



**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH**

**Zusammenstellung
und Auswertung
geochemischer
Untersuchungen zum
Radionuklidverhalten
aus ausgewählten
Studien über
Natürliche Analoga**



**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH**

**Zusammenstellung
und Auswertung
geochemischer
Untersuchungen zum
Radionuklidverhalten
aus ausgewählten
Studien über
Natürliche Analoga**

Ulrich Noseck

August 2000

Anmerkung:

Das diesem Bericht zugrundeliegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) unter dem Förderkennzeichen 02E 8855 gefördert.

Die Arbeiten wurden von der Gesellschaft für Anlagen und Reaktorsicherheit (GRS) mbH durchgeführt.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt allein bei den Autoren.

**GRS - 155
ISBN 3-931995-17-8**

Deskriptoren:

Endlagerung, Geochemie, Geosphäre, Langzeitsicherheit, Modell, Nuklidtransport

Vorwort

Die Bewertung der Langzeitsicherheit von Endlagern erfordert ein leistungsfähiges und erprobtes Instrumentarium. Dafür werden Rechenprogramme und Daten eingesetzt, mit denen die relevanten physikalischen und chemischen Prozesse bei Freisetzung von Schadstoffen, deren Ausbreitung im Deckgebirge und Exposition in der Biosphäre beschrieben werden. Ziel des Vorhabens "Wissenschaftliche Grundlagen zum Nachweis der Langzeitsicherheit von Endlagern", FKZ 02 E 8855, war die Verfolgung nationaler und internationaler Entwicklungen sowie die Auswertung wissenschaftlicher Ergebnisse. Dabei standen experimentelle und theoretische FuE-Vorhaben im Vordergrund, die wichtige Beiträge zu Modellvorstellungen und Modelldaten für Langzeitsicherheitsanalysen lieferten. Eine weitere relevante Aufgabe stellte die Entwicklung von Instrumentarien für die Langzeitsicherheitsanalyse von Endlagern in Hartgesteinsformationen dar.

Dieses sonderfinanzierte Vorhaben des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie wurde in der Zeit vom 01.04.1996 bis 31.01.2000 durchgeführt. Zu den schwerpunktmäßig während des Projektes bearbeiteten Themen wurden die folgenden sechs wissenschaftlichen Einzelberichte angefertigt.

- | | |
|-----------------|--|
| GRS-Bericht 129 | Erzeugung und Verbleib von Gasen in einem Endlager für radioaktive Abfälle |
| GRS-Bericht 148 | Ableitung von Permeabilitäts-Porositätsbeziehungen für Salzgrus |
| GRS-Bericht 151 | Permeabilität von aufgelockertem Steinsalz. Ableitung einer Relation zur Modellierung von Auflockerungszonen innerhalb von Langzeitsicherheitsanalysen |
| GRS-Bericht 154 | Spent Fuel Performance Assessment (SPA) for a hypothetical repository in crystalline formations in Germany |
| GRS-Bericht 155 | Zusammenstellung und Auswertung geochemischer Untersuchungen zum Radionuklidverhalten aus ausgewählten Studien über Natürliche Analoga |

GRS-Bericht 156 Grundlegende Ausbreitungsrechnungen mit dem Transportprogramm CHETLIN

In einem zusammenfassenden Abschlußbericht wurden außerdem alle während der Laufzeit des Projekts durchgeführten Arbeiten in Kurzbeiträgen zusammengefaßt:

GRS-Bericht 153 Wissenschaftliche Grundlagen zum Nachweis der Langzeitsicherheit von Endlagern. Abschlußbericht

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Natürliche Analoga	3
3	Radiometrische Messungen und Interpretation	7
3.1	Radioaktives Gleichgewicht	7
3.1.1	Nichtgleichgewichtszustände	8
	Chemische Prozesse	8
	Physikalische Prozesse	9
3.2	Natürlich vorkommende Urankonzentrationen	10
4	Alligator River	11
4.1	Beschreibung des Standorts	11
4.1.1	Uranfreisetzung	13
4.1.2	Geochemische Verhältnisse am Standort	14
4.1.3	Aktivitätsverhältnisse in der Uranzerfallsreihe	15
4.1.4	Verteilung von Uran auf verschiedene Mineralphasen	17
4.1.4.1	Sequentielle Extraktion	18
4.1.4.2	SIMS/SHRIMP	20
4.2	Geochemische Modellierung	22
4.3	Oberflächenkomplexmodellierung	23
4.3.1	Ermittlung der Eingabeparameter	25
4.3.2	Anwendung auf Sedimentproben aus der Alligator-Rivers-Region	28
4.3.2.1	Sedimentproben aus dem Deckgebirge Gorleben	29
4.3.3	Schlußfolgerungen zur Oberflächenkomplexmodellierung	32
4.4	Beurteilung der Natürlichen-Analoga-Studie Alligator Rivers	33
5	Needles Eye	37
	Fazit	42
6	Broubster	45
	Fazit	48

7	Azgir	51
7.1	Kenntnisstand zur Radionuklidausbreitung	52
7.2	Beurteilung	55
8	Zusammenfassung	57
9	Literatur	63
	Abbildungsverzeichnis	71
	Tabellenverzeichnis	73
	Anhang	75

1 Einleitung

Zum Nachweis der Langzeitsicherheit von Endlagern für radioaktive Abfälle bzw. Untertagedeponien für chemisch toxische Abfälle werden Rechenprogramme eingesetzt, in denen alle in einem Endlagersystem stattfindenden relevanten Prozesse implementiert sein müssen. Die Modelle wie auch die Parameter werden gewöhnlich aus Laborexperimenten abgeleitet.

Problematisch ist, daß der Langzeitsicherheitsnachweis z.T. über außergewöhnlich lange Zeiträume - bis zu Millionen von Jahren - geführt werden muß. Derartig lange Zeiten lassen sich nicht in Laborexperimenten nachbilden. Allerdings können die Konsequenzen von Prozessen, die über geologische Zeiträume stattgefunden haben, in der Natur beobachtet werden.

Als Natürliche Analoga (NA) werden dabei diejenigen Prozesse in der Natur bezeichnet, die in der geologischen Vergangenheit abgelaufen und den in einem Endlagersystem zu erwartenden Prozessen ähnlich sind. Dabei kann es sich um geochemische, hydrogeologische und geomechanische Prozesse oder aber solche von allgemein physikalischer oder chemischer Natur handeln.

Ein wesentliches Ziel von Studien über natürliche Analoga ist die Überprüfung der in Langzeitsicherheitsanalysen eingesetzten Modelle und Daten, bzw. die Reduzierung bestehender Unsicherheiten hinsichtlich der Modellvorstellungen und Daten.

Studien über natürliche Analoga werden im internationalen Rahmen seit ca. 20 Jahren, in Deutschland aber erst seit kurzer Zeit und bisher nur in geringem Umfang durchgeführt. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist deshalb die Zusammenstellung und Aufarbeitung internationalen Wissens über natürliche Analoga. Der Schwerpunkt liegt auf der Zusammenstellung und Aufarbeitung von Ergebnissen zum geochemischen Verhalten von in Langzeitsicherheitsanalysen relevanten Radionukliden. Dabei werden neben den untersuchten Prozessen auch ausgewählte Methoden vorgestellt, die speziell bei der Untersuchung natürlicher Analoga Anwendung finden. Das Verständnis derartiger Methoden ist eine wichtige Basis für deren Einsatz in deutschen NA-Studien.

In der vorliegenden Arbeit werden ausgewählte Studien ausgewertet, die wichtigsten experimentellen Methoden und verwendeten Modelle beschrieben und die wesentlichen Ergebnisse der einzelnen Studien zusammengefasst. Abweichend von der ursprünglichen Projektplanung eröffnete sich die Möglichkeit, an der letzten Phase des Projektes "Analogue Studies in the Alligator Rivers Region" (ASARR) teilzunehmen. Aus diesem Grund werden schwerpunktmäßig die Ergebnisse dieses von der NEA koordinierten Projektes dargestellt. Daneben wurden in kleinerem Umfang die Projekte an den Standorten Broubster und Needles Eye betrachtet, in denen ähnliche Prozesse untersucht wurden, wie sie in dem tschechisch-deutschen Projekt in Ruprechtov ("Tertiäre Sedimente als Barrieren für die U/Th-Migration im Fernfeld von Endlagern") erwartet werden. Ein weiteres Projekt zur Nuklidmigration über Salzstöcken von Azgir wird beschrieben, da hierzu während der Projektlaufzeit Arbeitsgespräche stattfanden.

2 Natürliche Analoga

Für natürliche Analoga existieren verschiedene Definitionen. Im Rahmen des deutschen Expertenkreises des Projektträgers Entsorgung (PTE) zum Thema Natürliche Analoga wurde folgende Definition vorgeschlagen: *Natürliche Analoga sind Systeme in der Natur, in denen physikalische und chemische Prozesse ablaufen, wie sie ähnlich in Endlagersystemen (Nahfeld, Fernfeld, Biosphäre) in geologischen oder historischen Zeiträumen zu erwarten sind.*

Um einen möglichst großen Nutzen aus Studien über natürliche Analoga für Prozesse in Endlagersystemen ziehen zu können, wurden von Chapman et al. fünf Richtlinien erarbeitet, die bei der Auswahl geeigneter Standorte geprüft werden sollten [11]:

- Die involvierten Prozesse sollten klar definiert sein. Der Effekt anderer beteiligter Prozesse sollte quantifizierbar sein und sein Einfluß auf den zu untersuchenden Prozeß bestimmbar sein.
- Die chemische Analogie sollte möglichst gut sein. Wenn die chemischen Bedingungen nicht denen im Endlagersystem entsprechen, sollte die Limitierung des Analogons vollständig verstanden sein.
- Die Größe der involvierten physikalisch-chemischen Parameter sollte meßbar sein und nicht wesentlich von den im Endlager erwarteten Bedingungen abweichen.
- Die Grenzen des Systems sollten identifizierbar sein. Insbesondere sollte die an dem Prozeß beteiligte Materialmenge ermittelt werden können.
- Die Zeitskala des Prozesses muß meßbar sein, da dies der wichtigste Faktor bei Natürliche-Analoga-Studien (NAS) ist.

