Kd-Werte wurde dennoch auf die Messpaare von Schicht 1 zurückgegriffen. Da die Radionuklidfront die ersten 3 cm nicht durchdrungen hat, sind die gelösten Aktivitäten der Schichten 2 und 3 (Tabelle 21) zu niedrig, um den Kd-Wert nach Henry abzubilden. Die Kd-Werte der Schicht 1 sind deutlich höher (~ 4.000 l/kg und ~ 540 l/kg). Aus der grafischen Analyse wurde ein Kd-Wert von ~ 625 l/kg abgeleitet.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

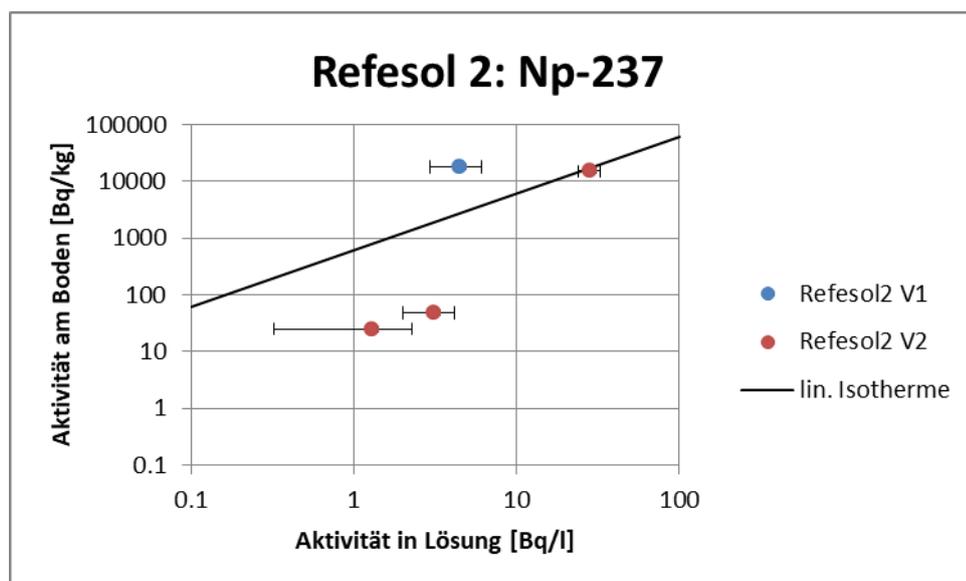


Abbildung 26: Darstellung der Aktivität von Np-237 in Lösung gegenüber der Aktivität von Np-237 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2

Tabelle 21: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Np-237 für die Einstauversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	3.997,5	6.765,2	2.664,9
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	19,3	85,5	9,8
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	15,7	26,8	10,4
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	539,1	697,8	421,9
Grafoanalytisch	639,5	-	-

9.2.1.7 U-238

Die Bestimmung der U-238 Aktivitäten konnte in allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Lösung durchgeführt werden (Abbildung 27). Die Besonderheit bei U-238 ist, dass der unbeaufschlagte Boden vor Beginn des Versuchs eine Aktivität von ca. 30 Bq/kg aufweist. Diese stammt analog zum Ra-226 aus der natürlichen U-238-Zerfallsreihe. Für die weitere Bewertung der Ergebnisse ist zu bedenken, dass diese natürliche Radioaktivität nicht an den Kornoberflächen adsorbiert ist, sondern im gesamten Korn verteilt ist. Die analysierten U-238-Aktivitätskonzentration in der Bodenlösung sind maximal in Schicht 1 (35 Bq/l in Versuch 1, 40 Bq/l in Versuch 2). In den Bodenschichten 2 und 3 konnten Aktivitätskonzentrationen von 0,2 Bq/l bis 1,2 Bq/l ermittelt werden. Die Messunsicherheiten in der aquatischen Phase belaufen sich auf geringe 14 % bis 28 %. Die adsorbierte Aktivität ist erwartungsgemäß in Schicht 1 am höchsten (~ 1.500 Bq/kg in Versuch 1, ~ 1.600 Bq/kg in Versuch 2). Analog zum Ra-226 sind die detektierten Aktivitäten in den Schichten 2 und 3 stark von der Hintergrundaktivität überprägt. Entgegen der Ra-226 Analysen scheint ausreichend Zeit zum Equilibrieren vorhanden gewesen zu sein, sodass es gestattet ist alle Messpaare in der linearen Regression einzubeziehen. Die abgeleiteten Kd-Werte sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Sie liegen im Bereich von ~ 25 l/kg bis ~ 200 l/kg. Genauere Hinweise über die Freisetzung des U-238 aus dem Korngerüst könnten analog zum Ra-226 mit einem Eluatversuch gewonnen werden.

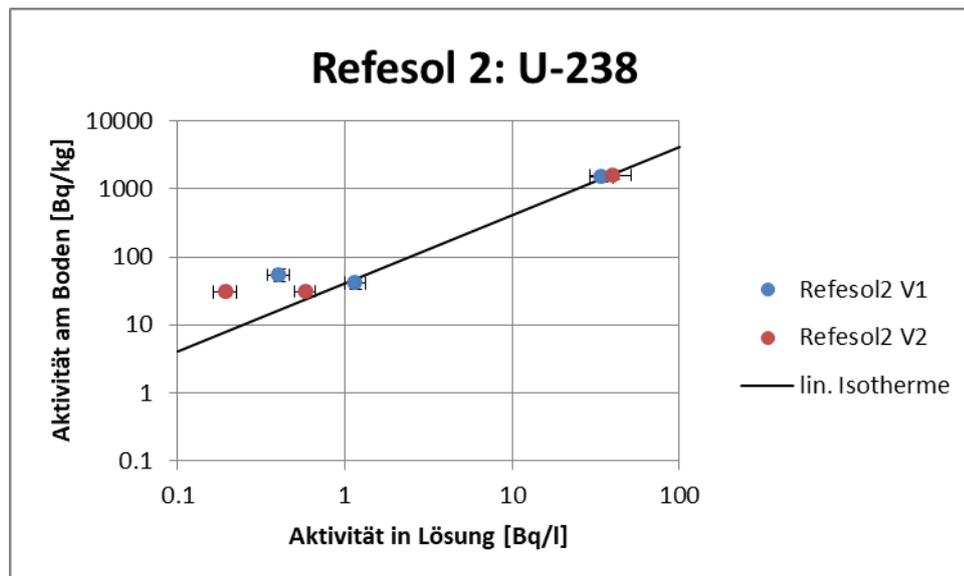


Abbildung 27: Darstellung der Aktivität von U-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von U-238 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 22: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für U-238 für die Einstauversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	35,3	49,4	24,7
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	134,4	189,8	93,4
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	43,3	59,4	31,7
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	156,4	204,8	121,3
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	53,0	67,8	41,8
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	39,6	63,4	26,2
Grafoanalytisch	41,4	-	-

9.2.1.8 Pu-238

Pu-238 konnte bei allen Bodenschichten am Bodenmaterial nachgewiesen werden. In der aquatischen Phase konnte Pu-238 in allen Bodenschichten mit Ausnahme von Versuch 1 – Bodenschicht 3 nachgewiesen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 28 dargestellt. Die Aktivitätskonzentrationen in der Bodenlösung liegen im Bereich von 2 mBq/l bis 5 mBq/l. Auf Grund dieser sehr niedrigen Aktivitätskonzentrationen sind die Messunsicherheiten mit 47 % bis 72 % vergleichsweise hoch, was einen großen Einfluss auf die Kd-Wert Berechnung hat. Die adsorbierte Aktivität ist in beiden Versuchen in Schicht 1 maximal (~ 110 Bq/kg in Versuch 1, ~ 90 Bq/kg in Versuch 2). Die kollektiv niedrigen Aktivitäten der Bodenlösung und die wesentlich höhere Aktivität an der Bodensubstanz sind ein Indiz, dass die Pu-238-Front die unterste Bodenschicht nicht durchdrungen hat. Folglich sind die abgeleiteten Kd-Werte der Bodenschichten 2 und 3 deutlich unter dem wahren Kd-Wert und wurden von der grafoanalytischen Auswertung ausgeschlossen. Für die Bodenschicht 1 kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine leichte Unterschätzung des wahren Kd-Werts vorliegt. Die abgeleiteten Kd-Werte von Pu-238 sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

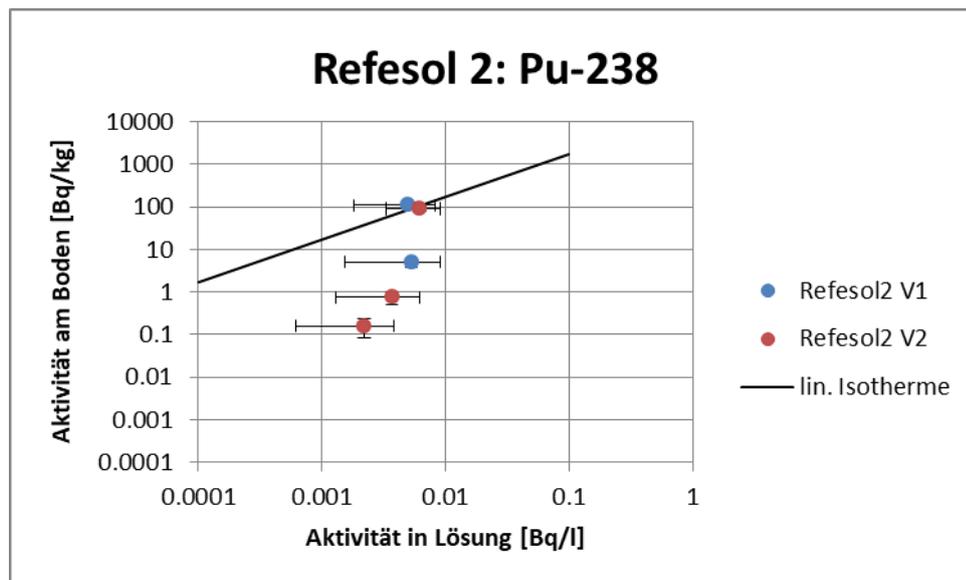


Abbildung 28: Darstellung der Aktivität von Pu-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von Pu-238 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2

Tabelle 23: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Pu-238 für die Einstauversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	950,5	4064,8	422,3
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	21.873,5	69.874,1	11.336,8
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	72,9	383,5	22,3
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	202,0	756,6	84,3
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	14.450,5	31.082,5	8.454,0
Grafoanalytisch	17.373,0	-	-

9.2.1.9 Am-241

Am-241 konnte in allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Bodenlösung nachgewiesen werden (Abbildung 29). Die adsorbierte Aktivität von Am-241 ist in Schicht 1 maximal (~ 480 Bq/kg in Versuch 1, ~ 440 Bq/kg in Versuch 2). In den folgenden Bodenschichten sinkt die Aktivität deutlich ab. Die gelöste Am-241-Aktivität ist über alle Bodenschichten hinweg konstant. In Versuch 1 liegt die Aktivitätskonzentration bei ~ 0,1 Bq/l, in Versuch 2 bei ~ 0,02 Bq/l. In Analogie zu den anderen, betrachteten Radionukliden muss angenommen werden, dass die Am-241-Front in der 1. Bodenschicht anzutreffen ist. Für die grafoanalytische Auswertung des Kd-Wertes wurden daher nur die Wertepaare für die 1. Bodenschichten einbezogen. Die Kd-Werte der Bodenschicht 1 sind deutlich höher als die Kd-Werte der Horizonte 2 und 3 (Tabelle 24). Die plausibel eingestuftes Kd-Werte variieren dennoch über den Wertebereich von ~ 1.800 l/kg bis ~ 33.800 l/kg.

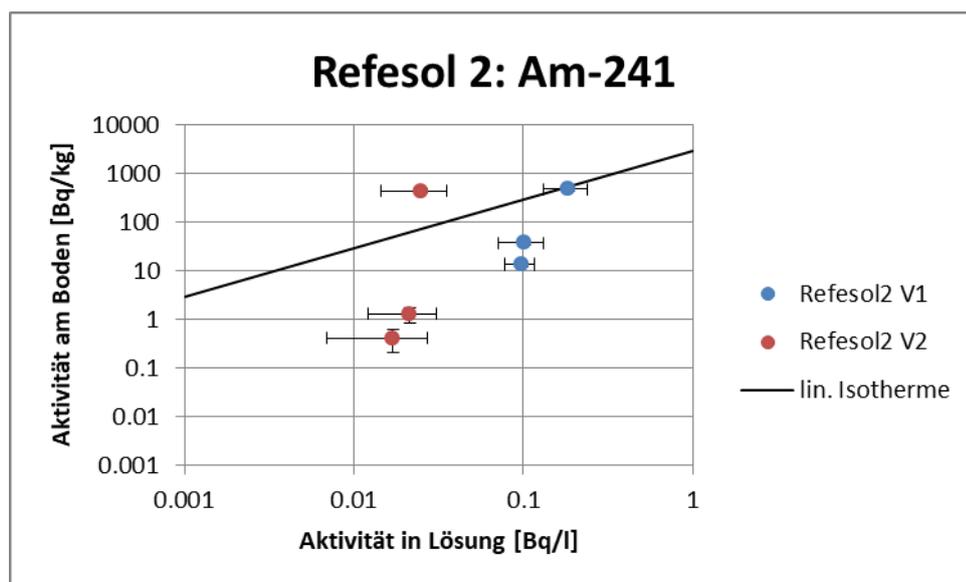


Abbildung 29: Darstellung der Aktivität von Am-241 in Lösung gegenüber der Aktivität von Am-241 am Boden für die Einstauversuche Refesol 2

Tabelle 24: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Am-241 für die Einstauversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	138,7	190,8	104,0
Versuch 1 – Schicht 2:	373,9	587,7	258,8

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
0,37 - 0,4 m			
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	2.584,8	4.004,8	1.803,3
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	24,4	89,7	7,5
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	61,6	146,3	27,9
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	17.800,6	33.760,0	11.282,0
Grafoanalytisch	2.856,6	-	-

9.2.2 Refesol 4

Der Einstauversuch 2 des Refesol 4 war vom Ablauf leicht gestört. Dies äußerte sich in einer kurzen Phase geringeren Einstaus, gefolgt von einer Phase erhöhten Einstaus in Folge von Undichtigkeiten an der Marriot'schen Flasche und hatte Einfluss auf die Verbreitung aller Radionuklide in der Bodensäule. Für den Einstauversuch 2 konnte eine verstärkte adsorbierte Radionuklidaktivität in den höheren Bodenschichten 2 und 3 festgestellt werden, da 1. 1,5 l mehr radionuklidhaltiges Wasser in die Säule gelangte und 2. das dotierte Wasser über die Grobporen schneller in die obersten Schichten gepresst wurde. Die Radionuklidfronten konnten fast ausschließlich in den untersten 3 cm (Bodenschicht 1) lokalisiert werden.

9.2.2.1 Ni-63

Die Bestimmung der Ni-63 Aktivitäten konnte in allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Lösung durchgeführt werden (Abbildung 30). Die Aktivitätskonzentration von Ni-63 in der Bodenlösung nimmt von Bodenschicht 1 zu Bodenschicht 3 stetig ab. Mit sinkender Aktivität nehmen die Messunsicherheiten zu (12 % bis 32 %). Die adsorbierte Aktivität in Bodenschicht 1 beträgt etwa 2.100 Bq/kg bzw. 1.200 Bq/kg und ist wesentlich höher als in den Bodenschichten 2 und 3 (~ 30 Bq/kg bis ~ 75 Bq/kg). Daraus ist zu schlussfolgern, dass die Ni-63-Front nur die unterste Bodenschicht gänzlich durchdrungen hat. Dies wird auch an den ermittelten Kd-Werten deutlich (Tabelle 25). Die Verteilungskoeffizienten der Schichten 2 und 3 sind wesentlich niedriger als der Kd-Wert der Bodenschicht 1. Daher wurde für die grafoanalytische Auswertung nur die Wertepaare der 1. Bodenschicht berücksichtigt.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

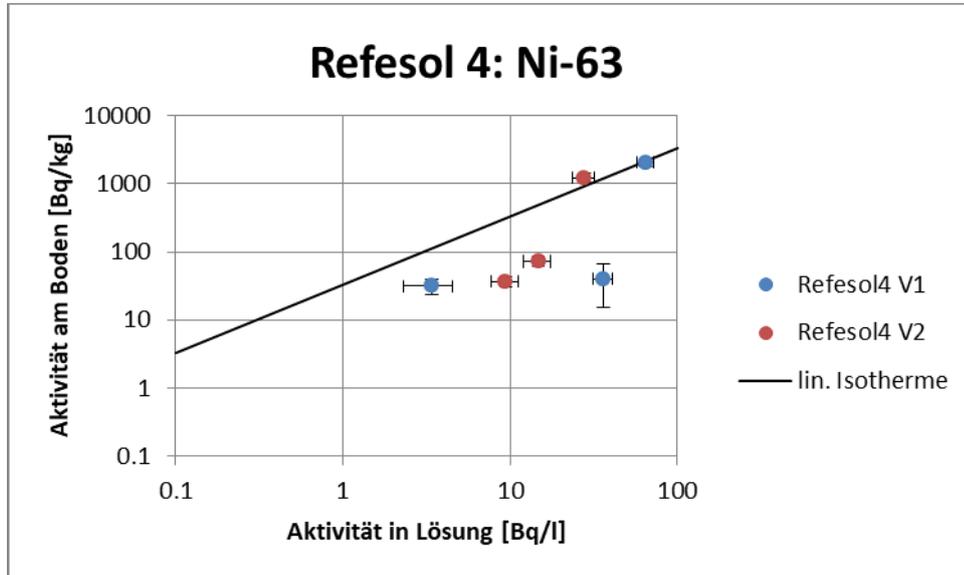


Abbildung 30: Darstellung der Aktivität von Ni-63 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ni-63 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4

Tabelle 25: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ni-63 für die Einstauversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	9,2	17,2	5,1
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	1,1	2,2	0,3
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	31,6	40,6	24,5
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	3,9	5,7	2,7
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	4,9	7,1	3,4
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	44,2	59,8	32,6
Grafoanalytisch	33,7	-	-

9.2.2.2 Se-75

Se-75 konnte für alle Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Lösung nachgewiesen werden (Abbildung 31). Die Aktivität in der Bodensubstanz konnten mit einer hohen Genauigkeit (Messunsicherheit 10 %) erfasst werden. In der Bodenlösung der Schichten 1 und 2 betrug die Messunsicherheit 11 % bis 35 %. In Bodenschicht 3 waren die Aktivitäten sehr niedrig, was zu erhöhten Messunsicherheiten von 97 % bzw. 80 % führte. In Folge der hohen Messunsicherheiten der Bodenschicht 3 wurde für die Regressionsanalyse des Kd-Wertes nur die Wertepaare der 1. und 2. Bodenschicht genutzt. Die jeweilig abgeleiteten Kd-Werte erstrecken sich von 5,1 l/kg bis 126,4 l/kg (Tabelle 26). Für diesen Versuch muss nochmal hervorgehoben werden, dass nicht klar ist, ob die Se-75-Front die 2. Bodenschicht vollständig durchdrungen hat. Somit können die Kd-Werte ab der 2. Schicht den wahren Kd-Wert durchaus unterschätzen.

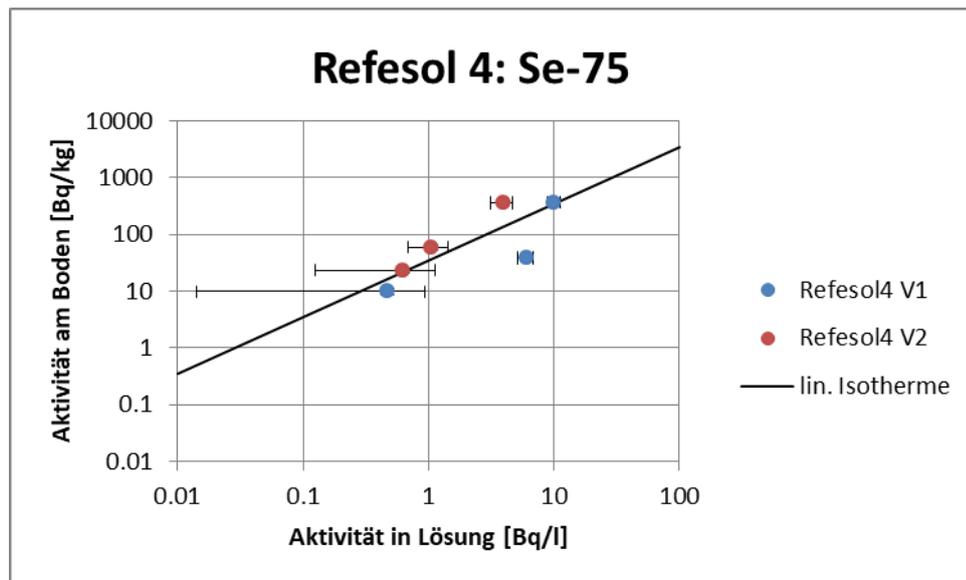


Abbildung 31: Darstellung der Aktivität von Se-75 in Lösung gegenüber der Aktivität von Se-75 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4

Tabelle 26: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Se-75 für die Einstauversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	21,2	788,2	9,5
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	6,4	8,3	5,1

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	36,5	45,6	29,3
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	37,7	208,4	18,8
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	56,9	96,3	37,8
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	91,9	126,4	68,9
Grafoanalytisch	35,3	-	-

9.2.2.3 I-129

Das I-129 konnte in den Versuchen für Refesol 4 als das mobilste Radionuklid identifiziert werden. Es konnte in allen Bodenschichten sowohl im Bodenmaterial als auch in der Bodenlösung nachgewiesen werden (Abbildung 32). Die Mobilität des I-129 wurde in den Vorabsimulationen unterschätzt, entsprechend wurde im synthetischen Grundwasser eine vergleichsweise hohe Aktivitätskonzentration eingesetzt. Dies hatte den positiven Effekt, dass die I-129-Aktivität sowohl im Boden als auch im Porenwasser vergleichsweise hoch und die dazugehörigen Messunsicherheiten (10 % bis 18 %) entsprechend niedrig waren. Die Aktivität an der Bodensubstanz nimmt von Bodenschicht 1 zu Bodenschicht 3 ab. Analog verhält es sich mit der gelösten Aktivität. Nur die I-129-Aktivität in Bodenschicht 1 und 3 des 1. Versuchs weichen von dem Trend ab. Dies wird auch an den abgeleiteten Kd-Werten deutlich (Tabelle 27). Die Kd-Werte der beiden Schichten sind etwas erhöht (1,1 l/kg bis 13,9 l/kg) gegenüber den restlichen Schichten (0,2 l/kg bis 0,6 l/kg).

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

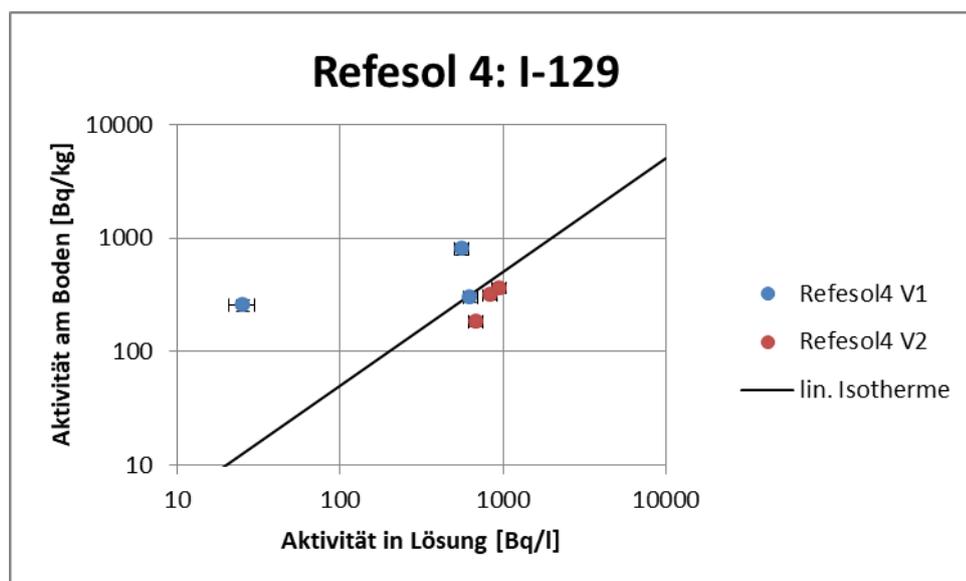


Abbildung 32: Darstellung der Aktivität von I-129 in Lösung gegenüber der Aktivität von I-129 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4

Tabelle 27: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für I-129 für die Einstauversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	10,2	13,9	7,7
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	0,5	0,6	0,4
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	1,4	1,8	1,1
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	0,3	0,4	0,2
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	0,4	0,5	0,3
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	0,4	0,5	0,3
Grafoanalytisch	0,65	-	-

9.2.2.4 Cs-134

Cs-134 konnte für Versuch 1 nur in der ersten Bodenschicht und der ersten Bodenlösung nachgewiesen werden. Bei Versuch 2 war der Nachweis in allen Bodenschichten und allen Bodenlösungen möglich. Die Messunsicherheiten liegen zwischen 10 % und 20 % mit Ausnahme der Bodenschicht 3 in Versuch 2. Hier betrug auf Grund der sehr geringen Aktivität die Messunsicherheit 50 %. Da es im Rahmen des Ausbaus der beaufschlagten Bodenschichten nicht möglich war, das Porenwasser komplett von der Bodensubstanz abzupressen, musste von den in den Bodenschichten ermittelten Aktivitäten der Anteil durch das verbliebene Wasser in Abzug gebracht werden. Für die Bodenschicht 3 – Versuch 2 wurden hierbei leicht negative Werte ermittelt, sodass sie aus Plausibilitätsgründen von der Kd-Wert-Betrachtung ausgeschlossen wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 33 dargestellt. Die adsorbierte Aktivität in der Bodenschicht 1 sind für Versuch 1 und 2 erwartungsgemäß sehr hoch und annähernd gleich. In den folgenden Schichten konnte keine bzw. nur sehr geringe Aktivität (2 Bq/kg) nachgewiesen werden. In der Bodenlösung wurde in allen nachweisbaren Horizonten eine Aktivität im Bereich von 13 Bq/l bis 17 Bq/l nachgewiesen werden. Beide Aspekte indizieren, dass die Cs-134-Front die 1. Bodenschicht nicht vollständig durchdrungen hat. Folglich können die ermittelten Kd-Werte der Bodenschicht 1 den wahren Kd-Wert unterschätzen. Dennoch wurde anhand der Wertepaare aus den Bodenschichten 1 die Regressionsanalyse durchgeführt. Die abgeleiteten Kd-Werte sind in Tabelle 28 zusammengefasst. Der Verteilungskoeffizient der Bodenschicht 2 ist eindeutig der zu geringen aquatischen Aktivität geschuldet, wodurch es zu keiner signifikanten Sorption kommt. Der möglicherweise leicht unterschätzte Kd-Wert der Bodenschicht 1 ist im Bereich von 1.100 l/kg bis 2.200 l/kg.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol- Böden

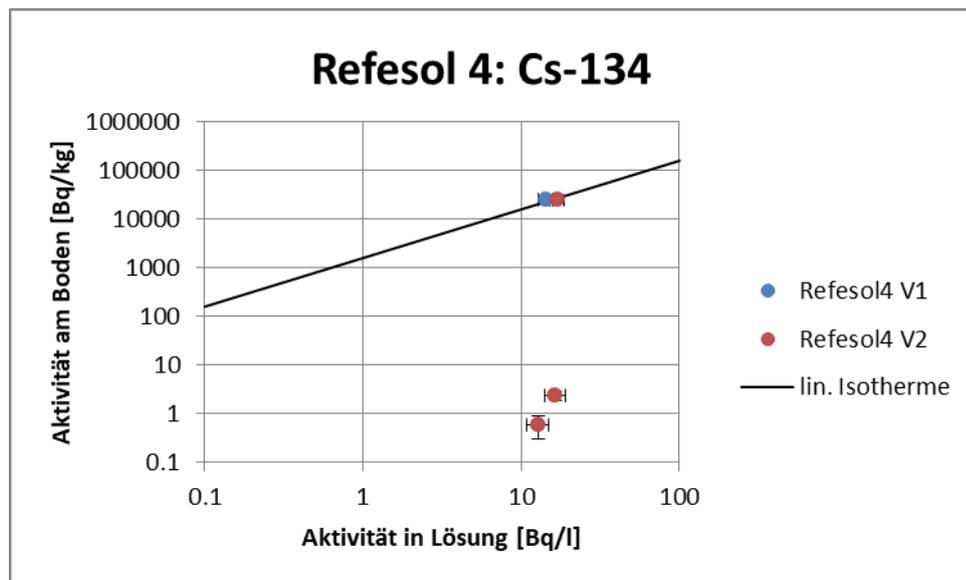


Abbildung 33: Darstellung der Aktivität von Cs-134 in Lösung gegenüber der Aktivität von Cs-134 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4

Tabelle 28: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Cs-134 für die Einstauversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	1.763,7	2.179,8	1.430,0
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m ⁵	-	-	-
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	0,003	0,074	_6
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	1.437,4	1.756,8	1.176,0
Grafoanalytisch	1.573,2	-	-

⁵ Kd-Werte nicht bestimmbar, da Messunsicherheit zu hoch

⁶ Kd-Wert nicht bestimmbar, da Messunsicherheit zu hoch

9.2.2.5 Ra-226

Die Ra-226-Aktivität betrug im 1. Versuch in der 1. Bodenschicht 55 Bq/kg und lag damit nur etwa Faktor 6 über der Ra-226 Hintergrundaktivität im Boden (ca. 8 Bq/kg bis 9 Bq/kg). Im 2. Versuch wurde die Ra-226-Aktivitätskonzentration in der eingestauten synthetischen Grundwasserlösung um den Faktor 10 erhöht, damit eine bessere Auswertung hinsichtlich der Kd-Werte gegeben war. Hierdurch stieg beim 2. Versuch die Aktivität in der 1. Bodenschicht um den Faktor 9 auf 444 Bq/kg. Sowohl in Versuch 1 als auch in Versuch 2 wurden in den Bodenschichten 2 und 3 Aktivitäten im Bereich der Ra-226-Hintergrundaktivität ermittelt. In den Bodenlösungen konnte Ra-226 mit Ausnahme von Bodenschicht 3 – Versuch 1 auf niedrigem Niveau nachgewiesen werden (40 – 120 mBq/l, Abbildung 34). Die Messunsicherheiten lagen zwischen ~ 25 % bis ~ 72 %. Es ist auch hier anzunehmen, dass die Ra-226-Front nicht mehr als 3 cm in die Bodensäule migriert ist. Somit sind die Kd-Werte der untersten Bodenschicht 1 am aussagefähigsten (Tabelle 29). Die grafoanalytische Betrachtung wurde darauf basierend nur mit den Messpaaren der Bodenschicht 1 durchgeführt, die dennoch eine Bandbreite von 300 l/kg bis 7.000 l/kg aufwiesen. Auch hier scheint eine realistische Kd-Wert-Ermittlung bei den Bodenschichten 2 und 3 auf Grund der vorhandenen Ra-226-Hintergrundaktivität im Boden nicht möglich zu sein.

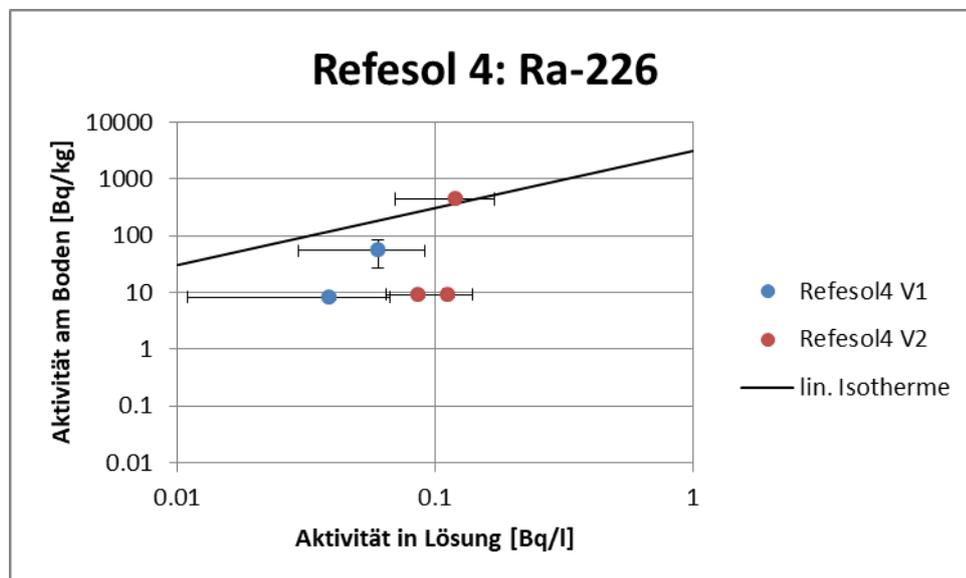


Abbildung 34: Darstellung der Aktivität von Ra-226 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ra-226 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 29: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ra-226 für die Einstauversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	214,8	851,9	111,1
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	786,0	2814,7	304,3
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	106,9	157,0	77,0
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	83,2	122,1	59,8
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	3.696,9	7.011,5	2.343,0
Grafoanalytisch	3.141,6	-	-

9.2.2.6 Np-237

Adsorbiertes Np-237 konnte in allen Bodenschichten des Versuch 1 und 2 nachgewiesen werden, wobei die Messunsicherheiten gering bis moderat waren (10 % bis 23 %). In der Bodenlösung konnte Np-237 ebenfalls nachgewiesen werden, bei Versuch 2 in allen Bodenlösungen, bei Versuch 1 in den Bodenlösungen 1 und 2. Die Messunsicherheiten liegen zwischen 11 % und 60 %, wobei die Unsicherheit von Bodenschicht 1 zu Bodenschicht 3 steigt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 35 dargestellt. Aus den Ergebnissen ist nicht klar erkennbar, ob die Np-237-Front die 1. Bodenschicht vollständig durchdrungen hat. Daraus resultiert, dass die Verteilungskoeffizienten der Bodenschichten 2 und 3 niedriger sind als in Bodenschicht 1 (Tabelle 30). Unklar ist daher auch, ob der ermittelte Kd-Wert der Bodenschicht 1 den wahren Kd-Wert unterschätzt bzw. einen Misch-Kd-Wert darstellt. Dennoch wurde mit den Messpaaren der Schicht die grafoanalytische Auswertung durchgeführt. Die ermittelten Kd-Werte liegen bei ~ 150 l/kg und ~ 770 l/kg.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

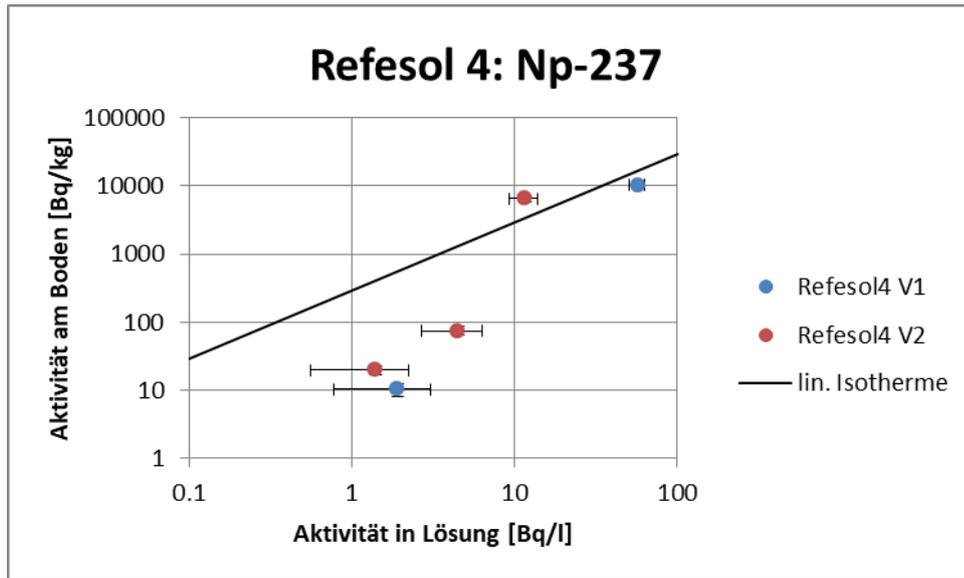


Abbildung 35: Darstellung der Aktivität von Np-237 in Lösung gegenüber der Aktivität von Np-237 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4

Tabelle 30: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Np-237 für die Einstauversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	5,3	16,0	2,5
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	180,7	223,4	146,5
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	13,9	40,2	7,3
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	16,4	31,5	9,9
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	562,7	773,7	422,0
Grafoanalytisch	289,7	-	-

9.2.2.7 U-238

Im 1. Einstauversuch war die Dosierung von U-238 im synthetischen Grundwasser analog zu Ra-226 zu niedrig, so dass die indirekte gammaspektrometrische Bestimmung des U-238 in Bodenschicht 1 über die Gammalinie bei 186 keV (siehe 3.1) nicht möglich war. Das Messsignal war insgesamt zu schwach und durch den erhöhten Comptonuntergrund, welcher durch hohe Np-237 und Cs-134-Aktivitäten in der Probe verursacht wurde, zusätzlich unterdrückt. In den Bodenschichten 2 und 3 lag die U-238-Aktivität im Bereich der Hintergrundaktivität des unbeaufschlagten Bodens, sodass eine Auswertung nicht zielführend ist. Als Konsequenz wurde die Aktivität von U-238 im zweiten Versuch um den Faktor 1.000 erhöht. Die Bestimmung der U-238 Aktivitäten konnte für Versuch 2 in allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Bodenlösung durchgeführt werden (Abbildung 36). Aufgrund der Erhöhung der Aktivität von U-238 in der Ausgangslösung liegen die Messunsicherheiten am Bodenmaterial bei geringen 15 % und in der Bodenlösung zwischen 19 % und 34 %. Die Bodenschichten 2 und 3 sind charakterisiert durch eine U-238-Aktivität zwischen 11 Bq/kg und 14 Bq/kg am Feststoff sowie 30 mBq/l und 60 mBq/l in der Bodenlösung. Es ist anzunehmen, dass das zugeführte U-238 nicht die Bodenschichten 2 und 3 erreichte. Die hier ermittelten Aktivitäten sind sehr wahrscheinlich im Wesentlichen auf die Hintergrundaktivität zurückzuführen. In Bodenschicht 1 wurde 300 mBq/l U-238 in der Bodenlösung und etwa 700 Bq/kg in der Bodensubstanz nachgewiesen. Der daraus resultierende Kd-Wert beträgt ~ 2.400 l/kg. Aufgrund der bereits vorhandenen U-238-Hintergrundaktivität wäre anzunehmen, dass ein ähnlicher Kd-Wert in den Bodenschichten 2 und 3 resultiert, dieser ist jedoch geringer (Tabelle 31). Ein Effekt, der hier eine Rolle spielen könnte, ist die Elution von U-238 aus dem unbeaufschlagten Bodenkörper. Analog zu Ra-226 wäre ein entsprechender Eluatversuch aufschlussreich.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

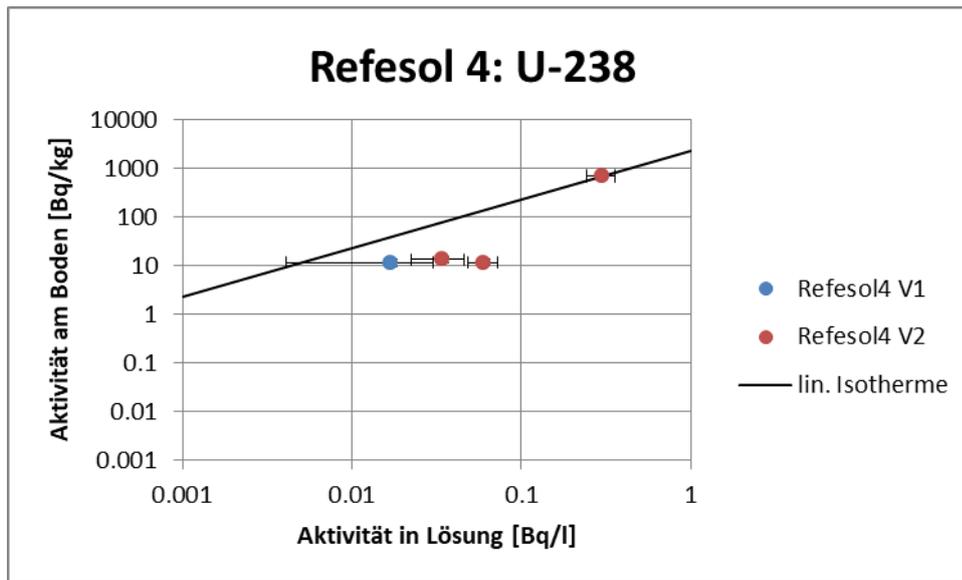


Abbildung 36: Darstellung der Aktivität von U-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von U-238 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4

Tabelle 31: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für U-238 für die Einstauversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	679,6	3398,9	308,9
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	-	-	-
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	397,3	692,4	252,0
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	194,3	279,4	137,6
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	2.381,8	3.381,6	1.701,2
Grafoanalytisch	2.381,9	-	-

9.2.2.8 Pu-238

Pu-238 konnte bei allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der aquatischen Phase nachgewiesen werden (Abbildung 37). Auf Grund der niedrigen Aktivitätskonzentrationen in der Bodenlösung in den Bodenschichten 2 und 3 (44 % bis 62 %) ist die Aussagekraft der Ergebnisse eingeschränkt. Die Unsicherheit bei der Analyse der Bodenlösung zur Bodenschicht 1 beträgt 23 % (Versuch 1) bzw. 30 % (Versuch 2). Die adsorbierte Aktivität konnte mit Ausnahme von Versuch 2 – Bodenschicht 3 (Messunsicherheit 45 %) vergleichsweise genau bestimmt werden (Messunsicherheiten 11 % bis 24 %). Aufgrund der Ergebnisse wurden für die Bildung der linearen Regression nur die Wertepaare der untersten Bodenschicht einbezogen. Grundlegend konnte festgestellt werden, dass der Kd-Wert von Versuch 2 größer ist als in Versuch 1 (Tabelle 32). Möglicherweise sind Fällungsprozesse während des erhöhten Einstaus aufgetreten. Dass Pu-238 neigt auszufallen konnte in den Versuchen zur Wandadsorption und Fällung (Anlage 2) dargestellt werden. Die aussagekräftigsten Kd-Werte von Bodenschicht 1 schwanken im Bereich von 43 l/kg bis 1.100 l/kg.