Natürliche-Analoga-Studien werden insbesondere hinsichtlich zweier übergreifender Themengebiete durchgeführt: der Langzeitstabilität von Materialien, die im Endlager verwendet werden, sowie zum Freisetzungs- und Transportverhalten von Schadstoffen. In der vorliegenden Studie werden ausschließlich Arbeiten zur Radionuklidmigration

betrachtet. Gute Übersichtsdarstellungen über Natürliche Analoga-Studien befinden sich beispielsweise in [26], [28], [39], [44]. Tabelle 2.1 zeigt eine Liste mit wichtigen Studien zu Nuklidmobilisierung und -transport, die innerhalb der letzten Jahre durchgeführt wurden, bzw. noch laufen.

Tabelle 2.1: Übersicht über NA-Studien zu Nuklidfreisetzung und Transport

Studie <i>Land</i>	Betrachtete Nuklide	Prozesse
Alligator River <i>Australien</i>	U-, Th-Reihe, (³⁶ Cl, ⁹⁹ Tc, ¹²⁹ I, ²³⁹ Pu)	- Nuklidfreisetzung aus Uranerz - Uran-Rückhaltung durch Bildung von Sekundärmineralen und Sorption an Eisenoxiden / Tonen - Zeitraum: 1-3·10 ⁶ Jahre
Azgir-Salzstöcke <i>Kasachstan</i>	¹³⁷ Cs, ⁹⁰ Sr	- Nuklidtransport durch Sedimentschichten über einem Salzstock - Zeitraum: 30 Jahre
Broubster <i>Schottland</i>	U-Reihe, Th	- Freisetzung von U, Th aus Uranerz - Transport durch und Festlegung an organischen Materialien durch Sorption Zeitraum: 4000 Jahre
Cigar Lake <i>Kanada</i>	U-Reihe, ³⁶ Cl, ¹⁴ C, ⁹⁹ Tc, ¹²⁹ I, ²³⁹ Pu	- Mobilisierung von Nukliden aus UO ₂ , (Einfluß der Radiolyse) - Diffusion durch Bentonit - Löslichkeit unter reduzierenden Bedingungen - Einfluß von Kolloiden auf RN-Transport
EL Berrocal <i>Spanien</i>	U-, Th-Reihe SEE	- Ausfällung von U-Phosphaten - Sorption an Fe-Oxiden - Matrix-Diffusion - Kolloid-Transport: hpts. Fe-Oxyhydroxide
Maqarin <i>Jordanien</i>		Nuklidtransport in alkalischem Milieu als Analogon für Nuklidtransport in zementhaltigen Wässern
Mol <i>Belgien</i>	U-Reihe	Rückhaltung von Uran in Tonschichten
Needles Eye <i>Schottland</i>	U-Reihe	- Transport durch Granodiorit - Fixierung an organischen Materialien
Oklo I Oklo II <i>Kamerun</i>	U-Reihe ³ H, ¹⁴ C, ³⁶ Cl, ⁹⁹ Tc, ²³⁹ Pu,	diverse Prozesse, schwerpunktmäßig: - Mobilisierung von Nukliden aus UO ₂ - Nuklidtransport und Rückhaltung an Tonmaterialien - Zeitraum: 2·10 ⁹ Jahre
Palmottu <i>Finnland</i>	U-Reihe	Nuklidtransport in geklüftetem Granit

Tabelle 2.1: Übersicht über NA-Studien zu Nuklidfreisetzung und Transport

Studie <i>Land</i>	Betrachtete Nuklide	Prozesse
Pena Blanca <i>Mexiko</i>	U-, Th-Reihe	- Nuklidmobilisierung aus UO ₂ - Nuklidmigration in oberflächennaher, ungesättigter Zone - Zeitraum: 10 ⁶ Jahre
Poco de Caldas <i>Brasilien</i>		- Wanderung von Redoxfront in geklüftetem System - Löslichkeit von Spurenelementen
Ruprechtov <i>Tschechische Republik</i>	U-Reihe, Th,	- Anreicherung von U an tertiären kohlenstoffreichen Tonsedimenten. - Zeitraum: 2 Mio Jahre
Santorini <i>Griechenland</i>	Cu, Pb, Zn	- Transport von Schadstoffen unter ungesättigten, oxidierenden Bedingungen - Zeitraum: ca. 3000 Jahre
Steenkamps-kraal <i>Südafrika</i>	U, Th, SEE	- Monazit-Verwitterung - Nuklidtransport, Einfluß v. Kolloiden

In den meisten Studien werden die Nuklide der Uranzerfallsreihe - Uran, Thorium und Blei - betrachtet, wobei der Schwerpunkt bei den Uranisotopen liegt. In einzelnen Fällen, wo aufgrund von natürlichen Kernspaltungsreaktionen (Oklo) oder spontanen Spaltungsreaktionen (z. B. Alligator River) Produkte wie ¹²⁹I nachgewiesen werden konnten, wurden vereinzelt Untersuchungen zu deren Verhalten durchgeführt. Die betrachteten Zeiträume variieren dabei von wenigen Jahrzehnten bis zu zwei Milliarden Jahren im Falle der Oklo-Studie.

An den Standorten, die als natürliche Analoga zur Migration von Nukliden dienen, werden generell folgende Untersuchungen zur Standortcharakterisierung durchgeführt

- petrologische, mineralogische, chemische Charakterisierung der Sedimente
- chemische Charakterisierung der Grundwässer/Porenwässer
- Charakterisierung der hydrogeologischen Verhältnisse

Neben der Charakterisierung des heutigen Zustands der Standorte spielen bei der Untersuchung Natürlicher Analoga spezielle Methoden eine Rolle, die Aufschluß über Art, Alter und Dauer von Prozessen geben, die in der Vergangenheit über geologische Zeiträume stattgefunden haben. Einen wichtigen Platz nehmen dabei radiometrische Messungen und ihre Interpretation ein, weshalb auf diese Methoden vor der Beschreibung ausgewählter Einzelstudien eingegangen wird.

3 Radiometrische Messungen und Interpretation

Für die Bestimmung von Nuklid-Freisetzungsraten und für die qualitative Beschreibung von Auflösungs- und Ablagerungsvorgängen, die über lange Zeiträume in der Natur stattgefunden haben, können radioaktive Nichtgleichgewichtszustände innerhalb der natürlichen Zerfallsreihen wichtige Informationen liefern. Deshalb wird diese Methode bei nahezu allen NA-Studien zur Migration von Radionukliden angewandt. Dabei sind sowohl Effekte von Isotopen unterschiedlicher Elemente als auch Isotopeneffekte von $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ von Bedeutung. Als Mutternuklide der drei natürlichen Zerfallsreihen treten die langlebigen Isotope ^{238}U , ^{235}U und ^{232}Th aufgrund ihrer sehr hohen Halbwertszeiten in der Natur auf. Die Halbwertszeiten der relevanten Nuklide sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Prinzipiell können Informationen aus Aktivitätsverhältnissen von Radionukliden aus allen drei Zerfallsreihen verwendet werden.

Tabelle 3.1: Halbwertszeiten relevanter Nuklide der drei natürlichen Zerfallsreihen

Nuklid	HWz [a]	Nuklid	HWz [a]	Nuklid	HWz [a]
Uran-Reihe		Actinium-Reihe		Thorium-Reihe	
^{238}U	$4,5 \cdot 10^9$	^{235}U	$7,0 \cdot 10^8$	^{232}Th	$1,4 \cdot 10^{10}$
^{234}U	$2,5 \cdot 10^5$	^{231}Pa	$3,3 \cdot 10^4$	^{228}Ra	$5,7 \cdot 10^0$
^{230}Th	$8,0 \cdot 10^4$	^{227}Ac	$2,2 \cdot 10^1$	^{228}Th	$1,9 \cdot 10^0$
^{226}Ra	$1,6 \cdot 10^3$				
^{210}Pb	$2,2 \cdot 10^1$				

3.1 Radioaktives Gleichgewicht

Zwischen den Aktivitäten der Nuklide in einer Zerfallsreihe stellt sich immer dann radioaktives Gleichgewicht ein, wenn die Tochtersubstanzen kurzlebiger sind als die Muttersubstanz. Ausschlaggebend für die Zeitdauer bis zur Gleichgewichtseinstellung ist die Halbwertszeit des Tochternuklids und der Unterschied in den Halbwertszeiten von Mutter- und Tochternuklid. Wenn sich die Halbwertszeiten von Mutter- und Tochternuklid um mindestens eine Größenordnung unterscheiden, ist das radioaktive Gleichgewicht prak-

tisch nach ca. 10 Halbwertszeiten des Tochternuklids erreicht [24]. Dabei haben kurzlebige Zwischenglieder, wie beispielsweise das ^{234}Th und ^{234}Pa keinen Einfluß auf die Gleichgewichtseinstellung zwischen ^{234}U und ^{238}U .

In geologischen Zeiträumen stehen die einzelnen Glieder einer Zerfallsreihe im ungestörten Zustand immer im radioaktiven Gleichgewicht. Alle Radionuklide haben dann dieselbe Aktivität wie die Muttersubstanz, außer wenn Verzweigungen auftreten wie z. B. beim Zerfall von ^{212}Bi in ^{208}Tl und ^{212}Po , bzw. wenn aufgrund chemischer oder physikalischer Prozesse lokale Nichtgleichgewichtszustände auftreten.