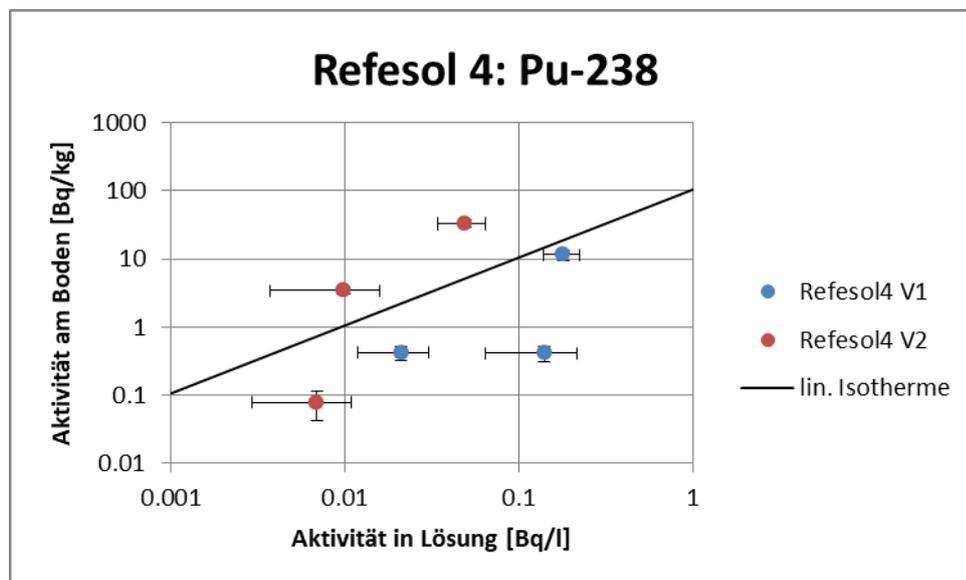


Abbildung 37: Darstellung der Aktivität von Pu-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von Pu-238 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 32: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Pu-238 für die Einstauversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	20,1	44,3	10,7
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	2,8	7,7	1,3
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	63,7	96,9	43,0
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	11,0	38,6	3,7
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	349,9	1.022,3	192,1
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	670,3	1.082,2	448,5
Grafoanalytisch	105,9	-	-

9.2.2.9 Am-241

Am-241 konnte in allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Bodenlösung nachgewiesen werden. In der Bodenlösung war Am-241 nur in Versuch 1 – Bodenschicht 3 nicht nachweisbar. Die Ergebnisse sind in Abbildung 38 dargestellt. Das Am-241 ließ sich mit geringen Messunsicherheiten sowohl im Bodensubstrat als auch in der Lösung bestimmen (14 % bis 37 %). Im 2. Versuch wurde die Am-241-Konzentration im synthetischen Grundwasser um den Faktor 10 erhöht, um genauere Messwerte zu erreichen und die Analytik zu erleichtern. Dies spiegelt sich in der Aktivität der Bodenlösung wider. Diese sind um den Faktor 5 bis 10 höher als in Versuch 1 (~ 0,1 Bq/l bis ~ 0,2 Bq/l in Versuch 1; ~ 0,5 Bq/l bis ~ 1,3 Bq/l in Versuch 2). Die Aktivitäten sind Bodenschicht übergreifend für die jeweiligen Versuche ähnlich. Die adsorbierten Aktivitäten der Bodenschicht 1 sind in beiden Versuchen am höchsten. In den Bodenschichten 2 und 3 sind sie wesentlich geringer. Aufgrund dieser Informationen ist klar, dass die Am-241-Front die Bodenschichten 2 und 3 nicht erreichte. Aufgrund der Aktivitätserhöhung in Versuch 2 sollte die Front in diesem Versuch weiter vorangeschritten sein. Dies zeigt sich an den Kd-Werten (Tabelle 33) und Messergebnissen. Der ermittelte Kd-Wert der Bodenschicht 2 – Versuch 2 ist höher als für Bodenschicht 2 – Versuch 1. Gleichzeitig ist die adsorbierte Aktivität dieser Schicht in Versuch 2 erhöht. Einschränkend muss erwähnt werden, dass nicht quantifiziert werden kann,

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

wie groß der Einfluss des zusätzlichen Einstaus und der Effekt der Ausbreitung der Am-241-Front auf die erhöhte Aktivität in der Bodenschicht 2 – Versuch 2 ist. Die regressive Bestimmung der Kd-Werte erfolgte nur mit den Wertepaaren der Schicht 1, die von der Am-241-Front vollständig bzw. weitestgehend durchdrungen sind. Die Kd-Werte dieser Schichten belaufen sich auf ~ 80 l/kg bis ~ 230 l/kg.

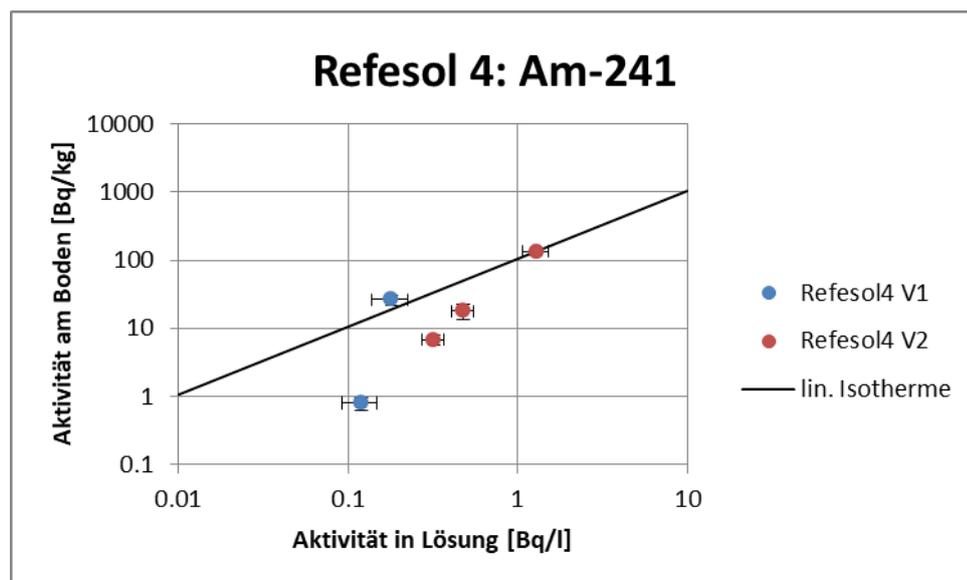


Abbildung 38: Darstellung der Aktivität von Am-241 in Lösung gegenüber der Aktivität von Am-241 am Boden für die Einstauversuche Refesol 4

Tabelle 33: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Am-241 für die Einstauversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	6,7	10,8	4,1
Versuch 1 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	146,7	226,0	98,2
Versuch 2 – Schicht 3: 0,34 - 0,37 m	21,2	29,0	15,5
Versuch 2 – Schicht 2: 0,37 - 0,4 m	37,5	55,7	24,1

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 2 – Schicht 1: 0,4 - 0,43 m	104,9	144,1	77,0
Grafoanalytisch	105,8	-	-

9.3 Zusammenfassung

Für alle Radionuklide konnte das Experiment für mindestens eine Bodenschicht erfolgreich durchgeführt werden, wobei in den Bodenlösungen auf Grund der teilweise niedrigen Aktivitätskonzentrationen mitunter erhöhte Messunsicherheiten auftraten.

Eine wichtige Erkenntnis der Experimente war, dass es bei geringen Aktivitäten in der Bodenlösung zu einer Hemmung der Sorptionsprozesse kommt. Die Berechnung der Kd-Werte der Bodenschichten 2 und 3 wird mit Ausnahme des I-129 unterschätzt.

Für jeweils einen Versuch mit Refesol 2 (Versuch 1) und Refesol 4 (Versuch 2) gab es technische Probleme bei der Marriot'schen Flasche, was für einen kurzzeitig verstärkten Druckeinstau sorgte. Dies konnte jeweils an den Bodenanalysen nachvollzogen werden, da die Aktivitäten der Bodenschichten 2 und 3 höher waren als für die regulär abgelaufenen Experimente. Gleichzeitig konnte aber dadurch besser nachvollzogen werden, dass die Sorptionsprozesse gehemmt ablaufen, wenn die Aktivitäten der Bodenlösung niedriger sind.

Zudem konnte abgeleitet werden, dass bei einem erhöhten Einstaudruck der Wassertransport durch den Boden beschleunigt wird und auch die Migration der Radionuklide in höhere Schichten verstärkt stattfinden kann. Es erscheint logisch, dass der Transport über die Makro-/Groporen erfolgt, die geringeren Kontakt zu den Sorptionsoberflächen haben. Eine stark vereinfachte Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 39 dargestellt. Aufgrund der größeren Querschnittsfläche der Groporen ist der Einstauwiderstand geringer als für Feinporen. Dieser Prozess ist stark von der Flussgeschwindigkeit abhängig und bei hohen Geschwindigkeiten (hohen Einstaupotential) deutlicher ausgeprägt.

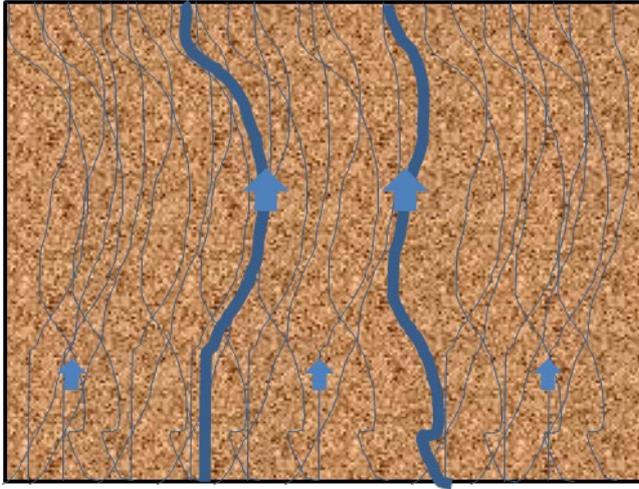


Abbildung 39: Schematische Darstellung der Fließwege über Grob- und Feinporen (große Pfeile repräsentieren die Fluss in den Grobporen, kleine Pfeile repräsentieren den Fluss in den Feinporen)

10 Simulation der Einstauversuche

Die Simulation erfolgte mit dem von Kahnt et al. (2016) entwickelten chemischen Transportmodell. Das in GoldSimTM implementierte hydraulische Modell basiert im Wesentlichen auf der Richards-Gleichung zur Beschreibung des Wasserflusses im ungesättigten Porenraum. Das chemische Modell ist in PhreeqC implementiert und berechnet für jeden Zeit- bzw. Transportschritt die neuen Gleichgewichte der Aktivitäten in der flüssigen Bodenlösung und der adsorbierten Aktivität an organischem Material, Ton sowie Fe-/Al-Oxiden. Aus den Verhältnissen der flüssigen und adsorbierten Phase wird der Kd-Wert abgeleitet. In den nächsten Kapiteln folgt der Vergleich der gemessenen und simulierten Ergebnisse der Feuchtemessungen und der Kd-Werte.

10.1 Bodenfeuchte

Die Simulation der Bodenfeuchte wurde für die ungestörten Versuche V2 für Refesol 2 und V1 für Refesol 4 durchgeführt. Ursprünglich sollten die vorab ermittelten Parameter die Randbedingungen darstellen (Anlage 1). Dies führte aber zu einer schlechten Anpassung der Messwerte, sodass in Anlehnung an die vorab ermittelten Parameter eine Kalibrierung durchgeführt wurde.

Zudem wurden 2 Modellanpassungen durchgeführt. Entsprechend der Dokumentation (Kahnt et al., 2016) wurde das hydraulische Modell mit 10 vertikalen Zellen implementiert. Im Rahmen

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

der Simulation der Einstauversuche musste festgestellt werden, dass die Diskretisierung für die Versuchsanordnung zu grob ist. Daher wurde jede Zelle in weitere 10 Zellen unterteilt, sodass die vertikale Säule durch insgesamt 100 Zellen beschrieben wird. Die zweite Modellanpassung fand für die Berechnung der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit statt. In Kahnt et al. (2016) wird beschrieben, dass die ungesättigte hydraulische Leitfähigkeit ein Produkt aus der gesättigten hydraulischen Leitfähigkeit und einem Korrekturterm ist. Dieser ist eine Kombination aus dem von Mualem (1967) entwickelten Modell und der Saugspannungskurve (van Genuchten, 1980):

$$K = \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}\right)^l \cdot \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}\right)^{\frac{1}{m}}\right)^m\right]^2$$

$$k(\psi_M) = K \cdot k_s$$

K	Korrekturterm [-]
l	Kalibrierparameter/Tortuositätsfaktor des Porenraums [-]
k_s	gesättigte hydraulische Leitfähigkeit [m/s]
θ_0	Wassergehalt ab dem der Makroporenfluss zu erwarten ist
θ_s	Wassergehalt bei Sättigung [-]
θ_r	residualer Wassergehalt [-]
n, m	van Genuchten Parameter [-]

In Mualem (1967) wurde empfohlen den Parameter l als Konstante mit 0,5 anzunehmen. Heute ist bekannt, dass der Parameter sowohl größere als auch kleinere Werte annehmen kann (Springer, 2014). Als Konsequenz wurde der Parameter l als Kalibrierparameter in das Modell eingeführt, um die Kurvenform des Korrekturterms beeinflussen zu können. Die in Kahnt et al. (2016) definierte Untergrenze der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit von 1E-11 m/s fällt weg. Durch diese Modifikation sollte die dynamische Anpassung der anfänglich sehr trockenen Bedingungen (~ 2 % Bodenfeuchte) verbessert werden.

10.1.1 Refesol 2

Die Simulation der Einstauversuche mit den im Vorfeld erfassten Parametern zeigte keine gute Übereinstimmung mit den Messwerten, sodass eine Kalibrierung der Werte erfolgte. Die Kalibrierung wurde iterativ durchgeführt. Hierfür wurde darauf geachtet, dass die simulierte, infiltrierte Gesamtwassermenge am Ende der Versuchszeit dem Messwert entsprach. Für die Kalibrierung der Form der Kurvenscharen (Feuchtigkeitskurven) wurden die Parameter Wassergehalt bei Sättigung, gesättigte hydraulische Leitfähigkeit sowie die van Genuchten Parameter α , n und l

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

so angepasst, dass eine möglichst präzise Abbildung der gemessenen Kurven erzeugt werden konnte. Tabelle 34 und Tabelle 35 fassen die final kalibrierten Randbedingungen für die hydraulische Modellierung zusammen.

Tabelle 34: Kalibrierte Wassergehalte zur modelltechnischen Beschreibung der van Genuchten Kurve für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch

Initial [%]	Sättigung [%]	Feldkapazität [%]	Welkepunkt [%]	residual [%]
2,50	45,20	40,20	9,50	2,20

Tabelle 35: Kalibrierte gesättigte Leitfähigkeit und van Genuchten Parameter für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch

gesättigte hydraulische Leitfähigkeit [cm/day]	alpha [1/cm]	n [-]	m [-]	l [-]
22,0	0,02	8,00	0,88	-0,3

Die modellierten Feuchtwerte werden in Abbildung 40 mit dem gemessenen Feuchtigkeitskurven verglichen. Als SMT werden die eingebauten Messsonden, als Sim die Simulationsergebnisse bezeichnet. Der finale Zustand kann durch das Modell beschrieben werden. Der Prozess der Befeuchtung kann nicht exakt nachgestellt werden. So steigt die modellierte Feuchtigkeit der tieferen Schichten (Sim7 – Sim10) im Modell schneller als es im Versuch gemessen wurde. In den obersten Schichten ist es umgekehrt. Außerdem verschiebt sich die Ausbreitungsfront. Im Modell beginnt die Befeuchtung zeitiger (Sim7) und erreichte die oberen Schichten später (Sim12), als es die Messsonden während des Versuchs aufgezeichnet haben. Das zu Grunde liegende van Genuchten Modell wurde empirisch für natürliche Böden hergeleitet. Dabei sind starke Austrocknungen wie sie im Versuch auftraten selten. Es wird angenommen, dass diese trockenen Anfangsbedingungen vom Modell nicht die Realität abspiegeln und auch nicht durch den eingeführten Kalibrierparameter l abgefangen werden können.

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

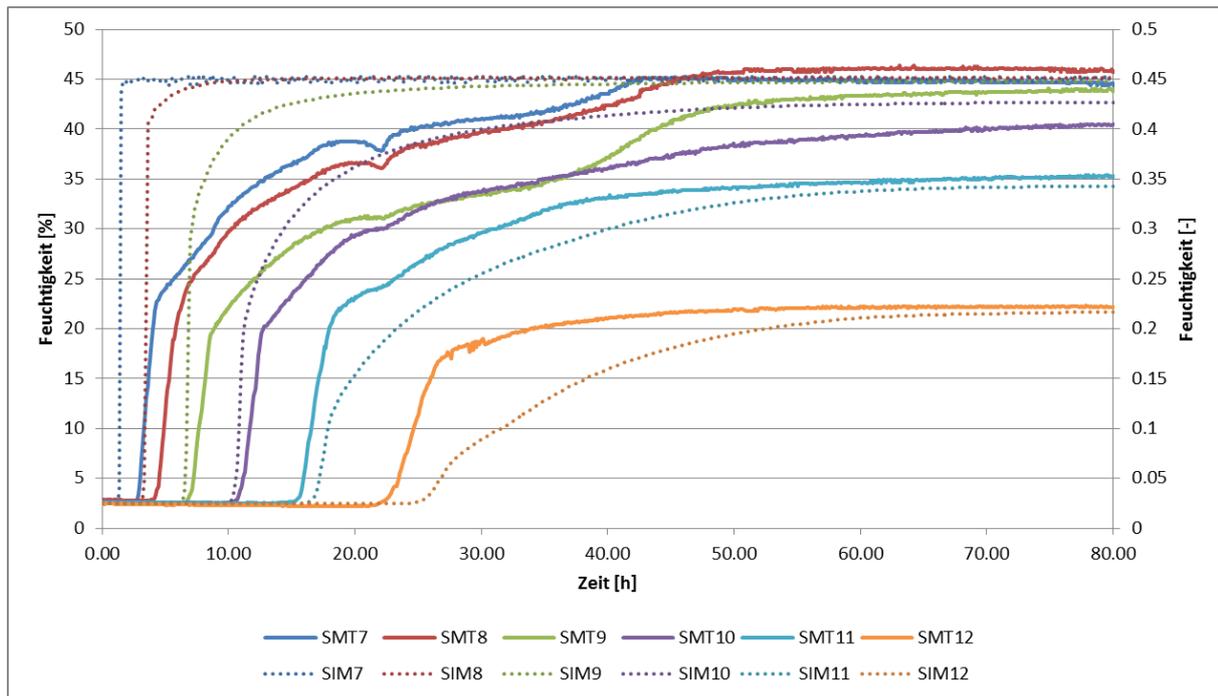


Abbildung 40: Vergleich von modellierten und gemessenen Feuchtigkeitskurven in der Bodensäule des Versuchs 1 am Boden Refesol 2

10.1.2 Refesol 4

Die Simulation der Einstauversuche mit den im Vorfeld erfassten Parametern zeigte keine gute Übereinstimmung mit den Messwerten, sodass eine Kalibrierung der Werte erfolgte. Die Kalibrierung wurde iterativ durchgeführt. Hierfür wurde darauf geachtet, dass die simulierte, infiltrierte Gesamtwassermenge am Ende der Versuchszeit dem Messwert entsprach. Für die Kalibrierung der Form der Kurvenscharen (Feuchtigkeitskurven) wurden die Parameter Wassergehalt bei Sättigung, gesättigte hydraulische Leitfähigkeit sowie die van Genuchten Parameter α , n und l so angepasst, um eine möglichst präzise Abbildung der gemessenen Kurven zu erzeugen. Tabelle 36 und Tabelle 37 fassen die kalibrierten Randbedingungen für die hydraulische Modellierung zusammen.

Tabelle 36: Kalibrierte Wassergehalte zur modelltechnischen Beschreibung der van Genuchten Kurve für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch

Initial [%]	Sättigung [%]	Feldkapazität [%]	Welkepunkt [%]	residual [%]
2,00	43,80	32,10	6,50	1,70

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 37: Kalibrierte gesättigte Leitfähigkeit und van Genuchten Parameter für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch

gesättigte hydraulische Leitfähigkeit [cm/day]	alpha [1/cm]	n [-]	m [-]	l [-]
3,0	0,3	3,20	0,69	-0,8

Die modellierten Feuchtwerte werden in Abbildung 41 mit dem gemessenen Feuchtigkeitskurven verglichen. Als SMT werden die eingebauten Messsonden, als Sim die Simulationsergebnisse bezeichnet. Der finale Zustand im Refesol 4 kann ebenfalls durch das Modell beschrieben werden. Analog zum Refesol 2 kann der Prozess der Befeuchtung nicht exakt abgebildet werden. Die modellierte Feuchtigkeit steigt in allen Schichten schneller als es im Versuch gemessen wurde. Wie für Refesol 2 sind die Zeiten, wann die Befeuchtungsfront die Messschichten erreicht, verschoben. Das Modell reagiert zu Beginn zeitiger (Sim7), während die Befeuchtungsfront die oberste Modellschicht später (Sim12) erreicht, als es die Messsonden während des Versuchs aufgezeichnet haben. Der Grund wird auch hier in der starken Austrocknung gesehen, die durch das Modell nicht abgebildet werden können.

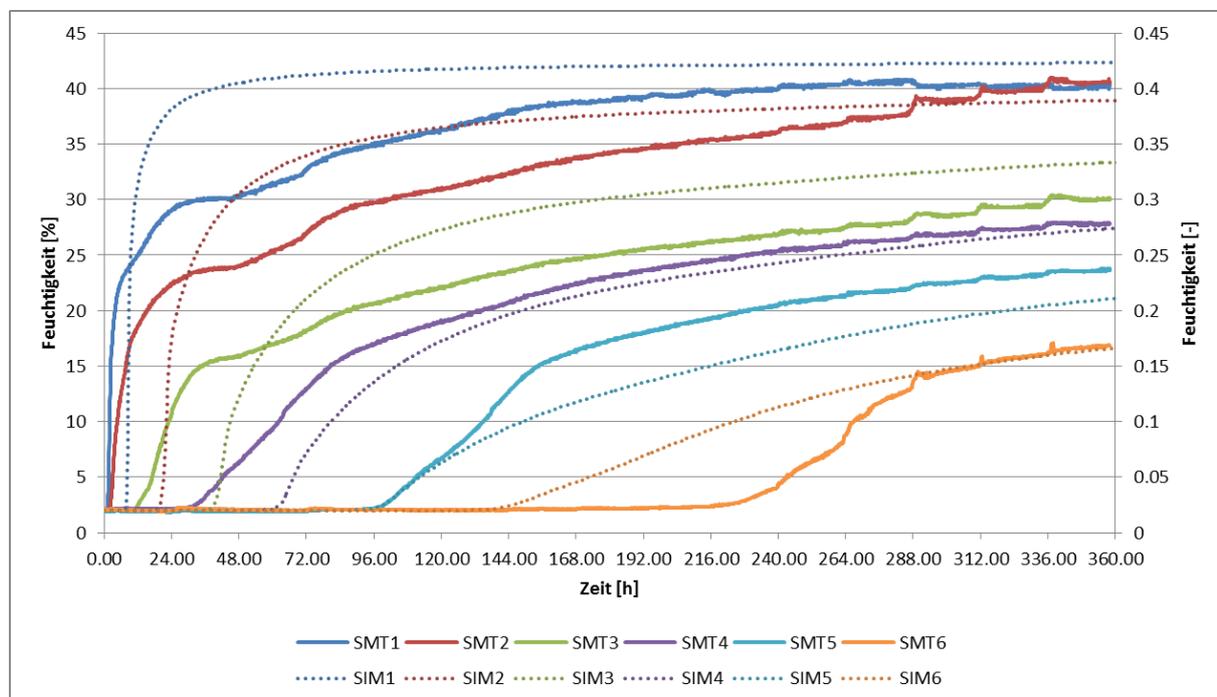


Abbildung 41: Vergleich von modellierten und gemessenen Feuchtigkeitskurven in der Bodensäule des Versuchs 2 am Boden Refesol 4

10.2 Kd-Werte

Aus Kapitel 9.2 konnte grundsätzlich festgestellt werden, dass für zahlreiche Radionuklide die ermittelten Verteilungskoeffizienten der Bodenschichten 2 und 3 nicht mit dem gesättigten Kd-Wert vergleichbar sind. Grund hierfür ist die geringe Aktivität in der gelösten Phase, die den Sorptionsprozess maßgeblich bremst.

Im Modell werden basierend auf einer Vielzahl von Gleichgewichtsreaktionen in der aquatischen Phase sowie zur Beschreibung der Sorption an organischem Kohlenstoff (Huminsäuren), Tonpartikeln und Fe/Al-Oxiden die Aktivitäten der Radionuklide in der Bodenlösung bzw. adsorbiert an der jeweiligen Feststoffsubstanz berechnet. Aus dem Quotient der Summe der adsorbierten Aktivität und der aquatischen Aktivität wird der Kd-Wert berechnet. Details zum Modellaufbau sind Kahnt et al. (2016) zu entnehmen. Einflussnehmende Prozesse, die mit dem Modell nicht abgebildet werden können, werden nachfolgend aufgeführt:

1. Die Schwäche des chemischen Modellteils ist die Datengrundlage. Die implementierten Konstanten für die Gleichgewichtsreaktionen wurden für ausreichend hohe Konzentrationen/
Aktivitäten unter definierten Laborbedingungen abgeleitet, sodass mögliche Hemmungen in Folge zu niedriger Aktivitäten nicht abgebildet werden können. Für die Bewertung hat dies folgende Konsequenz:
 - Für die Nachrechnung der Versuchsreihen insbesondere für die Bodenschichten 2 und 3 kommt es zu deutlichen Abweichungen (i. d. R. Überschätzungen des simulierten Verhältnisses).
2. Wenn die Radionuklidfront in mitten einer Bodenschicht liegt, wird analytisch ein Misch-Kd-Wert bestimmt, da Porenwasser bzw. Bodensubstanz vor und nach der Ausbreitungsfront analysiert werden, sodass das Verhältnis adsorbiert und gelöst verzerrt wird. Im Modell wird die gesamte Scheibe homogen betrachtet.
3. (Co-) Ausfällungen werden von dem Modell nur teilweise berücksichtigt, da stets von geringen Konzentrationen/Aktivitäten in der Bodenlösung ausgegangen wurde. Aufgrund des angesetzten Radionuklidcocktails und den vorherrschenden pH-Eh-Verhältnissen können Radionuklide anfälliger für Ausfällungen sein, was anhand der Experimente zu Wandadsorption und Fällung (Anlage 2) bestätigt werden konnte. Die Ausfällung kann jedoch aufgrund der geringen Aktivitäten nie zu 100 % ausgeschlossen werden.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

Im nachfolgenden Kapitel werden die Kd-Werte von Ni-63, Se-75, I-129, Cs-134, Ra-226, Np-237, U-238, Pu-238 und Am-241 radionuklid- und bodenspezifisch zusammengefasst, wobei stets auf die benannten Fehlerquellen verwiesen wird. Verglichen werden die Simulationsergebnissen (blau) mit den untersten 3 Bodenschichten, die aus der Analytik der Einstauversuche ableitbar waren (rot und grün). Berücksichtigung finden zudem die Messunsicherheiten, die im Zuge der Radioanalytik ermittelt wurden.

10.2.1 Refesol 2

10.2.1.1 Ni-63

In Abbildung 42 sind die Kd-Werte von Ni-63 für den Einstauversuch mit dem Boden Refesol 2 gegenübergestellt. In Bodenschicht 1 liegen die im Experiment ermittelten Kd-Werte bei etwa 100 l/kg. Die Simulation des Versuchs berechnete einen Kd-Wert von etwa 260 l/kg. Die Prognose überschätzt damit geringfügig die experimentellen Kd-Werte. Aufgrund der Messergebnisse ist nicht eindeutig, ob die effektive Ni-63-Front den gesamten Horizont durchdrungen hat (Punkt 2). Die simulierten Kd-Werte der Bodenschichten 2 und 3 gehen stetig zurück (~ 210 l/kg; 190 l/kg), dennoch überschätzen sie die Versuchsergebnisse deutlich. Dies ist eindeutig auf die geringe Aktivität der mobilen Phase zurückzuführen, was in der Modelldatenbank so nicht berücksichtigt wird (Punkt 1).

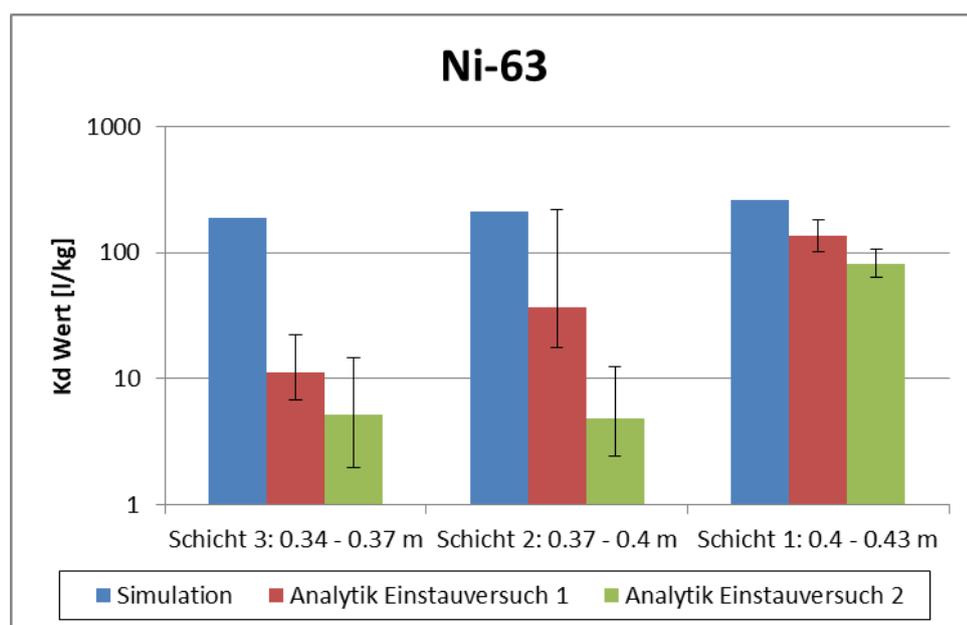


Abbildung 42: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Ni-63 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

10.2.1.2 Se-75

Die Kd-Werte des Se-75 für den Einstauversuch mit dem Boden Refesol 2 werden in Abbildung 43 dargestellt. Es kann klar herausgestellt werden, dass die Sorptionsfähigkeit von Se-75 wesentlich höher ist, als es das Modell prognostiziert. Die experimentell abgeleiteten Kd-Werte sind in der Bodenschicht 1 zwischen 370 l/kg bis 930 l/kg. Der Modellwert beträgt etwa 3 l/kg. Aufgrund der unterschätzten Sorptionseigenschaft waren die gelösten Se-75 Aktivitäten der Bodenschichten 2 und 3 unterhalb der Nachweisgrenze, sodass kein Vergleich mit dem Modell für diese Schichten erfolgen konnte. Die Ursache für die Modellunterschätzung wird in der Datenbasis der chemischen Phreeqc Kalkulationen gesehen. Das gesamte Modell berücksichtigt Gleichgewichtsreaktionen, die in der aquatischen Phase auftreten, Sorption an Tonpartikel sowie an Eisen-/Aluminiumoxiden, Ionenaustauschreaktionen und Sorption an Humin- bzw. Fulvosäuren. In der Datenbank sind aber nur Gleichgewichtsreaktionen des Se-75 mit Eisen-/Aluminiumoxiden hinterlegt. Alle anderen Sorptionsprozesse fehlen. Eine ergänzende Recherche der fehlenden Prozesse könnte die Modellergebnisse verbessern. Eine weitere Ursache für die massive Abweichung können auch (Co-) Ausfällungen sein (Punkt 3). Entsprechend verschiedener Eh-pH-Diagramme (Takeno, 2005) werden Se-Isotope unter den vorherrschenden Bedingungen im festen Zustand angetroffen. Auch die Tests zur Wandadsorption und Fällung (Anlage 2) stützen die These, dass Se-75 ausfällt.

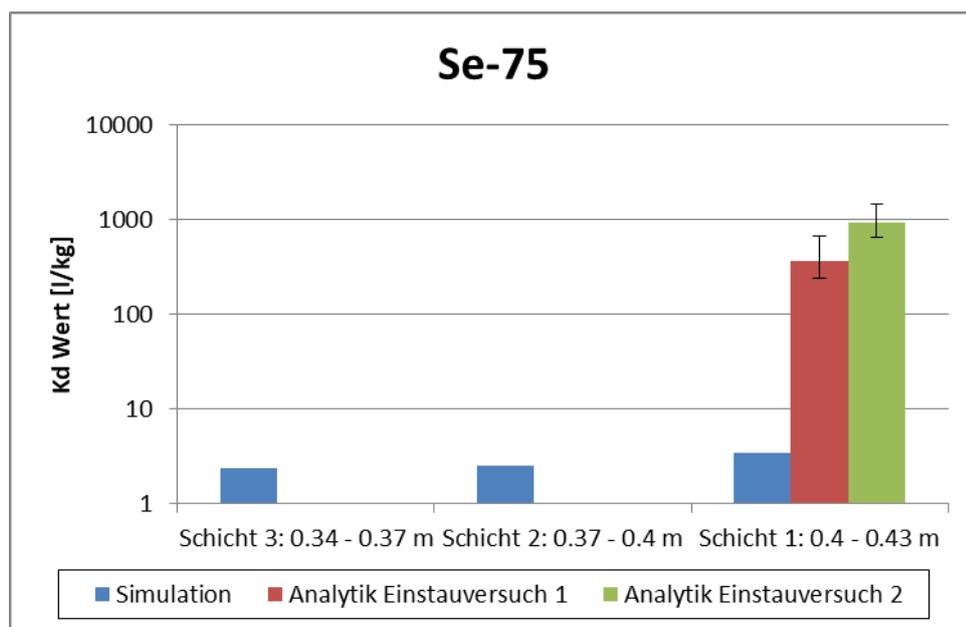


Abbildung 43: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Se-75 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

10.2.1.3 I-129

Die ermittelten Kd-Werte für I-129 im Rahmen des Einstauversuchs mit dem Boden Refesol 2 sind in Abbildung 44 zusammengefasst. Die Modellergebnisse (~ 300 l/kg) überschätzen den realen Verteilungskoeffizienten in allen 3 Bodenschichten (Versuch 1: 2 l/kg bis 6 l/kg; Versuch 2: $\sim 0,6$ l/kg bis ~ 1 l/kg). Der Grund der Überschätzung ist die in der Modelldatenbank hinterlegte Sorptionsreaktion von Iodid mit Huminsäuren, die aus der Arbeit von Xu et al. (2012) übernommen wurde. Diese Reaktionsgleichung bewirkt eine starke Sorption der Iodid-Ionen. Andere modelltechnische Sorptionsprozesse sind wesentlich ineffektiver. Die übernommenen Konstanten aus Xu et al. (2012) sollten durch ergänzende Literaturrecherche oder durch vereinfachte Sorptionsversuche an Huminsäuren geprüft werden.

Die effektive Front von I-129 scheint die untersten 9 cm der Säule passiert zu haben. In allen 3 Bodenschichten hat sich etwa der gleiche Kd-Wert eingestellt. Ferner ist anzunehmen, dass die I-129-Front in höhere Schichten vorgedrungen ist.

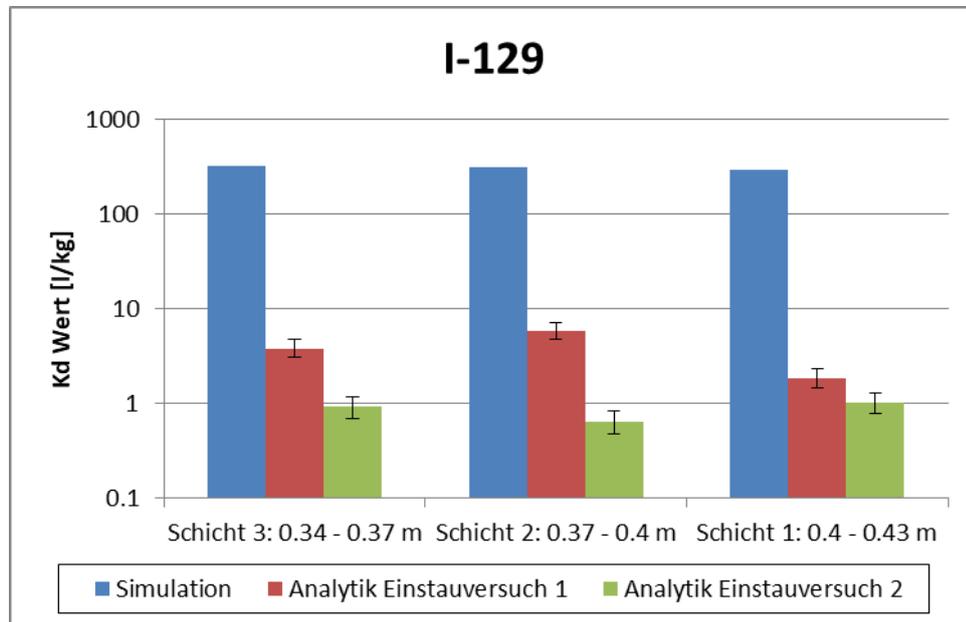


Abbildung 44: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von I-129 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

10.2.1.4 Cs-134

Die ermittelten Kd-Werte von Cs-134 für den Einstauversuch mit dem Boden Refesol 2 sind in Abbildung 45 dargestellt. Die experimentell abgeleiteten Kd-Werte (4.800 l/kg bis 5.300 l/kg) korrelieren in der Bodenschicht 1 gut mit dem Modellergebnis (~ 2.500 l/kg). Es kann aber nicht eindeutig geklärt werden, ob die Cs-134-Front die 1. Bodenschicht vollständig passiert hat. Wenn dies nicht der Fall ist, wäre der bodenspezifische Kd-Wert höher (Punkt 2). Für die Bodenschichten 2 und 3 konnte nur aus dem Einstauversuch 1 ein Kd-Wert abgeleitet werden. Die ermittelten Verteilungskoeffizienten sind deutlich geringer als die Modellprognosen (Schicht 2: 2.300 l/kg; Schicht 3: 2.200 l/kg). Analog zu Ni-63 sehen die Autoren die Ursache in der geringen Aktivität der mobilen Phase, welche die Sorption vermindert und im Modell nicht berücksichtigt wird (Punkt 1).

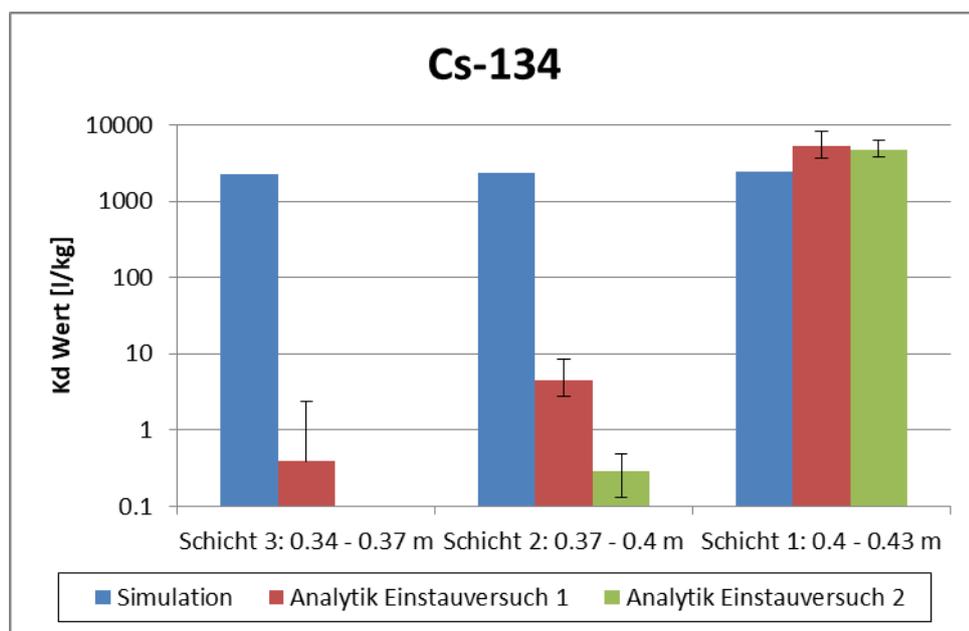


Abbildung 45: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Cs-134 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

10.2.1.5 Ra-226

Abbildung 46 zeigt die Kd-Werte von Ra-226 für den Einstauversuch mit dem Boden Refesol 2. Eine Besonderheit für die Auswertung des Ra-226 ist die bereits vorhandene Hintergrundaktivität des Bodens. In Bodenschicht 1 unterschätzt das Modell (1.000 l/kg) die experimentell abgeleiteten Kd-Werte (6.000 l/kg bis 10.000 l/kg). Eine fehlende Datenbasis kann im Fall des Ra-226 ausgeschlossen werden. Ein Blick in das Modell offenbarte eine verstärkte Sorption an Humin-

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

säuren. Dieser Dateninput steht mit 2 Punkten im Zusammenhang. Der Originalwert wurde für Barium ermittelt und stammt aus Tipping et al. (2011). Im Zuge der Modellvalidierung wurde dieser Wert im Vorgängerprojekt kalibriert (Kahnt et al., 2016). Hier ist anzumerken, dass Huminsäuren äußerst variabel sind, sodass die Anzahl an verfügbaren Sorptionsplätzen bisweilen stark variieren kann. Es ist zudem bekannt, dass Radium sehr stark über Kationenaustauschreaktion an Böden gebunden wird. Da dies hier schwächer ausgeprägt ist, kann hier eine modelltechnische Unterschätzung der implementierten Gleichgewichtskonstanten vorliegen. Ein weiterer Effekt kann die Co-Ausfällung von RaSO_4 sein (Punkt 3). Auch die Tests zur Wandadsorption und Fällung (Anlage 2) stützen die These. Die simulierten Kd-Werte der Bodenschichten 2 und 3 überschätzen die experimentell abgeleiteten Verteilungskoeffizienten geringfügig. Hier besteht die Annahme, dass der Prozess über die Herauslösung des im Korngerüst gebundenen Ra-226 dominant wird. Allerdings kann kein Beweis erbracht werden.

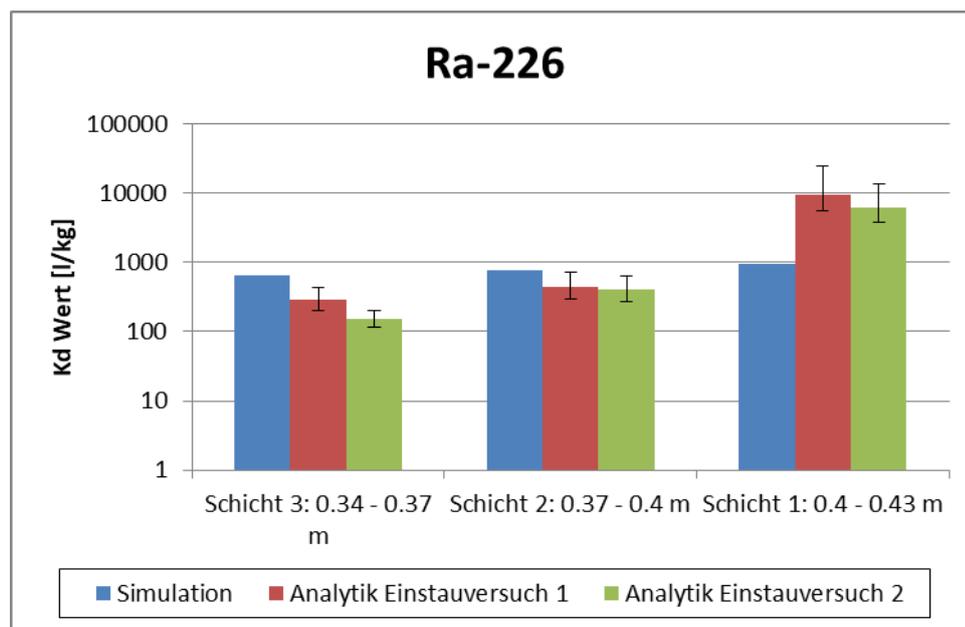


Abbildung 46: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Ra-226 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

10.2.1.6 Np-237

Die Kd-Werte von Np-237 sind in Abbildung 47 für den Einstauversuch mit dem Boden Refesol 2 zusammengefasst. Die Grafik zeigt in der Bodenschicht 1 die Überschätzung des Modellwertes (~ 38.000 l/kg) gegenüber den experimentell abgeleiteten Kd-Werten (Versuch 1: ~ 4.000 l/kg; Versuch 2: ~ 500 l/kg). In den Bodenschichten 2 und 3 sinkt der modellierte Verteilungskoeffi-

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

zient geringfügig (~ 36.000 l/kg; ~ 31.000 l/kg). In den Experimenten konnte der Kd-Wert nur für den 2. Einstauversuch ermittelt werden, da die gelöste Aktivität in Versuch 1 unterhalb der Nachweisgrenze lag. Es kommt auch in den Bodenschichten 2 und 3 zur massiven Überschätzung des modellierten Kd-Wertes. Die Überschätzung der Kd-Werte der Bodenschichten 2 und 3 ist die Folge der geringen Np-237-Aktivitäten der mobilen Phase und der damit verbundenen Sorptionshemmung (Punkt 1). Aus den Ergebnissen des Einstauversuchs ist weiterhin nicht eindeutig erkennbar, ob die Np-237-Front vollständig die ersten 3 cm (Bodenschicht 1) passiert hat. Somit kann der experimentell ermittelte Kd-Wert ein Misch-Kd-Wert sein (Punkt 2), der sich aus nicht bekannten Anteilen des bodenspezifischen Kd-Werts und dem unterschätzten Kd-Wert (wahrscheinlich ähnlich dem abgeleiteten Koeffizienten der Bodenschichten 2 und 3) ergibt. Eine weitere Unsicherheit kann aus Takeno (2005) abgeleitet werden. In der Auswertung der Eh-pH-Diagramme verschiedener thermodynamischer Datenbanken sind unterschiedliche Zustände der Np-Isotope für gleiche Eh-pH-Bedingungen dargestellt. Teilweise wird Neptunium in gelöster Form, teilweise aber auch als Feststoff betrachtet (Ausfällung).

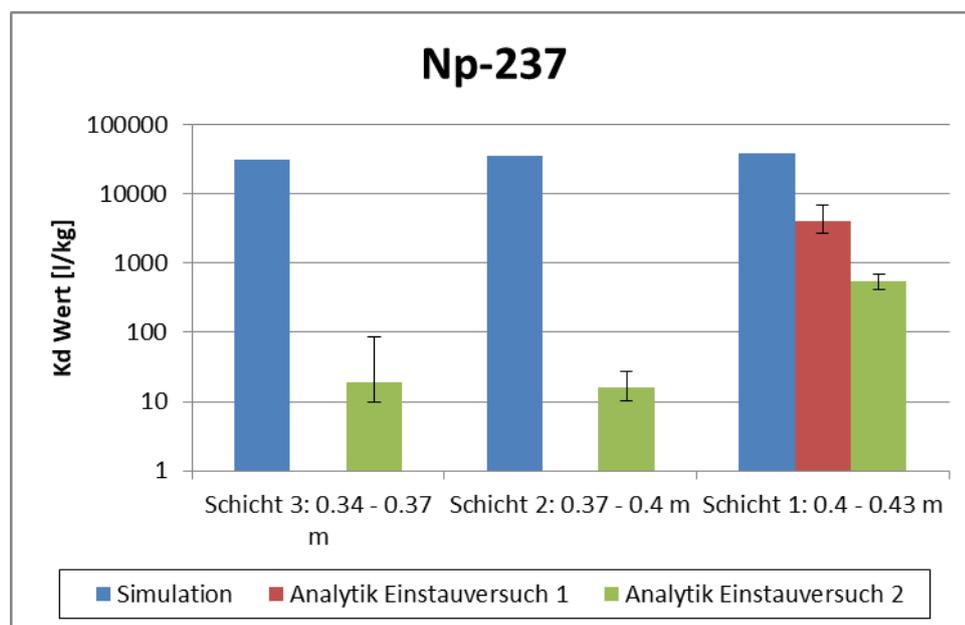


Abbildung 47: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Np-237 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

10.2.1.7 U-238

Die Kd-Werte des U-238 sind wie die für das Ra-226 durch eine Hintergrundaktivität des Bodens Refesol 2 mitgeprägt. Der Vergleich der Verteilungskoeffizienten ist in Abbildung 48 dargestellt.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

Die modellierten Kd-Werte (~ 50 l/kg) sind in allen Bodenschichten im Bereich der experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten (~ 30 l/kg bis ~ 150 l/kg). In Bodenschicht 1 ist es maßgeblich durch das eingestaute Wasser geprägt. Da jedoch genug Hintergrundaktivität vorliegt und die Freisetzung von U-238 aus dem Korngerüst zügig verlief, konnte auch in den Bodenschichten 2 und 3 ein Kd-Wert abgeleitet werden, der dem Modellwert entspricht. In Summe kann das Modell die experimentellen Kd-Werte sehr präzise wiedergeben.

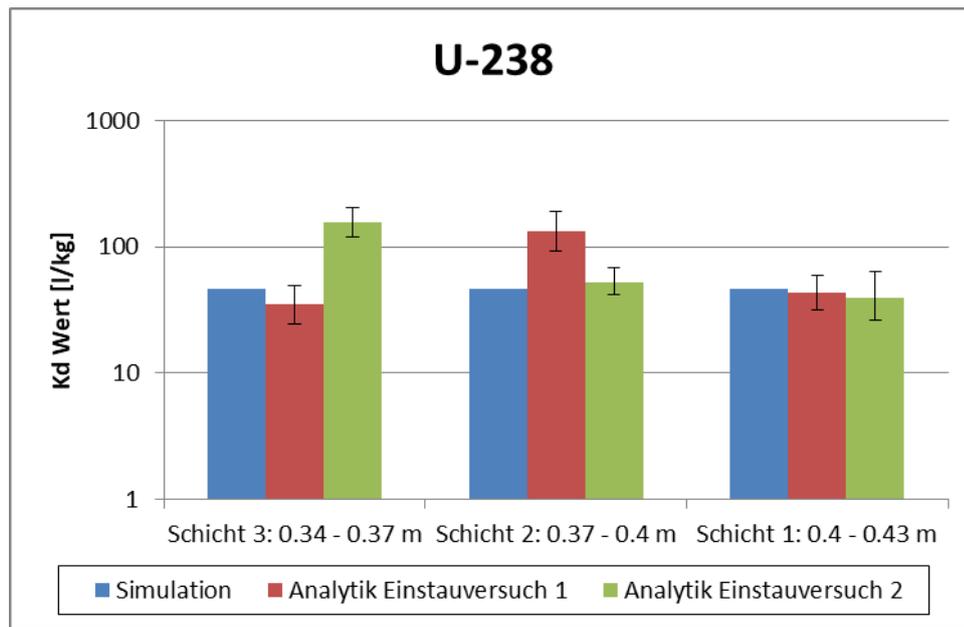


Abbildung 48: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von U-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

10.2.1.8 Pu-238

Die Kd-Werte von Pu-238 für den Einstauversuch mit dem Boden Refesol 2 sind in Abbildung 49 dargestellt. Das Modellergebnis aus der Bodenschicht 1 (~ 340 l/kg) unterschätzt die experimentell bestimmten Kd-Werte (~ 14.000 l/kg bis ~ 21.000 l/kg) stark. Es ist nicht klar, warum der experimentelle Kd-Wert so hoch ist, zumal Kahnt et al. (2016) verschiedene Kd-Werte an Fallbeispielen zeigt, bei denen der Höchstwert bei 2.200 l/kg liegt und günstigere Randbedingungen herrschten. Aus Tests zur Wandadsorption und Fällung (Anlage 2) konnte aber festgestellt werden, dass Pu-238 leicht ausfallen kann. Unterstützt wird die These durch die Eh-pH-Diagramme publiziert in Takeno (2005). Daraus ist erkenntlich, dass sich die Stammlösung in der Grenzregion befindet, in der Pu-Isotope gelöst bzw. in fester Form auftreten. Es ist somit nicht ausgeschlossen, dass ein wesentlicher Anteil der adsorbierten Pu-238-Aktivität eigentlich der (Co-)

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

Ausfällung zugesprochen werden muss (Punkt 3). Damit wäre der analytisch abgeleitete Kd-Wert niedriger. Das Modell liefert diesbezüglich keinen Hinweis. Es ist ferner nicht anzunehmen, dass die Pu-238-Front in die Bodenschichten 2 und 3 gelangte (Punkt 1), da die gelösten und adsorbierten Aktivitäten dieser Schichten sehr gering sind. Daraus folgt, dass der Ausfällungsprozess bereits bei geringen Aktivitäten auftritt. Somit muss angenommen werden, dass die Fällung die experimentell bestimmten Kd-Werte erhöht.

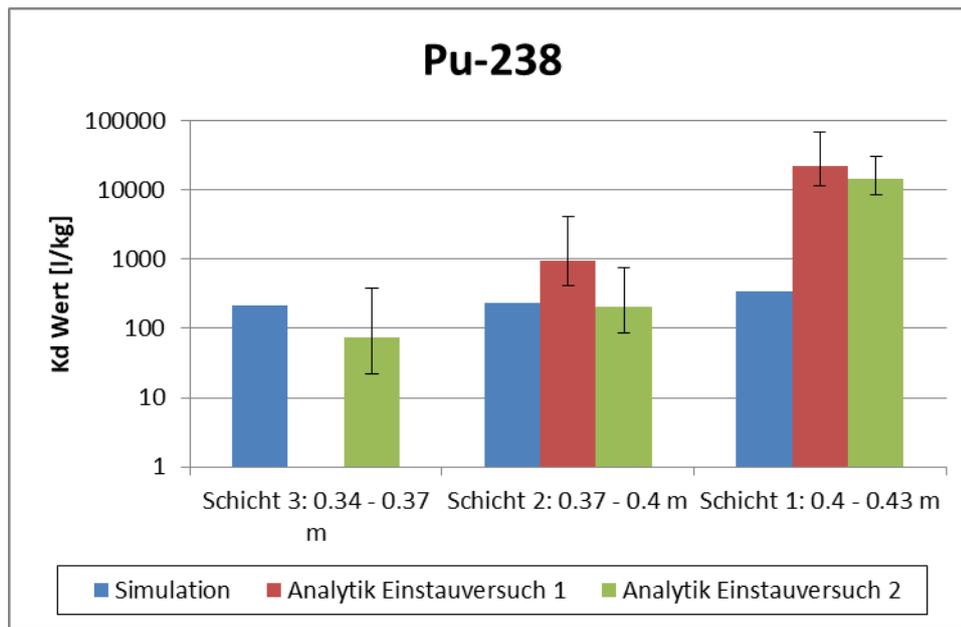


Abbildung 49: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Pu-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

10.2.1.9 Am-241

Die Kd-Werte von Am-241 für den Einstauversuch mit dem Boden Refesol 2 sind in Abbildung 50 dargestellt. Der modellierte Kd-Wert (~ 100 l/kg) unterschätzt in der Bodenschicht 1 die experimentell ermittelten Kd-Werte deutlich (~ 2.600 l/kg bis ~ 17.800 l/kg). Am-241 ist sehr sensitiv gegenüber organischen Substanzen (Moulin et al., 1988/1992). Die Huminsäuren sind auch laut Modell der Hauptsorbent für Am-241. Ein Vergleich zu den Einstauversuchen des Refesol 4 offenbart, dass die experimentell ermittelten Kd-Werte höher sind, obwohl der Anteil des organischen Materials geringer ist. Folglich gibt es 3 mögliche Erklärungen:

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

- Die in den Experimenten genutzten, technischen Fulvosäuren beeinflussen das Sorptionsverhalten von Am-241 auf so eine Weise, wie sie von den implementierten Gleichgewichtskonstanten nicht abgebildet werden.
- Andere Sorptionsprozesse wirken dominanter. Entsprechend der Bodenzusammensetzung müssten der Kationenaustausch und die Sorption an Tonpartikeln eine tragende Rolle in der Retardation von Am-241 spielen, als es bisher identifiziert wurde.
- Verstärkte Ausfällung treten auf, die mit den zusätzlichen Testreihen (Anlage 2) identifiziert werden konnten.

Ähnlich wie für die Auswertung von Pu-238 scheinen die Modellwerte (~ 90 l/kg) die experimentell abgeleiteten Werte (~ 20 l/kg bis ~ 370 l/kg) abbilden zu können. Jedoch sind die analysierten Aktivitäten in Lösung bzw. adsorbiert gering, sodass angenommen werden muss, dass die Sorption gehemmt ist (Punkt 1).

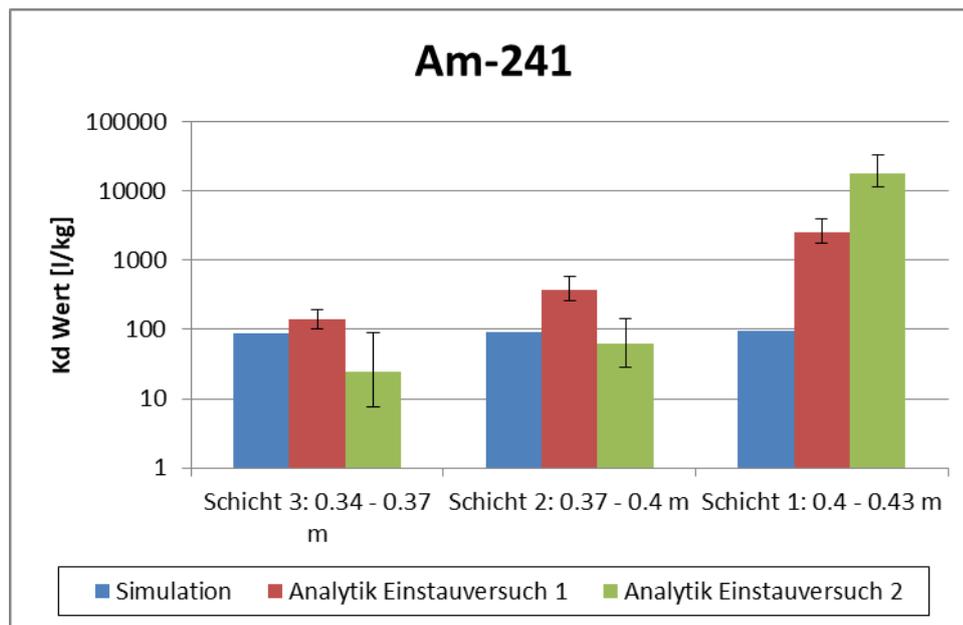


Abbildung 50: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Am-241 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

10.2.2 Refesol 4

10.2.2.1 Ni-63

In Abbildung 51 sind die Kd-Werte von Ni-63 für den Einstauversuch mit dem Boden Refesol 4 gegenübergestellt. In der Bodenschicht 1 liegen die Ergebnisse der Experimente zwischen

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

30 l/kg und 50 l/kg. Die Simulation des Versuchs berechnete einen Kd-Wert von etwa 700 l/kg. In den Bodenschichten 2 und 3 überschätzt das Modell (~ 700 l/kg) die experimentell abgeleiteten Ergebnisse (~ 1 l/kg – ~ 10 l/kg) deutlich, da die Aktivitäten in diesen Schichten niedrig sind (Punkt 1). Die starken Unterschiede in den adsorbierten Aktivitäten der Bodenschichten 2 und 3 im Vergleich zu Bodenschicht 1 lassen nicht eindeutig klären, ob die effektive Ni-63-Front den 1. Probehorizont flächendeckend durchdrungen hat (Punkt 2).

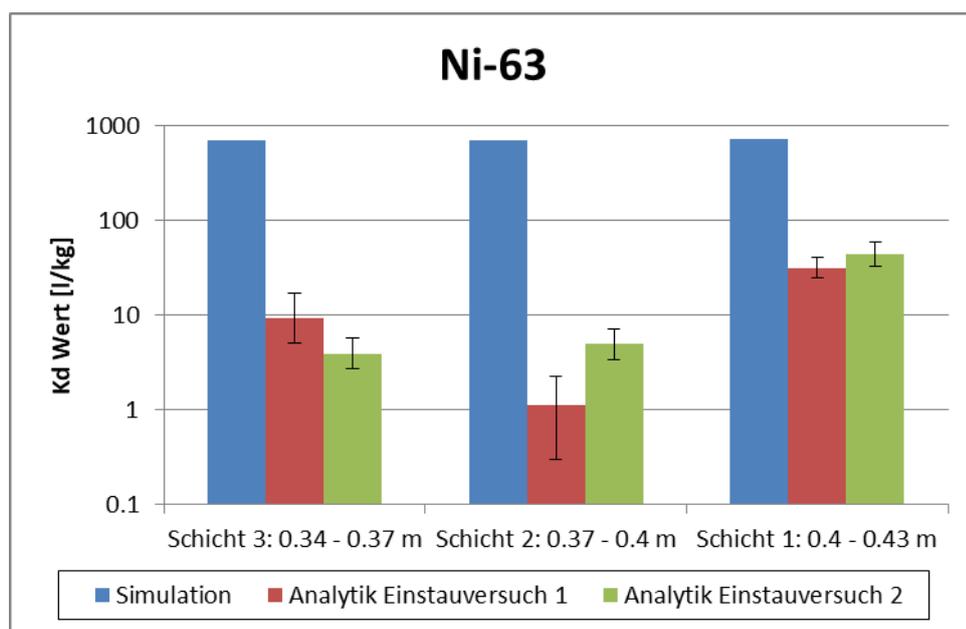


Abbildung 51: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Ni-63 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4.

10.2.2.2 Se-75

Die Kd-Werte des Se-75 für den Einstauversuch mit dem Boden Refesol 4 werden in Abbildung 52 dargestellt. Im Gegensatz zu den Einstauversuchen mit dem Boden Refesol 2 unterschätzt das Modell (~ 13 l/kg) die experimentell abgeleiteten Kd-Werte (6 l/kg bis 100 l/kg) nicht so extrem. Refesol 2 ist charakterisiert durch einen höheren Anteil Ton, eine höhere Kationenaustauschkapazität und weniger organischem Kohlenstoff. Aufgrund der Bodeneigenschaften von Refesol 2 und Refesol 4 muss davon ausgegangen werden, dass die Sorption an Tonpartikeln sowie der Kationenaustausch eine wesentlich Rolle für die Retardation des Se-75 spielt, während Huminsäuren wenig Se-75 adsorbieren werden. In der Datenbank des Modells sind nur die Sorptionsprozesse mit Eisen-/Aluminiumoxiden beschrieben, sodass eine Abbildung der realen Verhältnisse nicht möglich ist. Außerdem besteht weiterhin der Verdacht das Se-75 als Co-

Präzipitat ausgefallen ist (Eh-pH-Diagramme in Takeno, 2005) und zur Verfälschung des tatsächlichen Kd-Wertes beiträgt (Punkt 3).

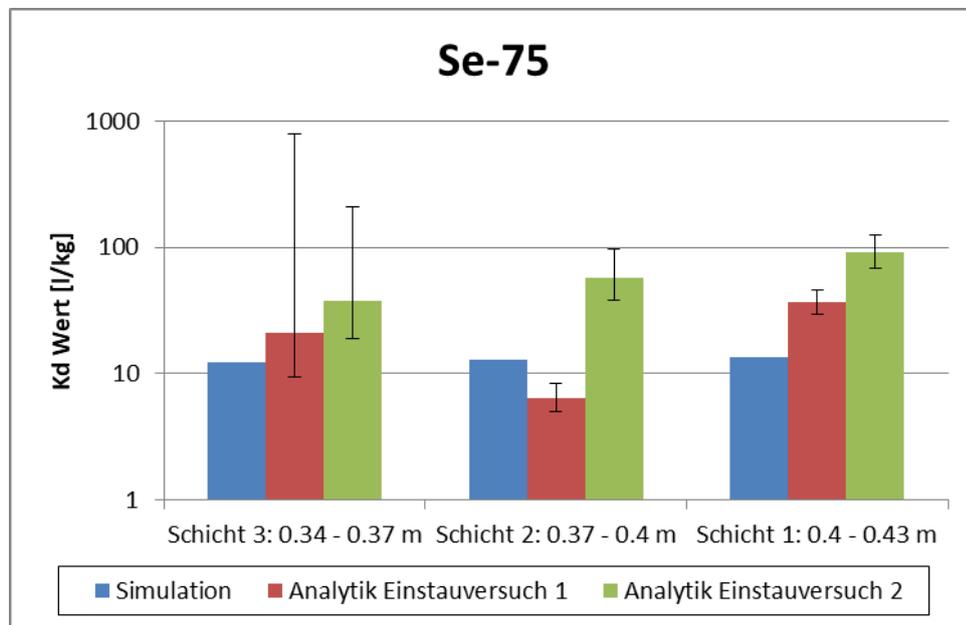


Abbildung 52: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Se-75 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

10.2.2.3 I-129

Die ermittelten Kd-Werte für I-129 im Rahmen des Einstauversuchs mit dem Boden Refesol 4 sind in Abbildung 53 zusammengefasst. Wie für die Versuchsreihe mit Refesol 2 überschätzen die Modellergebnisse (~ 450 l/kg) den experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten in allen 3 Bodenschichten (Versuch 1: 0,5 l/kg bis 10 l/kg; Versuch 2: ~ 0,4 l/kg). Der Grund der Überschätzung ist analog die in der Modelldatenbank hinterlegte Sorptionsreaktion von Iodid mit Huminsäuren, die aus der Arbeit von Xu et al. (2012) übernommen wurde. Diese Reaktionsgleichung bewirkt eine starke Sorption der Iodid-Ionen. Ausgehend von den Messergebnissen scheint die effektive Front von I-129 die untersten 9 cm der Säule passiert zu haben.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

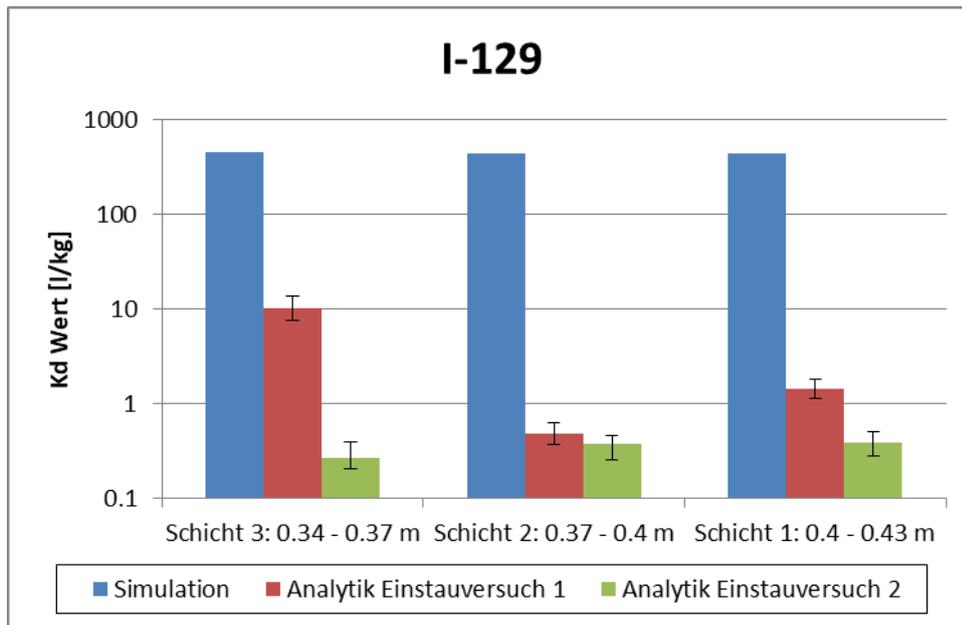


Abbildung 53: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von I-129 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

10.2.2.4 Cs-134

Die ermittelten Kd-Werte von Cs-134 für den Einstauversuch mit dem Boden Refesol 4 sind in Abbildung 54 dargestellt. Die experimentell abgeleiteten Kd-Werte (1.400 l/kg bis 1.800 l/kg) korrelieren in der Bodenschicht 1 gut mit dem Modellergebnis (~ 1.100 l/kg). Es kann aber nicht eindeutig geklärt werden, ob die Cs-134-Front die 1. Bodenschicht vollständig passiert hat (Punkt 2). In den Bodenschichten 2 und 3 konnte nur aus dem Einstauversuch 2 ein Kd-Wert abgeleitet werden. Die Verteilungskoeffizienten sind stark überlagert von den Messunsicherheiten der beiden Schichten, sodass für die Bodenschicht 3 ein theoretischer Negativwert ermittelt wurde und der Kd-Wert von Bodenschicht 2 die Bandbreite einer Zehnerpotenz beschreibt. Daher wurden diese Schichten nicht bewertet.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

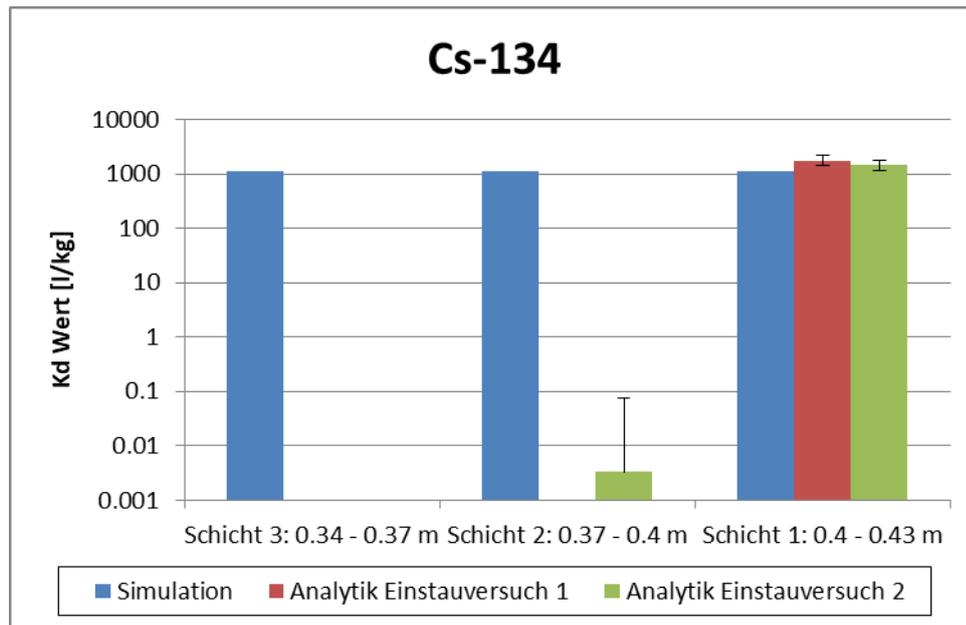


Abbildung 54: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Cs-134 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

10.2.2.5 Ra-226

Abbildung 55 zeigt die Kd-Werte von Ra-226 für den Einstauversuch mit dem Boden Refesol 4. Eine Besonderheit für die Auswertung des Ra-226 ist die Hintergrundaktivität des Bodens. In Bodenschicht 1 beschreibt das Modell (~ 2.800 l/kg) die experimentell abgeleiteten Kd-Werte (~ 800 l/kg bis ~ 3.600 l/kg). Im Vergleich zur Versuchsreihe mit Refesol 2 ist festzustellen, dass der modellierte Kd-Wert hier größer und der experimentell ermittelten Kd-Wert kleiner ist. Aufgrund der Bodeneigenschaften von Refesol 4 (mehr organischer Kohlenstoff, geringerer Tonanteil, geringere Kationenaustauschkapazität) kann die These, dass das Modell die Bindung an Ton, insbesondere über Kationenaustauschprozesse sowie die Adsorption an organischen Substanzen (Huminsäuren) überschätzt, nochmal gefestigt werden. Die Modellergebnisse für die Kd-Werte der untersuchten Bodenschichten 2 und 3 (~ 2.700 l/kg) überschätzen die experimentell ermittelten Kd-Werte (~ 80 l/kg bis 240 l/kg). Analog zu Refesol 2 wird vermutet, dass in den Bodenschichten 2 und 3 der Prozess zur Herauslösung des Ra-226 aus dem Korngerüst Einfluss nimmt.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

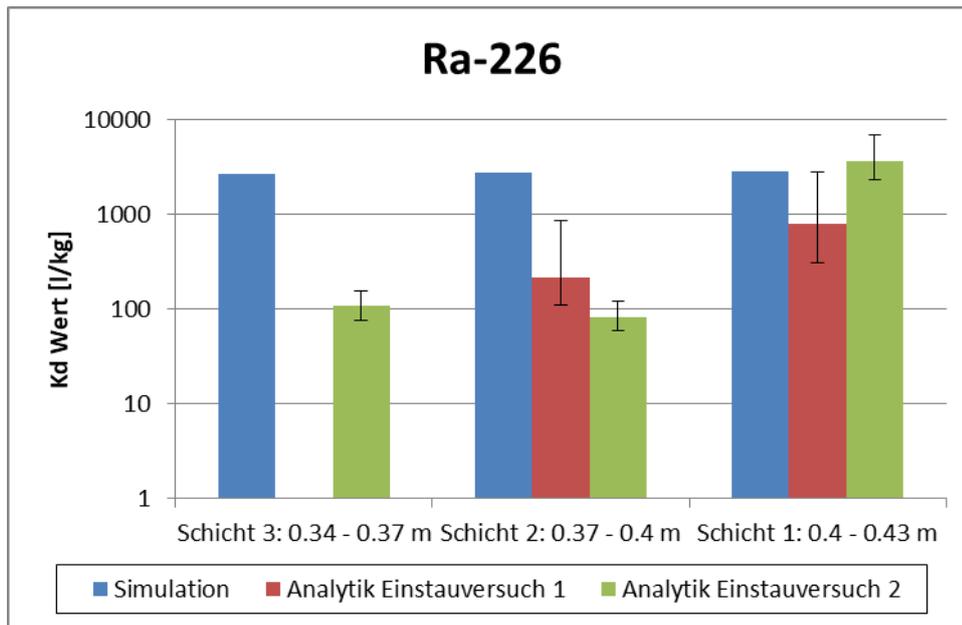


Abbildung 55: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Ra-226 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

10.2.2.6 Np-237

Die Kd-Werte von Np-237 sind in Abbildung 56 für den Einstauversuch mit dem Boden Refesol 4 zusammengefasst. Ähnlich wie für die Versuchsreihe mit Refesol 2 überschätzt in Bodenschicht 1 der Modellwert (~ 8.300 l/kg) die experimentell abgeleiteten Kd-Werte (Versuch 1: ~ 180 l/kg; Versuch 2: ~ 560 l/kg). In den Bodenschichten 2 und 3 sinkt der experimentelle Kd-Wert auf etwa 5 l/kg bis 16 l/kg. Vom Modell wird diese Reduktion nicht erfasst (Kd-Wert ~ 8.000 l/kg). Analog zu den Ergebnissen für den Refesol 2 ist die Überschätzung der Kd-Werte der Bodenschichten 2 und 3 die Folge der geringen Np-237-Aktivitäten der mobilen Phase und der damit verbundenen Sorptionshemmung (Punkt 1). Aus den Ergebnissen des Einstauversuchs ist weiterhin nicht eindeutig erkennbar, ob die Np-237-Front vollständig die ersten 3 cm (Bodenschicht 1) passiert hat. Somit kann der experimentell ermittelte Kd-Wert ein Misch-Kd-Wert sein (Punkt 2), der sich aus nicht bekannten Anteilen des wahren Kd-Werts und dem unterschätzten Kd-Werts (wahrscheinlich ähnlich dem abgeleiteten Koeffizienten der Bodenschichten 2 und 3) ergibt. Analog zu Refesol 2 besteht auch für Refesol 4 ein gewisses Potential für Ausfällungen des Np-237 aufgrund der Eh-pH-Verhältnisse der Lösung. Auch die Tests zur Wandadsorption und Fällung (Anlage 2) stützen die These.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

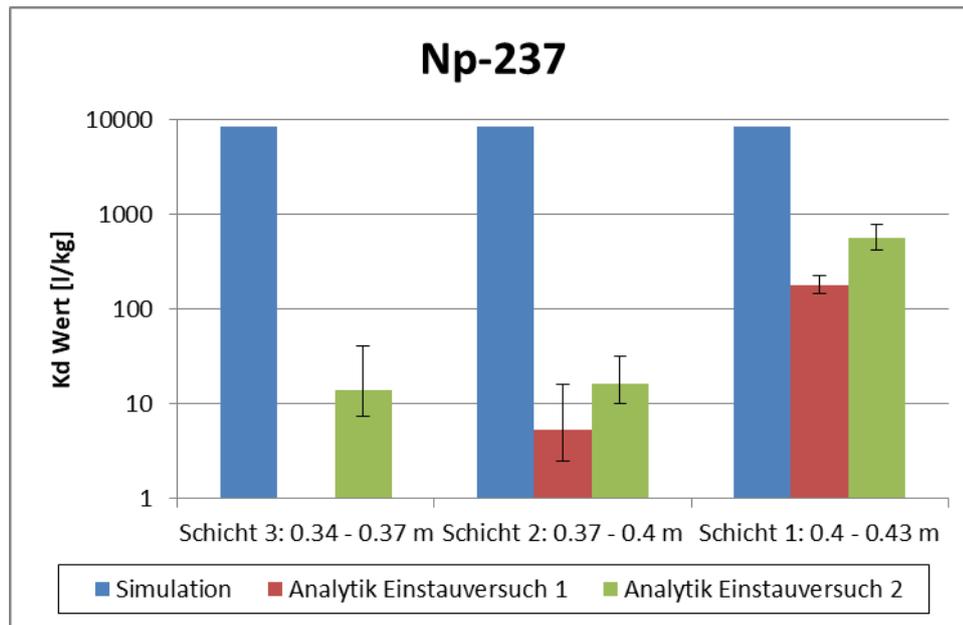


Abbildung 56: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Np-237 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

10.2.2.7 U-238

Die Kd-Werte des U-238 sind wie für das Ra-226 durch die Hintergrundaktivität des Bodens Refesol 4 beeinflusst. Insbesondere Versuch 1 konnte keine verlässlichen Ergebnisse produzieren, da die Dosierung von U-238 in der Stammlösung zu gering war. Der Vergleich der Verteilungskoeffizienten ist in Abbildung 57 dargestellt. Die modellierten Kd-Werte (~ 100 l/kg) sind in allen Bodenschichten kleiner als die experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten (~ 200 l/kg bis ~ 2.400 l/kg). Der Kd-Wert in Bodenschicht 1 ist durch das eingestaute Wasser geprägt. Maßgeblich für die Erfassung des Kd-Wertes in den Bodenschichten 2 und 3 ist das U-238, das zügig aus dem Komgerüst freigesetzt werden konnte.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

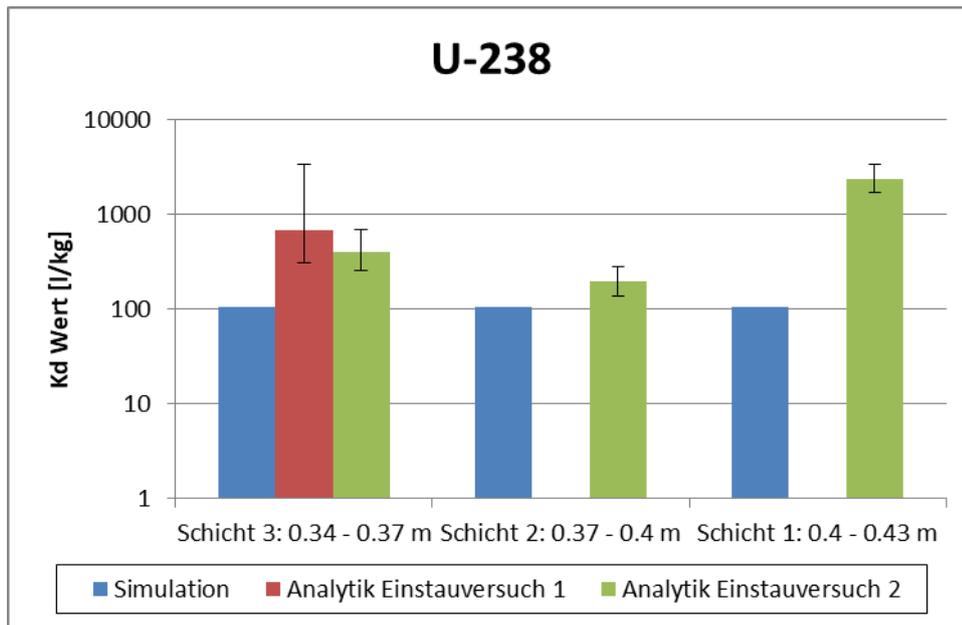


Abbildung 57: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von U-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

10.2.2.8 Pu-238

Die Kd-Werte von Pu-238 für den Einstauversuch mit dem Boden Refesol 4 sind in Abbildung 58 dargestellt. Das Modellergebnis aus der Bodenschicht 1 (~ 3.600 l/kg) überschätzt die experimentell bestimmten Kd-Werte (~ 60 l/kg bis ~ 670 l/kg). Im Gegensatz zu Boden Refesol 2 wird angenommen, dass Pu-238 weitestgehend in Lösung geblieben ist. Anhand der gemessenen Aktivitäten wird zudem geschlossen, dass die Pu-238-Front die erste Bodenschicht nicht vollkommen durchdrungen hat (Punkt 2) und der ermittelte Kd-Wert die Realität unterschätzt. Für die Bodenschichten 2 und 3 ist die Aktivität der mobilen Phase zu gering, sodass der Sorptionsprozess gehemmt stattfindet (Punkt 1).

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

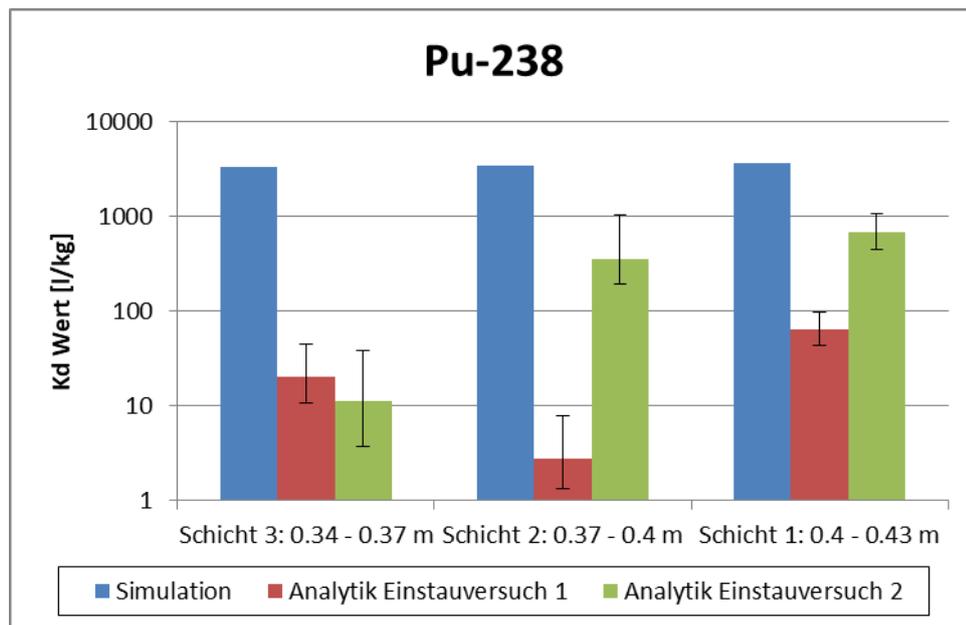


Abbildung 58: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Pu-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

10.2.2.9 Am-241

Die Kd-Werte von Am-241 für den Einstauversuch mit dem Boden Refesol 4 sind in Abbildung 59 dargestellt. Der modellierte Kd-Wert (~ 250 l/kg) überschätzt in der Bodenschicht 1 die experimentell ermittelten Kd-Werte nur geringfügig (~ 100 l/kg bis ~ 150 l/kg). Am-241 ist nach den Studien von Moulin et al. (1988 und 1992) sehr sensitiv gegenüber organischen Substanzen. Dies zeigt sich auch in den Modellergebnissen. Für Refesol 2 (organischer Kohlenstoff ~ 1,3 %) ist der Kd-Wert niedriger (~ 100 l/kg) als für Refesol 4 (organischer Kohlenstoff ~ 3 %; Kd-Wert ~ 250 l/kg). In den Versuchsreihen konnte dies nicht bestätigt werden (Refesol 2: ~ 2.600 l/kg bis ~ 17.800 l/kg; Refesol 4: ~ 100 l/kg bis ~ 150 l/kg). Entsprechend der Ergebnisse sind 3 Schlussfolgerungen möglich:

- Die in den Experimenten genutzten, technischen Fulvosäuren beeinflussen das Sorptionsverhalten von Am-241 auf so eine Weise, wie sie von den implementierten Gleichgewichtskonstanten nicht abgebildet werden.
- Andere Sorptionsprozesse wirken dominanter. Entsprechend der Bodenzusammensetzung müssten der Kationenaustausch und die Sorption an Tonpartikeln eine tragende Rolle in der Retardation von Am-241 spielen, als es bisher identifiziert wurde.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

- Verstärkte Ausfällung treten auf, die mit den zusätzlichen Testreihen (Anlage 2) identifiziert werden konnten.

Die Modellwerte der Bodenschichten 2 und 3 (~ 240 l/kg) überschätzen die experimentell abgeleiteten Werte (~ 7 l/kg bis ~ 40 l/kg). Die Überschätzung der Kd-Werte der Bodenschichten 2 und 3 ist die Folge der geringen Am-241-Aktivitäten der mobilen Phase und der damit verbundenen Sorptionshemmung (Punkt 1).

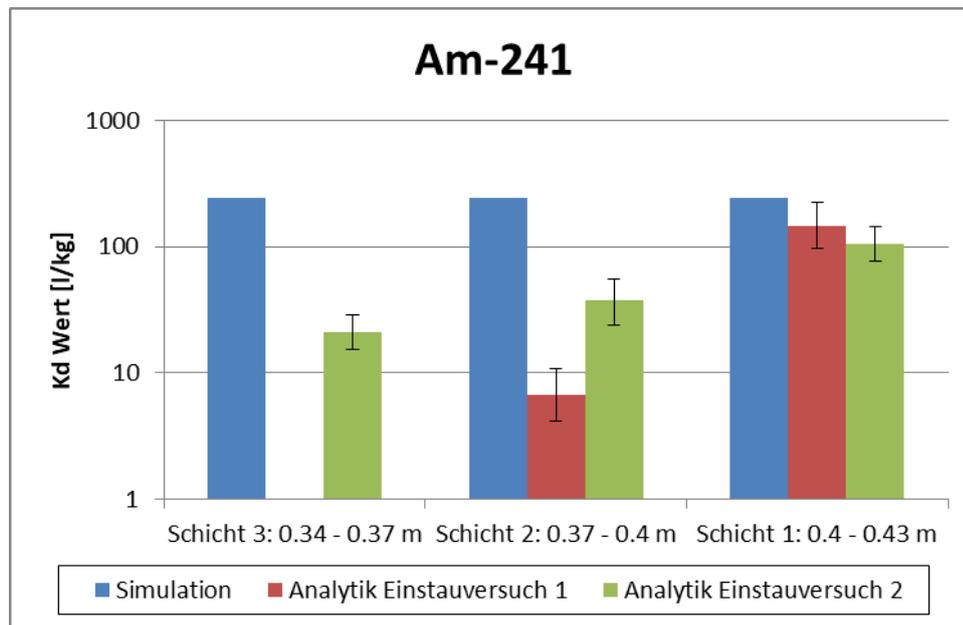


Abbildung 59: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Einstauversuchen von Am-241 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

10.3 Zusammenfassung

Die Simulation der Bodenfeuchte wurde für die ungestörten Versuche V2 für Refesol 2 und V1 für Refesol 4 durchgeführt. Mit den im Vorfeld analysierten Parametern konnten die gemessenen Feuchtigkeitskurven nicht abgebildet werden, sodass diese Parameter leicht kalibriert wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass das Modell den finalen Zustand abbilden kann. Den Prozess der Befeuchtung ist nur eingeschränkt darstellbar. Die Ursache wird in den sehr trockenen Anfangsbedingungen gesehen. Für diesen Bereich besteht im zu Grunde liegenden van Genuchten-Modell eine große Unsicherheit.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

Die Verteilungskoeffizienten der Radionuklide sind mit dem Modell eingeschränkt prognostizierbar. Die Experimente offenbarten eindeutig, dass die Sorptionsprozesse kinetisch beeinflusst werden. So werden die Radionuklide bei geringen Aktivitäten, wie sie in den Bodenschichten 2 und 3 auftreten, nur beschränkt an die Feststoffsubstanz gebunden. Diese Effekte sind im Modell nicht implementiert. Die Auswirkungen waren besonders in den Bodenschichten 2 und 3 erkennbar, wo das Modell die experimentell abgeleiteten Kd-Werte i. d. R. überschätzte. Die Verteilungskoeffizienten der untersten Bodenschicht konnte zum Teil mit dem Modell bestätigt werden (z. B. Cs-134).