3.1.1 Nichtgleichgewichtszustände

Nichtgleichgewichtszustände innerhalb der Zerfallsreihen können sowohl durch chemische als auch durch physikalische Prozesse bewirkt werden. Im folgenden werden beide Arten von Prozessen, die von Relevanz sind, skizziert.

Chemische Prozesse

Chemische bzw. physiko-chemische Prozesse können zu Nichtgleichgewichtszuständen aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens der einzelnen Elemente führen. Die wichtigsten Prozesse stellen dabei dar:

- Redoxprozesse
- Auflösung und Ausfällung
- Rückhaltung: Sorption, Einfluß von Kolloiden
- Transport: Advektion, Diffusion

Wenn die Konzentration des Tochternuklids im Sediment größer ist als die der Mutter, kann dafür eine bevorzugte chemische Auflösung oder Desorption des Tochternuklids von der Feststoffmatrix bzw. eine bevorzugte Ausfällung oder Sorption des Mutternuklids an die Feststoffmatrix verantwortlich sein. Bei einem Tochter-/Mutterverhältnis >1

kann dagegen das Mutternuklid bevorzugt gelöst werden, bzw. eine bevorzugte Ausfällung des Tochternuklids aufgetreten sein. So beobachtet man in der Natur, daß Thorium im allgemeinen stärker zurückgehalten wird als Uran.

Physikalische Prozesse

Aufgrund von α -Rückstoßprozessen und von Gitterinstabilitäten während des α -Zerfalls von ^{238}U kommt es zu einer bevorzugten Freisetzung von ^{234}U gegenüber ^{238}U aus dem Kristallgitter. Aufgrund dieses Rückstoßes kann das Tochternuklid entweder in das Gitter hinein oder aus dem Gitter in die mobile Phase gelangen. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Nuklid in die mobile Phase freigesetzt wird, ist abhängig von der Rückstoßgeometrie und den geochemischen Bedingungen des Systems und kann mit entsprechenden Modellen berechnet werden. Da eine Freisetzung in die mobile Phase nur aus sehr nah an der Phasengrenze Sediment/Wasser liegenden Schichten erfolgt, führt dieser Effekt stärker an Sedimentoberflächen als im Inneren eines Kristalls zu Nichtgleichgewichtszuständen. Bei Untersuchungen des $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisses sollten deshalb Sedimentoberflächen und die gesamte Sedimentmatrix gesondert und natürlich auch die korrespondierenden Grundwässer auf Nichtgleichgewichtszustände untersucht werden.

Der α -Rückstoßprozeß konkurriert mit den chemischen Prozessen. Wenn man als Konkurrenzprozeß die chemische Auflösung des Uranerzes betrachtet, so hat dieser eine gleichartige Freisetzung von beiden Uranisotopen zur Folge. Bei schnellen chemischen Auflösungsvorgängen ist also ein Verhältnis der Aktivitäten von $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = 1$ zu erwarten, während bei extrem langsamen Vorgängen der α -Rückstoßeffect Einfluß gewinnt und zu einem $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis von <1 im Erz und >1 in der Lösung führen kann. Zur Beurteilung derartiger Vorgänge wird zusätzlich das $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Verhältnis betrachtet. Das vierwertige Thorium und Uran werden in natürlichen Grundwässern aufgrund ihrer starken Hydrolyseneigung als Hydroxid ausgefällt und sind daher kaum löslich [20]. Thorium liegt in natürlichen Systemen immer vierwertig vor, während Uran je nach Redoxbedingungen auch sechswertig vorliegen und damit wesentlich mobiler sein kann. Die Beobachtungen in den Feststoffen können deshalb hinsichtlich des α -Rückstoßeffects wie folgt interpretiert werden:

- **$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis < 1:** ^{234}U ist durch den α -Rückstoß-Effekt in das Grundwasser freigesetzt worden. Je größer die Abweichung von 1 ist, um so geringer ist die chemische Auflösungsrate des Uranerzes.
- **$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis > 1:** Innerhalb der letzten $1 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^6$ Jahre (ca. 10 Halbwertszeiten von ^{234}U) ist Uran aus der Lösung, die ein Aktivitätsverhältnis > 1 aufwies, abgeschieden worden.
- **$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis < 1:** Ein Indiz dafür, daß Uran aus der Lösung abgeschieden wurde.
- **$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis > 1:** Uran ist in das Grundwasser freigesetzt worden.

Neben den am häufigsten untersuchten Aktivitätsverhältnissen von Uran- und Thoriumisotopen kann auch die Untersuchung des Nichtgleichgewichtes von $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ wichtige Information zu den stattgefundenen geochemischen Reaktionen liefern. Das zweiwertige Radium ist in vielen natürlichen Aquifersystemen gut löslich. Eine Abreicherung aus der wässrigen Phase kann z. B. über Mitfällung von Mineralen wie CaCO_3 oder BaSO_4 erfolgen [25]. Einzelne Aspekte dazu wurden in der Studie Needles Eye (vgl. Kap. 5) untersucht.

3.2 Natürlich vorkommende Urankonzentrationen

In Tabelle 3.2 sind die natürlich vorkommenden Aktivitätskonzentrationen von ^{238}U und ^{232}Th für verschiedene Gesteinsformationen in Deutschland aufgeführt.

Tabelle 3.2: Mittlere Konzentrationen von ^{238}U und ^{232}Th in [Bq kg^{-1}] in natürlichen Gesteinen in Deutschland [10]

Gesteinsart	^{238}U	^{232}Th	Gesteinsart	^{238}U	^{232}Th
Granit	60	80	Sandstein	20	10
Basalt	10	10	Schiefer	40	50
Kalkstein	7	30	Schwarzerde	20	40

4 Alligator River

Der Standort wird seit Ende der 70er Jahre untersucht. Unter Koordination der NEA wurden zwei umfangreiche Projekte mit internationaler Beteiligung durchgeführt:

- Alligator Rivers Analogue Project (ARAP): 1987-1992
- Analogue Studies in the Alligator Rivers Region (ASSAR): 1992 -1998

Im Projekt ARAP erfolgte eine sehr detaillierte Charakterisierung des Standortes hinsichtlich der Geologie, Hydrologie, Mineralogie, Geochemie und Radiochemie. Anhand der Standortcharakterisierung wurden Prozesse, die an dem Standort stattfinden, bzw. in der Vergangenheit stattgefunden haben, identifiziert. Neben der Anwendung von Transportmodellen zur Beschreibung der Nuklidmigration wurde mit der Entwicklung von Oberflächenkomplexmodellen begonnen. Alle Arbeiten sind in 16 Einzelberichten dokumentiert.

Am Nachfolgeprojekt ASSAR waren neben der OECD/NEA die Institutionen ANSTO, JAERI, KAERI und USNRC beteiligt. Im letzten Projektjahr hat die GRS mitgearbeitet. Schwerpunkte des Projektes waren:

- Untersuchung der Uran-Rückhaltung, insbesondere Weiterentwicklung von Oberflächenkomplexmodellen für Uran [12], [13], [35], [36], [37].
- Weiterentwicklung experimenteller Untersuchungsmethoden:
 - Sensitive high resolution microprobe (SHRIMP),
 - Detektion der Uranmigration mittels Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)-Spektroskopie.

4.1 Beschreibung des Standorts

Die Koongarra-Uranablagerung liegt in dem Gebiet "Alligator River" im nördlichen Teil des Northern Territory in Australien. Der Standort besteht aus einem primären Uranerzvorkommen in einer Schieferformation, der sogenannten Cahill-Formation, und der darüber-

liegenden sekundären Uranablagerung, die das eigentliche Untersuchungsobjekt darstellt. Das Gebiet unterteilt sich vertikal in eine oberflächennahe Verwitterungszone, eine sich daran anschließende Übergangszone von wenigen Metern Mächtigkeit und eine darunterliegende nicht verwitterte Zone (>30 m Tiefe). Nordwestlich grenzt die Kombolgie-Sandsteinformation an, die über eine Störungszone von der Cahill-Formation getrennt ist. Ein vereinfachter Querschnitt des Standortes ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

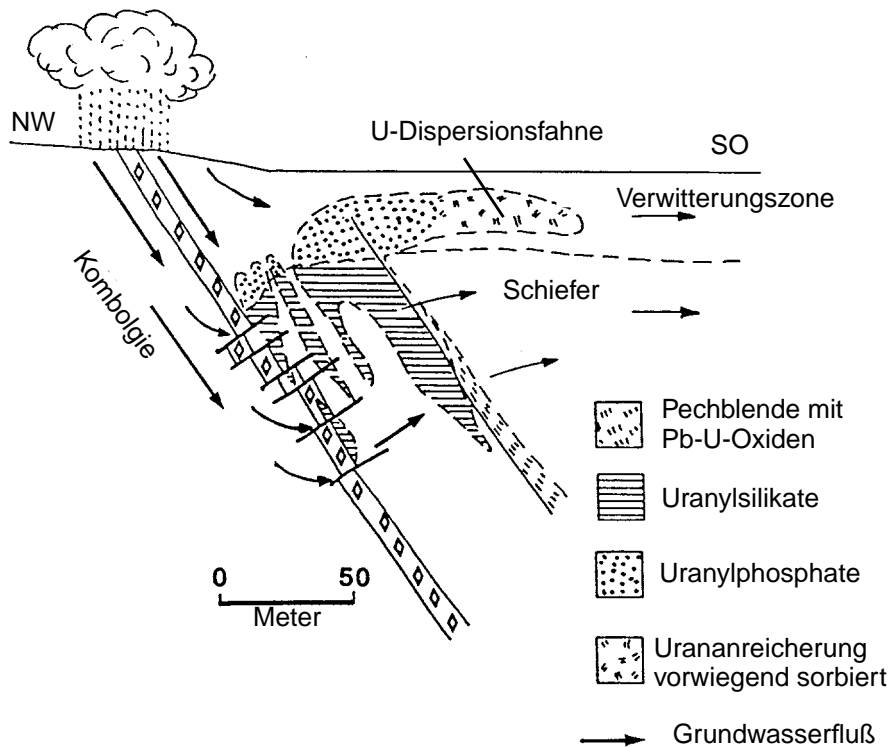


Abb. 4.1: Querschnitt durch den Uranerzkörper mit Dispersionsfahne am Standort Koongarra aus [28]

In der nicht verwitterten Zone herrschen reduzierende Verhältnisse vor. Uran liegt dort hauptsächlich als Uraninit vor. Aufgrund von Alterungsprozessen wurden in einem Teilbereich der Primärvererzung Uranyl silikate, wie Kasolit, Sklodowskit und Uranophane gebildet. Dieser Bereich bildet die primäre Uranablagerung, deren Alter mittels Sm-Nd-Altersdatierung auf ca. 1,6 Milliarden Jahre abgeschätzt wird. In der Übergangs- und Verwitterungszone direkt über dem primären Erz liegt das Uran vorwiegend als Uranylphosphat vor. Durch Oxidation und Verwitterung des primären Erzes wurde Uran mobilisiert, und insbesondere in der Verwitterungszone oberhalb der Primärvererzung wurden se-

kundäre Uranminerale, hauptsächlich Phosphate gebildet. In südöstlicher Richtung von der Primärvererzung hat sich eine ca. 200 m lange Dispersionsfahne mit erhöhter Urankonzentration ausgebildet. In der näheren Umgebung der primären Ablagerung wurden ebenfalls hauptsächlich Uranylphosphate, insbesondere Saleeite, $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$ nachgewiesen. In weiterer Entfernung von der Primärvererzung konnten keine Uranminerale nachgewiesen werden. Die Untersuchung der Immobilisierungsprozesse von Uran in diesem Bereich war Hauptgegenstand der Arbeiten im ASARR-Projekt.

Der Wassereintritt in das Untersuchungsgebiet erfolgt zum einen in tieferen Schichten über den Kombolge-Sandstein durch die Störungszone, zum anderen über quartäre Sedimente innerhalb der Cahill-Formation. Die Grundwasserhöhe kann während eines Jahres über 10 m innerhalb der quartären Sedimente variieren, unterhalb von 12 m Tiefe wird von dauerhaft gesättigten Verhältnissen ausgegangen. Diese Aussage gilt für die zur Zeit vorherrschenden Klimabedingungen.

Der Standort ist hinsichtlich der Grundwasser- und Sedimentzusammensetzung über eine Fläche von ca. 500x500 m detailliert untersucht worden. Dazu wurden mehr als 35 Bohrlöcher niedergebracht. Die wichtigsten Aussagen aus der Standortcharakterisierung werden im folgenden zusammengefaßt.

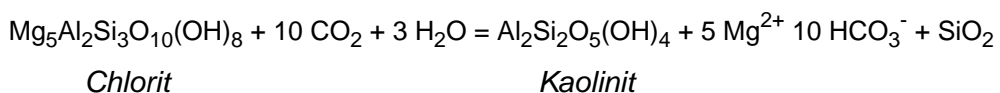
4.1.1 Uranfreisetzung

Als wahrscheinlichstes Szenario wird angenommen, daß durch Erosion Oberflächenschichten abgetragen worden sind und sich dadurch im oberen Teil der primären Uranvererzung oxidierende Verhältnisse eingestellt haben. Unter diesen Bedingungen begann der Verwitterungsprozeß, der zur Mobilisierung des Urans geführt hat. Aus geomorphologischen Untersuchungen geht hervor, daß der Erosionsprozeß vor 1 bis 6 Millionen Jahren begann. Aus Uran-Transportrechnungen auf Basis der heutigen Grundwasserverhältnisse und der am Standort bestimmten Sorptionsdaten wird in guter Übereinstimmung mit den geomorphologischen Betrachtungen postuliert, daß ein Urantransport über einen Zeitraum von 1 - 3 Millionen Jahren stattgefunden hat.

4.1.2 Geochemische Verhältnisse am Standort

Die chemischen Eigenschaften des Grundwassers verändern sich im Jahresverlauf kaum. Alle untersuchten Wässer sind nur schwach mineralisiert mit Salzkonzentrationen bis zu 200 mg/l. Als Hauptkomponenten sind HCO_3^- und Mg^{2+} (meist >80 Mol% der Kationen) vorhanden. Die CO_2 -Konzentrationen im Grundwasser entsprechen CO_2 -Partialdrücken von ca. 10^3 Pa, die um einen Faktor 30 höher sind als der CO_2 -Partialdruck in der Atmosphäre. Als wahrscheinlichste Ursache dafür wird die mikrobielle CO_2 -Bildung im Boden bzw. im Aquifer angesehen. Die beobachteten pH-Werte sind schwach sauer bis neutral (6 - 7,5) und steigen mit zunehmender Tiefe an. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff ist generell sehr niedrig.

Die Konzentrationsprofile von Uran, Magnesium und HCO_3^- in den Grundwässern wurden in südöstlicher Richtung der Primärvererzung über eine Länge von 400 m aufgenommen und korrelieren stark miteinander. Die Magnesium-, Hydrogencarbonat-, Silikat- und Urankonzentrationen sind in der Umgebung der Urananreicherung am höchsten, was auf eine aktive Sedimentverwitterung in diesem Bereich hindeutet. Die Grundwasserchemie in der Umgebung der Ablagerung kann durch den Verwitterungsprozeß des dominierenden Minerals Chlorit zu Kaolinit nach der vereinfachten Netto-Reaktionsgleichung mit den Formeln für reinen Chlorit und Kaolinit erklärt werden:



Entgegen der idealisierten chemischen Formel enthalten die Chlorite aber einen erheblichen Anteil Eisen, wie deren Zusammensetzung am Standort zeigt. Die durchschnittliche Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Mg}_{2,24}\text{Fe}_{2,61}\text{Al}_{1,14}\text{Si}_{2,89}\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Bei dem Verwitterungsprozeß, der über das Zwischenprodukt Vermikulit läuft, wird deshalb auch amorphes Eisenoxid gebildet, das eine wichtige Rolle bei der Rückhaltung von Uran spielt.

Der Verwitterungsprozeß findet derzeit hauptsächlich in der Übergangs- und der unteren Verwitterungszone in Tiefen zwischen 20 und 25 m statt. Das konnte anhand des Vorkommens des Ausgangsproduktes Chlorit, des Zwischenproduktes Vermikulit und des

Endproduktes Kaolinit gezeigt werden. Wie in Tabelle 4.1 dargestellt, hat unterhalb 25 m keine merkliche Verwitterung stattgefunden, während oberhalb von 20 m das bestimmende Tonmineral bereits das Verwitterungsprodukt Kaolinit ist.

Tabelle 4.1: Tonmineralvorkommen in Abhängigkeit der Tiefe

Tiefe	vorkommende Tonminerale
oberhalb von 20 m	Kaolinit dominierende Tonmineralphase
20 m - 25 m	Vermikulite dominieren, oberhalb 24 m keine Chlorite
unterhalb von 25 m	Chlorite, keine Vermikulite und Kaolinite

An einzelnen Grundwasserproben wurden Ultrafiltrationsversuche zur Bestimmung von Kolloiden durchgeführt. Diese zeigen, daß nur eine vernachlässigbar geringe Fraktion von Uran kolloidal gebunden vorliegt. Thorium ist im Grundwasser nur in sehr geringen Konzentrationen enthalten und liegt hauptsächlich an Partikel mit Durchmessern >1 µm gebunden vor. Kolloide dieser Größe sind normalerweise immobil. Es wird angenommen, daß diese durch den Abpumpprozeß bei der Probenahme in die Lösung gespült wurden.

4.1.3 Aktivitätsverhältnisse in der Uranzerfallsreihe

Weitere Rückschlüsse über geochemische Prozesse wurden aus den Ergebnissen radiometrischer Messungen an Grundwasser- und Sedimentproben gezogen. Am Standort Koongarra werden in den verschiedenen Zonen signifikant unterschiedliche Aktivitätsverhältnisse in der Uran-Zerfallsreihe beobachtet. Die Messungen konzentrierten sich auf Aktivitätsverhältnisse von $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$. Die Ergebnisse sind zusammenfassend in Tabelle 4.2 dargestellt. In der Übergangs- und Verwitterungszone variieren die Isotopenverhältnisse z. T. auf sehr kurzer Entfernung aufgrund der durch Verwitterungsprozesse hervorgerufenen heterogenen Sedimenteigenschaften.

Das Vorliegen von säkularem Gleichgewicht in der Uran-Reihe in der nicht verwitterten Primärvererzung deutet auf über lange Zeiträume ungestörte Verhältnisse hin, d. h. es haben innerhalb der letzten Millionen Jahre keine Mobilisierungs-/Immobilisierungspro-

Tabelle 4.2: Aktivitätsverhältnisse von Nukliden der Uranzerfallsreihe an verschiedenen Bereichen des Standortes Koongarra

Uranphase	Grundwasser	Sediment	
	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$
Primärvererzung: nicht verwittert	> 1	säkulares Gleichgewicht	
oberhalb Primärvererzung: im Mineral reversibel gebunden	< 1	1 - 1,4 ca. 1	1 - 1,6 1 - 1,6
Dispersionsfahne: reversibel gebunden mit kristallinen Eisenoxiden assoziiert	<1	0,6 - 1 0,9 - 1,3	0,3 - 1 0,95 - 1,3

zesse von Uran stattgefunden. Dem entsprechen auch die niedrigen Eh-Werte und extrem niedrigen Urankonzentrationen von wenigen $\mu\text{g/l}$ im Grundwasser in der Umgebung des nicht verwitterten Erzes.