Zudem ist anzunehmen, dass die Ausbreitungsfront einiger Radionuklide die erste Bodenschicht (untersten 3 cm) nicht vollständig durchdrungen hat. Folglich stellen die resultierenden Kd-Werte der 1. Schicht einen Misch-Kd-Wert dar. Vor der Front ist ein Bereich, wo die Aktivitäten zu niedrig sind, um den bodenspezifischen Kd-Wert abzuleiten. Hinter der Front liegt der reale Kd-Wert vor. Ist die Grenze innerhalb einer Analyseprobe wird folglich ein gemittelter Kd-Wert analysiert. Dies wird am Beispiel Np-237 und Ni-63 deutlich.

Mängel an der Datenbasis der Sorptionsgleichgewichte bestehen für I-129 und Se-75. I-129 hat eine viel zu hohe Sorption an organischem Material. Sorptionsdaten für Se-75 sind bisher nur für Eisen-/Aluminiumoxide implementiert. Weitere Daten, insbesondere für den Ionenaustausch und Sorption an Ton, sind notwendig.

Die Ergebnisse des Am-241 zeigen, dass der Refesol 2, der weniger organischen Kohlenstoff enthält, eine bessere Sorption des Am-241 ermöglicht als der Refesol 4 mit fast dreimal so viel organischen Kohlenstoff. Dies kann verursacht werden durch einen stärkeren Einfluss der Fulvosäuren oder eines stärkeren Einflusses der Sorption an Tonmineralen.

Bei Pu-238 war aus Vorversuchen bereits bekannt, dass es mit der Zeit bereits zu Ausfällungen in der hergestellten synthetischen Grundwasserlösung kam. Es wurde versucht, diesen Effekt durch eine Erhöhung der Aktivitätskonzentration zu korrigieren. Es ist jedoch möglich, dass ein Teil des Pu-238 während der Experimente in der Säule ausgefallen ist und sich somit ein im Vergleich zum Modell erhöhter Kd-Wert ermittelt wurde.

Die Radionuklide Ra-226 und U-238 liegen in den Modellböden als natürliche Hintergrundaktivität vor. Sie wurden während der Experimente aus dem Korngerüst herausgelöst. Dieser Effekt

hatte dahingehend Einfluss auf die Ergebnisse, dass höhere Aktivität in den Bodenschichten 2 und 3 vorhanden war.

11 Ergebnisse und Diskussion der Berieselungsversuche

11.1 Messung der Bodenfeuchte

Während der ersten Berieselungsversuche für die Böden Refesol 2 und Refesol 4 wurde ein Unterdruck von 0,06 bar (entspricht Feldkapazität) an der Säulenunterkante angelegt. Die Feuchtigkeitssensoren im Boden Refesol 4 (Sandsäule) zeigten während der ersten Versuchsdurchführung wochenzyklische Schwankungen bis maximal 5 % (siehe Kapitel 11.1.2). Diese Schwankungen waren auf eine nicht vollständige Entwässerung bzw. freien Ablauf der zugebenen/berieselten Wassermenge zwischen den Kontroll- und Probennahmezeitpunkten (Intervall = 1 Woche) zurückzuführen. An den Kontroll- und Probennahmezeitpunkten wurden die Vorratsbehälter für die dotierte synthetische Grundwasserlösung aufgefüllt, die Perkolatprobe zurückgestellt, die Zu- und Ablaufmengen gewogen und das Versuchssystem geprüft. In Summe sammelten sich jeweils ca. 200 ml Restwasser in der Säule an, welches erst durch eine leichte Erhöhung des Unterdruckes („Anziehen“ von 30 ml Wasser an der hängenden Wassersäule mit einer Einwegspritze) abließ. Um diesen Effekt entgegenzuwirken, wurde in der jeweils 2. Versuchsreihe der Berieselungsversuche die Höhe der hängenden Wassersäule auf 10 cm reduziert. Wie erwartet, konnten damit die wochenzyklischen Schwankungen behoben sowie leicht höhere und über die Säule gleichmäßigere Feuchtigkeitsgehalte erzielt werden.

11.1.1 Refesol 2

Berieselungsversuch 1

Der Berieselungsversuch 1 startete am 29.06.2018 und endete am 06.02.2019. Der Versuch unterlag aus organisatorischen Gründen 2 Unterbrechungen. Dennoch wurde die Säule effektiv 180 Tage berieselt. Während dieser Zeit sind in Summe 37,8 l Lösung diskontinuierlich auf die Bodensäule gegeben worden. Dies ergibt eine tägliche Berieselungsmenge von 210 ml, was einer „Jahresniederschlagsmenge“ von 1.084 mm entsprechen würde. Die nachfolgenden Diagramme zeigen die über die Zeit erfassten Messwerte für die Feuchtigkeit (Abbildung 60) sowie die Temperatur (Abbildung 61), die mit den Bodenfeuchte- und Temperatursonden in verschiedenen Tiefen gemessen wurden. Analog zu den Einstauversuchen und den Erwartungen entsprechend sind die Temperaturmesswertverläufe für die einzelnen Messsonden identisch.

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

Mit Ausnahme der Feuchtigkeitssonde SMT 4 zeigen die Messwertverläufe der Feuchtigkeitssonden mit zunehmender Säulenhöhe eine Abnahme der Feuchtigkeit (SMT 1 = unten und SMT 6 = oben; siehe Tabelle 10) und damit das für das Versuchsssetup erwartete Verhalten. Der Messwertverlauf der SMT 4 passt nicht zu den restlichen Verläufen und wird auch in Hinblick des beim Ausbau der Säule aufgenommenen Feuchtigkeitsprofils anhand der bestimmten Trockenmassen (Abnahme der Feuchtigkeit mit der Säulenhöhe) widerlegt. Die Feuchtigkeitssonden wurden vor dem Einbau im Rahmen einer Vergleichsmessung geprüft, hierbei konnten keine Auffälligkeiten festgestellt werden. Es ist daher zu vermuten, dass die erhöhten Feuchtigkeitsgehalte auf eine Rissbildung des Bodens im Bereich der Sonde SMT 4 zurückzuführen ist. Für den Fall, dass die Feuchtigkeitssonden nicht direkt am Boden anliegen, können von der Sonde erfasste Wassertropfen zu einer Messwertverfälschung führen. Wie in Abbildung 60 zu erkennen ist, fand durch die aus organisatorischen Gründen erfolgte Unterbrechung der Berieselung (innerhalb der blauen Markierungslinien) keine wesentliche Veränderung des Feuchtegehalts statt.

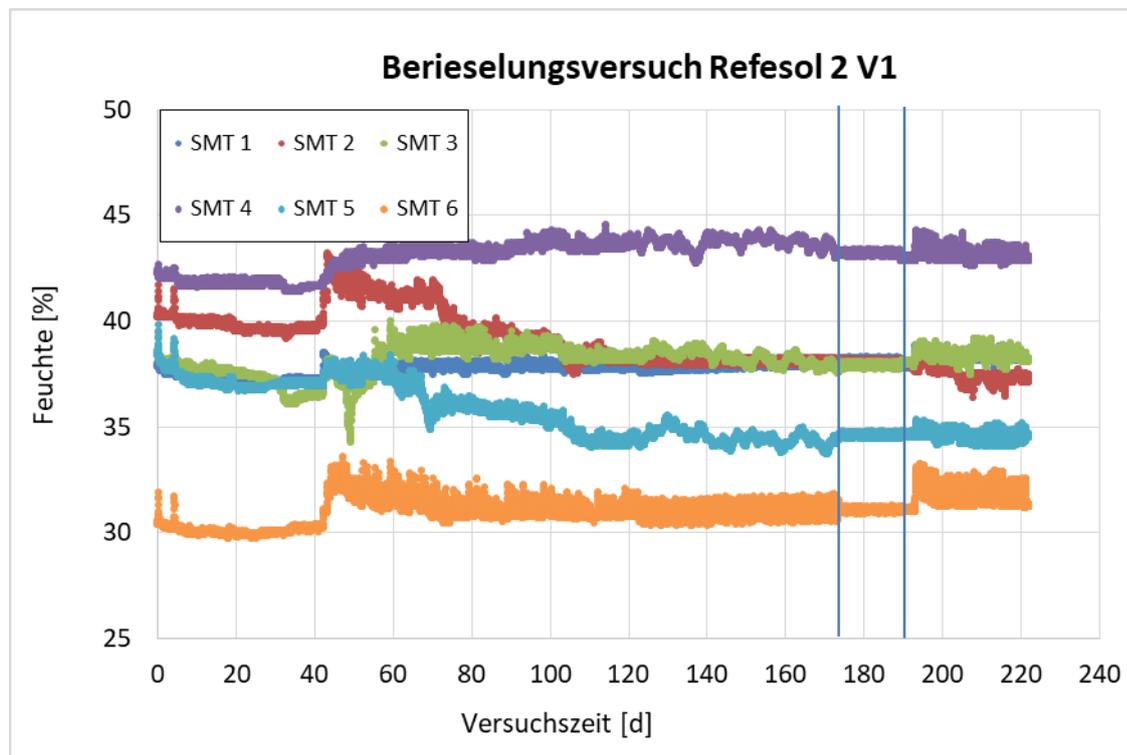


Abbildung 60: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden; Berieselungsversuch 1 – Refesol 2

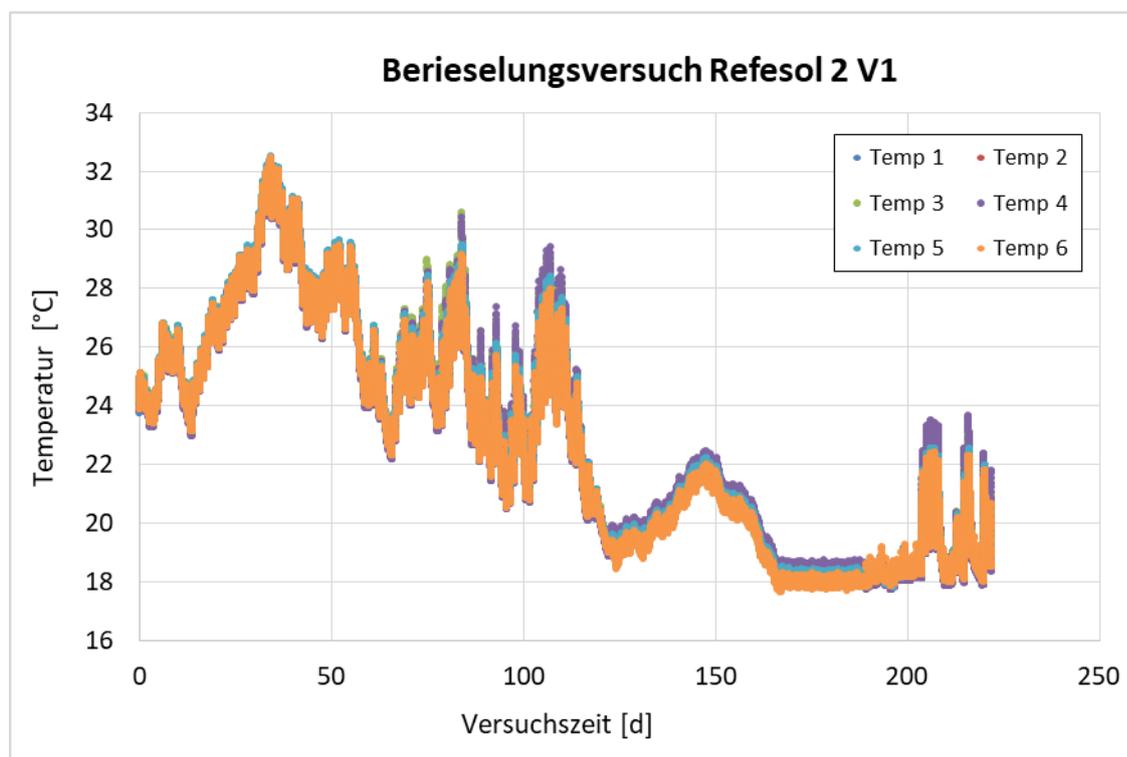


Abbildung 61: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden; Berieselungsversuch 1 – Refesol 2

Berieselungsversuch 2

Der Berieselungsversuch 2 startete am 15.04.2019 und dauerte 174 Tage. Während dieser Zeit sind in Summe 37,4 l Lösung auf Bodensäule gegeben worden. Da Baumaßnahmen den Zugang zum Labor ab dem 07.10.2019 für eine längere Zeit nicht ermöglicht hätten, wurde in den letzten 5 Tagen statt 220 ml pro Tag 2x 220 ml pro Tag berieselt. Damit ergibt sich eine tägliche Berieselungsmenge von 211 ml (berechnet auf 179 Tage) entsprechend einer Jahresniederschlagsmenge von 1.079 mm. Damit sollte im Berieselungsversuch 2 die gleiche Menge an Radionuklidlösung dem Boden angeboten werden wie im Berieselungsversuch 1. Die nachfolgenden Diagramme zeigen die über die Zeit erfassten Messwerte für die Feuchtigkeit (Abbildung 62) sowie die Temperatur (Abbildung 63), die mit den Bodenfeuchte- und Temperatursonden in verschiedenen Tiefen gemessen wurden. Analog zu den anderen Versuchen und den Erwartungen entsprechend sind die Temperaturmesswertverläufe für die einzelnen Messsonden identisch.

Die Messwertverläufe der Feuchtigkeitssonden zeigen mit zunehmender Säulenhöhe eine Abnahme der Feuchtigkeit (SMT 1 = unten und SMT 6 = oben; siehe Tabelle 10) und damit das für das Versuchssetup erwartete Verhalten. Bedingt durch die Reduzierung des angelegten Unter-

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

druckes sind die Abweichungen der Messwertniveaus der Sonden (bzw. die Varianz der Feuchtigkeitsgehalte in den Bodenschichten) niedriger als im 1. Versuch.

Eine Feuchtigkeitszunahme aufgrund der zweimaligen täglichen Berieselung während der letzten 5 Tage ist nicht zu erkennen. In der Zeit vom 05.07.2019 bis zum 10.07.2019 (Tag 80 bis Tag 85) war der Ablauf der Flüssigkeit aus der Säule unterbrochen. Der Feuchtigkeitsgehalt in den oberen Bodenschichten stieg daraufhin kurzzeitig an, da die freie Entwässerbarkeit durch die Ablaufunterbrechung nicht gegeben war. Mit der Öffnung des Ablaufs stellten sich die Feuchtigkeitsgehalte vor der Störung umgehend wieder ein.

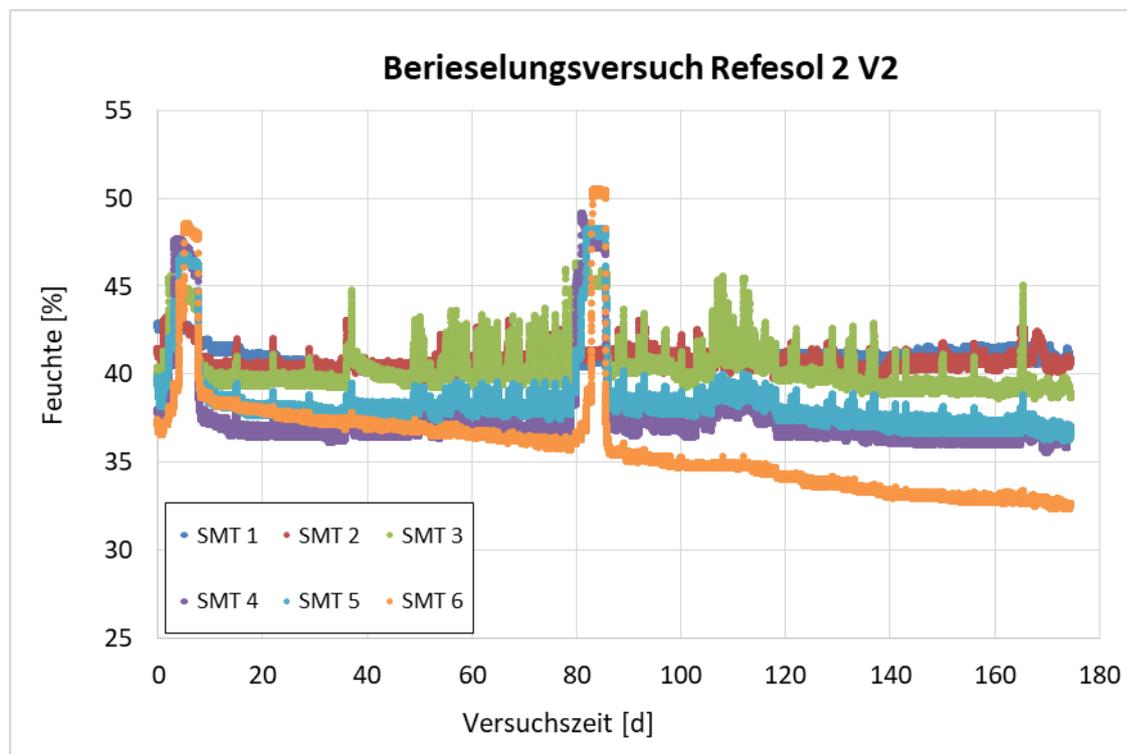


Abbildung 62: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden; Berieselungsversuch 2 – Refesol 2

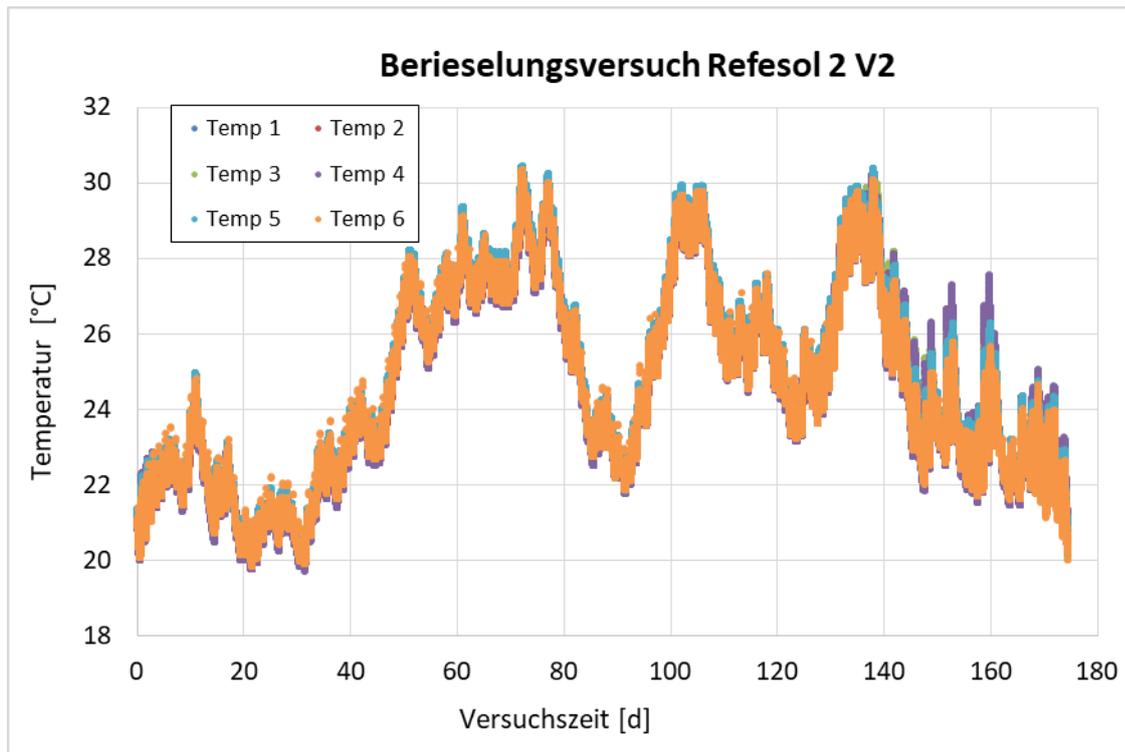


Abbildung 63: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden; Berieselungsversuch 2 – Refesol 2

Beide Versuche waren geprägt von technischen Problemen bzw. Unzugänglichkeiten der Laborräume, die die hydraulische Bewegung des Wassers im Bodenraum beeinflusste. Hinzu wurde im 2. Versuch der Unterdruck am Bodenfuß reduziert. Dies hatte jedoch nur geringe Auswirkungen auf die Feuchteverläufe. Durch die Unterbrechungen ist die Wiederholbarkeit etwas eingeschränkt. Vielmehr bewirken Rissbildung und Quellung des Refesol 2 durch wechselnde Benetzung und Austrocknung die Ausbildung von Fließwegen, die die Wiederholbarkeit einschränkt.

11.1.2 Refesol 4

Berieselungsversuch 1

Der 1. Berieselungsversuch mit dem sandigen Boden Refesol 4 startete am 06.07.2018 und verlief über 172 Tage. Während dieser Zeit sind in Summe 33,1 l Lösung auf die Bodensäule gegeben worden. Dies ergibt eine tägliche Berieselungsmenge von 192 ml entsprechend einer Jahresniederschlagsmenge von 994 mm. Die nachfolgenden Diagramme zeigen die über die Zeit erfassten Messwerte für die Feuchtigkeit (Abbildung 64) sowie die Temperatur (Abbildung 65), die mit den Bodenfeuchte- und Temperatursonden in verschiedenen Tiefen gemessen wurden.

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

Analog zu den anderen Versuchen und den Erwartungen entsprechend sind die Temperaturmesswertverläufe für die einzelnen Messsonden identisch.

Mit Ausnahme der Feuchtigkeitssonde SMT 9 zeigen die Messwertverläufe der Feuchtigkeitssonden mit zunehmender Säulenhöhe eine Abnahme der Feuchtigkeit (SMT 7 = unten und SMT 12 = oben; siehe Tabelle 10) und damit das für das Versuchssetup erwartete Verhalten. Für die SMT 9 wurden im Mittel ca. 2,3 % höhere Feuchtigkeitsgehalte festgestellt als an der SMT 7 und SMT 8, diese Abweichung liegt im Bereich der Messunsicherheit der Feuchtigkeitssonden. Es ist für die Bodenschichten, die von der SMT 7, SMT 8 und SMT 9 erfasst werden, daher von einem identischen Feuchtigkeitsgehalt auszugehen.

Der Versuch verlief mit 2 kürzeren und 2 längeren Unterbrechungen. Während dieses Versuches zeigte sich zum einen Luft im Ablaufschlauch (31.08.2018 – 05.09.2018), der ein Abriss der Wassersäule für die Erzeugung des Unterdruckes verursachte und zum anderen lösten sich Berieselungszuläufe am Deckel (12.09.2018 - 14.09.2018). Beide Beobachtungen verursachten die in Klammern genannten Versuchsunterbrechungen. Des Weiteren wurde auch der Betrieb dieser Säule, wie der parallel laufende Berieselungsversuch 1 - Refesol 2, auf Grund von organisatorischen Gründen (kein Zugang zum Labor) für 2x 20 Tage in den Zeiträumen Juli/August 2018 und Dezember 2018/Januar 2019 unterbrochen. Weiterhin sind die bereits beschriebenen wochenzyklischen, Schwankungen von maximal 5 % erkennbar, welche auf eine nicht vollständige Entwässerung der zugebenen Berieselungsmenge zurückzuführen ist.

Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden

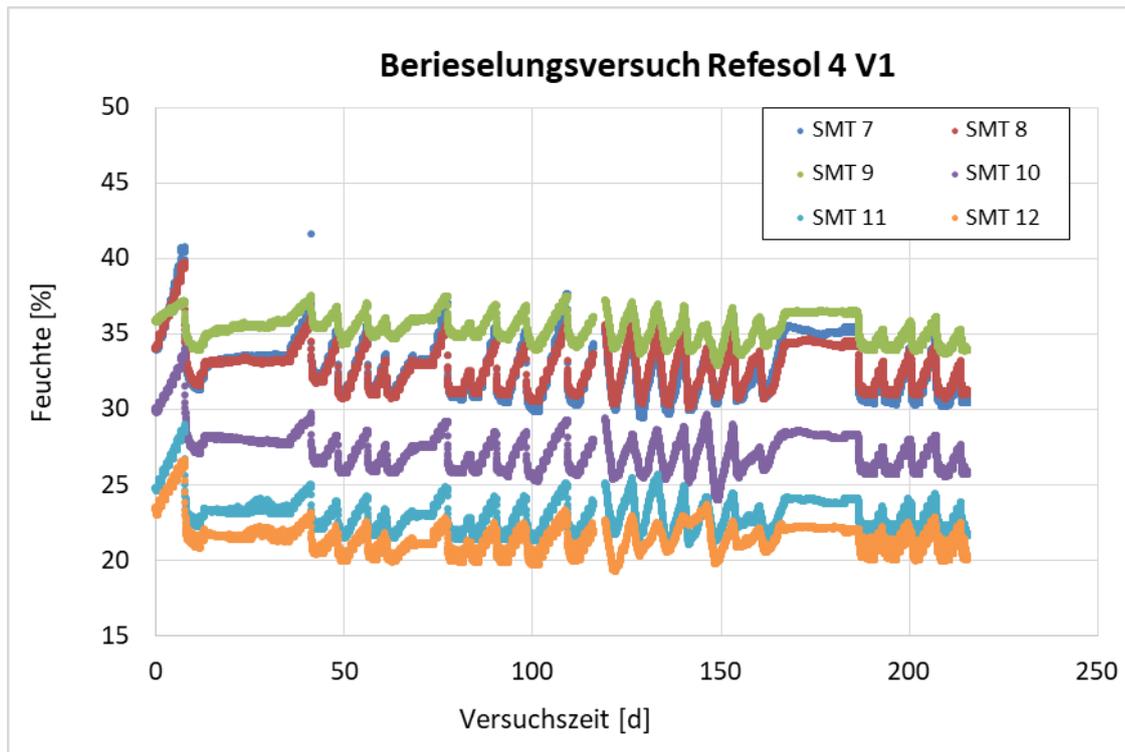


Abbildung 64: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden, Berieselungsversuch 1 – Refesol 4

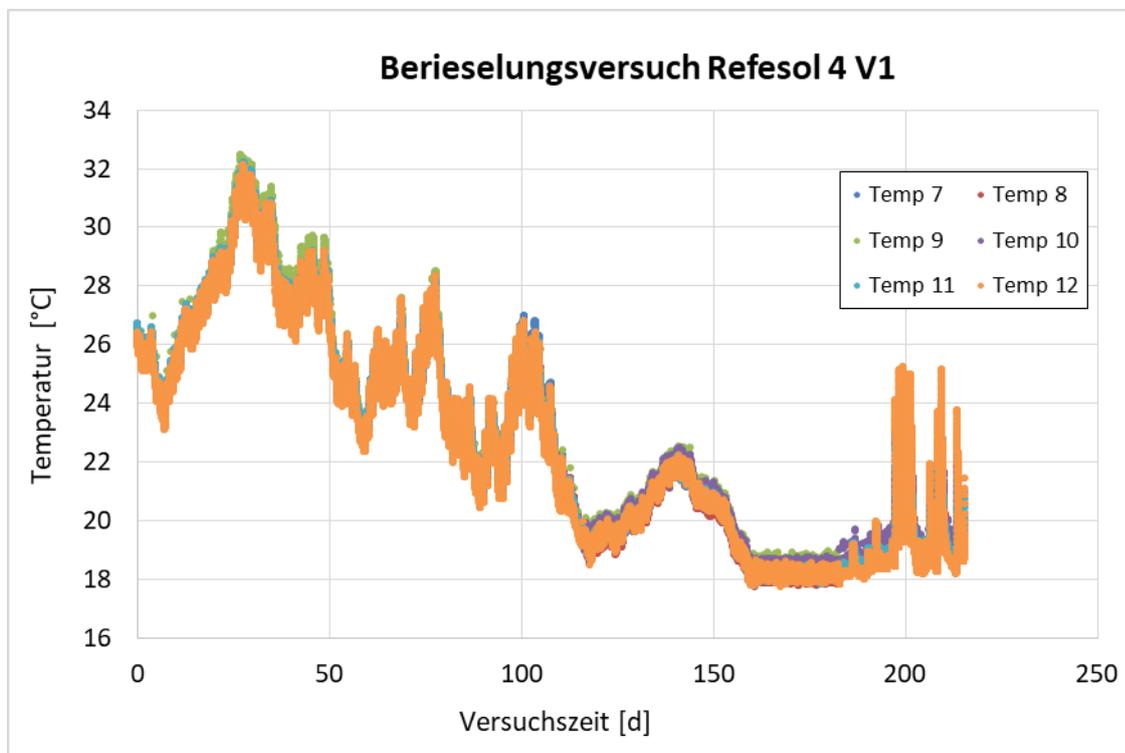


Abbildung 65: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden, Berieselungsversuch1 – Refesol 4

Berieselungsversuch 2

Der 2. Berieselungsversuch mit dem sandigen Boden Refesol 4 startete am 15.04.2019 und verlief über 170 Tage. Während dieser Zeit sind in Summe 32,5 l Lösung auf die Bodensäule gegeben worden. Dies ergibt eine tägliche Berieselungsmenge von 191 ml, entsprechend einer Jahresniederschlagsmenge von 987 mm. Die nachfolgenden Diagramme zeigen die über die Zeit erfassten Messwerte für die Feuchtigkeit (Abbildung 66) sowie die Temperatur (Abbildung 67), die mit den Bodenfeuchte- und Temperatursonden in verschiedenen Tiefen gemessen wurden. Analog zu den anderen Versuchen und den Erwartungen entsprechend sind die Temperaturmesswertverläufe für die einzelnen Messsonden identisch.

Die Messwerte der Feuchtigkeitssonden befinden sich in einem Bereich von 33 % bis 39 % (die Störung ausgenommen) und weichen damit maximal ca. 6 % voneinander ab. Bedingt durch die Reduzierung des angelegten Unterdruckes sind die Abweichungen der Messwertniveaus der Sonden (bzw. die Varianz der Feuchtigkeitsgehalte in den Bodenschichten) deutlich niedriger als im 1. Versuch. Analog zum 1. Versuch ist aus prozesstechnischer Sicht grundsätzlich von einer Abnahme der Feuchtigkeit mit zunehmender Säulenhöhe auszugehen. Die mittlere Abweichung der Messwertverläufe befindet sich im Bereich der Messunsicherheiten der Sonden, es ist daher für die Sonden erfassten Bodenschichten von nahezu identischen Feuchtigkeitsgehalten auszugehen.

In der Zeit vom 05.07.2019 bis zum 10.07.2019 war der Ablauf der Flüssigkeit aus der Säule unterbrochen. Der Feuchtigkeitsgehalt in den oberen Bodenschichten stieg daraufhin kurzzeitig an, da die freie Entwässerbarkeit durch die Ablaufunterbrechung nicht gegeben war. Mit der Öffnung des Ablaufs stellten sich die Feuchtigkeitsgehalte vor der Störung umgehend wieder ein.

Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden

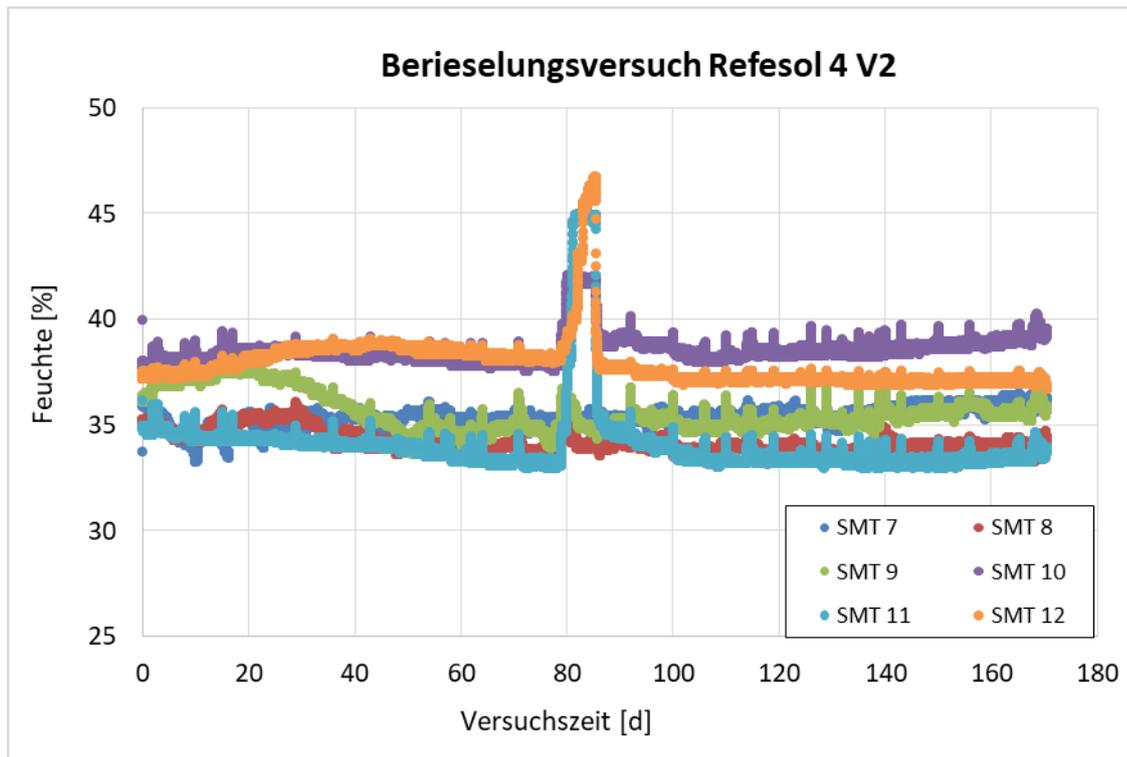


Abbildung 66: Zeitliche Darstellung der erfassten Bodenfeuchte der Messsonden; Bereisungsversuch 2 – Refesol 4

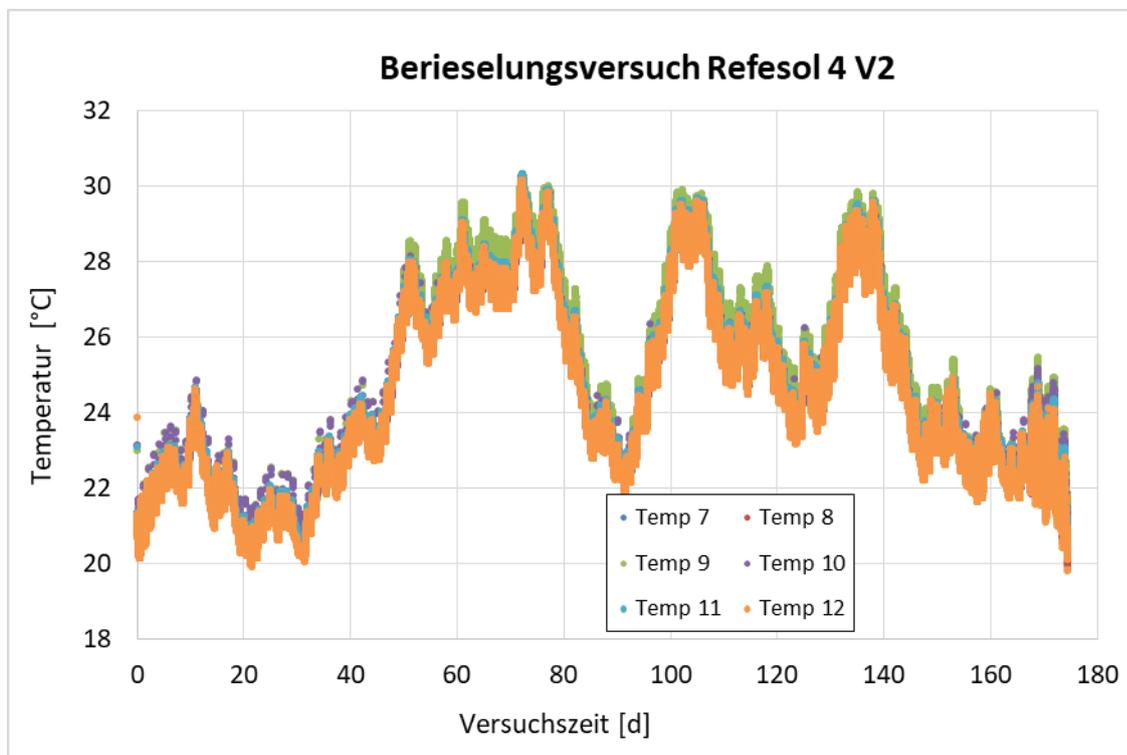


Abbildung 67: Zeitliche Darstellung der erfassten Temperaturen der Messsonden; Bereisungsversuch 2 – Refesol 4

Analog zum Boden Refesol 2 waren beide Versuche geprägt von technischen Problemen bzw. Unzugänglichkeiten der Laborräume, die die hydraulische Bewegung des Wassers im Bodenraum beeinflusste. Zudem wurde im 2. Versuch der Unterdruck am Bodenfuß reduziert, damit ausreichend Bodenlösung in der obersten Bodenschicht verbleibt und diese problemlos beprobt werden konnte. Dadurch ist die Wiederholbarkeit eingeschränkt. Allerdings sollten die Auswirkungen auf die Einstellung der Kd-Werte in den obersten Schichten gering sein.

11.1.3 Vergleich Refesol 2 und Refesol 4

Im direkten Vergleich der Berieselungsversuche für Refesol 2 und Refesol 4 zeigt sich für den Refesol 2 insgesamt ein höherer Feuchtigkeitsgehalt, welche sich messtechnisch durch höhere Feuchtigkeitsniveaus der Sonden zeigt. Dieser Umstand ist prozesstechnisch zu erwarten gewesen, da je feinkörniger der Untergrund und damit kleiner/enger die Porenkanäle sind, umso größer ist auch der Kapillardruck.

11.2 Radionuklidanalytik und Kd-Wert-Bestimmung

Im nachfolgenden Kapitel werden die Analyseergebnisse der Radionuklidaktivität von Ni-63, Se-75, I-129, Cs-134, Ra-226, Np-237, U-238, Pu-238 und Am-241 in der Bodenlösung und an der Festsubstanz für die Böden Refesol 2 und Refesol 4 zusammengefasst und bewertet. Die Radionuklidanalytik wurde jeweils für die 3 obersten Bodenschichten á 5 cm Mächtigkeit durchgeführt (Tabelle 38). Eine Ausnahme stellt der 1. Berieselungsversuch für Refesol 2 dar, hier wurde für die 2. Bodenschicht eine Mächtigkeit von 4 cm gewählt. Die Gewinnung von einer ausreichenden Menge Porenwasser für die Analytik konnte aus dieser flacheren Schicht nur knapp realisiert werden. Für alle nachfolgenden Bodenschichten wurde daher die Mächtigkeit von 5 cm festgelegt.

In den Diagrammen dieses Kapitels werden der Abszissenachse jeweils die Radionuklidaktivitäten in der Bodenlösung in Bq/l und auf der Ordinatenachse die adsorbierte Radionuklidaktivität am Bodenmaterial in Bq/kg aufgetragen. Dargestellt werden die Ergebnisse aus dem 1. Berieselungsversuch (blau) und dem 2. Berieselungsversuch (rot). Sobald ein Wert eines Wertepaares analytisch nicht bestimmbar war, wurde dieses nicht in den Diagrammen berücksichtigt. Die analytischen Messunsicherheiten werden mit den horizontalen und vertikalen Balken dargestellt.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

In den Tabellen werden die Kd-Werte verglichen, die nach der beschriebenen Methodik bestimmt wurden (Kapitel 8).

Grundsätzlich war festzustellen, dass in den jeweiligen Wiederholungsversuchen mehr Aktivität in den Boden gelangte als in Versuch 1 (Ausnahme: Se-75 und Pu-238), obwohl es nur wenige Änderungen der Beschickungsmenge sowie der Stammlösung gab. Im Rahmen der Versuche zur Wandsorption und Radionuklidfällungen (Anlage 1) wurden zum Teil hohe Radionuklidrückstände im Vorratsbehälter festgestellt. Auch wurde verstärkte Sorption an einem PE-Gefäß festgestellt, was darauf hindeutet, dass in den Schläuchen (Vorratsbehälter zu Berieselungsdeckel) ebenfalls eine Sorption stattfand. Aufgrund der gewonnenen Erfahrungen während des Berieselungsversuchs 1 konnte die Verlustmenge im 2. Versuch reduziert werden. Trotz der resultierenden Unterschiede sehen die Autoren eine Vergleichbarkeit der Versuche gewährleistet.