In der Verwitterungszone oberhalb der Vererzung ist das $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis im Sediment >1. Dies bestätigt, daß Uran aus dem verwitterten Erz herausgelöst worden ist. Im Bereich der Dispersionsfahne in einiger Entfernung vom Primärerz ist das $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Verhältnis in der reversibel gebundenen Phase signifikant <1, was die Annahme stützt, daß Uran dort aus der Lösung sorbiert wird.

Die beobachteten $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse unterscheiden sich von den an anderen Standorten beobachteten Werten, was darauf hindeutet, daß komplexe Prozesse stattgefunden haben. Im Bereich der Uranquelle oberhalb der Primärvererzung in der Verwitterungszone ist das $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis im Sediment >1 und im Grundwasser kleiner als 1. Entlang des Transportweges nimmt das $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis im Sediment ab. Im Bereich der Dispersionsfahne liegt es <1. Auf der Basis aller bisher vorliegenden Ergebnisse wird folgender Prozeß angenommen. Bei dem Verwitterungsprozeß erfolgt im ersten Schritt eine relativ schnelle, gleichartige Freisetzung von ^{234}U und ^{238}U aus dem Uranerz. In einem darauffolgenden Schritt erfolgt eine bevorzugte Abreicherung von ^{234}U aus der mobilen Phase bzw. der sorbierten Phase. Es wird angenommen, daß die amorphen Eisenminerale und deren Umwandlung in kristalline Struk-

turen dabei eine Rolle spielen (vgl. Kap. 4.1.4.1). Vielleicht läuft der Prozeß über das kurzlebige Zwischenprodukt ^{234}Th , das fixiert wird und dadurch bedingt, daß das beim weiteren Zerfall gebildete ^{234}U weniger mobil als das ^{238}U ist.

Die Folge dieser Prozesse ist ein Anstieg des $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisses in den Mineralen im Bereich der Uranquelle und eine Abnahme des Verhältnisses im Grundwasser. Wenn Uran entlang des Transportweges abgeschieden wird, wird eine Phase, die im Gleichgewicht mit dem Grundwasser steht, ein entsprechend erniedrigtes $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis haben.

Um diesen Prozeß weiter aufzuklären, wurde die Verteilung des Urans auf verschiedene Mineralphasen untersucht (vgl. Kap. 4.1.4.1). Aus sequentiellen Extraktionsuntersuchungen an Sedimentproben aus dem Bereich der Dispersionsfahne geht hervor, daß ein erheblicher Anteil des Urans reversibel sorbiert ist. Das $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis dieser Phase ist tatsächlich <1 und mit dem Verhältnis im Grundwasser identisch. Ein ebenfalls großer Anteil ist mit Eisenoxidmineralen assoziiert. Das $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis dieser Phase ist >1 (1,05), steht also nicht mit dem Grundwasser im Gleichgewicht. Eine ausführliche Beschreibung der Methode erfolgt im folgenden Abschnitt.

4.1.4 Verteilung von Uran auf verschiedene Mineralphasen

Die Anreicherung von Nukliden in natürlichen Sedimenten kann aufgrund verschiedener Prozesse stattgefunden haben, wie z. B.:

- Einbau in Mineralphasen
- Reversible Sorption an Oberflächen von organischen Stoffen oder Mineralphasen
- Irreversible Sorption z. B. in Tonen

Eine integrale chemische Analyse einer natürlichen Sedimentprobe unterscheidet nicht zwischen den verschiedenen Bindungsarten des Radionuklids. Um zu ermitteln, welcher Anteil des Urans reversibel gebunden ist, bzw. wie sich Uran auf verschiedene Mineralphasen aufteilt, wird die Methode der sequentiellen Extraktion angewandt. Bei

dieser Methode werden durch bestimmte Extraktionsmittel separat einzelne Minerale gelöst (s. Kap. 4.1.4.1). Eine weitere Methode zur Bestimmung der Verteilung von Nukli- den speziell an Mineraloberflächen stellt die SHRIMP-Methode dar (s. Kap. 4.1.4.2).

4.1.4.1 Sequentielle Extraktion

Bei der sequentiellen Extraktion werden Sedimentproben nacheinander unter definier- ten Bedingungen mit verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert. Die dabei freigesetzten Mengen von Uran und anderen ausgewählten Elementen werden ermittelt. In der Litera- tur werden verschiedene Extraktionszyklen beschrieben. Im Rahmen des ASARR-Pro- jekts wurde die in [53] dokumentierte Methode entwickelt und angewandt. Dabei wird die natürliche Probe in einzelnen Stufen nacheinander mit den in Tabelle 4.3 genannten Substanzen über eine bestimmte Zeit geschüttelt, die nicht aufgelösten Filtrerrückstände werden der nächsten Stufe zugeführt und die Extrakte analysiert.

Tabelle 4.3: Sequentielle Extraktion nach [53]

Stufe	Substanz	Extrahierbare Phase
1.	Morgans-Reagenz: 1M Na-Acetatlösung	adsorbierte Phase, Carbonatminerale
2.	Tamms-Lösung: Oxalsäure/Oxalat	amorphe Minerale von Fe, Al, Si
3.	Lösung aus Na-Citrat + Na-Dithionit (CDB)	Kristalline Eisenoxide
4.	6M Salzsäure	Chlorite, Uranoxide
5.	1. Erhitzen mit Perchlorsäure + Flußsäure 2. Schmelzen mit Tetraborat/Na-Carbonat 3. Auflösung in 6M Salzsäure	Übrige Rückstände (z. B. Kaolinit, Quarz)

Das Hauptinteresse in dieser Studie galt der Urananreicherung an Sedimenten im Bereich der Dispersionsfahne. Sieben Proben aus diesem Bereich aus 4,7 bis 19,8 m Tiefe wurden untersucht. Neben den Urananteilen wurden zusätzlich auch die Aktivi- tätsverhältnisse von $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in den jeweiligen Extraktionsstufen gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 4.4: Anteil des Urans und $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse in den einzelnen Extraktionsstufen

Extraktionsstufe	Urananteil bezogen auf Gesamturangehalt	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
1. sorbierte Phase	17 - 30%	0,59 - 0,78
2. amorphe Eisenoxide	5 - 12%	0,61 - 0,79
3. Kristalline Eisenminerale	40 - 60%	0,9 - 1,0
4. Chlorit	2 - 22%	1,0 - 2,0
5. Quarz, Kaolinit	ca. 1%	2,8 - 6,2

Die $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse in den ersten beiden Extraktionsstufen sind signifikant <1 und entsprechen den im Grundwasser in diesem Bereich gemessenen Aktivitätsverhältnissen. Das zeigt, daß für diese beiden Phasen ein schneller Uranaustausch zwischen Sediment und Grundwasser erfolgt. Entsprechend wird angenommen, daß auch das in der 2. Stufe extrahierte Uran reversibel an amorphe Eisenoxide gebunden ist, d. h. insgesamt liegt ein Anteil von ca. 20 bis 45% des Urans reversibel gebunden vor.

Zu einem ebenfalls hohen Anteil von 40-60% ist Uran mit kristallinen Eisenoxiden assoziiert. Das $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis in den kristallinen Eisenphasen ist signifikant höher als das im Grundwasser, ein Indiz dafür, daß der Einbau von Uran in die kristalline Eisenphase über einen längeren Zeitraum stattfindet. Das höhere $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis (s. Tabelle 4.2) in den kristallinen Eisenoxidmineralen ist ein weiterer Hinweis darauf, daß dieser Prozeß langsam abläuft. Zur Überprüfung dieses Prozesses wurden begleitend Laborexperimente durchgeführt [35]. Dazu wurde Uran an frisch ausgefälltem Eisenoxidhydrat sorbiert und das System anschließend über einen Zeitraum von 1 Woche bei einer Temperatur von 70°C gehalten. Es wurde nachgewiesen, daß unter diesen Bedingungen ein Teil des amorphen Eisenoxidhydrats in die kristallinen Phasen Hämatit und Goethit umgewandelt wird. Isotopenaustauschexperimente und sequentielle Extraktionsuntersuchungen deuten darauf hin, daß bei dem Umwandlungsprozeß ca. 30% des Urans irreversibel gebunden wird.

In den Quarz- und Kaolinitmineralen treten noch höhere $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse auf. Es wird angenommen, daß Quarz mit mikroskopischen Schichten z. B. von Eisenoxid überzogen ist und über α -Rückstoß- oder Diffusionsprozesse ^{234}U in den Quarzmineralen angereichert wurde.

4.1.4.2 SIMS/SHRIMP

Bei der im Rahmen von ASARR weiterentwickelten Methode SHRIMP (Sensitive High Resolution Microprobe [42]) können mit hoher örtlicher Auflösung von wenigen μm Elementbestandteile, insbesondere aber Aktivitätsverhältnisse der Uran- und Bleiisotope in individuellen Mineralphasen nachgewiesen werden. Damit kann überprüft werden, ob sich Aktivitätsverhältnisse an der Oberfläche und in der Matrix von Mineralien unterscheiden. Das ist insofern wichtig, als durch Desorptions-, Auflösungs- oder Ausfällungsprozesse hervorgerufene Nichtgleichgewichtszustände in der Uranzerfallsreihe häufig an Mineraloberflächen, nicht aber im Inneren der Kristalle auftreten [19]. Gleichzeitig können mit dieser Methode die aus der sequentiellen Extraktion erhaltenen Aussagen abgesichert werden.

Die Methode arbeitet vom Prinzip wie eine Mikrosonde, d. h. aus Oberflächenschichten von Materialproben werden mit einem Sauerstoff-Molekularstrahl Ionen herausgeschossen und massenspektrometrisch nachgewiesen [42]. Die SHRIMP-Methode zeichnet sich durch eine sehr hohe Nachweisempfindlichkeit im Bereich hoher Massen aus. Damit ist es möglich, Isotopenverhältnisse von Uran-, Thorium- bzw. Bleiisotopen an Oberflächen mit hoher Empfindlichkeit zu bestimmen. Die Anwendung erfolgt an Dünnschliffproben, die gleichzeitig mikroskopisch untersucht werden. Ausgewählte Punkte in den identifizierten Mineralphasen werden dann gezielt mittels SHRIMP untersucht.