Tabelle 38: Unter- und Oberkante der Probeschichten (gemessen von Bodenoberkante) für die Versuche Refesol 4 Berieselungsversuch 1 und 2 sowie Refesol 2 Berieselungsversuch 1 und 2

Bodenschicht	1	2	3
Schichtunterkante [cm]	0,0	5,0	10,0
Schichtoberkante [cm]	5,0	10,0	15,0

11.2.1 Refesol 2

11.2.1.1 Ni-63

Die Bestimmung der Ni-63 Aktivitäten konnte in allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Lösung durchgeführt werden (Abbildung 68). Die Messunsicherheiten betragen in der Bodenlösung 15 % bis 51 %. Die Messunsicherheiten der adsorbierten Radionuklide der Berieselungsversuche liegen bei 10 % bis 12 %. Für die grafoanalytische Bestimmung des Kd-Wertes wurden die Messwerte der Bodenschichten 2 und 3 nicht berücksichtigt, da anzunehmen ist, dass die Aktivität dieser Schicht nicht ausreichend ist, um den bodenspezifischen Kd-Wert abzubilden. Dies wird gestützt auf die in Tabelle 39 aufgeführten Kd-Werte, die in den Bodenschichten 2 und 3 ein bis zwei Größenordnungen kleiner sind. Zudem sind keine Unterschiede der gelösten Aktivitäten zwischen den Bodenschichten zu erkennen.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

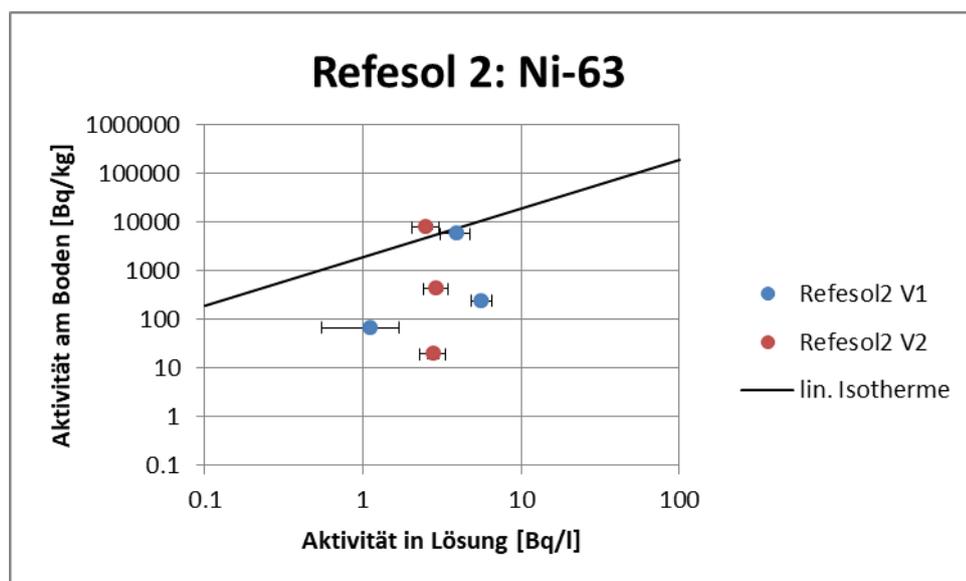


Abbildung 68: Darstellung der Aktivität von Ni-63 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ni-63 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2

Tabelle 39: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ni-63 für die Berieselungsversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	1.450,7	2.020,1	1.079,0
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	42,3	54,8	33,1
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	60,2	137,9	35,0
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	3.079,3	4.257,9	2.277,1
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	145,0	198,2	108,1
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	6,7	10,1	4,4
Grafoanalytisch	1.927,7	-	-

11.2.1.2 Se-75

Die Bestimmung der Se-75 Aktivitäten in der Bodenlösung war im 1. Berieselungsversuch nicht möglich, da die Aktivitätskonzentration in der aufgegebenen Grundwasserlösung zu gering do-

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

siert wurde. Die Se-75-Aktivität wurde daher für den Wiederholungsversuch um Faktor 6 erhöht. Dadurch war der Se-75-Nachweis im Porenwasser nun möglich und die Aktivität konnte im Boden mit geringer Messunsicherheit (< 15 %) bestimmt werden. In der Bodenschicht 1 liegt der adsorbierte Anteil deutlich höher als in den Folgeschichten, während die gelöste Aktivität in allen Schichten annähernd gleich ist. Folglich lässt sich ableiten, dass die maßgebende Adsorption die Bodenschichten 2 und 3 nicht erreicht hat und nur die Bodenschicht 1 Information zum bodenspezifischen Kd-Wert liefert. Daher ist nur das Wertepaar der Bodenschicht 1 in die Bestimmung des grafoanalytischen Kd-Wertes eingegangen.

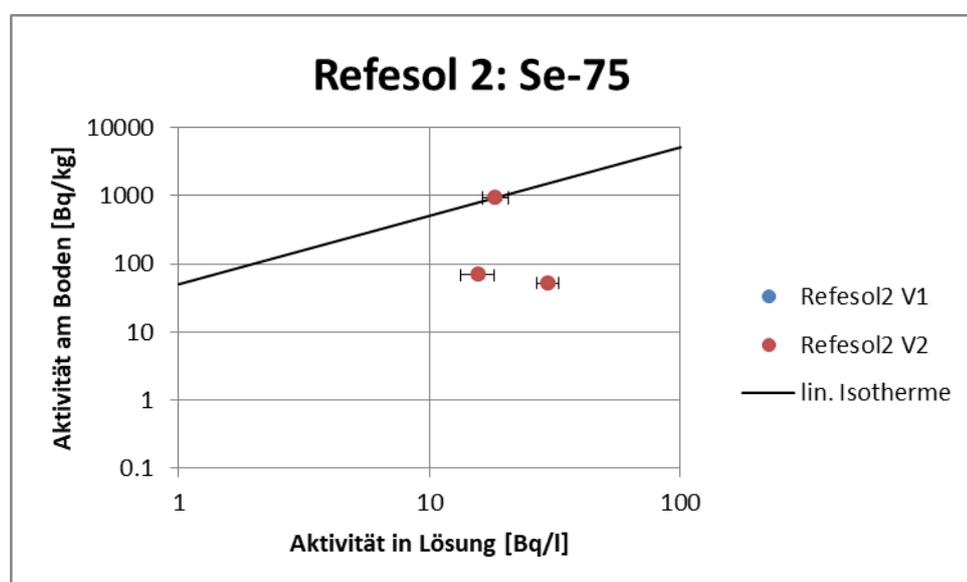


Abbildung 69: Darstellung der Aktivität von Se-75 in Lösung gegenüber der Aktivität von Se-75 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2

Tabelle 40: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Se-75 für die Berieselungsversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	-	-	-
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	50,5	63,1	40,5

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	4,1	5,4	3,2
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	1,5	1,9	1,2
Grafoanalytisch	50,5	-	-

11.2.1.3 I-129

Das I-129 konnte in den Berieselungsversuchen als das mobilste Radionuklid identifiziert werden. Es konnte in allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Lösung analysiert werden (Abbildung 70). Diese vergleichsweise starke Mobilität des I-129 wurde in den Vorabsimulationen unterschätzt. Der Fehler wird im Modell gesehen, das die Sorption an organischem Material überschätzt. In Folge der hohen Aktivität und der geringen Sorption kann in allen Bodenschichten von einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand ausgegangen werden, sodass alle Punkte für die regressive Kd-Wert-Analyse berücksichtigt wurden. Die ermittelten Kd-Werte sind im Bereich von 2,9 l/kg bis 246,3 l/kg (Tabelle 41). Aus den Ergebnissen kann auch abgeleitet werden, dass die maximale Sorptionskapazität des Bodens für I-129 in diesen Schichten erreicht wurde und die Radionuklidfront in der Säule vorangeschritten ist.

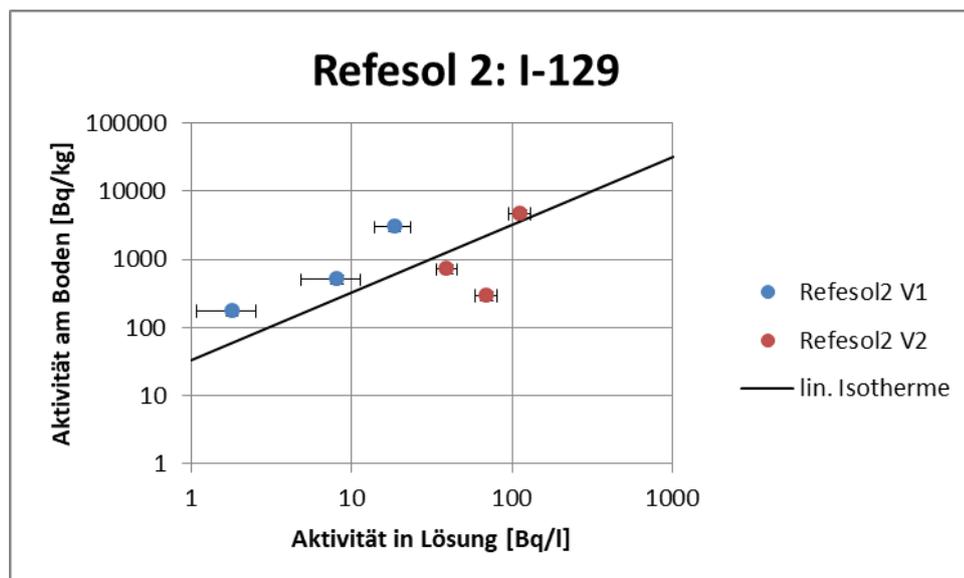


Abbildung 70: Darstellung der Aktivität von I-129 in Lösung gegenüber der Aktivität von I-129 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 41: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für I-129 für die Berieselungsversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	160,5	246,3	109,1
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	61,8	118,7	37,5
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	96,8	185,9	58,8
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	41,3	55,9	30,5
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	17,8	24,2	13,1
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	3,9	5,5	2,9
Grafoanalytisch	32,6	-	-

11.2.1.4 Cs-134

Das adsorbierte Cs-134 konnte für beide Experimente in den Bodenschichten 1, 2 und 3 mit geringer Messunsicherheit (15 %) nachgewiesen werden. Die Cs-134-Aktivitäten in der gelösten Phase waren stets nahe an der Nachweisgrenze. So konnten Messwerte oberhalb der Nachweisgrenze nur in der obersten Bodenschicht 1 (Messunsicherheit 50 %, Versuch 1) und in der Bodenschicht 3 (Messunsicherheit 65 %, Versuch 2) ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 71 dargestellt. In der 1. Bodenschicht wurden hohe Cs-134 Aktivitäten am Bodensubstrat nachgewiesen (> 29.000 Bq/kg), während die adsorbierte Cs-134 Aktivität der Folgeschicht wesentlich geringer war. Daraus wurde geschlossen, dass die Radionuklidfront nicht in die nächsten Bodenschichten vorgedrungen ist. Gleichzeitig ist unklar, ob die Front die erste Bodenschicht vollständig oder nur teilweise durchdrungen hat. Für die grafoanalytische Bestimmung des Kd-Wertes wurde daher nur das Wertepaar der Bodenschicht 1 (Versuch 1) einbezogen. Die experimentell ermittelten Kd-Werte sind in Tabelle 42 zusammengefasst. Die Verteilungskoeffizienten der Bodenschichten 1 bzw. der grafoanalytischen Analyse können den realen Kd-Wert unterschätzen, da die Lokalisierung der Radionuklidfront nicht eindeutig ist.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

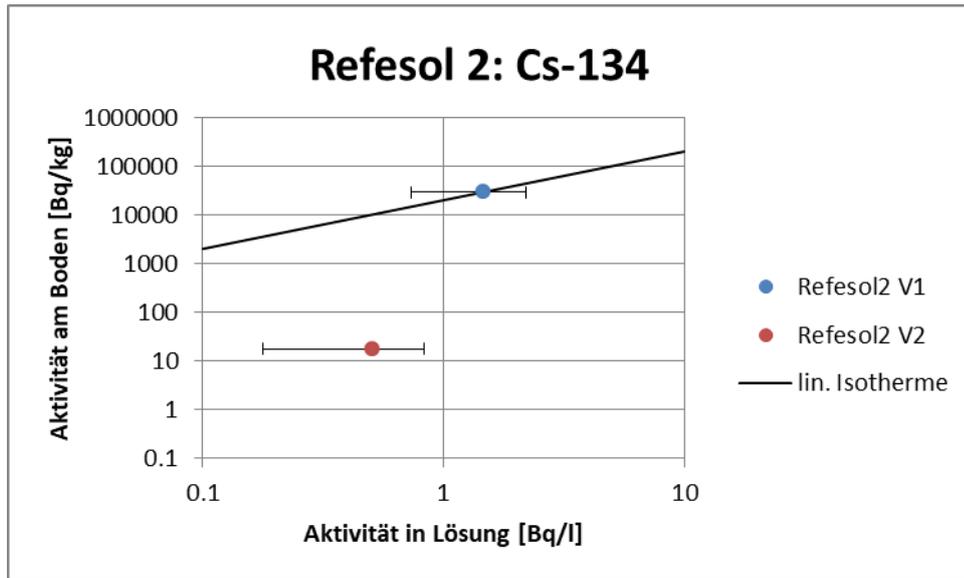


Abbildung 71: Darstellung der Aktivität von Cs-134 in Lösung gegenüber der Aktivität von Cs-134 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2

Tabelle 42: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Cs-134 für die Berieselungsversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	20.133,1	44.293,0	12.079,8
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	-	-	-
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	-	-	-
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	-	-	-
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	35,1	110,9	19,1
Grafoanalytisch	20.133,1	-	-

11.2.1.5 Ra-226

Ra-226 konnte in allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Lösung analysiert werden (Abbildung 72). Die Besonderheit bei Ra-226 ist, dass bereits der unbeaufschlagte Boden vor Beginn der Versuche eine Ra-226 Aktivität von etwa 26 Bq/kg aufwies, welche aus der natürlichen U-238-Zerfallsreihe stammt. Für die weitere Bewertung der Ergebnisse ist zu bedenken, dass diese natürliche Radioaktivität nicht an den Kornoberflächen adsorbiert ist, sondern im gesamten Korn verteilt ist. Die Unsicherheit der Ra-226-Bestimmung in der Bodenmatrix ist vergleichsweise gering. Die Messunsicherheiten in der aquatischen Phase (26 – 59 %) sind auf Grund der geringen Gehalte erhöht. Die aquatischen Aktivitätskonzentrationen aller Bodenschichten liegen dicht beieinander (21 – 100 mBq/l), während nur in der obersten Bodenschicht 1 ein signifikanter Anstieg der adsorbierten Radionuklidaktivität festzustellen ist (~ 960 Bq/kg – ~ 1.400 Bq/kg; Abbildung 72). Daraus schlussfolgernd sind die Bodenschichten 2 und 3 in der Sorption gehemmt und es ist zudem nicht eindeutig, ob die Ra-226-Front die obersten 5 cm vollständig passierte. Dies wird auch an den abgeleiteten Kd-Werten deutlich (Tabelle 43). Die Verteilungskoeffizienten der Bodenschichten 2 und 3 (~ 550 l/kg - ~ 6.000 l/kg) sind geringer als die der Bodenschicht 1 (~ 11.000 l/kg – ~ 30.000 l/kg) und wurden von der grafoanalytischen Bestimmung des Kd-Wertes ausgeschlossen.

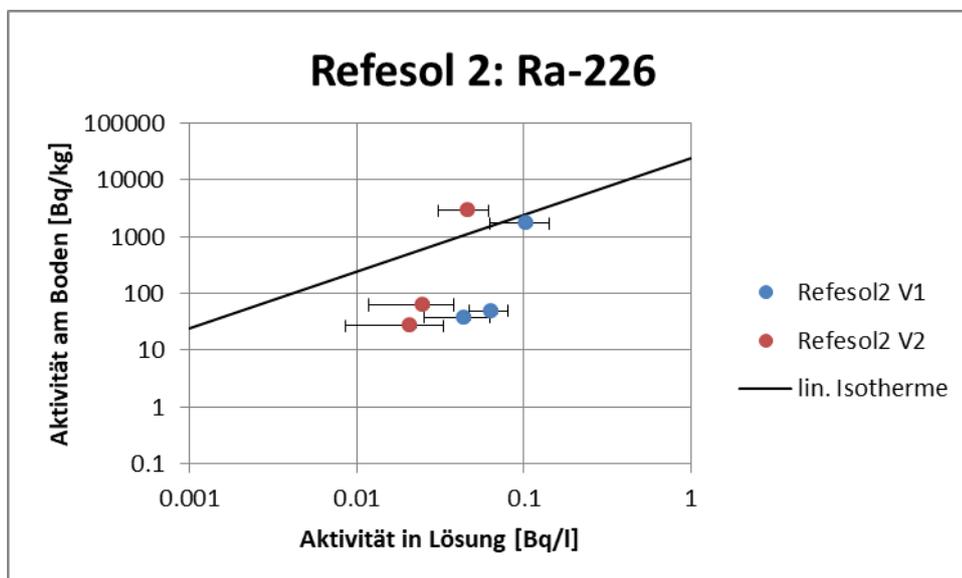


Abbildung 72: Darstellung der Aktivität von Ra-226 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ra-226 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 43: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ra-226 für die Berieselungsversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	16.754,9	30.353,9	10.898,7
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	776,8	1154,9	554,9
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	862,1	1635,3	546,3
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	62.892,4	103.541,8	42.676,4
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	2.508,3	5.870,9	1.475,4
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	1.281,0	3.437,3	725,0
Grafoanalytisch	24.517,0	-	-

11.2.1.6 Np-237

Die Np-237-Aktivitäten konnte in allen Bodenschichten mit geringen Messunsicherheiten (15 % - 20 %) nachgewiesen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 73 dargestellt. Für Versuch 1 wurden in der Bodenlösung 56 Bq/l in der Bodenschicht 1 analysiert. In der Bodenschicht 2 betrug die Aktivitätskonzentration 817 Bq/l, während in der Folgeschicht 3 nur 11 Bq/l ermittelt wurden. Dieser Befund scheint auf den ersten Blick nicht plausibel. Im Wiederholungsversuch traten unplausibel hohe Aktivitäten in der Bodenlösung der 3. Bodenschicht auf (~ 2.000 Bq/l). Die Ursache für die Peakaktivität in den Bodenlösungen der tiefer gelegenen Bodenschichten wurde nicht gefunden. Aus Erfahrungen ist bekannt, dass das Redoxverhalten des Neptuniums sehr komplex ist. So besteht die Möglichkeit, dass sich die Oxidationsstufe während des Versuchs und des Ausbaus temporär geändert hat und die Sorption des Np-237 maßgeblich beeinflusste. Ein Nachweis kann jedoch nicht erbracht werden. Es fällt zudem auf, dass im Wiederholungsversuch höhere gelöste Aktivitäten erfasst wurden, obwohl keine Änderung der Inputaktivität vorgenommen wurde. Wie für die anderen Radionuklide wird der Großteil des Np-237 bereits in der 1. Bodenschicht adsorbiert (30.000 – 50.000 Bq/kg). In den Bodenschichten 2 und 3 nimmt die adsorbierte Aktivität stetig ab. Als Ergebnis der Analysen wurde für die grafoanalytische Bestimmung der Kd-Werte nur auf die Messpaare von Bodenschicht 1 zurückgegriffen und ein Kd-Wert

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

von 245 l/kg abgeleitet. Dieser ist jedoch auch sehr unsicher, da die gelösten Aktivitäten bei der Bodenschicht 1 sehr heterogen ist.

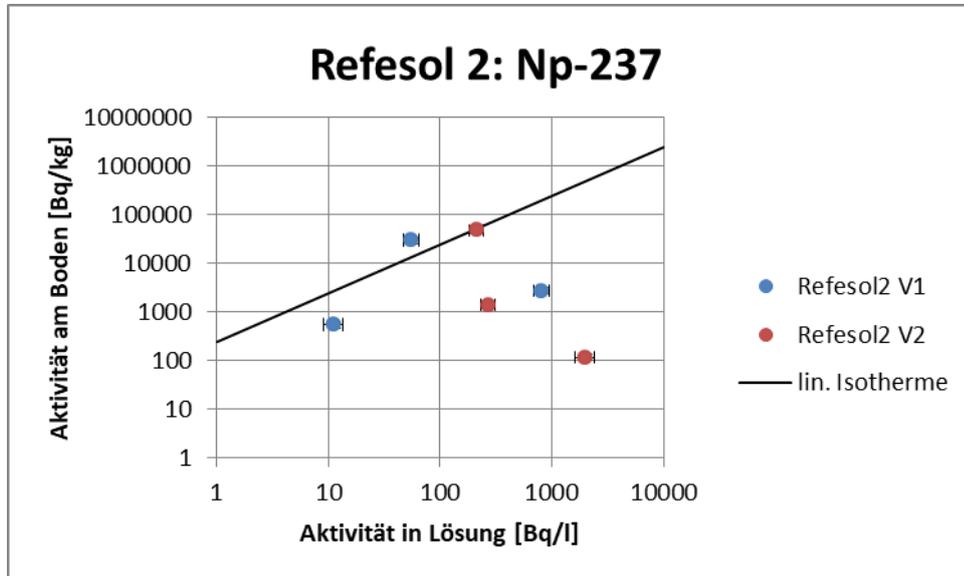


Abbildung 73: Darstellung der Aktivität von Np-237 in Lösung gegenüber der Aktivität von Np-237 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2

Tabelle 44: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Np-237 für die Berieselungsversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	535,9	725,1	396,1
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	3,1	4,3	2,3
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	48,2	69,4	34,1
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	225,0	304,5	166,3
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	4,9	6,8	3,6
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	-	-	-
Grafoanalytisch	245,3	-	-

11.2.1.7 U-238

Die Bestimmung der U-238-Aktivitäten konnte in allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Lösung durchgeführt werden (Abbildung 74). Ähnlich dem Ra-226 weist der unbeaufschlagte Boden vor Beginn des Versuchs eine Aktivität von ca. 26 Bq/kg auf. Diese stammt analog ebenfalls aus der natürlichen U-238-Zerfallsreihe. Für die weitere Bewertung der Ergebnisse ist zu bedenken, dass diese natürliche Radioaktivität nicht an den Kornoberflächen adsorbiert ist, sondern im gesamten Korn verteilt ist. Die analysierten U-238-Aktivitätskonzentrationen in der Bodenlösung liegen im Bereich von 8 mBq/l bis 700 mBq/l. Die Messunsicherheiten in der aquatischen Phase belaufen sich auf geringe 15 % bis 29 %. Die adsorbierte Aktivität ist erwartungsgemäß in der Bodenschicht 1 am höchsten (~ 2.600 Bq/kg in Versuch 1). Auch in den Bodenschichten 2 und 3 treten im Vergleich zu den Hintergrundaktivitäten erhöhte U-238 Aktivitäten auf (~ 40 Bq/kg bis ~ 140 Bq/kg). Entsprechend der Ergebnisse konnten alle Messpaare in der linearen Regression einbezogen werden. Die abgeleiteten Kd-Werte sind in Tabelle 45 zusammengefasst. Sie liegen im Bereich von ~ 2.000 l/kg bis ~ 9.000 l/kg.

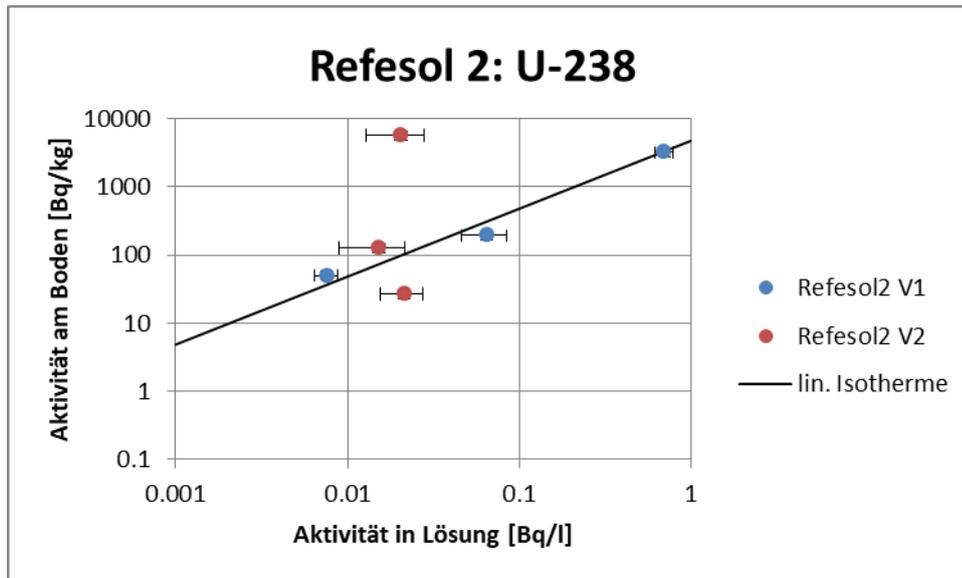


Abbildung 74: Darstellung der Aktivität von U-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von U-238 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 45: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für U-238 für die Berieselungsversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	4.583,5	5.989,9	3.478,5
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	2.956,7	4.789,3	1.948,2
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	6.596,5	8.924,8	4.875,7
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	278.031,9	507.518,8	172.501,5
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	8.272,2	16.402,0	4.951,6
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	1.251,2	1.998,6	830,8
Grafoanalytisch	4.500,0	-	-

11.2.1.8 Pu-238

Pu-238 konnte bei allen Bodenschichten in der Bodenlösung nachgewiesen werden. An der Bodenmatrix wurde es nur in Bodenschicht 3 des 2. Versuchs nicht nachgewiesen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 75 dargestellt. Die Messunsicherheiten der analysierten Aktivitäten an der Bodenmatrix liegen unterhalb 30 %. In der Bodenlösung sind die Messunsicherheiten kleiner 20 % für den 2. Versuch. In Versuch 1 betragen die Messunsicherheiten 22 % bis 78 %, wobei diese von Bodenschicht 1 zu Bodenschicht 3 steigen. Die Aktivitätskonzentrationen in der Bodenlösung liegen im Bereich von 5 mBq/l bis 45 mBq/l für Versuch 1. Auf Grund dieser sehr niedrigen Aktivitätskonzentrationen sind die Messunsicherheiten mit 46 % bis 88 % vergleichsweise hoch. Im 2. Versuch sind die Aktivitäten zwischen 120 mBq/l und 280 mBq/l nachgewiesen wurden (Messunsicherheit: < 30 %). Die adsorbierte Aktivität ist jeweils in Bodenschicht 1 maximal (~ 240 Bq/kg in Versuch 1, ~ 100 Bq/kg in Versuch 2). Die homogenen Aktivitäten der Bodenlösung der jeweiligen Versuche und die wesentlich höhere Aktivität an der Bodensubstanz sind ein Indiz, dass die Pu-238-Front die Bodenschichten 2 und 3 nicht durchdrungen hat. Folglich sind die abgeleiteten Kd-Werte der Bodenschichten 2 und 3 deutlich unter dem bodenspezifischen Kd-Wert und wurden von der grafoanalytischen Auswertung ausgeschlossen. Die abgeleiteten Kd-Werte von Pu-238 sind in Tabelle 46 zusammengefasst.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

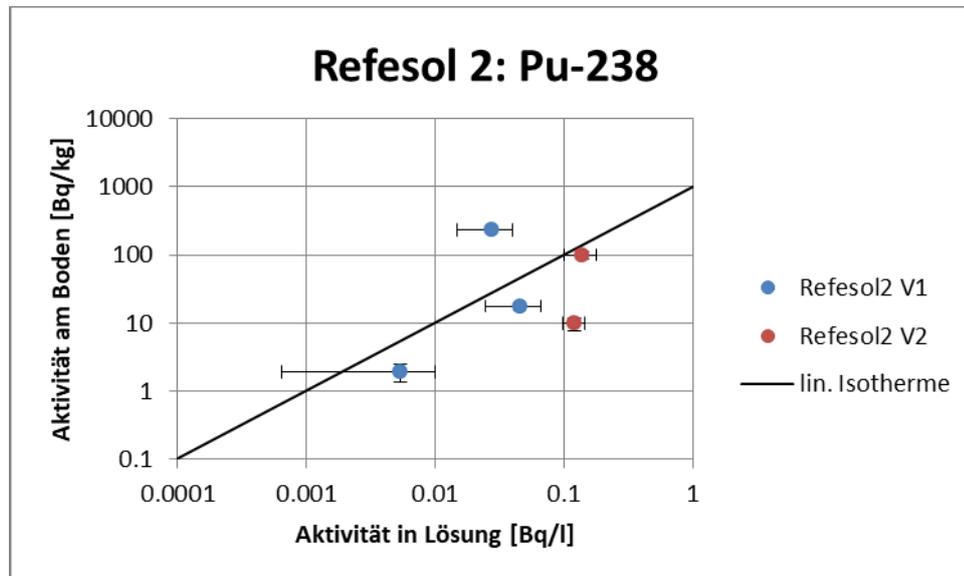


Abbildung 75: Darstellung der Aktivität von Pu-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von Pu-238 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2

Tabelle 46: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Pu-238 für die Berieselungsversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	8.617,0	17.553,3	5.311,8
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	388,4	805,9	234,0
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	358,1	3.852,3	135,1
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	716,9	1.151,2	477,9
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	81,5	122,9	53,4
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	-	-	-
Grafoanalytisch	1.007,5	-	-

11.2.1.9 Am-241

Am-241 konnte in allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Bodenlösung nachgewiesen werden (Abbildung 76).

Die adsorbierte Aktivität von Am-241 ist in Bodenschicht 1 maximal ($\sim 6.000 - 10.000$ Bq/kg). In den folgenden Bodenschichten sinkt die Aktivität stetig ab. Die gelöste Am-241-Aktivität ist in beiden Versuchen über alle Bodenschichten konstant und liegen zwischen $\sim 0,1$ Bq/l bis $\sim 0,4$ Bq/l (Versuch 1) bzw. $\sim 1,8$ Bq/l bis $\sim 4,0$ Bq/l (Versuch 2). Je niedriger die gemessenen Aktivitäten sind, desto höher steigt die Messunsicherheit. In Analogie zu den anderen betrachteten Radionukliden muss angenommen werden, dass die Am-241-Front innerhalb der 1. Bodenschicht anzutreffen ist. Für die grafoanalytische Auswertung des Kd-Wertes wurden daher nur die Wertepaare für die 1. Bodenschichten einbezogen. Die Kd-Werte sind in

Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden

Tabelle 47 zusammengefasst.

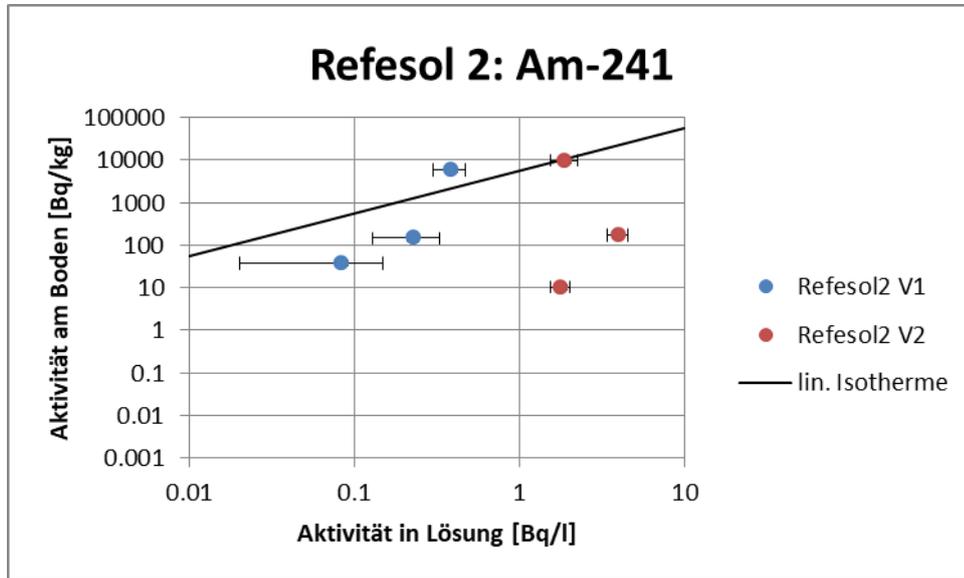


Abbildung 76: Darstellung der Aktivität von Am-241 in Lösung gegenüber der Aktivität von Am-241 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 2

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 47: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Am-241 für die Berieselungsversuche Refesol 2

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	15.234,7	21.485,0	11.238,7
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	636,5	1.284,5	378,3
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	443,5	2.125,9	214,1
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	5.149,4	7.221,8	3.709,3
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	43,4	58,1	32,3
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	5,5	7,5	4,1
Grafoanalytisch	5.550,3	-	-

11.2.1.10 Analyse des Perkolates

In Tabelle 48 und Tabelle 49 sind die Analysen der Perkolatproben zusammengefasst. Mit „Perkolat 0“ ist dabei das letzte Perkolat gemeint, also dasjenige, das am Ende des Versuchs gewonnen wurde. Die weiteren Perkolate mit den Bezeichnungen „-1“, „-2“ etc. sind das vor- bzw. drittletzte Perkolat usw. Gemäß der Leistungsbeschreibung wurden die letzten 6 Perkolate mittels Gammaskpektrometrie (Bestimmung von Se-75, Cs-134, I-129, Np-237 und Am-241) analysiert. Die Analyse von Ni-63 und Pu-238 erfolgte mittels LSC bzw. Alphaspektrometrie an den letzten 3 Perkolaten. Zur Erzielung genauerer Messwerte wurden die letzten 3 Proben zusätzlich auch auf U-238, Ra-226 (hier nur Perkolat 0) und Am-241 mittels Alphaspektrometrie analysiert.

In vielen Fällen sind die in den Perkolaten gemessenen Aktivitätskonzentrationen erwartungsgemäß klein. Sie liegen bei Se-75, Cs-134, Ra-226, Np-237, U-238 und Pu-238 unterhalb der Nachweisgrenze des verwendeten Verfahrens oder nur knapp darüber. Erhöhte Werte traten für Ni-63 und I-129 auf. Für Ni-63 liegt die Aktivitätskonzentration bei 2,5 - 3,1 Bq/l im ersten Versuch und 3,8 - 4,6 Bq/l im zweiten Versuch. Die Unterschiede zwischen den Perkolaten sind dabei gering, was auf einen Gleichgewichtszustand hinweist. Bei I-129 liegen die Aktivitätskonzentrationen im ersten Versuch zwischen 8,1 Bq/l und 12,3 Bq/l, wobei die letzten drei Perkolate äh-

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

lich etwa bei 8 Bq/l liegen und die früheren Perkolate leicht ansteigende Werte aufweisen. Bei dem zweiten Berieselungsversuch liegt die Aktivitätskonzentration von I-129 bei 3,2 – 3,5 Bq/l für die letzten drei Perkolate, während die früheren Perkolate mit 8,4 – 16,3 Bq/l höhere Aktivitätskonzentrationen zeigen, wobei jedoch kein Trend ersichtlich ist. Auch Am-241 konnte mit der Alphaspektrometrie und teilweise sogar mit der Gammaskpektrometrie in den meisten Perkolaten oberhalb der Nachweisgrenze bestimmt werden (0,060 – 0,070 Bq/l im ersten Versuch, zwischen 0,037 Bq/l und 0,086 Bq/l im zweiten Versuch).

Zuerst waren die Ergebnisse sehr überraschend, da angenommen wurde, dass der Boden die Radionuklide so stark retardiert, dass keine Radionuklide im Perkolat nachzuweisen sind. Jedoch können die Ergebnisse mit den gewonnenen Erkenntnissen verstanden werden. Aufgrund der Sorptionsprozesse sind große Mengen der Radionuklide an der Feststoffsubstanz gebunden. Allerdings wird es nicht vollständig durch Sorption aus der Bodenlösung gefiltert, sodass geringe Restaktivitäten in der Bodenlösung zurückbleiben. Je geringer die gelöste Aktivität ist, desto langsamer laufen auch die Sorptionsprozess ab, bis diese nahezu zum Erliegen kommen. Insbesondere für Ni-63 ist diese Sorptionshemmung sehr relevant.

Tabelle 48: Analyse der Radionuklidaktivitäten im Perkolat des 1. Berieselungsversuch Refesol 2

	Perkolat 0 [Bq/l]	Perkolat -1 [Bq/l]	Perkolat -2 [Bq/l]	Perkolat -3 [Bq/l]	Perkolat -4 [Bq/l]	Perkolat -5 [Bq/l]
Ni-63	3,1	2,8	2,5	n. b.	n. b.	n. b.
Se-75	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
I-129	8,1	8,4	8,4	9,3	10,7	12,3
Cs-134	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ra-226	0,0023	n. b.				
Np-237	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
U-238	0,0012	< 0,0015	0,0011	n. b.	n. b.	n. b.
Pu-238	0,0013	< 0,001	< 0,001	n. b.	n. b.	n. b.
Am-241	0,070	0,073	0,060	0,1	0,07	0,06

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 49: Analyse der Radionuklidaktivitäten im Perkolat des 2. Berieselungsversuch Refesol 2

	Perkolat 0 [Bq/l]	Perkolat -1 [Bq/l]	Perkolat -2 [Bq/l]	Perkolat -3 [Bq/l]	Perkolat -4 [Bq/l]	Perkolat -5 [Bq/l]
Ni-63	3,81	4,4	4,59	n. b.	n. b.	n. b.
Se-75	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
I-129	3,5	3,2	3,3	8,4	16,3	11,3
Cs-134	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,06	< 0,1	< 0,1
Ra-226	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Np-237	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
U-238	< 0,002	< 0,002	0,014	n. b.	n. b.	n. b.
Pu-238	0,0012	< 0,001	0,0085	n. b.	n. b.	n. b.
Am-241	0,046	0,037	0,086	< 0,1	< 0,1	0,06

11.2.2 Refesol 4

11.2.2.1 Ni-63

Ni-63 konnte bei allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Lösung bestimmt werden (Abbildung 77). Die Aktivitätskonzentration von Ni-63 in der Bodenlösung ist in allen Bodenschichten gering bei 0,4 - 2,5 Bq/l (Messunsicherheiten von 26 % bis 73 %). Die adsorbierte Aktivität der Bodenschicht 1 beträgt 7.000 – 14.000 Bq/kg und ist wesentlich höher als in den Bodenschichten 2 und 3 (< 300 Bq/kg). Daraus ist zu schlussfolgern, dass sich die Ni-63-Front nur in der Bodenschicht 1 befindet. Dies wird auch an den ermittelten Kd-Werten deutlich (Tabelle 50). Die Verteilungskoeffizienten der Bodenschichten 2 und 3 sind wesentlich niedriger als der Kd-Wert der Bodenschicht 1. Daher wurde für die grafoanalytische Auswertung nur die Wertepaare der 1. Bodenschicht berücksichtigt.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

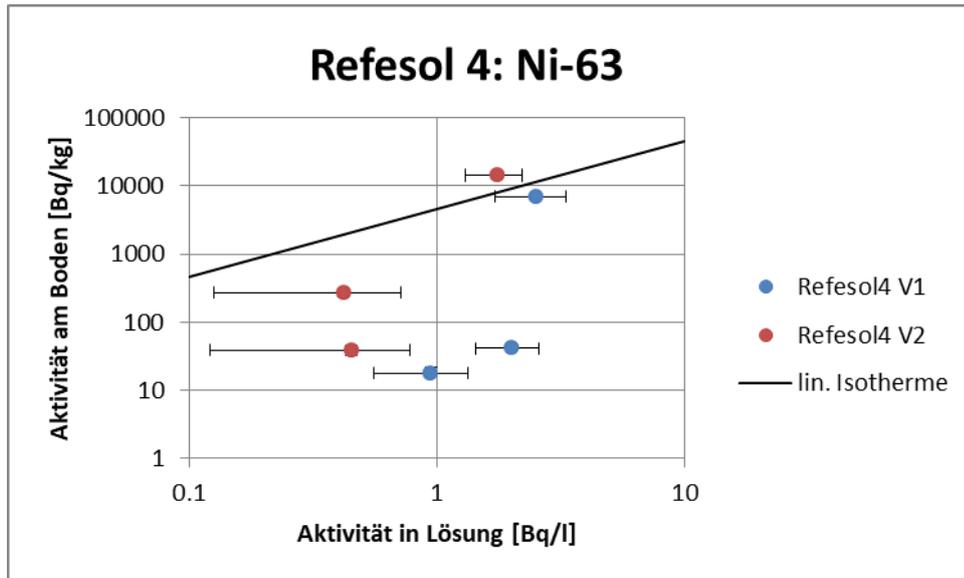


Abbildung 77: Darstellung der Aktivität von Ni-63 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ni-63 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4

Tabelle 50: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ni-63 für die Berieselungsversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	2.751,0	4.450,2	1.875,6
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	20,1	31,9	13,7
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	18,5	38,2	10,4
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	8.127,4	12.301,0	5.676,3
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	646,1	2.434,1	330,6
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	86,1	376,6	40,8
Grafoanalytisch	4.506,8	-	-

11.2.2.2 Se-75

Die Bestimmung der Se-75 Aktivitäten in der Bodenlösung war im 1. Berieselungsversuch nicht möglich, da die Aktivitätskonzentration in der dotierten Grundwasserlösung zu gering gewählt wurde. Somit waren die Aktivitäten unterhalb der Nachweisgrenze. Daher wurde die Se-75-Aktivität im Wiederholungsversuch um Faktor 6 erhöht, wodurch der Nachweis von Se-75 in der Bodenlösung möglich wurde. Die Messunsicherheiten liegen bei unter 15 %. In der Bodenschicht 1 liegt der adsorbierte Anteil deutlich höher als in den Folgeschichten, während die gelöste Aktivität in allen Schichten annähernd gleich ist. Folglich lässt sich ableiten, dass die Radionuklidfront die Bodenschichten 2 und 3 nicht erreicht hat und nur die Bodenschicht 1 Information zum bodenspezifischen Kd-Wert liefert. Daher ist nur das Wertepaar der Bodenschicht 1 in die Bestimmung des grafoanalytischen Kd-Wertes eingegangen.