Im Projekt ASARR wurde eine Probe aus 15,2 m Tiefe im Bereich der Dispersionsfahne mit einem Uran-Gehalt von 2170 mg/kg mittels SHRIMP und selektiver Extraktion auf die Isotopenverhältnisse von $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ untersucht. Die Hauptbestandteile der Probe wurden mittels Röntgendiffraktometrie als Eisenoxide, Kaolinit und Quarz bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Tabelle 4.5: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse in den sequentiellen Extraktionsstufen und in vergleichbaren Mineralphasen aus SHRIMP-Messungen

Sequentielle Extraktion		SHRIMP	
	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$		$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
1. sorbierte Phase	0,64		nicht nachweisbar
2. amorphe Eisenoxide	0,64	Eisenoxide in Kluffüllungen	0,9 - 1,2
3. Kristalline Eisenminerale	1,05	Fe-Nodules	0,8 - 1,3
4. Chlorit	1,32		
5. Quarz, Kaolinit	13,2	Kaolinit Quarz	1,2 - 1,9 nicht nachweisbar

Die mikroskopische Charakterisierung der Mineralphasen zeigt, daß Eisenoxide in amorpher Form in Kluffüllungen und als feinverteilte Phase vorkommen. In kristalliner Form bilden sie Aggregate von wenigen μm Durchmesser, sogenannte Fe-Nodules.

An der feinverteilten amorphen Phase war kein Nachweis der $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse möglich. Die für die Eisenoxide in den Kluffüllungen gemessenen Werte zwischen 0,9 und 1,2 liegen oberhalb der aus sequentieller Extraktion ermittelten Werte für die amorphe Eisenoxid-Phase und entsprechen eher den Werten für kristalline Eisenoxide. Zur Klärung dieser Diskrepanz sind weitere Untersuchungen notwendig. Das in den Fe-Nodules gemessene $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis liegt zwischen 0,8 und 1,3. Dieser Wert stimmt gut mit dem in der mit CDB extrahierten Phase für kristalline Eisenminerale gemessenen überein und bestätigt damit die Aussagen aus der sequentiellen Extraktion.

Neben den Eisenoxiden wurde mittels SHRIMP auch das Verhältnis im Kaolinit gemessen. Das $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis im Kaolinit beträgt im Mittel nur 1,9. Der $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Wert der korrespondierenden Extraktionsstufe, die Kaolinit und Quarz enthält, liegt bei 13,2. Eine Erklärung dafür ist, daß extrem hohe Ungleichgewichtszustände der Uranisotope an den Quarzkristallen vorliegen, an denen aber aufgrund der niedrigen Urangehalte kein Nachweis mit SHRIMP möglich war.

Die SHRIMP-Methode stellt also eine Ergänzung zu der Methode der sequentiellen Extraktion dar. Mit SHRIMP können definierte Mineralphasen untersucht werden, was mit der sequentiellen Extraktion nicht möglich ist. Voraussetzung ist aber eine genügend hohe Urankonzentration.

4.2 Geochemische Modellierung

Geochemische Modellrechnungen im Rahmen von NA-Studien dienen hauptsächlich zum Verständnis von Grundwasser-Mineral-Reaktionen. Durch Berechnung des Sättigungszustands von natürlichen Mineralphasen für die entsprechende Grundwasserzusammensetzung kann überprüft werden, ob eine Ausfällung dieser Minerale stattfinden sollte oder nicht. Die Berechnung erfolgt auf Basis thermodynamischer Daten. Es wurden die Rechenprogramme EQ3/6 [52] und PHREEQE [34] sowie die NEA-Datenbasis [17] verwendet.

- Zusammensetzung heutiger Grundwässer:
Für Oberflächenwässer, die über die quartären Sande eintreten, wurden Reaktionspfadberechnungen mit den Mineralen Chlorit und Kaolinit durchgeführt (s. Kap. 4.1.2). Die in der Übergangzone beobachteten Grundwasserzusammensetzungen aufgrund der oben bereits qualitativ beschriebenen Reaktion konnten auf diese Weise quantitativ nachvollzogen werden. Es konnte also bestätigt werden, daß der Verwitterungsprozeß von Chlorit die heutige Grundwasserzusammensetzung in der Übergangs- und Verwitterungszone bestimmt.

- Bildung sekundärer Uran-Phosphat-Minerale:
Zur Überprüfung, ob unter den heutigen Bedingungen eine Immobilisierung des Urans in Form von Phosphaten stattfindet, wurden Gleichgewichtsberechnungen mit zwei ausgewählten Grundwässern durchgeführt. Im einen Fall wurde von der jetzigen Grundwasserzusammensetzung in der Verwitterungszone in Umgebung der primären Uranvererzung ausgegangen. Im anderen Fall wurde angenommen, daß das Grundwasser mit Sauerstoff und CO₂ aus der Luft equilibriert. Die Rechnungen zeigen, daß unter den jetzigen Verhältnissen eine Bildung von Uranylphosphaten (Saleeit) nicht stattfindet. Die Sättigung von Uranylphosphaten wird weit un-

terschritten. Im Fall eines mit Luft equilibrierten Wassers tritt dagegen Sättigung auf. Dies ist Indiz dafür, daß die Bildung von Saleeit in der Vergangenheit unter ungesättigten Verhältnissen stattgefunden hat, d. h. in trockeneren Klima-Perioden der Grundwasserspiegel weit abgesenkt war, so daß in der Verwitterungszone ungesättigte Bedingungen herrschten. Unter den heutigen Bedingungen findet dagegen keine Ausfällung, sondern eine Auflösung der Phosphatphasen statt.

- **Speziation von Uran**

Die Speziationsrechnungen für Uran zeigen, daß Uran in oberflächennahen Zonen trotz einer Azidität von pH 5,5 - 6,0 aufgrund der stark oxidierenden Wässer gut löslich ist. In tieferen Zonen sind die Wässer weniger oxidierend, aber aufgrund des höheren pH-Werts (>7) liegen relativ hohe CO_3^{2-} -Konzentration vor, die die Bildung von löslichen Uran-Carbonato-Komplexen bedingen. Die wichtigste Rolle spielt der $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ -Komplex. Sowohl in der Übergangs- als auch in der Verwitterungszone liegt Uran im sechswertigen Zustand vor.

4.3 Oberflächenkomplexmodellierung

In den Transportmodellen für integrierte Langzeitsicherheitsanalysen werden zur Beschreibung der Nuklidrückhaltung derzeit K_d -Werte, in Einzelfällen auch nichtlineare Sorptionsisothermen (z. B. nach Freundlich) verwendet. Es zeigt sich aber bei Untersuchungen an vielen Standorten, daß die gemessenen K_d -Werte für viele Elemente um mehrere Größenordnungen variieren. Durch Anwendung von Oberflächenkomplexmodellen soll zum einen das Verständnis der relevanten Sorptionsmechanismen erweitert, zum anderen die Sorption in Abhängigkeit der relevanten geochemischen Parameter quantitativ ermittelt werden.

Die Entwicklung und Anwendung der Oberflächenkomplexmodelle im Projekt ASSAR verfolgte den Hauptzweck, den Sorptionsmechanismus von Uran im Bereich der Dispersionsfahne aufzuklären. Die Arbeiten sind ausführlich in [12] dokumentiert.

Der Schwerpunkt des Projekts ASARR lag auf der Weiterentwicklung und Anwendung von Oberflächenkomplexmodellen für sechswertiges Uran. Wie in Kap. 4.1.4 beschrieben, ist Uran in der Region Alligator River bevorzugt mit Eisenmineralen assoziiert. Daneben spielen auch die Minerale Quarz und Kaolinit eine Rolle. Deshalb wurde die Sorption von Uran an diesen drei Sedimenten untersucht. Zur Sorption an Kaolinit liegen bisher nur experimentelle Ergebnisse, keine Sorptionsmodelle vor.

In einem Oberflächenkomplexmodell erfolgt die Beschreibung der Sorptionsreaktionen auf Basis thermodynamischer Daten. Jede Oberflächenreaktion wird, ebenso wie die Komplexbildungsreaktionen in Lösung, mit einer Stabilitätskonstanten beschrieben. Für eine gegebene Ausgangskonzentrationen aller Wasserinhaltsstoffe und verfügbarer Oberflächenplätze wird mit dem Modell die Verteilung des Urans auf die verschiedenen (mobilen und immobilen) Spezies berechnet. Ein Oberflächenkomplexmodell erlaubt die Vorhersage der sorbierten Konzentration über einen großen Bereich von geochemischen Bedingungen mit nur einem Satz von Eingangsparametern. Die Anwendung von Oberflächenkomplexmodellen spielt also immer dann eine Rolle, wenn die geochemischen Bedingungen an dem zu untersuchenden Standort zeitlich und/oder örtlich signifikant variieren.

Rechencodes zur Beschreibung von Oberflächenkomplexen sind Speziationsmodelle, die zusätzlich Sorptionsreaktionen berücksichtigen können. Die im ASARR-Projekt verwendeten Rechencodes HYDRAQL [33] und MINTEQ [3] sind beispielsweise erweiterte Versionen des Speziationscodes MINEQL [50], in denen Oberflächenkomplexe als zusätzliche Spezies behandelt werden. Ausführliche Beschreibungen der Oberflächenkomplexmodelle befinden sich z. B. in [14], [45], [46].