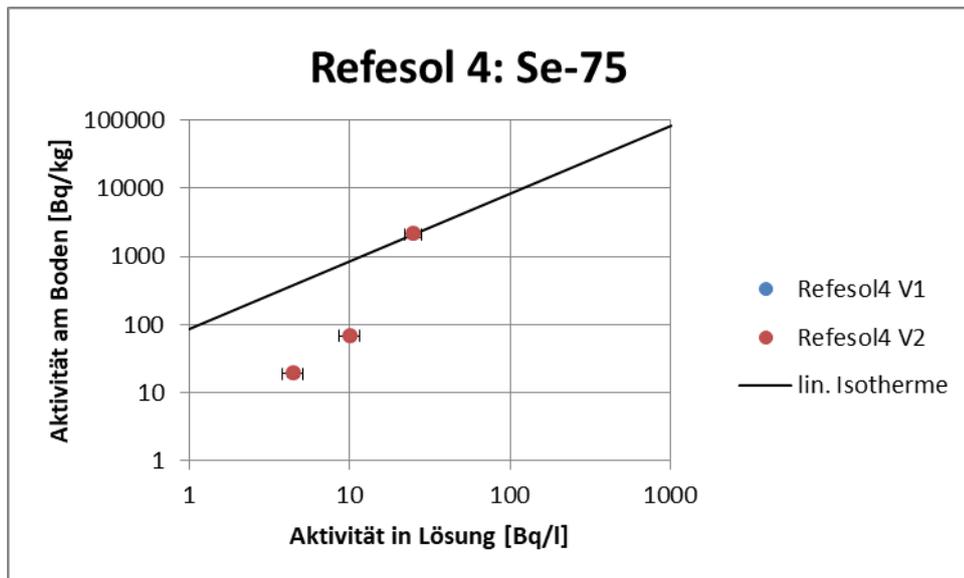


Abbildung 78: Darstellung der Aktivität von Se-75 in Lösung gegenüber der Aktivität von Se-75 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 51: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Se-75 für die Berieselungsversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	-	-	-
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	83,4	104,3	67,0
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	6,6	8,7	5,2
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	4,1	5,4	3,2
Grafoanalytisch	83,4		

11.2.2.3 I-129

Das I-129 konnte in den Versuchen für Refesol 4 als das mobilste Radionuklid identifiziert werden. Es konnte in allen Bodenschichten am Bodenmaterial sicher nachgewiesen werden (Abbildung 79). In der aquatischen Phase war es nur in der Bodenschicht 3 des 1. Versuchs nicht nachweisbar. Die Aktivität an der Bodensubstanz nimmt von Bodenschicht 1 zu Bodenschicht 3 ab. Die gelösten Aktivitäten sind in Versuch 1 etwa eine Größenordnung geringer. Es wird angenommen, dass während des vergleichsweise späten Ausbaus der Proben in Versuch 1 die Einwirkzeit der Bodenlösung zu einer fortführenden Adsorption führte. Im Fall des I-129 tritt der Effekt im Verhältnis zu den anderen betrachteten Radionukliden stärker auf, da die Aktivität der aquatischen Phase grundsätzlich erhöht ist. Im 2. Versuch sind die gelösten Aktivitäten wesentlich höher und nehmen klar von Bodenschicht 1 zu Bodenschicht 3 ab. Dadurch ist auch der Kd-Wert der 2. Versuche belastbarer.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

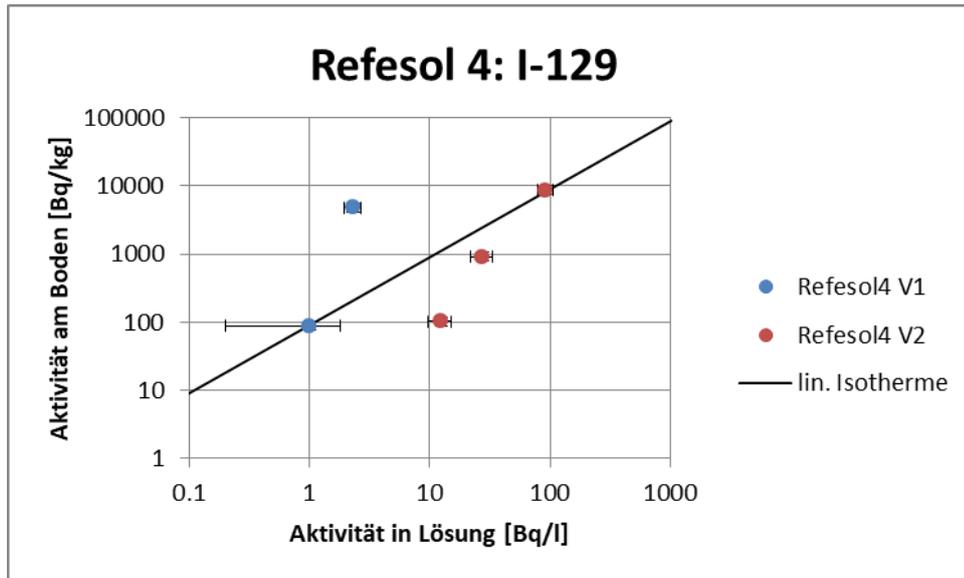


Abbildung 79: Darstellung der Aktivität von I-129 in Lösung gegenüber der Aktivität von I-129 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4

Tabelle 52: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für I-129 für die Berieselungsversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	2.095,8	2.835,6	1.549,1
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	87,7	505,0	41,4
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	-	-	-
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	94,2	127,5	69,6
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	33,1	47,7	23,4
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	8,1	12,0	5,6
Grafoanalytisch	87,9	-	-

11.2.2.4 Cs-134

Das gelöste Cs-134 ist in allen Bodenschichten dicht an der Nachweisgrenze oder darunter. Lediglich in der Bodenschicht 1 (Versuch 1) und in der Bodenschicht 3 (Versuch 2) wurden Befunde oberhalb der Nachweisgrenze ermittelt. Das adsorbierte Cs-134 konnte in allen 3 Bodenschichten mit geringen Messunsicherheiten nachgewiesen werden (Abbildung 80). Die adsorbierte Aktivität in Bodenschicht 1 ist erwartungsgemäß sehr hoch (~ 45.000 – 90.000 Bq/kg). In den folgenden Schichten wurden wesentlich geringere Aktivitäten (< 1.300 Bq/kg) nachgewiesen. Als Folge dieser Ergebnisse muss angenommen werden, dass die Radionuklidfront die Bodenschichten 2 und 3 nicht erreicht. Gleichzeitig können die Wertepaare dieser Bodenschichten nicht für die Bestimmung des grafoanalytischen Kd Werts berücksichtigt werden. Alle abgeleiteten Kd-Werte sind in

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

Tabelle 53 zusammengefasst. Aufgrund der hohen Unsicherheit der der aquatischen Phase ist der ermittelte Kd-Wert sehr unsicher.

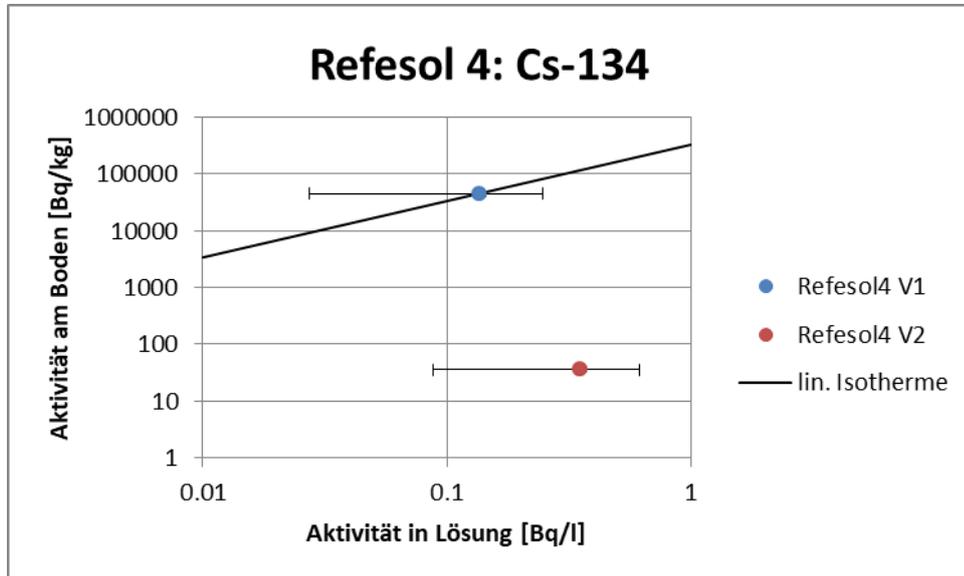


Abbildung 80: Darstellung der Aktivität von Cs-134 in Lösung gegenüber der Aktivität von Cs-134 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 53: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Cs-134 für die Berieselungsversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	332.916,4	183.1040,8	166.458,2
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	-	-	-
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	-	-	-
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	-	-	-
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	101,2	445,9	52,0
Grafoanalytisch	332.916,4	-	-

11.2.2.5 Ra-226

Der Boden Refesol 4 weist eine Hintergrundaktivität von ca. 8 Bq/kg Ra-226, welches aus der natürlichen U-238-Zerfallsreihe statt, auf. Die Messergebnisse sind in Abbildung 81 dargestellt. Ra-226 konnte in den Bodenschichten in beiden Versuchen mit geringen Messunsicherheiten nachgewiesen werden. In den Bodenschichten 1 sind 2.000 Bq/kg bis 5.000 Bq/kg adsorbiert, während in den Folgeschichten nur Ra-226 Aktivitäten von < 70 Bq/kg gemessen wurden. Das gelöste Ra-226 konnte im 1. Versuch nur in Bodenschicht 1, im Versuch 2 in allen Schichten bestimmt werden. Die Messunsicherheiten liegen bei etwa 29 % bis 48 %. In allen messbaren Schichten waren die Analyseergebnisse ähnlich (0,3 Bq/l und 0,7 Bq/l). Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass die Ausbreitungsfront die Bodenschichten 2 und 3 nicht erreicht hat, sodass die Wertepaare dieser Schichten nicht für die grafoanalytische Bestimmung des Kd-Wertes genutzt werden können. Alle Kd-Werte sind in Tabelle 54 zusammengefasst.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

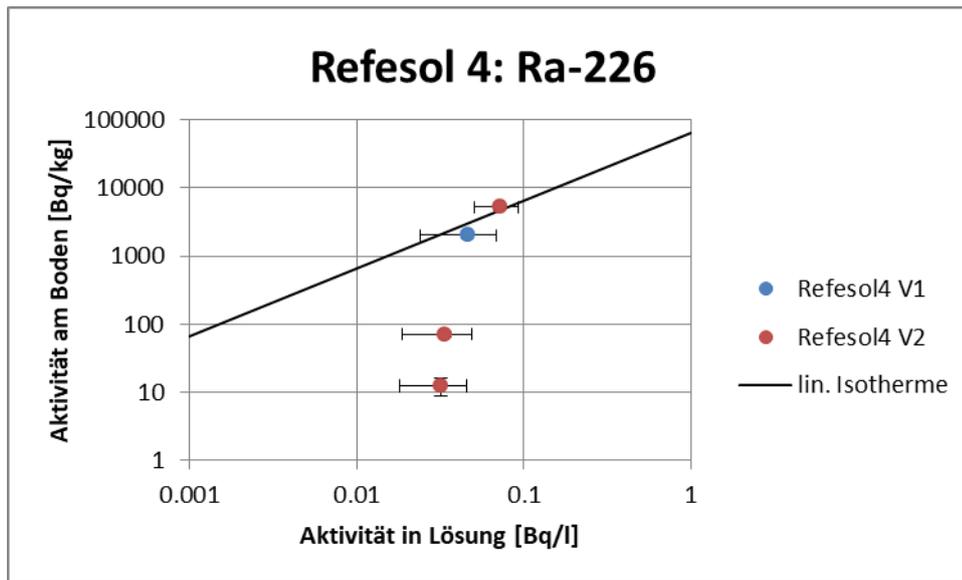


Abbildung 81: Darstellung der Aktivität von Ra-226 in Lösung gegenüber der Aktivität von Ra-226 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4

Tabelle 54: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Ra-226 für die Berieselungsversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	43.696,5	92.802,6	26.677,8
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	-	-	-
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	72.573,2	112.609,5	50.709,9
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	2.079,2	4.158,5	1.290,5
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	385,2	878,8	188,5
Grafoanalytisch	64.328,0	-	-

11.2.2.6 Np-237

Np-237 konnte in allen Bodenschichten der Versuche 1 und 2 sowohl in der Bodenlösung als auch adsorbiert an der Bodenmatrix nachgewiesen werden. Die Messunsicherheiten lagen zu meist unterhalb 20 %. Lediglich bei den Lösungen der Bodenschichten 2 und 3 des 1. Versuchs traten auf Grund der vergleichsweise niedrigen Aktivität erhöhte Messunsicherheiten auf (70 % - 80 %). Die Ergebnisse sind in Abbildung 82 dargestellt.

In Versuch 1 ist zu erkennen, dass Bodenschicht 1 eine erhöhte adsorbierte Aktivität von Np-237 aufweist, wo hingegen die Folgeschichten ähnliche und geringe Aktivitäten gemessen wurden. In Versuch 2 sind die adsorbierten Aktivitäten auch in der Bodenschicht 2 erhöht, was bedeutet, dass die Radionuklidfront tiefer in die Säule eingedrungen ist. Daher wurde für das grafoanalytische Verfahren auf die 3 Wertepaare aus den Bodenschichten 1 sowie Bodenschicht 2 Versuch 2 angewandt. Die Verteilungskoeffizienten sind in

Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden

Tabelle 55 zusammengefasst.

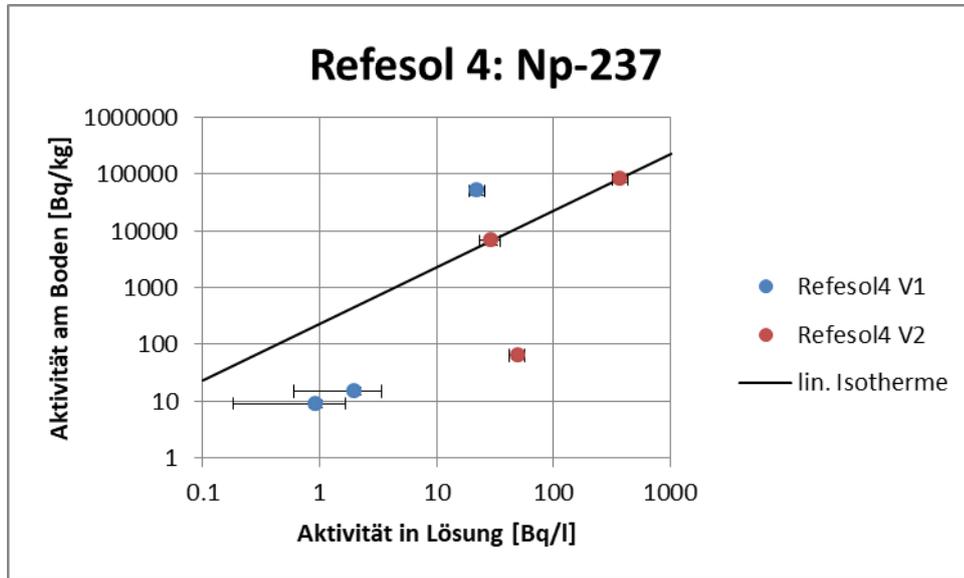


Abbildung 82: Darstellung der Aktivität von Np-237 in Lösung gegenüber der Aktivität von Np-237 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Tabelle 55: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Np-237 für die Berieselungsversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	2.292,0	3.101,0	1.694,1
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	7,4	28,7	3,7
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	9,8	56,9	4,6
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	221,3	299,4	163,5
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	231,0	332,2	163,6
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	1,1	1,6	0,8
Grafoanalytisch	228,8	-	-

11.2.2.7 U-238

Die Bestimmung der U-238 Aktivitäten konnte in beiden Versuchen in allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Bodenlösung durchgeführt werden (Abbildung 83). Die Messunsicherheiten für die gammaspektrometrischen Analysen am Bodenmaterial liegen bei geringen 15 %. Auf Grund der erwarteten geringen Aktivitätskonzentrationen in der Bodenlösung wurden alphaspektrometrische Verfahren zur Analyse eingesetzt. Die Messunsicherheiten nehmen mit abnehmender Aktivitätskonzentration zu und betragen 32 % und 95 %. Die Bodenschicht 2 in Versuch 1 sowie beide Bodenschichten 3 sind charakterisiert durch eine U-238-Aktivität zwischen 8 Bq/kg und 10 Bq/kg am Feststoff (entspricht der Hintergrundaktivität des unbeaufschlagten Boden) sowie 2 mBq/l und 9 mBq/l in der Bodenlösung. Daraus wird abgeleitet, dass das zugeführte U-238 in Versuch 1 nicht die Bodenschichten 2 und 3 und in Versuch 2 nicht die Bodenschicht 3 erreichte. Aufgrund der Analyseergebnisse wurde die grafoanalytische Auswertung nur mit den Wertepaaren der obersten Bodenschicht durchgeführt. Die Verteilungskoeffizienten sind in Tabelle 56 zusammengefasst.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

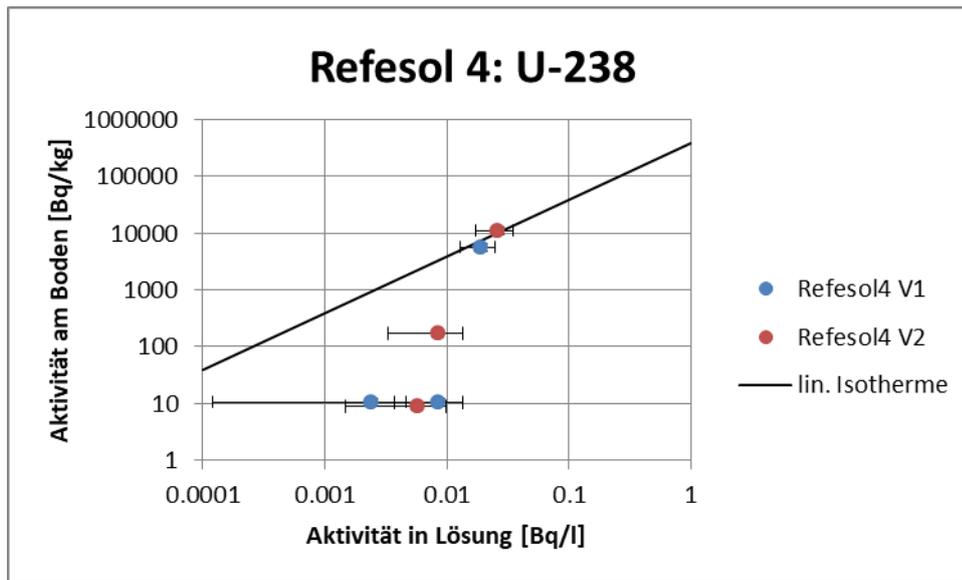


Abbildung 83: Darstellung der Aktivität von U-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von U-238 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4

Tabelle 56: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für U-238 für die Berieselungsversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	301.510,4	509.907,4	194.154,4
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	1.211,1	3.239,3	655,7
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	4.434,6	101.997,9	1.933,0
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	432.746,9	754.028,8	274.503,6
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	20.361,5	60.040,6	10749,8
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	1.573,3	6.959,3	768,5
Grafoanalytisch	301.510,4	-	-

11.2.2.8 Pu-238

Pu-238 konnte in allen aquatischen Phasen nachgewiesen werden. Auch war die Aktivität in der jeweils 1. Bodenschicht sowie in der 2. Bodenschicht von Versuch 2 gut bestimmbar. Für die Bodenschichten 2 des 1. Versuchs und die jeweilige 3. Bodenschicht waren die Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze (Abbildung 84). Die Ergebnisse zeigen, dass die Radionuklidfront im ersten Versuch nicht die Bodenschichten 2 und 3 erreichte. Im 2. Versuch breitete sich die Front bis in die 2. Bodenschicht aus. Daher wurde für das grafoanalytische Verfahren die Wertepaare der 1. Bodenschichten und die Bodenschicht 2 des 2. Versuchs berücksichtigt. Die Zusammenfassung der Kd-Werte ist in Tabelle 57 dokumentiert.

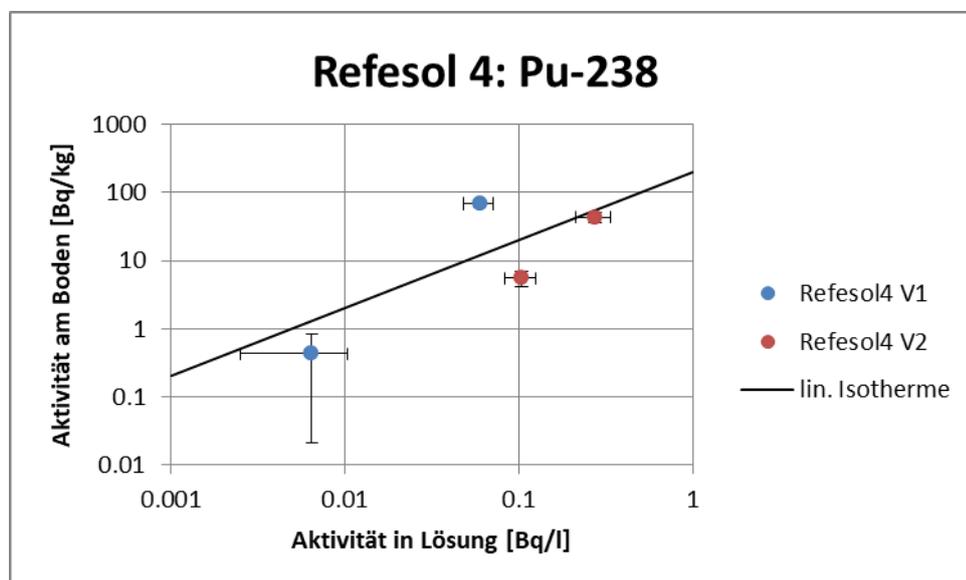


Abbildung 84: Darstellung der Aktivität von Pu-238 in Lösung gegenüber der Aktivität von Pu-238 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4

Tabelle 57: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Pu-238 für die Berieselungsversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	1.146,7	1.599,8	838,3
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	-	-	-
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	65,7	329,1	1,9

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	158,3	238,5	108,1
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	53,0	82,9	33,1
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	-	-	-
Grafoanalytisch	185,0	-	-

11.2.2.9 Am-241

Am-241 konnte in allen Bodenschichten sowohl am Bodenmaterial als auch in der Bodenlösung nachgewiesen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 85 dargestellt. Das Am-241 ließ sich mit geringen Messunsicherheiten sowohl am Bodensubstrat als auch in der Lösung bestimmen (10 % bis 38 %). Die Am-241-Aktivitätskonzentrationen in der Bodenlösung sind versuchsspezifisch für alle Bodenschichten im Rahmen der Messunsicherheiten gleich. In den Bodenschichten 1 sind die adsorbierten Aktivitäten erhöht. Nur in der Bodenschicht 2 des 2. Versuchs wurden leicht erhöhte Aktivitäten nachgewiesen, sodass angenommen werden kann, dass der oberste Bodenhorizont von der Radionuklidfront durchdrungen wurde. Alle anderen Schichten zeigen nur eine minimale Menge an adsorbierten Am-241. Da die Front des Am-241 nur die Bodenschicht 1 sicher durchquert hat, wurde für die grafoanalytische Auswertung lediglich auf diese beiden Wertepaare zurückgegriffen. In Tabelle 58 sind alle abgeleiteten Kd-Werte zusammengefasst.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

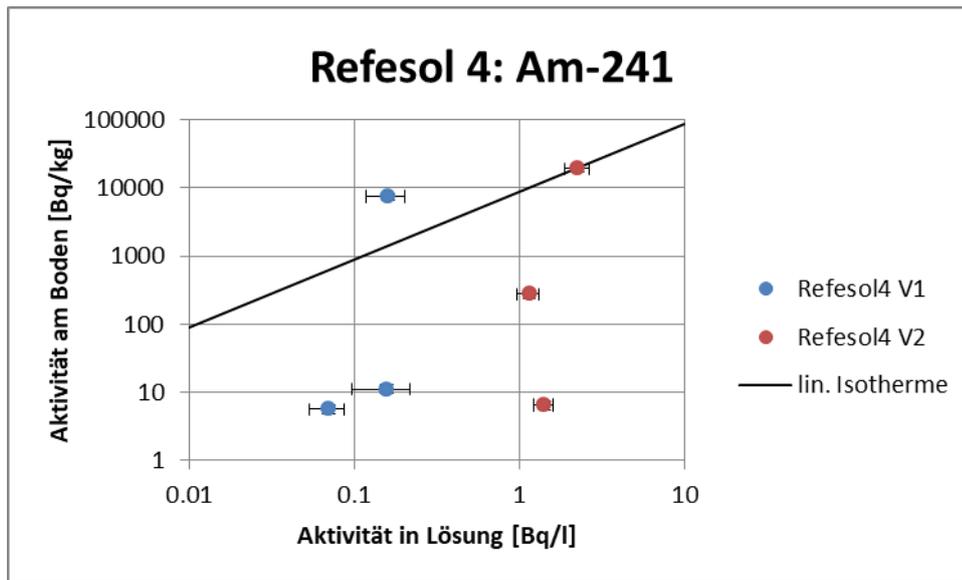


Abbildung 85: Darstellung der Aktivität von Am-241 in Lösung gegenüber der Aktivität von Am-241 am Boden für die Berieselungsversuche Refesol 4

Tabelle 58: Zusammenstellung der berechneten Kd-Werte für Am-241 für die Berieselungsversuche Refesol 4

	Kd-Wert [l/kg]	Max. Kd-Wert [l/kg]	Min. Kd-Wert [l/kg]
Versuch 1 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	46.603,2	70.224,1	33.025,9
Versuch 1 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	69,9	129,8	43,0
Versuch 1 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	80,1	121,3	54,9
Versuch 2 – Schicht 1: 0,00 - 0,05 m	8.507,5	11.275,0	6.544,2
Versuch 2 – Schicht 2: 0,05 - 0,10 m	239,8	324,5	177,3
Versuch 2 – Schicht 3: 0,10 - 0,15 m	4,4	6,0	3,3
Grafoanalytisch	8.698,0	-	-

11.2.2.10 Analyse des Perkolates

In Tabelle 59 und Tabelle 60 sind die Analysen der Perkolatproben zusammengefasst. Mit „Perkolat 0“ ist dabei das letzte Perkolat gemeint, also dasjenige, das am Ende des Versuchs gewonnen wurde. Die weiteren Perkolate mit den Bezeichnungen „-1“, „-2“ etc. sind das vor- bzw. drittletzte Perkolat usw. Gemäß der Leistungsbeschreibung wurden die letzten 6 Perkolate mittels Gammaskopimetrie (Bestimmung von Se-75, Cs-134, I-129, Np-237 und Am-241) analysiert. Die Analyse von Ni-63 und Pu-238 erfolgte mittels LSC bzw. Alphaspektrometrie an den letzten 3 Perkolaten. Zur Erzielung genauerer Messwerte wurden die letzten 3 Proben zusätzlich auch auf U-238, Ra-226 (hier nur Perkolat 0) und Am-241 mittels Alphaspektrometrie analysiert. Für Ni-63 sind die Ergebnisse uneinheitlich. Während im ersten Berieselungsversuch in den letzten drei Perkolaten zwischen 1,6 Bq/l und 2,3 Bq/l gemessen wurden, lag die Aktivitätskonzentration beim zweiten Versuch zwischen 3,8 Bq/l und 15 Bq/l, wobei das letzte Perkolat die höchste Aktivitätskonzentration aufwies. Se-75 konnte in keinem der sechs Perkolate nachgewiesen. Bei I-129 zeigt sich ebenfalls ein differenziertes Bild. Während im ersten Versuch die Aktivitätskonzentration sehr ähnlich zwischen 1,4 Bq/l und 2,3 Bq/l liegt, werden im zweiten Versuch 6 Bq/l – 24 Bq/l gemessen. Bei Cs-134 konnte im ersten Berieselungsversuch in keinem Perkolat eine Aktivitätskonzentration oberhalb der Nachweisgrenze ermittelt werden. Beim zweiten Versuch hingegen, werden in allen Perkolaten 0,21 Bq/l bis 0,44 Bq/l gemessen, im letzten Perkolat sogar 1,0 Bq/l. Ra-226, U-238 und Np-237 werden in einzelnen Fällen ebenfalls nachgewiesen, wobei beim letzten Perkolat des zweiten Versuchs die höchsten Aktivitätskonzentrationen vorliegen. Bei Pu-238 zeigt sich folgendes Bild: im ersten Versuch werden deutlich messbare Aktivitätskonzentrationen um 0,06 Bq/l in den letzten drei Perkolaten gemessen. Beim zweiten Versuch wird Pu-238 immer noch gefunden, aber auf deutlich niedrigerem Niveau. Die Aktivitätskonzentration von Am-241 liegt bei allen Perkolaten relativ ähnlich im Bereich von 0,14 Bq/l bis 0,37 Bq/l.

Wie für Refesol 2 waren die Ergebnisse sehr überraschend, da angenommen wurde, dass der Boden die Radionuklide so stark retardiert, dass keine Radionuklide im Perkolat nachzuweisen sind. Jedoch können die Ergebnisse mit den gewonnenen Erkenntnissen erklärt werden. Aufgrund der Sorptionsprozesse sind große Mengen der Radionuklide an der Feststoffsubstanz gebunden. Es gibt einzelne Ausreißer, wie z. B. I-129, bei dem die Perkolataktivitäten zwischenzeitlich sehr stark angestiegen sind. Der Großteil der Analyseaktivitäten je Radionuklid bleibt jedoch im engen Rahmen. Wie für Refesol 2 besteht die Auffassung, dass die Radionuklide nicht vollständig durch Sorption aus der Bodenlösung gefiltert werden. Je geringer die gelöste Aktivität ist desto langsamer laufen die Sorptionsprozesse ab. Auch am Refesol 4 ist für das Ni-63 die Sorptionshemmung sehr relevant.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Auffällig sind auch die ähnlichen Aktivitäten der Perkolatanalysen von Refesol 2 und 4, was nochmals unterstreicht, dass die Sorptionsprozesse mit fallender Aktivität deutlich langsamer ablaufen.

Tabelle 59: Analyse der Radionuklidaktivitäten im Perkolat des 1. Berieselungsversuch Refesol 4

	Perkolat 0 [Bq/l]	Perkolat -1 [Bq/l]	Perkolat -2 [Bq/l]	Perkolat -3 [Bq/l]	Perkolat -4 [Bq/l]	Perkolat -5 [Bq/l]
Ni-63	2,3	1,8	1,6	n. b.	n. b.	n. b.
Se-75	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
I-129	2,0	1,9	1,7	1,4	1,6	2,3
Cs-134	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ra-226	0,0055	n. b.				
Np-237	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
U-238	0,0021	0,0016	0,0016	n. b.	n. b.	n. b.
Pu-238	0,073	0,048	0,052	n. b.	n. b.	n. b.
Am-241	0,228	0,147	0,141	0,22	0,16	0,16

Tabelle 60: Analyse der Radionuklidaktivitäten im Perkolat des 2. Berieselungsversuch Refesol 4

	Perkolat 0 [Bq/l]	Perkolat -1 [Bq/l]	Perkolat -2 [Bq/l]	Perkolat -3 [Bq/l]	Perkolat -4 [Bq/l]	Perkolat -5 [Bq/l]
Ni-63	15,2	5,15	3,81	n. b.	n. b.	n. b.
Se-75	< 0,2	< 0,2	< ,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
I-129	8,4	8,8	11,7	23,6	14,3	6,0
Cs-134	1,0	0,21	0,38	0,41	0,43	0,44
Ra-226	0,087	n. b.				
Np-237	1,0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
U-238	0,070	0,0054	0,0025	n. b.	n. b.	n. b.
Pu-238	0,020	0,0016	0,0018	n. b.	n. b.	n. b.
Am-241	0,37	0,169	0,17	0,22	0,17	0,23

11.2.3 Zusammenfassung

Entsprechend der Aufgabenstellung wurden die Bodensäulen für ein halbes Jahr diskontinuierlich mit 3 mm über ca. 3 Stunden beregnet. Aus organisatorischen Gründen konnte das Labor in zwei Fällen nicht wie geplant betreten werden, sodass es in den Versuchen zu Ruhephasen kam, welche durch eine Verlängerung der Versuchsdauer bzw. verstärkte Berieselungsmengen ausgeglichen wurden. Auf diese Weise konnte effektiv eine Berieselungszeit eines halben Jahres sowie die vorgesehene Berieselungsmenge eingehalten werden. Diese Versuchsabweichungen hatten keine signifikanten Auswirkungen auf die Messergebnisse der Bodenfeuchte.

Auf Grund der zu erwartenden niedrigen Aktivitätskonzentrationen im Porenwasser in Verbindung mit der geringen Probenmenge wurden in Abweichung zum Angebot für einzelne Radionuklide anstatt gammaspektrometrischer Verfahren deutlich nachweisstärkere, jedoch auch viel aufwändigere alphaspektrometrische Verfahren eingesetzt. Für alle Radionuklide konnten Analysen für mindestens eine Bodenschicht erfolgreich durchgeführt werden, wobei in den Bodenlösungen auf Grund der teilweise niedrigen Aktivitätskonzentrationen mitunter erhöhte Messunsicherheiten auftraten.

Eine wichtige Erkenntnis der Experimente war analog zu den Einstauversuchen, dass es bei geringen Aktivitäten in der Bodenlösung zu einer Hemmung der Sorptionsprozesse kommt. Dadurch sind die berechneten Kd-Werte der Bodenschichten 2 und 3 mit Ausnahme des I-129 niedriger und spiegeln nicht den bodenspezifischen Kd-Wert wider. Weiterhin bewirkt die verlangsamte Sorption eine nicht lineare Abnahme der Aktivität in der Bodenlösung. In der Konsequenz der sinkenden Radionuklidaktivität der Bodenlösung sank die Sorptionsgeschwindigkeit mit zunehmender Tiefe bis sie quasi zum Erliegen kam und eine quasi minimale Radionuklidaktivität resultierte, sodass im Perkolat alle Radionuklide sichtbar waren. Besonders hohe Aktivitäten waren für I-129 und Ni-63 gemessen worden.

12 Simulation der Experimente

Die Simulation erfolgte mit dem von Kahnt et al. (2016) entwickelten chemischen Transportmodell. Das in GoldSimTM implementierte hydraulische Modell basiert im Wesentlichen auf der Richards-Gleichung zur Beschreibung des Wasserflusses im ungesättigten Porenraum. Das chemische Modell ist in PhreeqC implementiert und berechnet für jeden Zeit- bzw. Transportschritt die neuen Gleichgewichte der Aktivitäten in der flüssigen Bodenlösung und der adsorbier-

ten Aktivität an organischem Material, Ton sowie Fe-/Al-Oxiden. Aus den Verhältnissen der flüssigen und adsorbierten Phase wird der Kd-Wert abgeleitet. In den nächsten Kapiteln folgt der Vergleich der gemessenen und simulierten Ergebnisse der Feuchtemessungen und der Kd-Werte.

12.1 Bodenfeuchte

Die Simulation der Bodenfeuchte wurde für die 1. Versuche für Refesol 2 und Refesol 4 durchgeführt. Ursprünglich sollten die vorab ermittelten Parameter die Randbedingungen darstellen (Anlage 1). Dies führte aber zu einer schlechten Anpassung der Messwerte, sodass in Anlehnung an die vorab ermittelten Parameter eine Kalibrierung durchgeführt wurde.

Zudem wurden 2 Modellanpassungen durchgeführt. Entsprechend der Dokumentation (Kahnt et al., 2016) wurde das hydraulische Modell mit 10 vertikalen Zellen implementiert. Im Rahmen der Simulation der Einstauversuche musste festgestellt werden, dass die Diskretisierung für die Versuchsanordnung zu grob ist. Daher wurde jede Zelle in weitere 10 Zellen unterteilt, sodass die vertikale Säule durch insgesamt 100 Zellen beschrieben wird. Die zweite Modellanpassung fand für die Berechnung der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit statt. In Kahnt et al. (2016) wird beschrieben, dass die ungesättigte hydraulische Leitfähigkeit ein Produkt aus der gesättigten hydraulischen Leitfähigkeit und einem Korrekturterm ist. Dieser ist eine Kombination aus dem von Mualem (1967) entwickelten Modell und der Saugspannungskurve (van Genuchten, 1980):

$$K = \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}\right)^l \cdot \left[1 - \left(1 - \left(\frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}\right)^{\frac{1}{m}}\right)^m\right]^2$$
$$k(\psi_M) = K \cdot k_s$$

K	Korrekturterm [-]
l	Kalibrierparameter/Tortuositätsfaktor des Porenraums [-]
k_s	gesättigte hydraulische Leitfähigkeit [m/s]
θ_0	Wassergehalt ab dem der Makroporenfluss zu erwarten ist
θ_s	Wassergehalt bei Sättigung [-]
θ_r	residualer Wassergehalt [-]
n, m	van Genuchten-Parameter [-]

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

In Mualem (1967) wurde empfohlen den Parameter l als Konstante mit 0,5 anzunehmen. Heute ist bekannt, dass der Parameter sowohl größere als auch kleinere Werte annehmen kann (Springer, 2014). Als Konsequenz wurde der Parameter l als Kalibrierparameter in das Modell eingeführt, um die Kurvenform des Korrekturterms beeinflussen zu können. Die in Kahnt et al. (2016) definierte Untergrenze der ungesättigten hydraulischen Leitfähigkeit von $1E-11$ m/s fällt weg.

12.1.1 Refesol 2

Die Simulation der Berieselungsversuche mit den im Vorfeld (Anlage 1) erfassten Parametern zeigte keine gute Übereinstimmung mit den Messwerten, sodass eine Kalibrierung der Werte erfolgte. Die Kalibrierung wurde iterativ durchgeführt. Hierfür wurde darauf geachtet, dass die simulierte, infiltrierte Gesamtwassermenge am Ende der Versuchszeit dem Messwert entsprach. Für die Kalibrierung der Form der Kurvenscharen (Feuchtigkeitskurven) wurden die Parameter Wassergehalt bei Sättigung, gesättigte hydraulische Leitfähigkeit sowie die van Genuchten-Parameter α , n und l so angepasst, dass eine möglichst präzise Abbildung der gemessenen Kurven erzeugt werden konnte. Tabelle 61 und Tabelle 62 fassen die final kalibrierten Randbedingungen für die hydraulische Modellierung zusammen.

Tabelle 61: Kalibrierte Wassergehalte zur modelltechnischen Beschreibung der van Genuchten Kurve für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch

Initial [%]	Sättigung [%]	Feldkapazität [%]	Welkepunkt [%]	residual [%]
40,20	45,20	40,20	9,50	2,20

Tabelle 62: Kalibrierte gesättigte Leitfähigkeit und van Genuchten Parameter für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch

gesättigte hydraulische Leitfähigkeit [cm/day]	α [1/cm]	n [-]	m [-]	l [-]
2,9	0,01	3,75	0,73	-0,3

Die modellierten Feuchtwerte werden in Abbildung 86 mit dem gemessenen Feuchtigkeitskurven gegenübergestellt. Als SMT werden die eingebauten Messsonden, als Sim die Simulationsergebnisse bezeichnet. Die aufgegebene Menge Wasser sowie die entsprechenden Zeiten waren klar definiert, sodass in der Kalibrierung das Hauptaugenmerk auf der Abbildung der gemessenen Feuchtebereiche lag. Die Sonde SMT 4 fand darin keine Berücksichtigung, da sie unplausibel hohe Werte aufgezeichnet hat. Die Ursache ist in Kapitel 11.1.1 diskutiert. Die Sonden SMT 1

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

bis SMT 3 zeigten durchgängig ähnliche Feuchtigkeiten an. Auch in der Simulationen sind die Differenzen kleiner 2 %. Die Abbildung der Messverläufe der Sonden SMT 5 und SMT 6 kann für die Unterkante durchaus realisiert werden. Es ist jedoch auffällig, dass die modellierten Feuchtigkeitsverläufe (Sim 5 und Sim 6) stärker durch die zeitliche Berieselung schwanken. Dies kann ein Indiz für die Ausbildung präferierter Fließwege in den Experimenten gesehen werden, wie es auch bereits in Kapitel 11.1.1 diskutiert wurde. Das aufgegebene Wasser wird über diese Fließwege schneller transportiert, sodass die Messsonden keine kurzfristig hohe Befeuchtung aufzeichnen können.

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

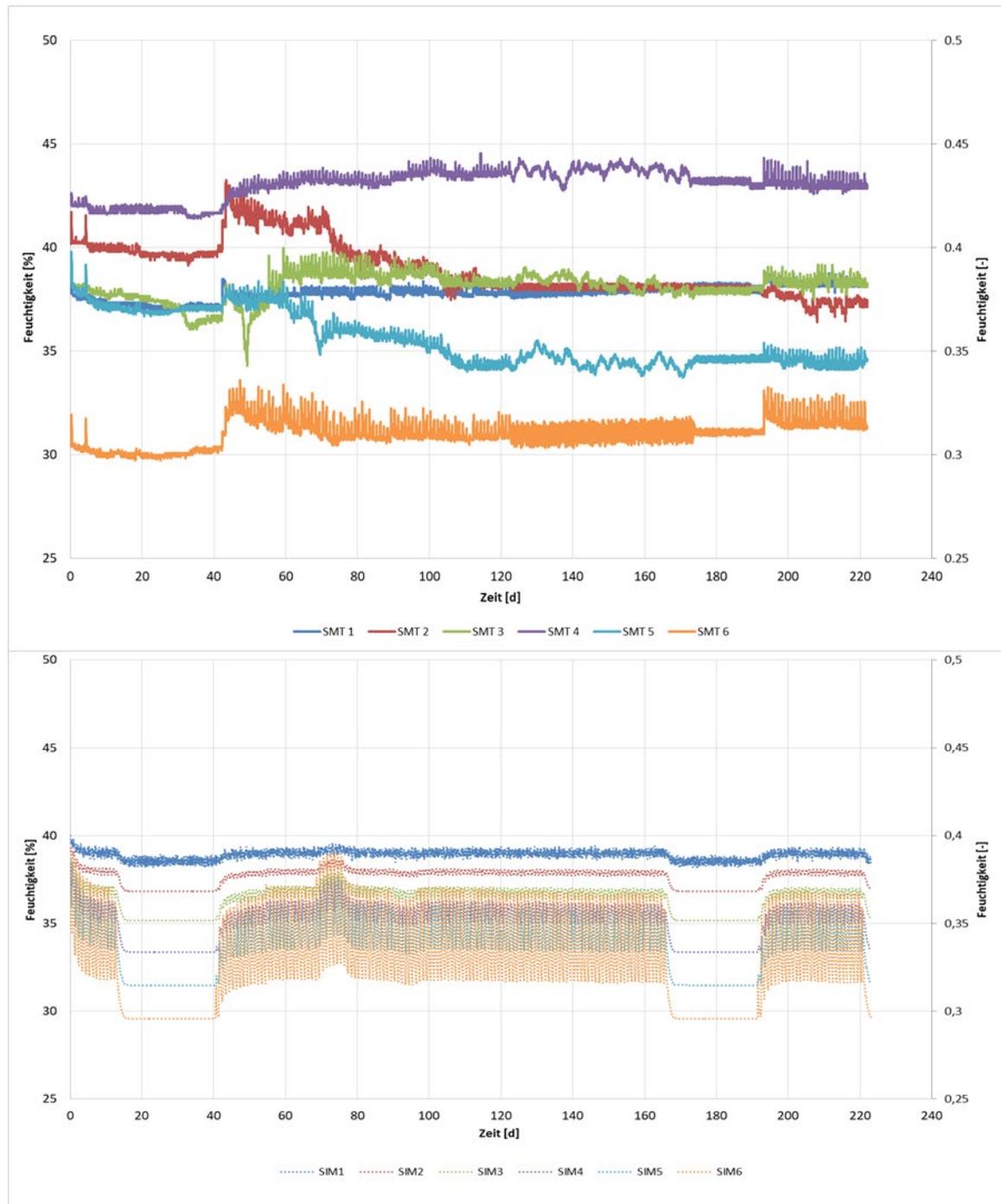


Abbildung 86: Vergleich von modellierten und gemessenen Feuchtigkeitskurven in der Bodensäule des Versuchs 1 am Boden Refesol 2

12.1.2 Refesol 4

Die Simulation der Einstauversuche mit den im Vorfeld (Anlage 1) erfassten Parametern zeigte keine gute Übereinstimmung mit den Messwerten, sodass eine Kalibrierung der Werte erfolgte.

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

Die Kalibrierung wurde iterativ durchgeführt. Hierfür wurde darauf geachtet, dass die simulierte, infiltrierte Gesamtwassermenge am Ende der Versuchszeit dem Messwert entsprach. Für die Kalibrierung der Form der Kurvenscharen (Feuchtigkeitskurven) wurden die Parameter Wassergehalt bei Sättigung, gesättigte hydraulische Leitfähigkeit sowie die van Genuchten-Parameter alpha, n und l so angepasst, um eine möglichst präzise Abbildung der gemessenen Kurven zu erzeugen. Tabelle 63 und Tabelle 64 fassen die final kalibrierten Randbedingungen für die hydraulische Modellierung zusammen.