Für ein Oberflächenkomplexmodell werden folgende Eingabeparameter benötigt:

- Anzahl und Art der Oberflächenplätze
- Reaktionsgleichungen für die relevanten Sorptionsreaktionen
- Stabilitätskonstanten für die Oberflächenkomplexe
- elektrisches Doppelschichtmodell zur Korrektur des Sorptionsgleichgewichts

4.3.1 Ermittlung der Eingabeparameter

Die hier beschriebenen Arbeiten wurden hauptsächlich von den Institutionen US Geological Survey (USGS) und Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO) durchgeführt und sind ausführlich in [12] beschrieben. Die spezifische Oberfläche der untersuchten Minerale wurde mittels BET-Methode bestimmt. Die spezifische Oberfläche von amorphen Eisenoxid ist um mehr als drei Größenordnungen größer als die von Quarz. Die Werte sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Tabelle 4.6: Spezifische Oberfläche der untersuchten Minerale und Anzahl der Oberflächenplätze pro Fläche

Mineral	spezifische Oberfläche	Anzahl Oberflächenplätze
amorph. Eisenoxid	600 m ² /g	2,36 Plätze pro nm ²
Quarz	0,33 m ² /g	0,54 Plätze pro nm ²
Kaolinit	8-12 m ² /g	

Zur Ermittlung der beteiligten Oberflächenkomplexe und der Stabilitätskonstanten wird die Sorption von Uran(VI) an reinen Mineralphasen unter kontrollierten chemischen Bedingungen untersucht. Variiert wurden diejenigen Größen, die einen starken Einfluß auf die Sorption des Urans haben:

- pH-Wert,
- Urankonzentration,
- Sorbenskonzentration,
- CO₂-Partialdruck.

Alle Untersuchungen wurden unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt, wie sie am Standort "Alligator River" vorherrschen. Die Stöchiometrie der Sorptionsreaktionen und die Stabilitätskonstanten der Oberflächenkomplexe werden durch Anpassung an die unter Variation aller Parameter experimentell ermittelten Sorptionswerte, z. B. mit dem Programm FITEQL [51], bestimmt.

Wie aus Tabelle 4.7 hervorgeht, konnte die Sorption an Eisenoxid nur unter Annahme eines Uran-Carbonato-Sorptionskomplexes zufriedenstellend beschrieben werden. Der an Eisenoxid postulierte ternäre Sorptionskomplex $\text{SO}_2\text{UO}_2\text{CO}_3^{2-}$ konnte im Rahmen des Projektes mittels Infrarot- und EXAFS-Spektroskopie [6] auch experimentell nachgewiesen werden. Der Komplex spielt im pH-Bereich von 5 - 8 eine wichtige Rolle.

Für die Modellierung der Sorption an Quarz wurden mehrere Modelle diskutiert. Mit dem Sorptionsmodell mit schwachen und starken Sorptionsplätzen konnte das Sorptionsverhalten über große pH-Bereiche gut beschrieben werden. In Grundwassersystemen mit hohen Carbonatgehalten, wie sie in Koongarra auftreten, unterschätzt das Modell allerdings die Sorption. Eine gute Anpassung unter diesen Bedingungen erhält man bei zusätzlicher Annahme eines Uran-Carbonato-Sorptionskomplexes. Die entsprechenden Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 4.7 eingeklammert dargestellt.

Neben den Experimenten an reinen Mineralphasen wurden auch Experimente mit amorphem Eisenoxid und Quarz als Sorbentien durchgeführt. Es zeigte sich, daß auch bei einem Anteil von nur 1% Eisenoxid, das Sorptionsverhalten des Urans vom Eisenoxid bestimmt wird und der Einfluß der Sorption an Quarz gering ist.

Neben den vier wichtigsten Einflußgrößen wurde im System Uran-Eisenoxid zusätzlich der Einfluß von gelöstem Sulfat, Phosphat und Humat anhand von Batch-Versuchen untersucht. Der Einfluß von Sulfat ist gering und kann mit der vorhandenen Datenbasis beschrieben werden. Der Einfluß von Phosphat ist stärker und nur dann von Relevanz, wenn das Phosphat-/Carbonat-Verhältnis in Lösung größer als 0,1 ist. Bei entsprechend hohen Phosphatkonzentrationen tritt eine erhöhte Sorption von Uran auf, die unter Annahme eines ternären Komplexes beschrieben werden kann. Die Stabilitätskonstanten für die Uran-Phosphato-Komplexe sind allerdings noch nicht abgesichert. Der Einfluß von Huminstoffen wurde bei Konzentrationen von 9 mg Huminsäure ermittelt. Das Vorhandensein von Huminstoffen führt zu einer erhöhten Uransorption im pH-Bereich 3 - 5 und hat bei höheren pH-Werten kaum Einfluß.

4.3.2 Anwendung auf Sedimentproben aus der Alligator-River-Region

Nach vollständiger Charakterisierung der Modellsysteme mit Festlegung aller Parameter erfolgte die Anwendung der Oberflächenkomplexmodelle auf natürliche Proben [12], [49]. Es wurden drei Proben aus der Verwitterungszone im Bereich der Dispersionsfahne untersucht. Die wichtigsten Eigenschaften der Proben sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

Tabelle 4.8: Für Oberflächenkomplexmodellierung ausgewählte Sedimentproben

Probe	Tiefe [m]	Urangehalt [$\mu\text{g/g}$]	Mit Oxalat extrahierbarer Urangehalt [$\mu\text{g/g}$]	BET-Oberfläche [m^2/g]
W1	13,0 -13,2	356	42,6	24,6
W2	14,0 - 14,2	426	225	52,3
W7	13,0 - 13,2	10,4	1,0	51,9

Typische Urankonzentration in den zugehörigen Grundwässern betragen 0,1 bis 14 mg/l. Der pH-Wert der Wässer liegt zwischen 6 und 7,5.

Bei dem hier angewandten "Component Additivity Approach" zur Beschreibung der Sorption an natürlichen Sedimenten wird zuerst die Mineralzusammensetzung der natürlichen Sedimente ermittelt. In Laborversuchen wird die Sorption an reinen Mineralphasen, die im natürlichen Sediment enthalten sind und für die Sorption eine Rolle spielen, untersucht und alle Eingangsparameter ermittelt. Die Sorption an den natürlichen Sedimenten wird dann als Summe der Sorption an den reinen Mineralphasen entsprechend ihrem Anteil im natürlichen Sediment berechnet.

Da die Ergebnisse an den reinen und gemischten Laborsystemen gezeigt haben, daß die Uransorption allein durch die Eisenoxidphase bestimmt wird, wird auch bei den natürlichen Proben ausschließlich die Sorption an Eisenoxid modelliert. Die Anzahl der Sorptionsplätze im natürlichen Sediment wurde auf zwei Weisen ermittelt. Im ersten Fall wurde davon ausgegangen, daß das mit Tamms Oxalat-Lösung und Citrat/Dithionit-Lösung extrahierte Eisen die für die Sorption zur Verfügung stehende Mineralmenge repräsentiert.

Die Zahl der schwachen Sorptionsplätze errechnet sich wie in Kap. 4.3.1 beschrieben zu 0,875 mol/mol extrahiertes Eisen, der starken Sorptionsplätze entsprechend zu 0,0018 mol/mol extrahiertes Eisen.

In einem zweiten Ansatz wurde die mittels BET ermittelte Oberfläche als Basis für die Gesamtzahl an Oberflächenplätzen verwendet. Dabei wurde angenommen, daß 2,36 Plätze pro nm² zur Verfügung stehen. Die auf diese Weise ermittelte Anzahl an Oberflächenplätzen weicht maximal um einen Faktor 2 von der über die extrahierte Eisenmenge berechneten ab.

Die Ergebnisse zeigen, daß das Modell generell die Sorption bei niedrigen pH-Werten unter- und bei hohen pH-Werten überschätzt. Im pH-Bereich 6 - 8 werden die experimentellen Werte am besten wiedergegeben. In diesem Bereich betragen die Abweichungen 0,5 bis zwei Größenordnungen, wenn die Werte als K_d-Werte aufgetragen werden. Wenn die Oberfläche über die Menge extrahiertes Eisen bestimmt wurde, waren die Abweichungen zwischen Modell und Experiment generell geringer.

Eine verbesserte Beschreibung wird erhalten, wenn zusätzliche generische Oberflächenplätze angenommen werden, die einer unbekannt mineralischen oder organischen Phase entsprechen. Diese könnten z. B. bestimmte Chelate oder Silikatoberflächen, die in Koongarra-Sedimenten gefunden wurden, repräsentieren. Die Einführung der entsprechenden zusätzlichen vier Reaktionsgleichungen führt zu einer erheblich verbesserten Beschreibung der Sorption über den gesamten pH-Bereich.

4.3.2.1 Sedimentproben aus dem Deckgebirge Gorleben

Als Beitrag der GRS zum ASARR-Projekt wurden Modellrechnungen mit dem Oberflächenkomplexmodell zur Sorption von Uran an Gorleben-Sedimenten durchgeführt. Dabei wurde ebenfalls angenommen, daß die die Sorption bestimmende Mineralphase amorphes Eisenoxid ist und das Modell von Waite et al. [25] angewandt.

Als Rechencode wurde das Programm MINTEQ verwendet [3]. Die Modellierung basierte auf dem ersten Modell, das während der ARAP-Phase entwickelt wurde. Die Sorption wurde ausschließlich an der amorphen Eisenphase angenommen. Daher erfolgte die Berechnung der zur Verfügung stehenden Sorptionsplätze anhand der mit Tamms Oxalat extrahierten Eisenphase der jeweiligen Sedimente. Es wurden drei sandige und zwei tonige Sedimente betrachtet.

In Abhängigkeit des pH-Wertes wurden die wichtigsten mobilen und sorbierten Uranspezies für das Sediment-Grundwasser-System GoHy 2220/312 mit MINTEQ auf Basis des diffusiven Doppelschicht-Modells bei einer Urankonzentration von 10^{-6} mol/l berechnet (vgl. Abb. 4.2). Man erkennt, daß die sorbierten Uran-Carbonato-Komplexe im pH-Bereich 5 - 9 eine wichtige Rolle spielen.