Tabelle 63: Kalibrierte Wassergehalte zur modelltechnischen Beschreibung der van Genuchten Kurve für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch

Initial [%]	Sättigung [%]	Feldkapazität [%]	Welkepunkt [%]	residual [%]
32,10	43,28	32,10	6,50	1,00

Tabelle 64: Kalibrierte gesättigte Leitfähigkeit und van Genuchten Parameter für den Boden Refesol 2 - Einstauversuch

gesättigte hydraulische Leitfähigkeit [cm/day]	alpha [1/cm]	n [-]	m [-]	l [-]
129,0	0,01	3,00	0,67	-0,8

Die modellierten Feuchtwerte werden in Abbildung 87 mit dem gemessenen Feuchtigkeitskurven verglichen. Als SMT werden die eingebauten Messsonden, als Sim die Simulationsergebnisse bezeichnet. Die aufgegebene Menge Wasser sowie die entsprechenden Zeiten waren klar definiert, sodass in der Kalibrierung das Hauptaugenmerk auf der Abbildung der gemessenen Feuchtebereiche lag. Als Grenzen wurden gewählt die Feuchtigkeit der Sonden SMT 1 und SMT 6 angesetzt. Die Peaks in den Messkurven sind durch technische Probleme (Luft im ablaufenden System) nicht real. Die Abweichung der simulierten von den gemessenen Kurven sind für die Messsonden SMT 1 und SMT 4 bis SMT 6 gering (> 2 %). Die Sonden SMT 2 und SMT 3 passen nicht in den erwarteten vertikalen Verlauf. Es wird angenommen, dass die Messgenauigkeit der Sonden sowie präferierter Fließwege Ursache für die Werte sind.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

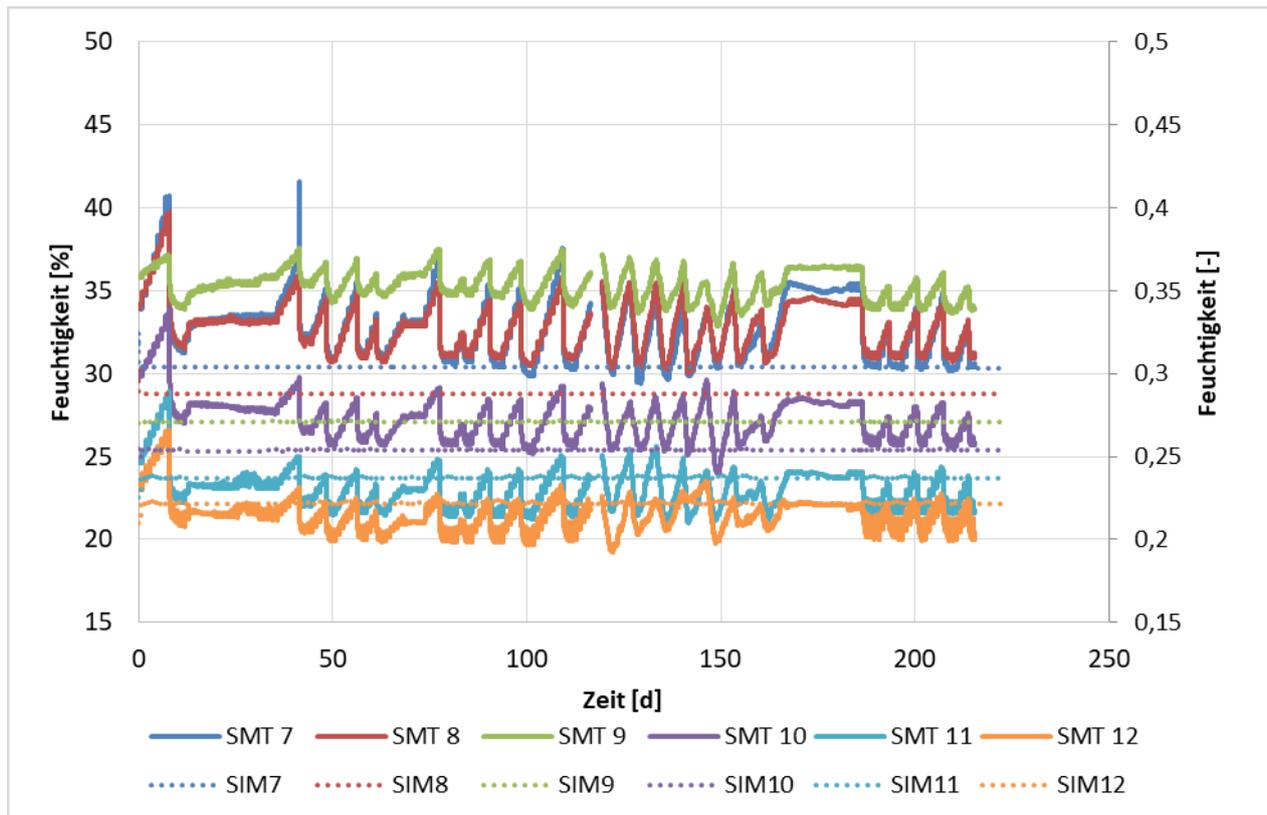


Abbildung 87: Vergleich von modellierten und gemessenen Feuchtigkeitskurven in der Bodensäule des Versuchs 2 am Boden Refesol 4

12.2 Kd-Werte

Aus Kapitel 11 konnte grundsätzlich festgestellt werden, dass für zahlreiche Radionuklide die ermittelten Verteilungskoeffizienten der Bodenschichten 2 und 3 nicht mit dem bodenspezifischen Kd-Wert vergleichbar sind. Als Grund sehen die Autoren die schwache Kinetik der Sorptionsreaktionen bei geringen Aktivitäten der Bodenlösung.

Im Modell werden basierend auf einer Vielzahl von Gleichgewichtsreaktionen in der aquatischen Phase sowie zur Beschreibung der Sorption an organischem Kohlenstoff (Huminsäuren), Tonpartikeln und Fe-/Al-Oxiden die Aktivitäten der Radionuklide in der Bodenlösung bzw. adsorbiert an der jeweiligen Feststoffsubstanz berechnet. Aus dem Quotient der Summe der adsorbierten Aktivität und der aquatischen Aktivität wird der Kd-Wert berechnet. Details zum Modellaufbau sind Kahnt et al. (2016) zu entnehmen. Einflussnehmende Prozesse, die mit dem Modell nicht abgebildet werden können, werden nachfolgend aufgeführt:

Experimentelle Bestimmung von Kd- Werten für endlagerrelevante Radio- nuklide und Refesol- Böden

1. Die Schwäche des chemischen Modellteils ist die Datengrundlage. Die implementierten Konstanten für die Gleichgewichtsreaktionen wurden für ausreichend hohe Konzentrationen/
Aktivitäten unter definierten Laborbedingungen abgeleitet, sodass mögliche Hemmungen in Folge zu niedriger Aktivitäten nicht abgebildet werden können. Für die Bewertung hat dies folgende Konsequenz:
 - Für die Nachrechnung der Versuchsreihen insbesondere für die Bodenschichten 2 und 3 kommt es zu deutlichen Abweichungen (i. d. R. Überschätzungen des simulierten Verhältnisses).
2. Wenn die adsorbierte Radionuklidfront in mitten einer Bodenschicht liegt, wird analytisch ein Misch-Kd-Wert bestimmt, da Porenwasser bzw. Bodensubstanz vor und nach der Ausbreitungsfront analysiert werden, sodass das Verhältnis adsorbiert und gelöst verzerrt wird. Im Modell wird die gesamte Scheibe homogen betrachtet.
3. (Co-) Ausfällungen werden von dem Modell nur teilweise berücksichtigt, da stets von geringen Konzentrationen/Aktivitäten in der Bodenlösung ausgegangen wurde. Aufgrund des angesetzten Radionuklidcocktails und den vorherrschenden pH-Eh-Verhältnissen können Radionuklide anfälliger für Ausfällungen sein, was anhand der Experimente zu Wandadsorption und Fällung (Anlage 2) bestätigt werden konnte. Die Ausfällung kann jedoch aufgrund der geringen Aktivitäten nie zu 100 % ausgeschlossen werden.

Im nachfolgenden Kapitel werden die Kd-Werte von Ni-63, Se-75, I-129, Cs-134, Ra-226, Np-237, U-238, Pu-238 und Am-241 radionuklid- und bodenspezifisch zusammengefasst, wobei stets auf die benannten Fehlerquellen verwiesen wird. Verglichen werden die Simulationsergebnisse (blau) mit den untersten 3 Bodenschichten, die aus der Analytik der Berieselungsversuche ableitbar waren (rot und grün). Berücksichtigung finden zudem die Messunsicherheiten, die im Zuge der Radioanalytik ermittelt wurden.

12.2.1 Refesol 2

12.2.1.1 Ni-63

In Abbildung 88 sind die Kd-Werte von Ni-63 für den Berieselungsversuch mit dem Boden Refesol 2 gegenübergestellt. In der Bodenschicht 1 liegen die im Experiment ermittelten Kd-Werte > 1.000 l/kg. Die Simulation des Versuchs berechnete einen Kd-Wert von etwa 100 l/kg und unterschätzt die experimentellen Kd-Werte. Da die Messunsicherheiten für Ni-63 gering sind und

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

augenscheinlich genug Aktivität in den Boden eingebracht wurde, ist davon auszugehen, dass die Experimente den bodenspezifischen Kd-Wert richtig abbilden. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die im Modell implementierten Gleichgewichtskonstanten den realen Zustand nicht präzise abbilden können. Die experimentellen Kd-Werte der Bodenschichten 2 und 3 sind kleiner 150 l/kg und unterschätzen die die Simulationsergebnisse leicht. Allerdings sind sie systematisch geringer als in Bodenschicht 1. Dies ist eindeutig auf die geringe Aktivität in der mobilen Phase zurückzuführen und der damit verbundenen geringeren Sorptionsaffinität, was in der Modelldatenbank so nicht berücksichtigt wird (Punkt 1).

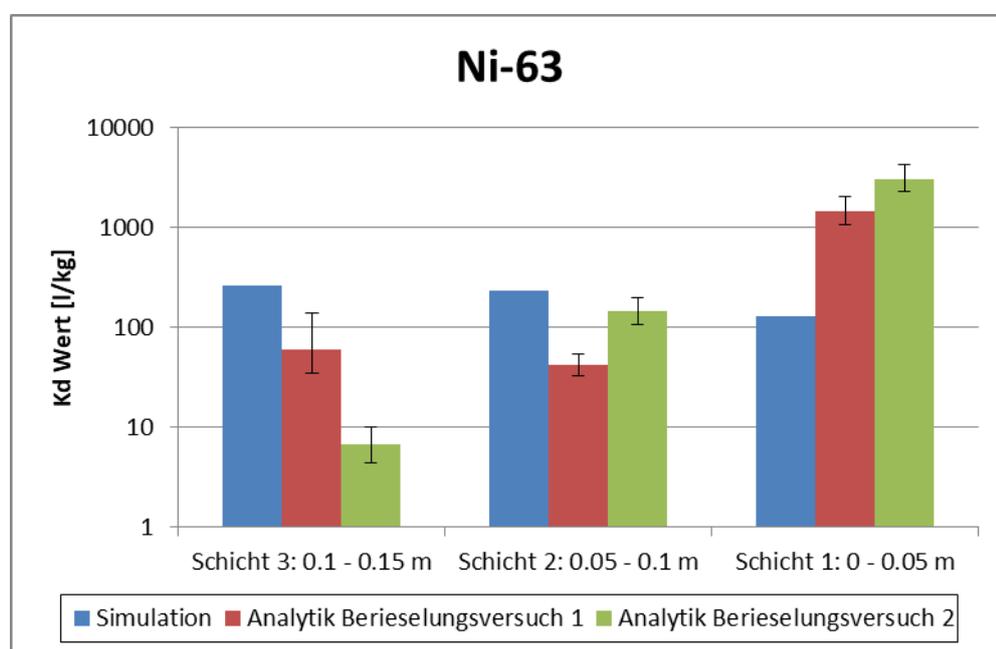


Abbildung 88: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Ni-63 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

12.2.1.2 Se-75

Die Kd-Werte des Se-75 für den Berieselungsversuch mit dem Boden Refesol 2 werden in Abbildung 89 dargestellt. Im ersten Versuch konnten keine Aktivitäten in der Bodenlösung nachgewiesen werden, da die Se-75-Konzentration in der synthetischen Grundwasserlösung zu gering war. Diese wurde daher für den 2. Berieselungsversuch deutlich erhöht. Analog zu den Einstauversuchen wird deutlich, dass die Sorptionsfähigkeit von Se-75 wesentlich höher ist, als es das Modell prognostiziert. Die experimentell abgeleiteten Kd-Werte sind in allen Bodenschichten deutlich höher als die vorhergesagten Werte. In der Bodenschicht 1 liegt er zwischen 40 l/kg bis 63 l/kg, während der Modellwert etwa 0,003 l/kg beträgt. Die Ursache für die Modellunterschätzung wird

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

in der Datenbasis der chemischen PhreeqC-Kalkulationen gesehen. Das gesamte Modell berücksichtigt Gleichgewichtsreaktionen, die in der aquatischen Phase auftreten, Sorption an Tonpartikel sowie an Eisen-/Aluminiumoxiden, Ionenaustauschreaktionen und Sorption an Humin- bzw. Fulvosäuren. In der Datenbank sind aber nur Gleichgewichtsreaktionen des Se-75 mit Eisen-/Aluminiumoxiden hinterlegt. Alle anderen Sorptionsprozesse fehlen. Eine ergänzende Recherche der fehlenden Prozesse könnte die Modellergebnisse verbessern. Eine weitere Ursache für die massive Abweichung können auch (Co-) Ausfällungen sein (Punkt 3). Entsprechend verschiedener Eh-pH-Diagramme (Takeno, 2005) werden Se-Isotope unter den vorherrschenden Bedingungen im ungelösten Zustand angetroffen. Auch die unabhängigen Test (Anlage 1) deuten auf Ausfällungen hin.

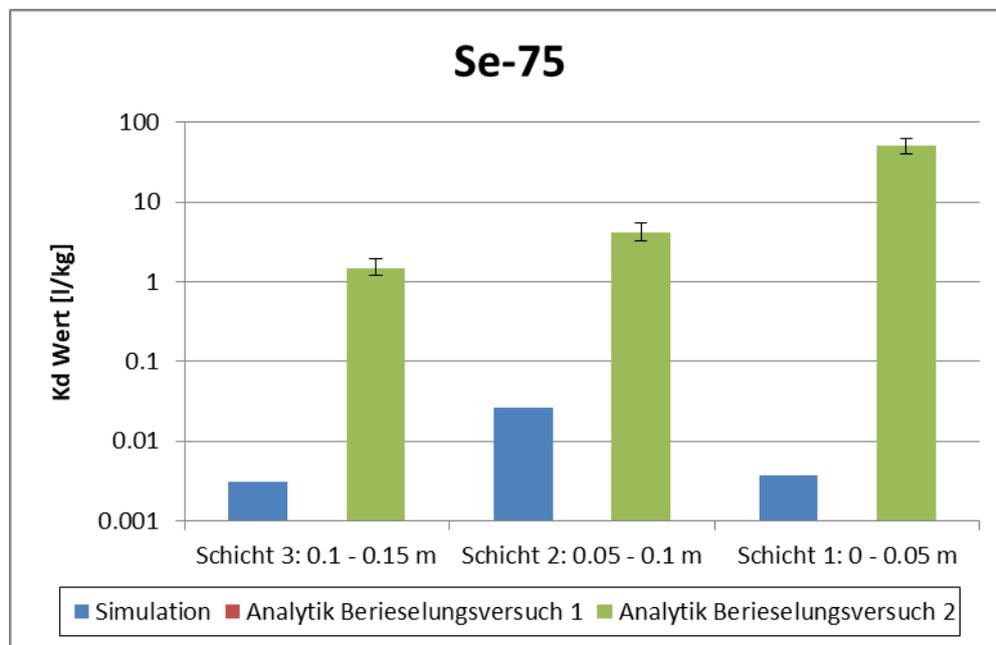


Abbildung 89: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Se-75 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

12.2.1.3 I-129

Die ermittelten Kd-Werte für I-129 im Rahmen des Berieselungsversuchs mit dem Boden Refesol 2 sind in Abbildung 90 zusammengefasst. Die Modellergebnisse (~ 440 l/kg) überschätzen den realen Verteilungskoeffizienten in allen 3 Bodenschichten (Versuch 1: ~ 40 l/kg bis ~ 250 l/kg; Versuch 2: ~ 3 l/kg bis ~ 56 l/kg). Der Grund der Überschätzung ist die in der Modelldatenbank hinterlegte Sorptionsreaktion von Iodid mit Huminsäuren, die aus der Arbeit von Xu et al. (2012) übernommen wurde. Diese Reaktionsgleichung bewirkt eine starke Sorption der

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

Iodid-Ionen. Andere modelltechnische Sorptionsprozesse sind wesentlich ineffektiver. Die übernommenen Konstanten aus Xu et al. (2012) sollten durch ergänzende Literaturrecherche oder durch vereinfachte Sorptionsversuche an Huminsäuren geprüft werden. Die effektive Front von I-129 scheint die beprobten Bodenschichten passiert zu haben. Mit Ausnahme der Bodenschicht 3 Versuch 2 stellte sich in allen 3 Schichten etwa der gleiche Kd-Wert ein. Ferner ist anzunehmen, dass die I-129-Front in noch tiefere Schichten vorgedrungen ist.

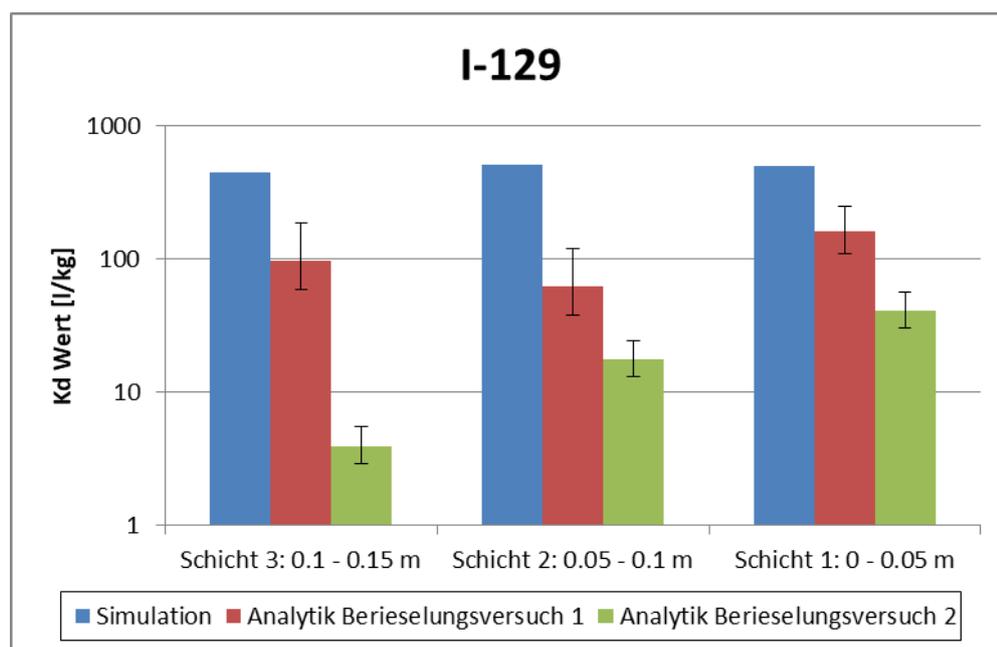


Abbildung 90: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von I-129 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

12.2.1.4 Cs-134

Die ermittelten Kd-Werte von Cs-134 für den Berieselungsversuch mit dem Boden Refesol 2 sind in Abbildung 91 dargestellt. Experimentell bestimmte Kd-Werte konnten nur für 2 der 6 Analyseschichten abgeleitet werden, da die Aktivitätskonzentration von Cs-134 häufig unter der analytischen Nachweisgrenze liegt. In der Bodenschicht 1 übersteigen die experimentell abgeleiteten Kd-Werte (12.000 l/kg bis 44.000 l/kg) die Modellprognose (~ 3.400 l/kg). Für die Bodenschicht 3 konnte nur aus dem Berieselungsversuch 2 ein Kd-Wert abgeleitet werden. Die ermittelten Verteilungskoeffizienten sind deutlich geringer als die Modellprognosen (~ 3.400 l/kg). Entsprechend der Messergebnisse der adsorbierten Aktivitäten in Bodenschicht 2 wird ein ähnlicher Kd-Wert wie der in Bodenschicht 3 vermutet. Dies kann aber nicht nachgewiesen werden. Analog zu Ni-63 sehen die Autoren die Ursache der geringeren Kd-Werte dieser Schichten in der geringen

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

Aktivität der mobilen Phase, welche die Sorption vermindert und im Modell nicht berücksichtigt wird (Punkt 1).

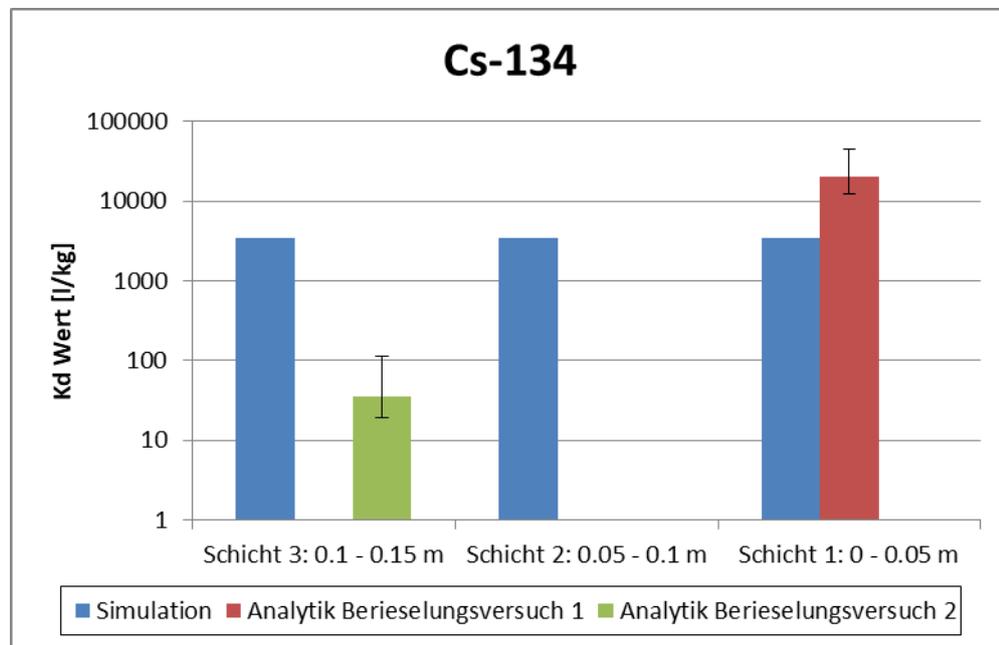


Abbildung 91: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Cs-134 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

12.2.1.5 Ra-226

Abbildung 92 zeigt die Kd-Werte von Ra-226 für den Berieselungsversuch mit dem Boden Refesol 2. Eine Besonderheit für die Auswertung des Ra-226 ist die bereits vorhandene Hintergrundaktivität des Bodens. In Bodenschicht 1 unterschätzt das Modell (600 l/kg) die experimentell abgeleiteten Kd-Werte (10.000 l/kg bis 100.000 l/kg). Eine fehlende Datenbasis kann im Fall des Ra-226 ausgeschlossen werden. Ein Blick in das Modell offenbarte eine verstärkte Sorption an Huminsäuren. Dieser Dateninput steht mit 2 Punkten im Zusammenhang. Der Originalwert wurde für Barium ermittelt und stammt aus Tipping et al. (2011). Im Zuge der Modellvalidierung wurde dieser Wert im Vorgängerprojekt kalibriert (Kahnt et al., 2016). Hier ist anzumerken, dass Huminsäuren äußerst variabel sind, sodass die Anzahl an verfügbaren Sorptionsplätzen bisweilen stark variieren kann. Es ist zudem bekannt, dass Radium sehr stark über Kationenaustauschreaktionen an Böden gebunden wird. Da dies in der Simulation schwächer ausgeprägt ist, kann hier eine modelltechnische Unterschätzung der implementierten Gleichgewichtskonstanten vorliegen. Ein weiterer Effekt kann die Co-Ausfällung von RaSO_4 sein (Punkt 3). Das Modell gab darauf keine Hinweise. Die zusätzlichen Versuche (Anlage 1) stützen jedoch diese These.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

Die simulierten Kd-Werte der Bodenschichten 2 und 3 liegen im Bereich der experimentell abgeleiteten Verteilungskoeffizienten. Hier wird angenommen, dass neben dem Ra-226 Eintrag durch das dotierte Wasser auch der Prozess über die Herauslösung des im Korngerüst gebundenen Ra-226 wirkt. Allerdings kann dies nicht bewiesen werden. Aufschluss könnte ein einfacher Eluat- oder Batchversuch mit nicht dotiertem Wasser liefern. Befindet sich anschließend Ra-226 in der Lösung, so fand eine Mobilisierung des Radionuklids aus dem Korngerüst statt.

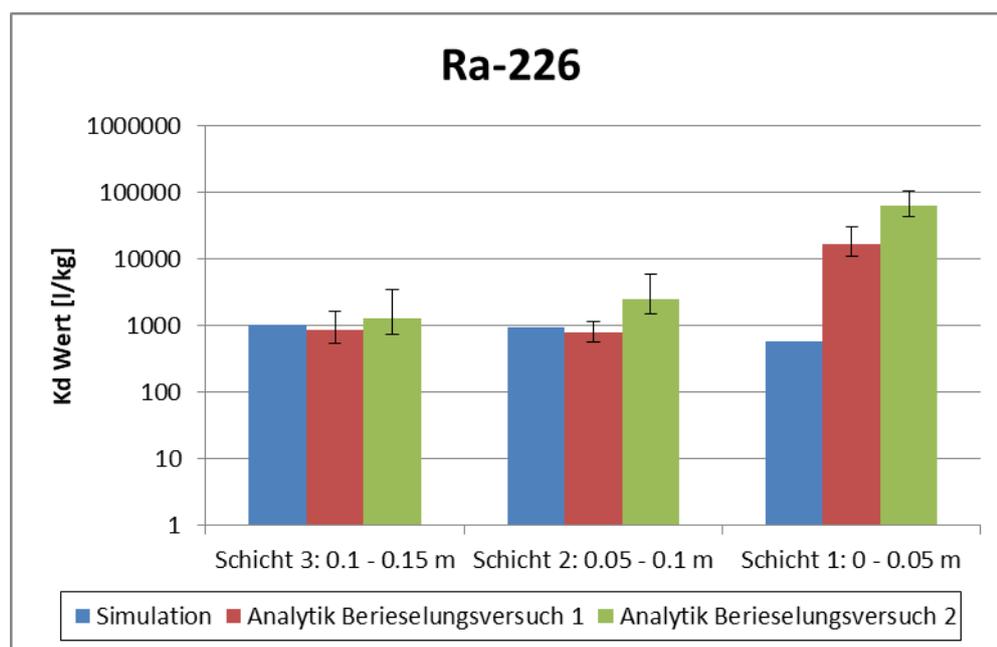


Abbildung 92: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Ra-226 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

12.2.1.6 Np-237

Die Kd-Werte von Np-237 sind in Abbildung 93 für den Berieselungsversuch mit dem Boden Refesol 2 zusammengefasst. Die Grafik zeigt für die Bodenschicht 1 die Überschätzung des Modellwertes (~ 110.000 l/kg) gegenüber den experimentell abgeleiteten Kd-Werten (Versuch 1: ~ 540 l/kg; Versuch 2: ~ 240 l/kg). In den Bodenschichten 2 und 3 sinkt der modellierte Verteilungskoeffizient (~ 60.000 l/kg). In den Experimenten ist der Kd-Wert wesentlich geringer (< 100 l/kg). Die Überschätzung der Kd-Werte der Bodenschichten 2 und 3 ist die Folge der geringen Np-237-Aktivitäten der mobilen Phase und der damit verbundenen Sorptionshemmung (Punkt 1). Aus den Ergebnissen des Berieselungsversuchs ist weiterhin nicht eindeutig erkennbar, ob die Np-237-Front vollständig die ersten 5 cm (Bodenschicht 1) passiert hat. Somit kann der experimentell ermittelte Kd-Wert ein Misch-Kd-Wert sein (Punkt 2), der sich aus nicht be-

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

kannten Anteilen des bodenspezifischen Kd-Werts und dem unterschätzten Kd-Wert (wahrscheinlich ähnlich dem abgeleiteten Koeffizienten der Bodenschichten 2 und 3) ergibt. Eine weitere Unsicherheit kann aus Takeno (2005) abgeleitet werden, indem verschiedene Eh-pH-Diagramme verglichen werden. Aus den Eh-pH-Diagrammen der verschiedenen thermodynamischen Datenbanken sind unterschiedliche Zustände der Np-Isotope für den vorherrschenden Eh-pH-Bereich dargestellt. Teilweise befindet es sich in gelöster Form, teilweise kommt es zu Ausfällungen.

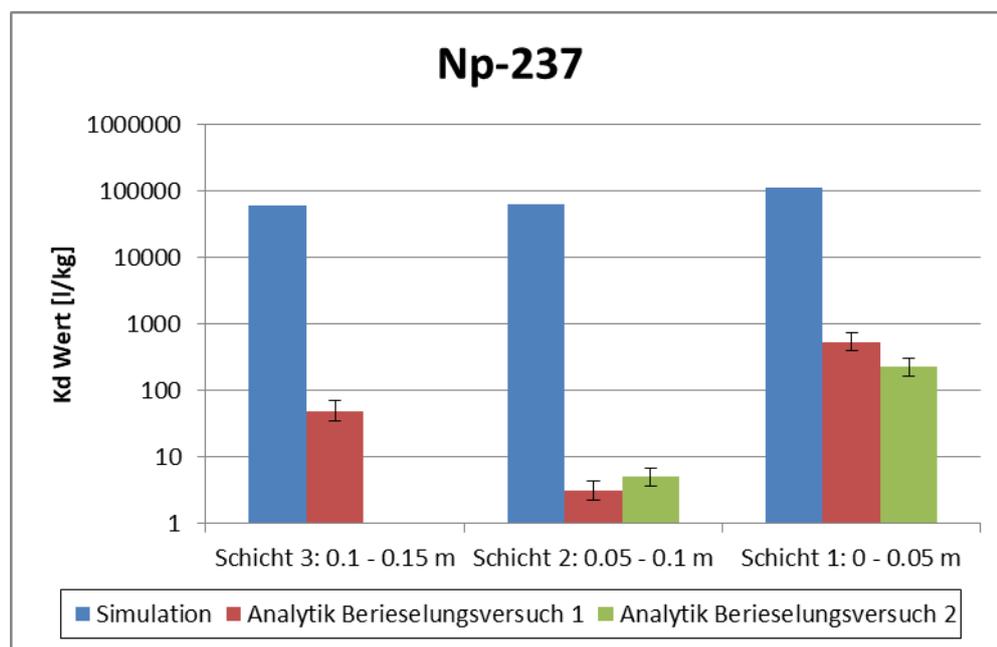


Abbildung 93: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Np-237 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

12.2.1.7 U-238

Die Kd-Werte des U-238 sind wie die für das Ra-226 durch eine Hintergrundaktivität des Bodens Refesol 2 mitgeprägt. Der Vergleich der Verteilungskoeffizienten ist in Abbildung 39 dargestellt. Die modellierten Kd-Werte (~ 50 l/kg) sind in allen Schichten niedriger als die experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten > 1.000 l/kg). In Bodenschicht 1 ist der Kd-Wert maßgeblich durch das eingestaute Wasser geprägt. Die Kd-Wertermittlung des U-238 der Berieselungsversuche zeigt die größten Abweichungen zu den ermittelten Werten der Einstauversuche. Ursächlich hierfür sind wesentlich niedrigere Aktivitäten in der gelösten Phase, die auf eine Ausfällung von Uranoxiden in Folge des stärkeren Sauerstoffkontakts deuten (Punkt 3). Im Modell wurde dies nicht festgestellt. In den Bodenschicht 2 und 3 wird angenommen, dass auch die Mobilisie-

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

rung des U-238 aus dem Korngerüst zum Tragen kommen könnte. Dies konnte im Rahmen der Versuche nicht nachgewiesen werden. Ein einfacher Eluat- oder Batchversuch könnte weitere Erkenntnisse über die Mobilisierung aus dem Korngerüst liefern.

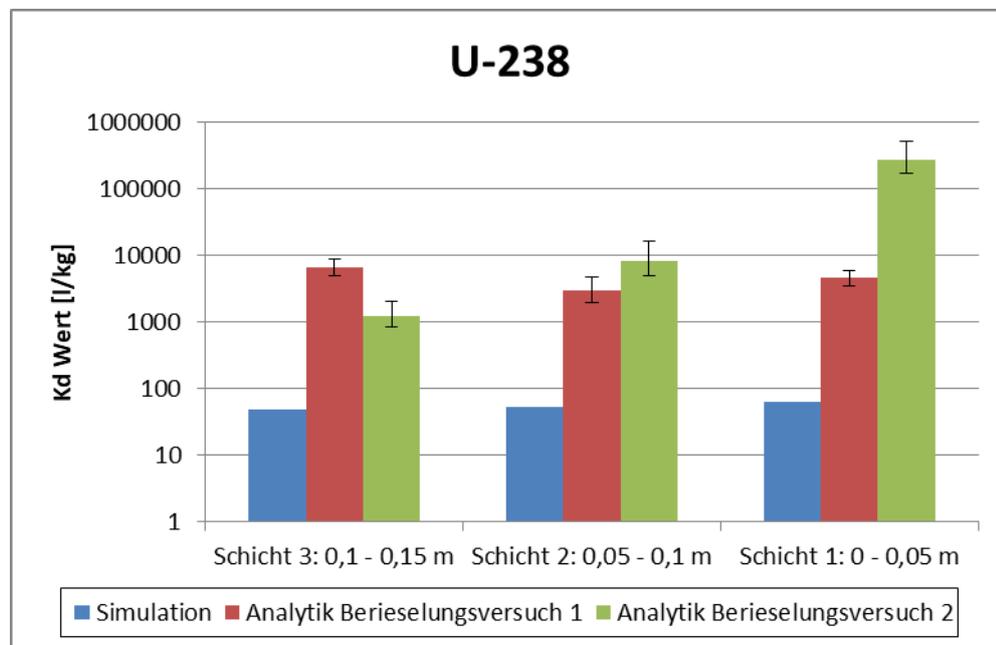


Abbildung 94: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von U-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

12.2.1.8 Pu-238

Die Kd-Werte von Pu-238 für den Berieselungsversuch mit dem Boden Refesol 2 sind in Abbildung 95 dargestellt. Das Modellergebnis aus der Bodenschicht 1 (~ 360 l/kg) unterschätzt den experimentell bestimmten Kd-Wert des 1. Versuchs (~ 8.600 l/kg) stark. Aus Tests im Vorfeld der Versuche konnte aber schon festgestellt werden, dass Pu-238 leicht ausfallen kann. Unterstützt wird die These durch die Eh-pH-Diagramme publiziert in Takeno (2005). Daraus ist erkenntlich, dass sich die Stammlösung in der Grenzregion befindet, in der Pu-Isotope gelöst bzw. in ungelöster Form auftreten. Es ist somit nicht ausgeschlossen, dass ein wesentlicher Anteil der adsorbierten Pu-238-Aktivität eigentlich der (Co-) Ausfällung zugesprochen werden muss (Punkt 3). Im 2. Versuch ist der experimentelle Kd-Wert (~ 700 l/kg) im Bereich des modellierten Wertes. Entsprechend der Analysen ist es wahrscheinlich, dass die Pu-238-Front nicht in die Bodenschichten 2 und 3 gelangte (Punkt 1). Folglich wird die Fällung bereits bei geringen Aktivitäten auftreten, was in den zusätzlichen Versuchen (Anlage 1) nochmals bestätigt werden konnte.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

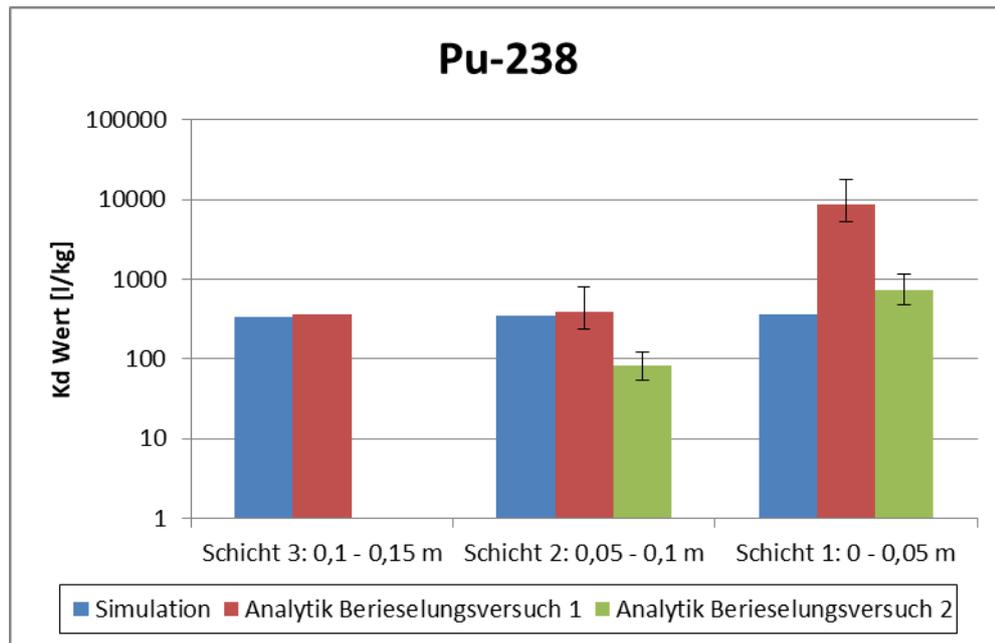


Abbildung 95: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Pu-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

12.2.1.9 Am-241

Die Kd-Werte von Am-241 für den Berieselungsversuch mit dem Boden Refesol 2 sind in Abbildung 96 dargestellt. Der modellierte Kd-Wert (~ 100 l/kg) unterschätzt in der Bodenschicht 1 die experimentell ermittelten Kd-Werte deutlich (~ 500 l/kg bis ~ 15.000 l/kg). Die Ergebnisse sind ähnlich zu den Ableitungen nach den Einstauversuchen. Am-241 ist sehr sensitiv gegenüber organischen Substanzen (Moulin et al., 1988/1992). Die Huminsäuren sind auch laut Modell der Hauptsorbent für Am-241. Daher gibt es 3 mögliche Erklärungen:

- Die in den Experimenten genutzten, technischen Fulvosäuren beeinflussen das Sorptionsverhalten von Am-241 auf so eine Weise, wie sie von den implementierten Gleichgewichtskonstanten nicht abgebildet werden.
- Andere Sorptionsprozesse wirken dominanter. Entsprechend der Bodenzusammensetzung müssten der Kationenaustausch und die Sorption an Tonpartikeln eine tragende Rolle in der Retardation von Am-241 spielen, als es bisher identifiziert wurde.
- Verstärkte Ausfällung treten auf, die mit den zusätzlichen Testreihen (Anlage 1) identifiziert werden konnten.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

Ähnlich wie für die Auswertung von Pu-238 scheinen die Modellwerte (~ 90 l/kg) die experimentell abgeleiteten Werte (~ 5 l/kg bis ~ 640 l/kg) abbilden zu können. Jedoch sind die analysierten Aktivitäten in Lösung bzw. die adsorbierten Aktivitäten an der Bodenmatrix gering, sodass angenommen werden muss, dass die Sorption gehemmt ist (Punkt 1).

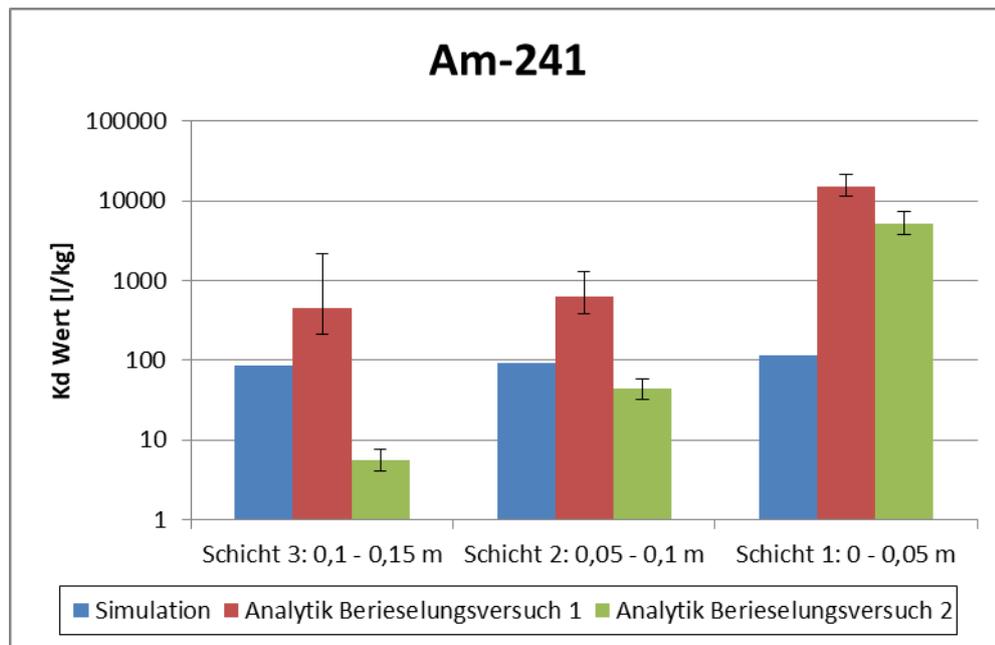


Abbildung 96: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Am-241 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 2

12.2.2 Refesol 4

12.2.2.1 Ni-63

In Abbildung 97 sind die Kd-Werte von Ni-63 für den Berieselungsversuch mit dem Boden Refesol 4 gegenübergestellt. Die Ergebnisse sind sehr ähnlich zu den Versuchen mit Refesol 2. In der Bodenschicht 1 liegen die im Experiment ermittelten Kd-Werte > 2.000 l/kg. Die Simulation des Versuchs berechnete einen Kd-Wert von etwa 400 l/kg und unterschätzt die experimentellen Kd-Werte. Da die adsorbierte Aktivität in Bodenschicht 2 (insbesondere in Versuch 2) hoch ist, wurde genug Aktivität in den Boden eingebracht, sodass die Radionuklidfront Bodenschicht 1 passiert hat. Folglich beschreiben die Experimente den bodenspezifischen Kd-Wert richtig. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die im Modell implementierten Gleichgewichtskonstanten den realen Zustand nicht präzise abbilden können. Die experimentellen Kd-Werte der Bodenschichten 2 und 3 sind kleiner 600 l/kg und unterschätzen die die Simulationsergebnisse zum Teil deutlich. Zudem sind sie systematisch geringer als in Bodenschicht 1. Dies ist eindeutig auf die ge-

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

ringe Aktivität in der mobilen Phase zurückzuführen und der damit verbundenen geringeren Sorptionsaffinität, was in der Modelldatenbank so nicht berücksichtigt wird (Punkt 1).

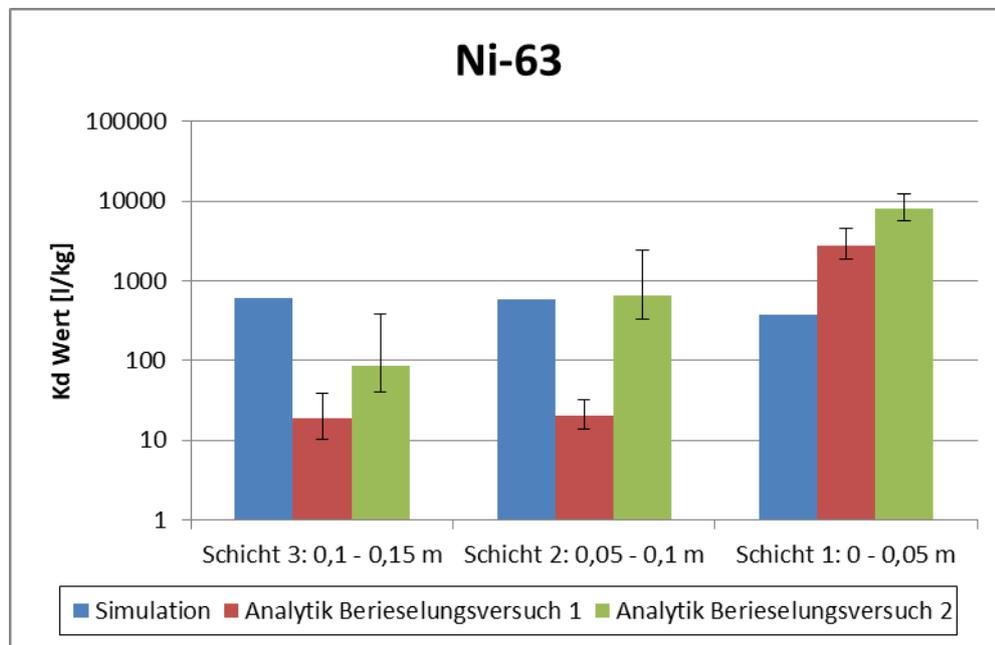


Abbildung 97: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Ni-63 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4.

12.2.2.2 Se-75

Die Kd-Werte des Se-75 für den Berieselungsversuch mit dem Boden Refesol 4 werden in Abbildung 98 dargestellt. Im Gegensatz zu den Berieselungsversuchen mit dem Boden Refesol 2 unterschätzt das Modell (~ 8 l/kg) die experimentell abgeleiteten Kd-Werte (4 l/kg bis 80 l/kg) nicht so extrem. Refesol 2 ist charakterisiert durch einen höheren Anteil Ton, eine höhere Kationenaustauschkapazität und weniger organischen Kohlenstoff. Aufgrund der Bodeneigenschaften von Refesol 2 und Refesol 4 muss davon ausgegangen werden, dass die Sorption an Tonpartikeln sowie der Kationenaustausch eine wesentliche Rolle für die Retardation des Se-75 spielen, während Huminsäuren vergleichsweise wenig Se-75 adsorbieren werden. In der Datenbank des Modells sind nur die Sorptionsprozesse mit Eisen-/Aluminiumoxiden beschrieben, sodass eine Abbildung der realen Verhältnisse nicht möglich ist. Außerdem besteht der Verdacht, dass Se-75 als Co-Präzipitat ausgefallen ist, was zur Verfälschung des bodenspezifischen Kd-Wertes beiträgt (Punkt 3). Dies wurde in den zusätzlichen Versuchen zur Wandsorption und Fällung bestätigt (Anlage 1).

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

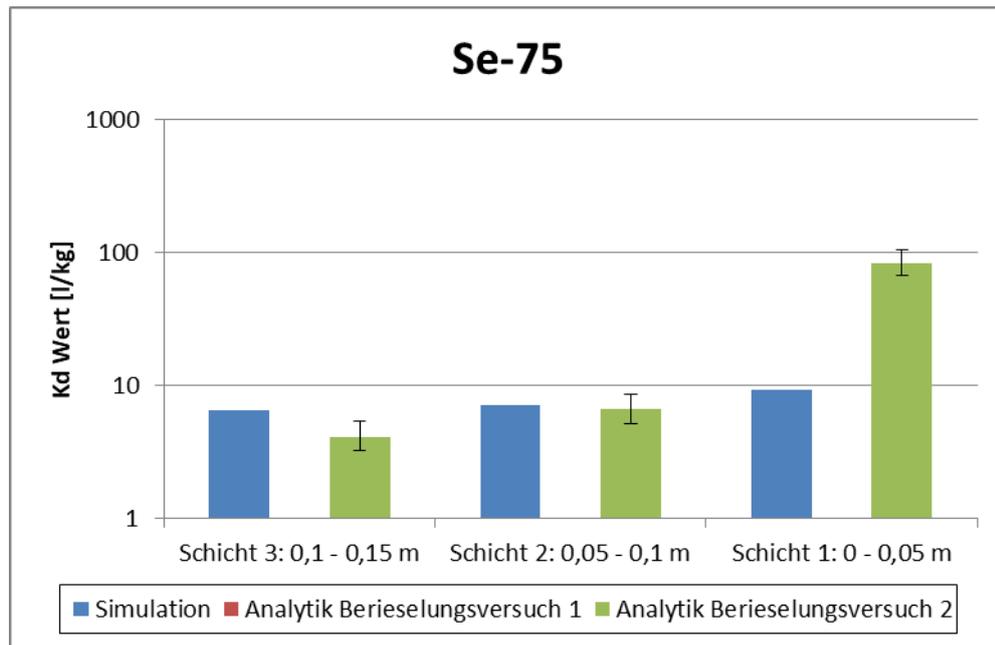


Abbildung 98: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Se-75 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

12.2.2.3 I-129

Die ermittelten Kd-Werte für I-129 im Rahmen des Berieselungsversuchs mit dem Boden Refesol 4 sind in Abbildung 99 zusammengefasst. Wie für die Versuchsreihe mit Refesol 2 überschätzen die Modellergebnisse (~ 450 l/kg) den experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten in allen 3 Bodenschichten mit Ausnahme von Bodenschicht 1 Versuch 1. Hier wird angenommen, dass durch die verlängerte Einwirkzeit aufgrund eines vergleichsweise späten Bodenausbaus eine größere Menge I-129 adsorbiert werden konnte. Der Grund der Überschätzung der aller anderen Schichten ist die in der Modelldatenbank hinterlegte Sorptionsreaktion von Iodid mit Huminsäuren, die aus der Arbeit von Xu et al. (2012) übernommen wurde. Diese Reaktionsgleichung bewirkt eine starke Sorption der Iodid-Ionen. Ausgehend von den Messergebnissen scheint die effektive Front von I-129 die obersten 3 Bodenschichten der Säule passiert zu haben.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

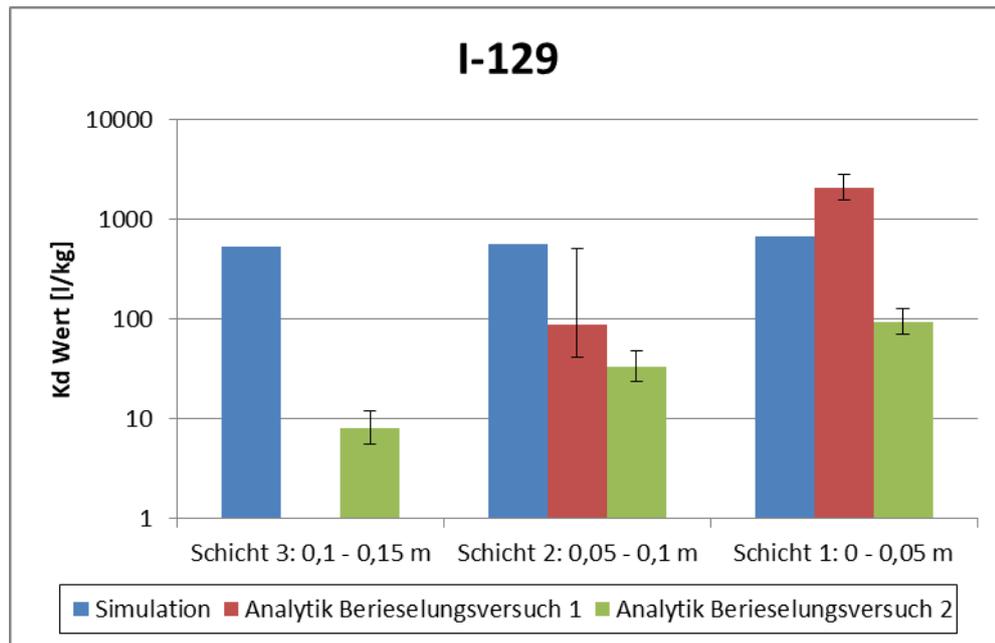


Abbildung 99: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von I-129 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

12.2.2.4 Cs-134

Die ermittelten Kd-Werte von Cs-134 für den Berieselungsversuch mit dem Boden Refesol 4 sind in Abbildung 100 dargestellt. Die experimentell abgeleiteten Kd-Werte (~ 330.000 l/kg) in der Bodenschicht 1 überschätzen die Modellergebnisse (~ 1.000 l/kg). Da die Messunsicherheit für die Aktivitätsbestimmung in der gelösten Phase vergleichsweise hoch ist, können starke Abweichungen des Verteilungskoeffizienten die Folge sein. Auch kann aus den Ergebnissen keine eindeutige Erkenntnis gewonnen werden, ob die Cs-134-Front die 1. Bodenschicht vollständig passiert hat (Punkt 2). In der Bodenschicht 3 konnte nur aus dem Berieselungsversuch 2 ein Kd-Wert abgeleitet werden.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

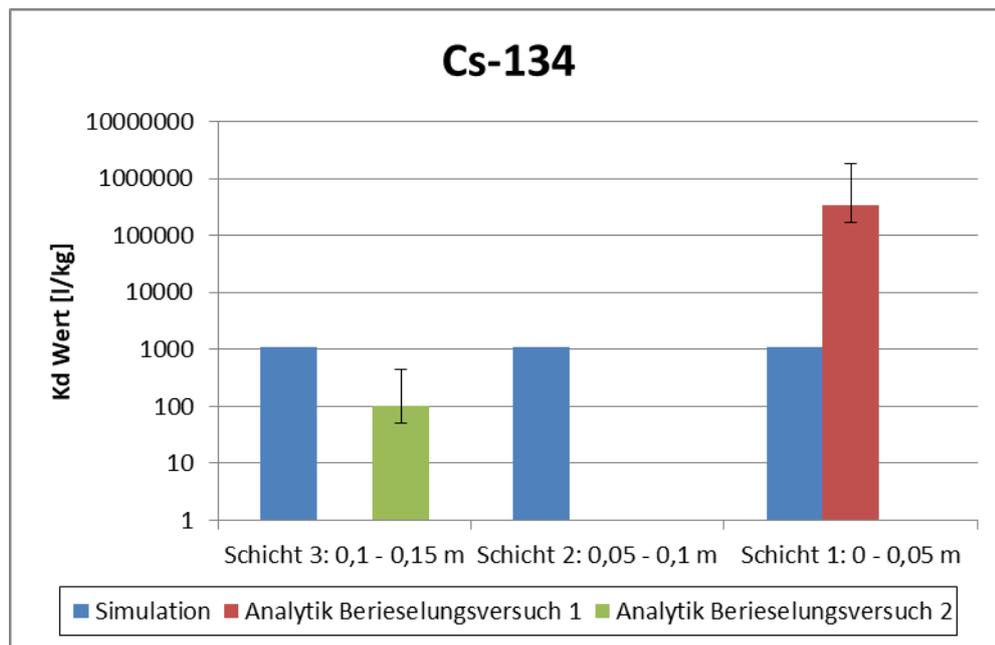


Abbildung 100: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Cs-134 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

12.2.2.5 Ra-226

Abbildung 101 zeigt die Kd-Werte von Ra-226 für den Berieselungsversuch mit dem Boden Refesol 4. Eine Besonderheit für die Auswertung des Ra-226 ist die Hintergrundaktivität des Bodens. In Bodenschicht 1 unterschätzt das Modell (2000 l/kg) die experimentell abgeleiteten Kd-Werte (47.000 l/kg bis 70.000 l/kg). Eine fehlende Datenbasis kann im Fall des Ra-226 ausgeschlossen werden. Ein Blick in das Modell zeigte eine verstärkte Sorption an Huminsäuren. Die im Modell implementierte Gleichgewichtskonstante für die Sorption an Huminsäuren stammt aus Bariumexperimenten (abgeleitet aus Tipping et al., 2011). Im Zuge der Modellvalidierung wurde dieser Wert im Vorgängerprojekt kalibriert (Kahnt et al., 2016). Hier ist anzumerken, dass Huminsäuren äußerst variabel sind, sodass die Anzahl an verfügbaren Sorptionsplätzen bisweilen stark variieren kann. Außerdem ist bekannt, dass Radium sehr stark über Kationenaustauschreaktion an Böden gebunden wird. Da dies hier schwächer ausgeprägt ist, kann hier eine Ungenauigkeit der implementierten Gleichgewichtskonstanten vorliegen. Ein weiterer Effekt kann die Co-Ausfällung von RaSO_4 sein (Punkt 3). Die zusätzlichen Versuche (Anlage 1) stützen jedoch diese These.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

Die simulierten Kd-Werte der Bodenschichten 2 und 3 liegen im Bereich der experimentell abgeleiteten Verteilungskoeffizienten. Hier wird analog zu Refesol 2 angenommen, dass neben dem Ra-226 Eintrag durch das dotierte Wasser auch der Prozess über die Herauslösung des im Korngerüst gebundenen Ra-226 wirkt. Allerdings kann dies nicht bewiesen werden. Ein einfacher Eluat- oder Batchversuch mit nicht dotiertem Wasser könnte nähere Erkenntnisse liefern.

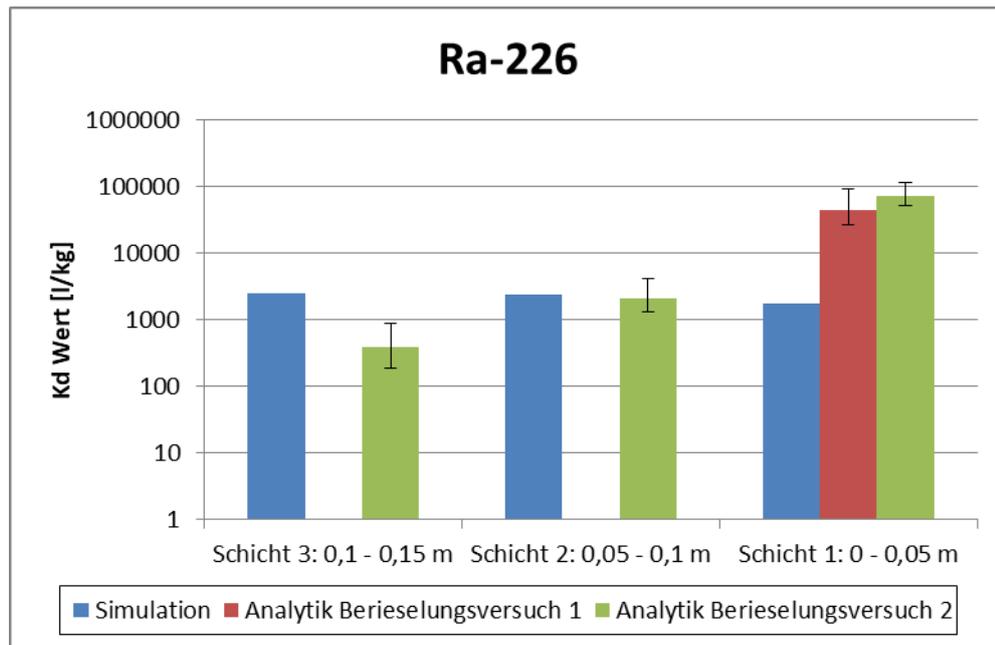


Abbildung 101: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Ra-226 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

12.2.2.6 Np-237

Die Kd-Werte von Np-237 sind in Abbildung 102 für den Berieselungsversuch mit dem Boden Refesol 4 zusammengefasst. Ähnlich wie für die Versuchsreihe mit Refesol 2 überschätzt in der Bodenschicht 1 der Modellwert (~ 7.200 l/kg) die experimentell abgeleiteten Kd-Werte (Versuch 1: ~ 2.300 l/kg; Versuch 2: ~ 220 l/kg). In Versuch 1 fallen die berechneten Kd-Werte unter 10 l/kg. Im 2. Versuch ist der Kd-Wert der 2. Bodenschicht ähnlich zu dem in Bodenschicht 1, was davon zeugt, dass die Radionuklidfront weit in diese Bodenschicht vorgedrungen ist. Bodenschicht 3 hat wieder einen deutlich niedrigeren Verteilungskoeffizient, was gleichbedeutend mit dem Nichterreichen der Radionuklidfront ist (Punkt 1). Vom Modell wird dieser Rückgang nicht erfasst (Kd-Wert ~ 8.000 l/kg). Analog zu den Ergebnissen für den Refesol 2 ist die Überschätzung der Kd-Werte der Bodenschichten 2 (Versuch 1) und 3 (Versuch 1 und 2) die Folge der

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

geringen Np-237-Aktivitäten der mobilen Phase und der damit verbundenen Sorptionshemmung (Punkt 1). Eine weitere Unsicherheit kann aus Takeno (2005) abgeleitet werden. Darin werden verschiedene Eh-pH-Diagramme verglichen. Aus den Eh-pH-Diagrammen der verschiedenen thermodynamischen Datenbanken sind unterschiedliche Oxidationszustände der Np-Isotope für den vorherrschenden Eh-pH-Bereich dargestellt. Teilweise befindet sich Np-237 in gelöster Form, teilweise bildet es Ausfällungen.

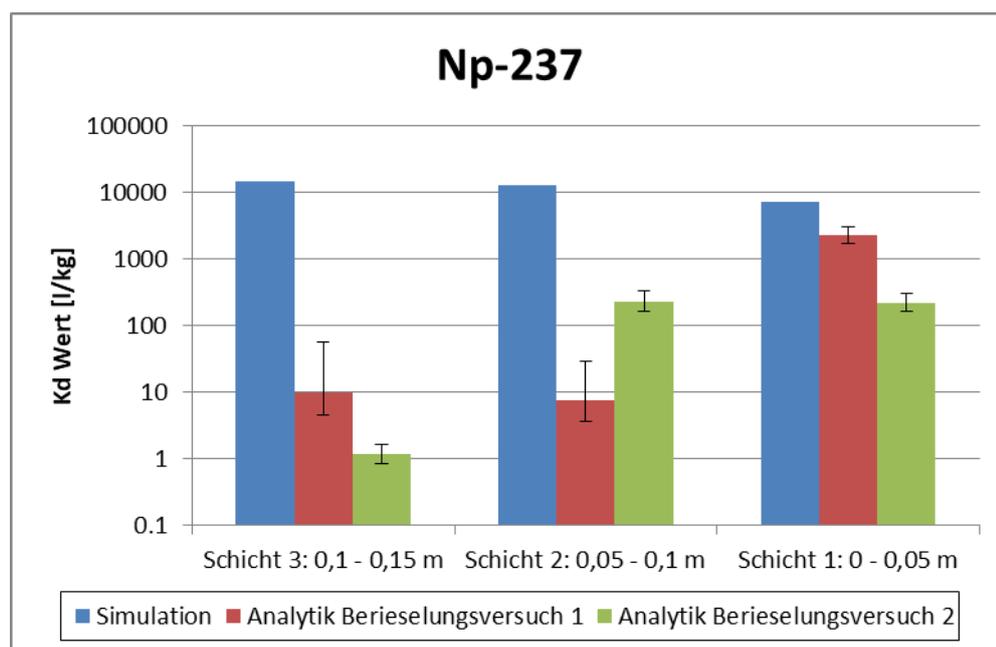


Abbildung 102: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Np-237 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

12.2.2.7 U-238

Die Kd-Werte des U-238 sind wie für das Ra-226 durch die Hintergrundaktivität des Bodens Refesol 4 beeinflusst. Der Vergleich der Verteilungskoeffizienten ist in Abbildung 103 dargestellt. Die modellierten Kd-Werte (~ 100 l/kg) sind in allen Bodenschichten kleiner als die experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten (> 1.000 l/kg). In den beiden Bodenschichten 1 und der Bodenschicht 2 des 2. Versuchs ist der Kd-Wert maßgeblich durch das eingestaute Wasser geprägt. Wie schon für den Refesol 2 zeigt die Kd-Wertermittlung des U-238 der Berieselungsversuche die größten Abweichungen zu den ermittelten Werten der Einstauversuche. Auch hier die gelösten Aktivitäten wesentlich niedriger und deuten auf eine Ausfällung von Uranoxiden in Folge des stärkeren Sauerstoffkontakts hin (Punkt 3). Im Modell wurde dies nicht festgestellt.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

In den Bodenschicht 2 und 3 wird analog zu Refesol 2 angenommen, dass die Mobilisierung des U-238 aus dem Korngerüst zum Tragen kommen könnte. Dies konnte im Rahmen der Versuche nicht nachgewiesen werden, könnte aber mit einem einfachen Eluat- oder Batchversuch überprüft werden.

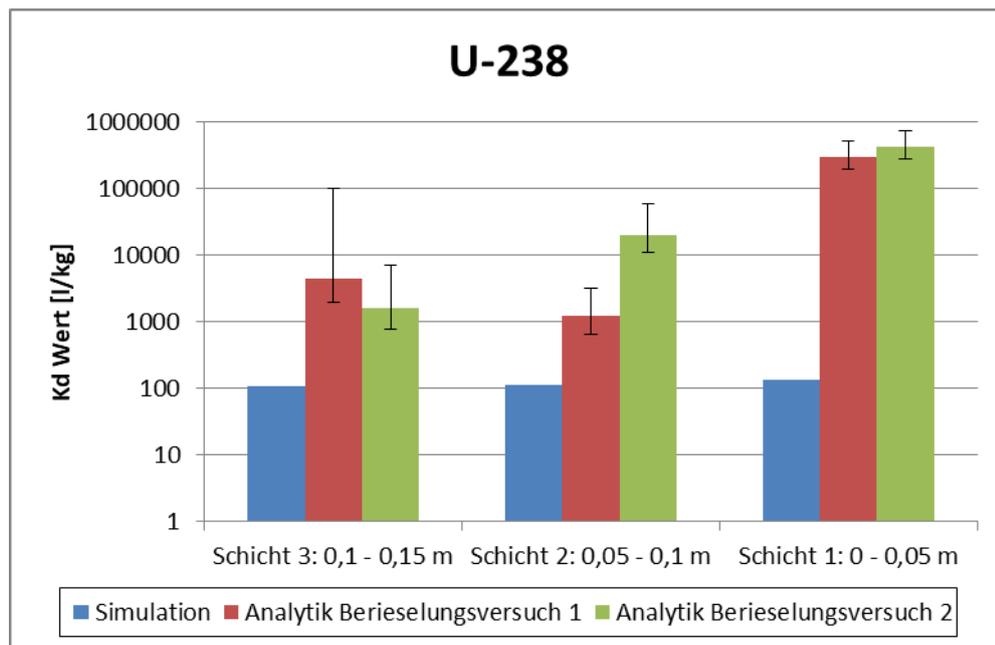


Abbildung 103: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von U-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

12.2.2.8 Pu-238

Die Kd-Werte von Pu-238 für den Berieselungsversuch mit dem Boden Refesol 4 sind in Abbildung 104 dargestellt. Das Modellergebnis aus der Bodenschicht 1 (~ 1.200 l/kg) überschätzt die experimentell bestimmten Kd-Werte (~ 160 l/kg bis ~ 1.200 l/kg) leicht. Da die gelösten Aktivitäten der jeweiligen 3 Bodenschichten ähnlich sind, besteht der Verdacht, dass Pu-238 die oberste Bodenschicht nicht vollständig durchdrungen hat (Punkt 2). Da die Werte der obersten Schicht verhältnismäßig gut abgebildet werden, muss im Umkehrschluss die Ausfällung in den experimentell ermittelten Kd-Wert eingegangen sein. Das Pu-238 unter den vorherrschenden Bedingungen ausfällt, konnte in den Zusatzversuchen (Anlage 1) festgestellt werden. Für die Bodenschichten 2 und 3 ist die Aktivität der mobilen Phase sehr gering, sodass der Sorptionsprozess gehemmt stattfindet (Punkt 1) und der bodenspezifische Kd-Wert unterschätzt wird.

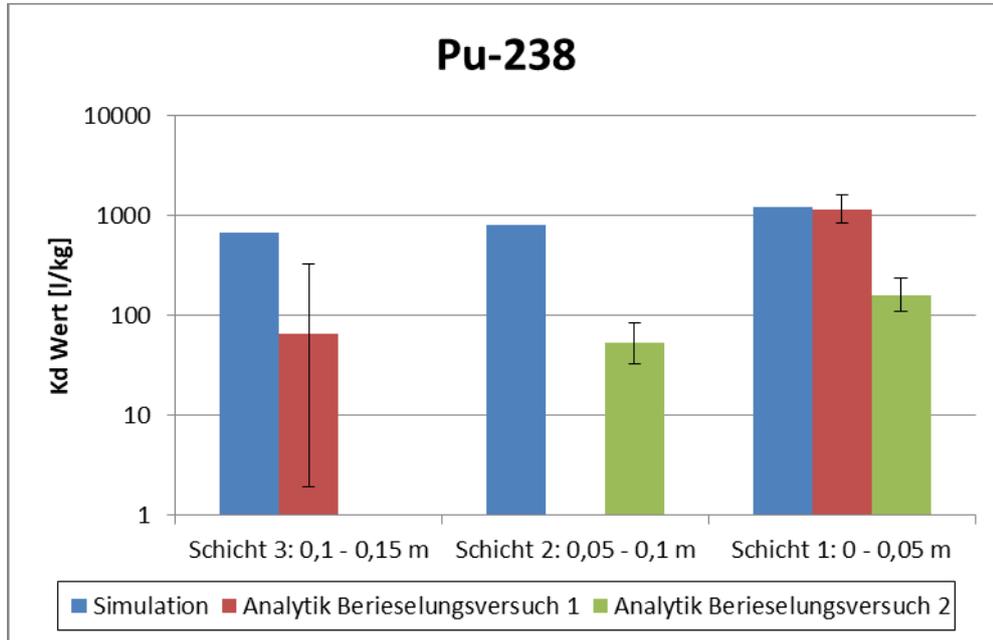


Abbildung 104: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Pu-238 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

12.2.2.9 Am-241

Die Kd-Werte von Am-241 für den Berieselungsversuch mit dem Boden Refesol 4 sind in Abbildung 105 dargestellt. Im Gegensatz zu Refesol 2 sind die Ergebnisse nicht ähnlich zu den Kd-Wert-Ableitungen aus den Einstauversuchen. Der modellierte Kd-Wert (~ 300 l/kg) unterschätzt in der Bodenschicht 1 die experimentell ermittelten Kd-Werte deutlich (~ 46.000 l/kg bis ~ 8.500 l/kg). Somit werden analog zu den Auswertungen des Refesol 2 folgende 3 möglichen Erklärungen angenommen:

- Die genutzten, technischen Fulvosäuren beeinflussen das Sorptionsverhalten von Am-241 auf so eine Weise, wie sie von den implementierten Gleichgewichtskonstanten nicht abgebildet werden.
- Andere Sorptionsprozesse wirken dominanter. Entsprechend der Bodenzusammensetzung müssten der Kationenaustausch und die Sorption an Tonpartikeln eine tragende Rolle in der Retardation von Am-241 spielen, als es bisher identifiziert wurde.
- Verstärkte Ausfällung treten auf, die mit den zusätzlichen Testreihen (Anlage 1) identifiziert werden konnten.

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

Ähnlich wie für Refesol 2 scheinen die Modellwerte (~ 230 l/kg) die experimentell abgeleiteten Kd-Werte (~ 5 l/kg bis ~ 240 l/kg) abbilden zu können. Jedoch sind die analysierten Aktivitäten in Lösung bzw. adsorbiert gering, sodass angenommen werden muss, dass die Sorption gehemmt ist (Punkt 1).

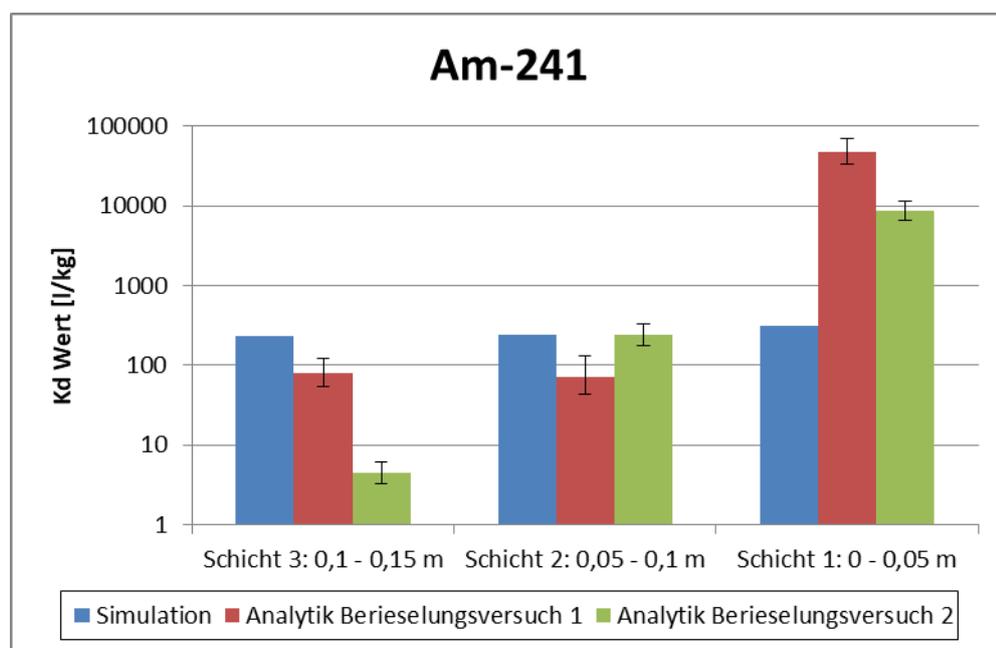


Abbildung 105: Vergleich der simulierten Kd-Werte mit den berechneten Kd-Werten aus den Berieselungsversuchen von Am-241 für die Bodenschichten 1 bis 3 und Refesol 4

12.3 Zusammenfassung

Die Simulation der Bodenfeuchte wurde für die Berieselungsversuche für Refesol 2 und Refesol 4 durchgeführt. Mit den im Vorfeld analysierten Parametern konnten die gemessenen Feuchtigkeitskurven nicht abgebildet werden, sodass diese Parameter kalibriert wurden. Der Vergleich der gemessenen und simulierten Feuchtwerte zeigte eine gute Übereinstimmung des Wertebereichs. Es wurde jedoch festgestellt, dass einzelne Messwerte nicht in das typische Feuchteprofil passten. Zudem zeigte sich für den Refesol 2, dass die simulierten Feuchteverläufe in tieferen Schichten stärkere Schwankungen aufweisen, als es die Messwerte zeigen. Dies deutet auf die Ausbildung präferierter Fließwege hin, die sich in Folge der diskontinuierlichen Berieselung ausgebildet haben (wechselnde Rissbildung und Quellung des Bodens).

Experimentelle Bestimmung von Kd-Werten für endlagerrelevante Radionuklide und Refesol-Böden

Die Verteilungskoeffizienten der Radionuklide sind mit dem Modell wie für die Einstauversuche eingeschränkt prognostizierbar. Die Experimente offenbarten eindeutig, dass die Sorptionsprozesse kinetisch beeinflusst werden. So werden die Radionuklide bei geringen Aktivitäten, wie sie in den Bodenschichten 2 und 3 auftreten, nur beschränkt an die Feststoffsubstanz gebunden. Diese kinetischen Effekte sind im Modell nicht implementiert. Die Auswirkungen waren besonders in den Bodenschichten 2 und 3 erkennbar, wo das Modell die experimentell abgeleiteten Kd-Werte i. d. R. stark überschätzte. Die Verteilungskoeffizienten der obersten Bodenschicht konnten nur selten mit dem Modell bestätigt werden. Eine Vielzahl der Kd-Werte der Radionuklide wurde durch das Modell unterschätzt. Im Fall des Se-75, Ra-226, U-238, Pu-238 und Am-241 besteht der Verdacht, dass die Rahmenbedingungen zur Ausfällung der Radionuklide führten und diese dem adsorbierten Anteil zugerechnet wurden. Im Falle des Am-241 ist zudem unklar, ob die technisch hergestellten Fulvosäuren der Stammlösung den Sorptionsprozess maßgeblich beeinflussen oder doch entgegen der bestehenden Meinung Sorptionsprozesse an Tonmineralen stärker auftreten als bisher identifiziert.

Im Gegensatz zu den Einstauversuchen wichen die prognostizierten Verteilungskoeffizienten von I-129 nicht so stark von den Messwerten ab. Es besteht der Verdacht, dass die Einwirkzeit des Wassers auf dem Boden eine bedeutende Rolle spielt, sodass längere Kontaktzeiten zu größeren Sorptionsverhältnissen führen.

Mängel an der Datenbasis der Sorptionsgleichgewichte bestehen für Se-75. Sorptionsdaten für Se-75 sind bisher nur für Eisen-/Aluminiumoxide implementiert. Weitere Daten, insbesondere für den Ionenaustausch und Sorption an Ton, sind notwendig.

Cs-134 gilt als sehr gut erforschtes Radionuklid. Die Messwerte konnten für Refesol 2 auch gut vom Modell abgebildet werden. Für den Refesol 4 wichen Simulation und Messung jedoch stark voneinander ab. Für Cs-134 war aufgrund der hohen Kd-Werte eine hohe Aktivitätsmenge in der Stammlösung nötig. In allen Versuchen waren die Aktivitäten in der Bodenlösung einheitlich sehr niedrig und mit vergleichsweise großen Messunsicherheiten behaftet, was im Fall der Versuche mit Refesol 4 zu verstärkten Unsicherheiten in der Kd-Wert-Ermittlung geführt hat.

13 Literatur

Anwar, A. H. M. F.: Effect of Greywater Irrigation on Soil Characteristics. 2nd International Conference on Environmental Science and Development, IPCBEE vol. 4, 2011

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

- Atkins, P. W.: Physical Chemistry, Oxford University Press. 6. Auflage, 1998, ISBN 0-19-850101-3
- Banik, N. L.; Buda, R. A.; Bürger, S.; Kratz, J. V.; Trautmann, N.: Sorption of tetravalent plutonium and humic substances onto kaolinite, *Radiochim. Acta* 95, 569–575, 2007
- Bé, M.-M.; Chisté, V.; Dulieu, C.; Browne, E.; Chechev, V.; Kuzmenko, N.; Helmer, R.; Nichols, A.; Schönfeld, E.; Dersch, R.: Monographie BIPM-5 Tables Vol 1. Bureau International des Poids et Mesures, 2004
- Bé, M.-M.; Chisté, V.; Dulieu, C.; Browne, E.; Chechev, V.; Kuzmenko, N.; Helmer, R.; Nichols, A.; Schönfeld, E.; Dersch, R.: Monographie BIPM-5 Tables Vol 2. Bureau International des Poids et Mesures, 2004
- Bé, M.-M.; Chisté, V.; Dulieu, C.; Browne, E.; Baglin, C.; Chechev, V.; Kuzmenko, N.; Helmer, R.; Kondev, F.; MacMahon, D.; Lee, K. B.: Monographie BIPM-5 Tables Vol 3. Bureau International des Poids et Mesures, 2006
- Bé, M.-M.; Chisté, V.; Dulieu, C.; Browne, E.; Chechev, V.; Kuzmenko, N.; Kondev, F.; Luca, A.; Galán, M.; Pearce, A.; Huang, X.: Monographie BIPM-5 Tables Vol 4. Bureau International des Poids et Mesures, 2008
- Bé, M.-M.; Chisté, V.; Dulieu, C.; Mougeot, X.; Browne, E.; Chechev, V.; Kuzmenko, N.; Kondev, F.; Luca, A.; Galán, M.; Nichols, A.L.; Arinc, A.; Huang, X.: Monographie BIPM-5 Tables Vol 5. Bureau International des Poids et Mesures, 2010
- Bé, M.-M.; Chisté, V.; Dulieu, C.; Mougeot, X.; Chechev, V.; Kuzmenko, N.; Kondev, F.; Luca, A.; Galán, M.; Nichols, A. L.; Arinc, A.; Pearce, A.; Huang, X.; Wang, B.: Monographie BIPM-5 Tables Vol 6. Bureau International des Poids et Mesures, 2011
- Bé, M.-M.; Chisté, V.; Dulieu, C.; Mougeot, X.; Chechev, V.P.; Kondev, F. G.; Nichols, A. L.; Huang, X.; Wang, B.: Monographie BIPM-5 Tables Vol 7. Bureau International des Poids et Mesures, 2013
- Beven, K.; Germann, P.: Macropores and water flow in soils revised. *Water Resour. Res.*, 49, p 3071-3092, 2013
- Blume, H.-P.; Brümmer, G. W.; Horn, R.; Kandeler, E. Kögel-Knabner, I.; Kretschmar, R.; Stahr, K.; Wilke, B.-M.: IN: Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde. Auflage 16, Springer Verlag, 2009
- Buda, R. A.: Speciation of Pu(III) in the Environmental System Humic Substances-Groundwater-Kaolinite. Dissertation Universität Mainz, 2006
- DECHEMA: Labormethoden zur Beurteilung der biologischen Bodensanierung; 2. Teilbericht des interdisziplinären Arbeitskreises „Umweltbiotechnologie - Boden“. DECHEMA, 1992

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

- Durner, W., Gronwald, N., Iden, S. C. & Peters, A.: Instationäre ungesättigte Säulenversuche zur Parameterfindung im Rahmen der Sickerwasserprognose. Langfassungen der Beiträge zum SIWAP-Statusseminar, Karlsruhe, p 317-328, 17. - 18. Februar 2003
- Durner, W.; Peters, A.: Simplified evaporation method for determining soil hydraulic properties. Journal of Hydrology 356, p 147-162, 2008
- EPA: Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d, Values Volume I: The K_d Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes. August 1999
- GdCh: Chemie und Biologie der Altlasten. Hrsg. Fachgruppe Wasserchemie in der GdCh, 1997
- Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A.: A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. J. Colloid Interf. Sci. 47, pp 755 – 765, 1974
- Han, J.; Zhou, Z.: Dynamics of Soil Water Evaporation during Soil Drying: Laboratory Experiment and Numerical Analysis. the scientific world journal vol. 2013, 10 pages, 2013
- International Atomic Energy Agency: Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments. Technical Reports Series No. 472, IAEA, Vienna, 2010
- Kahnt, R.; Schlegel, M.; Mocker, D.: Fachliche Unterstützung des BfS bei der Erstellung von Referenzbiosphärenmodellen für den Langzeitsicherheitsnachweis von Endlagern Quantitative Modellierung des Radionuklidtransportes in der Biosphäre. FVZ 3614S50010, BfS, 2016
- Keese, Nitsche, Knappe und Waldschmidt: Vergleichende bodenphysikalische Untersuchungen zwischen Lysimetern und ihren Herkunftsflächen am Beispiel von drei typischen Böden Mitteldeutschlands unter landwirtschaftlicher Nutzung. Archiv Acker-Pfl. Boden, 1997, Vol 41
- Köhne, J.-M.; Mohanty, B.-P.; Simunek, J.: Inverse Dual-Permeability Modeling of Preferential Water Flow in a Soil Column and Implications for Field-Scale Solute Transport. Vadose Zone Journal 5, p 59-76, 2006
- Křepelová, A.: Influence of Humic Acid on the Sorption of Uranium(VI) and Americium(III) onto Kaolinite. Dissertation TU Dresden, 2007
- Limousin, G.; Gaudet, J.-P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthès, V.; Krimissa, M.: Sorption Isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry 22, p. 249-275, 2007
- LFU: Handbuch Immobilisierung von Schadstoffen in Altablagerungen. Hrsg. LfU Baden-Württemberg, Materialien zur Altlastenbearbeitung, Band 15, November 1994, 171 Seiten
- LFUG: Materialien zur Altlastenbehandlung Vorversuch im Rahmen der Sanierungsuntersuchung und Sanierung. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, 1999

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

- Lin, J.; Govindaraju, R. S.: Conductivity of soils with preferential flow paths. Conference: 9. Annual conference on hazardous waste remediation, Bozeman, MT (United States), 8-10 Jun 1994, Is Part Of Proceedings of the 1996 Hazardous Substance Research Center/Waste-management Education and Research Consortium joint conference on the environment; Erickson, L. E. [ed.] [Kansas State Univ., Manhattan, KS (United States)]; Grant, S. C. [ed.] [Haskell Indian Nations Univ., Lawrence, KS (United States)]; Tillison, D. L.; McDonald, J. P. [eds.]; PB: 706 p
- Lüttger, A.; Dittmann, B.; Sourell, H.: Leitfaden zur Berechnung landwirtschaftlicher Kulturen. Hrsg. Ministerium für Ländliche Entwicklung, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Brandenburg MLUV, Schriftenreihe des Landesamtes für Verbraucherschutz, Landwirtschaft und Flurneuordnung Reihe Landwirtschaft, Band 6, 2005
- Mualem, Y.: A New Model for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Porous Media. Water Resources Research, Vol. 12, No. 3, pp 513-522, 1976
- Nitsche, C.; Neumann V.; Guderitz, I.: Studie zur Nutzung von laborativen Vorversuchen bei Sanierungsuntersuchungen, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, 1998
- Nitsche, Luckner und van Genuchten: An Expert System for Planning, Controlling and Analyzing Laboratory Measurements of the Unsaturated Soil Hydraulic Properties. Proceedings of the International Workshop „Indirect Methods for Estimating the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils“, Riverside, CA, 1989
- OECD Guidelines for the Testing of Chemicals / Section 1: Physical-Chemical properties, Test No. 106: Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method. OECD Publishing, 2000, ISBN 978-92-64-06960-2
- Richter, C.: Sorption of environmentally relevant radionuclides (U(VI), Np(V)) and lanthanides (Nd(III)) on feldspar and mica. Dissertation TU Dresden, 2015
- Schindler, U.: Ein Schnellverfahren zur Messung der Wasserleitfähigkeit im teilgesättigten Boden an Stechzylinderproben. Arch. Acker- u. Pflanzenbau und Bodenkunde Berlin 24, 1–7, 1980
- Schoen, R., Gaudet, J. P., Bariac, T.: Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled boundary conditions. Journal of Hydrology 215, p 70–81, 1999
- Springer, M.: Bestimmung von Bodenverteilung und bodenhydraulischer Parameter unter Nutzung hochaufgelöster standortkundlicher Bodendaten im Sachenbachgebiet. Bachelorarbeit, TU München
- Takeno, N.: Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan, Open File Report No.419, 2005

**Experimentelle Bestimmung von Kd-
Werten für endlagerrelevante Radio-
nuklide und Refesol- Böden**

- Tipping, E.; Lofts, S.; Sonke, J. E.: Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances. *Environmental Chemistry* 8, pp 225 – 235, 2011
- Urayama, K.; Sakata, Y.; Sonoda, Y.; Ebihara, K.; Sago, Y.; Yoshikoshi, H.; Araki, T.; Yasutake, D.; Cho, H.; Kobayashi, T.; Kitano, M.: Preliminary Column Experiment on Dynamics of Water and Ion Transport in Soil Affected by Root Absorption. *J. Fac. Agr., Kyushu Univ.*, 53(2), p 543-547, 2008
- Van Genuchten, M. T.: A Closed-Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soil. *Soil Science Society America Journal*, Vol. 44, pp 892-898, 1980
- Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung – StrlSchV): Ausfertigungsdatum: 20.07.2001
- Wind, G. P.: Capillary conductivity data estimated by a simple method. IN: Rijtema, P. E., Wasing, H. (Eds.), *Water in the Unsaturated Zone*, vol. 1. Proceedings of the Wageningen Symposium, 19–23 June 1966. Int. Assoc. Sci. Hydrol. Publ. (IASH), Gentbrugge, The Netherlands and UNESCO, Paris, 1968.
- Xu, C.; Zhong, J.; Hatcher, P. G.; Zhang, S.; Li, H.-P.; Ho, Y.-F.; Schwehr, K. A.; Kaplan, D. I.; Roberts, K. A.; Brinkmeyer, R.; Yeager, C. M.; Santschi, P. H.: Molecular Environment of Stable Iodine and Radioiodine (¹²⁹I) in Natural Organic Matter: Evidence Inferred from NMR and Binding Experiments at Environmentally Relevant Concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 97; pp 166-182, 2012