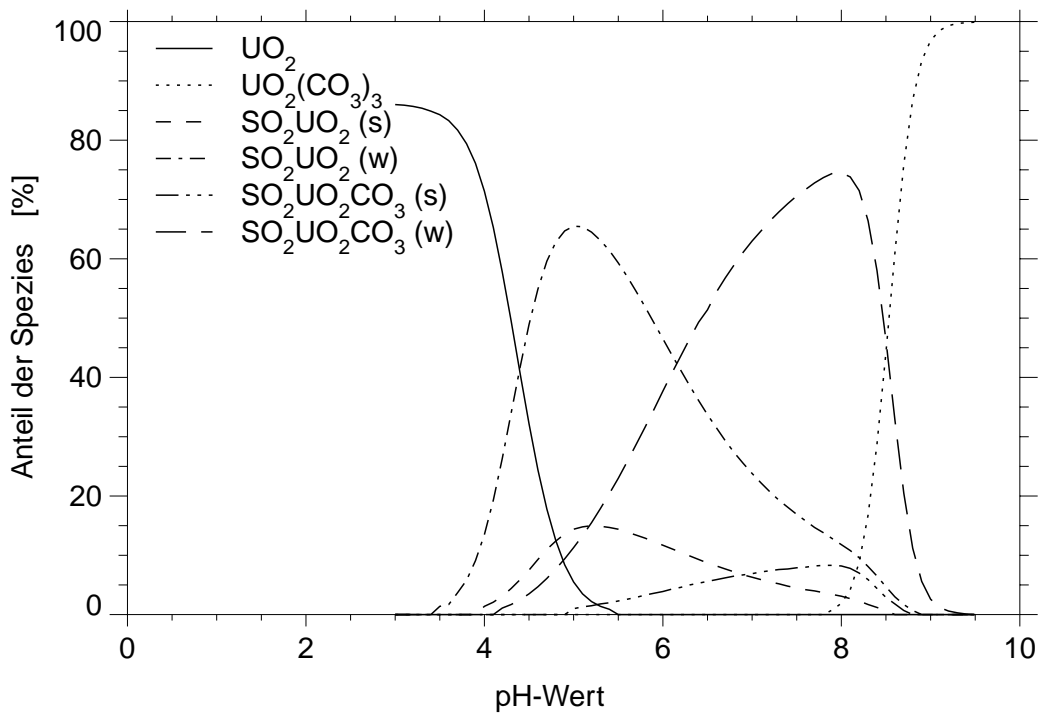


Abb. 4.2: Berechnete Verteilung der wichtigsten Uran-Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes für das Sediment-Grundwassersystem GoHy 2220/312

In einem weiteren Schritt wurden die experimentellen Daten zur Konzentrationsabhängigkeit der Uran-Sorption mit den Modellrechnungen verglichen.

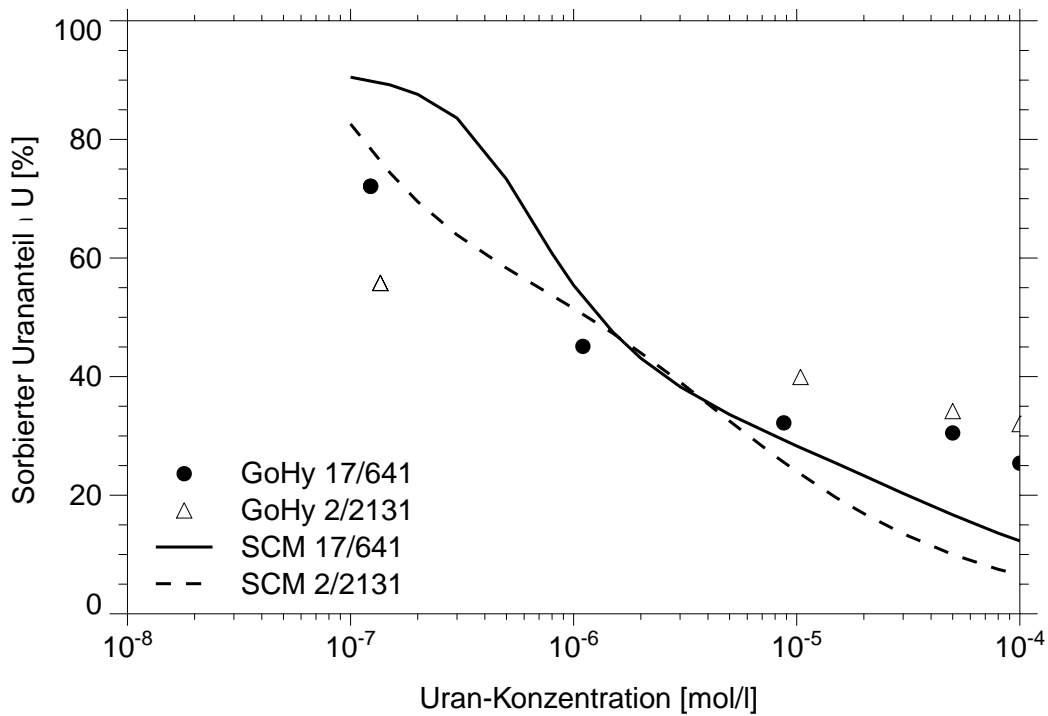


Abb. 4.3: Adsorbierter Urananteil an zwei sandigen Gorleben-Sedimenten: Experimentelle Daten aus [27] und Ergebnisse der Oberflächenkomplexmodellierung

Die Ergebnisse sind in Abb. 4.3 dargestellt und zeigen, daß das Modell die Sorption bei niedrigen Urankonzentrationen überschätzt und bei hohen Urankonzentrationen unterschätzt, die Größenordnung aber gut wiedergibt.

Wenn man entsprechend dem im ASARR-Projekt weiterentwickelten Modell die zusätzlich mit CDB (Dithionit) extrahierte Eisenmenge als Basis für die zur Verfügung stehenden Sorptionsplätze nimmt (vgl. [12]), führt das zu einer Überschätzung der Sorption an den untersuchten Sedimentproben. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen an Probe W1 und W2, bei denen im pH-Bereich 6 - 8 das Modell die sorbierte Uranmenge überschätzt.

4.3.3 **Schlußfolgerungen zur Oberflächenkomplexmodellierung**

Insbesondere das Sorptionssystem Uran an Eisenoxid ist im Rahmen des ASARR-Projekts intensiv untersucht worden und die Sorptionsmechanismen sind weitgehend verstanden. Die Sorption von sechswertigem Uran wird stark von pH-Wert, Carbonatkonzentration, Urankonzentration und den Sedimenteigenschaften beeinflusst. Dabei können die Eigenschaften des Sediments im wesentlichen auf die spezifische Oberfläche zurückgeführt werden und erklären den signifikant größeren Einfluß von amorphem Eisenoxid auf die Uransorption gegenüber Kaolinit und Quarz.

Mittels der vorliegenden Datenbasis kann die Sorption an reinen Mineralphasen in Abhängigkeit von pH-Wert, Carbonatgehalt, Urankonzentration und Volumen/Masse-Verhältnis gut beschrieben werden.

Für die Beschreibung der Uransorption an natürlichen Sedimentproben des Standorts Koongarra wurde drei verschiedene Ansätze verwendet. Mit dem Component-Additiv-Approach allein wird die Sorption nur unzureichend beschrieben. Bessere Ergebnisse werden mit einem erweiterten Modell erhalten, bei dem zusätzlich azide Sorptionsplätze betrachtet werden, welche unbekannte Mineralphasen repräsentieren. Diese Beschreibung erfordert aber zusätzliche Eingangsdaten.

Ein generelles Problem bei der Anwendung von Oberflächenkomplexmodellen ist, daß detaillierte Kenntnisse über den Aufbau der Oberflächen an natürlichen Sedimenten oft nicht vorliegen und damit der elektrostatische Korrekturterm nicht zu berechnen ist. Aus diesem Grund wurde vom USGS ein weiterer Ansatz verfolgt. Der sogenannte Generalized Composite Approach (GCA) soll nicht zur Vorhersage der Sorption dienen, sondern die Sorption mit einem möglichst einfachen Modell in Abhängigkeit der geochemischen Milieus beschreiben. Die Anzahl der betrachteten Oberflächenreaktionen wird so gering wie möglich gewählt und kein elektrostatischer Ansatz zur Korrektur der Massenbilanz verwendet, d. h. die Oberflächenkomplexe werden analog zu denen in Lösung betrachtet.

Das Ziel des GCA-Ansatzes ist die Beschreibung des Systems mit einem möglichst einfachen Ansatz. Das Ziel des Generalized Composite Approach ist es, die Uransorption mit möglichst wenigen Parametern zu beschreiben. Die Parameter für die Oberflächen-

komplexreaktionen werden direkt an den natürlichen Systemen bestimmt. Mit diesem Ansatz konnte die Uransorption für verschiedene Sedimente der Region Alligator River in Abhängigkeit von pH-Wert, Carbonatgehalt und Urankonzentration gut beschrieben werden. Der Ansatz wird derzeit erstmalig vom USGS in einem gekoppelten Transportmodell zur Beschreibung der großräumigen Zink- und Uranmigration an kontaminierten Standorten wie z. B. Cape Cod oder Nauritua angewandt [13].

Auch nach Einschätzung der NEA-Arbeitsgruppe [47] werden Oberflächenkomplexmodelle innerhalb der nächsten Jahre noch nicht in den Rechencodes für integrierte Langzeitsicherheitsanalysen verwendet werden. Die Datenbasis für relevante Radionuklide ist noch in der Entwicklung, wobei speziell für Uran schon ein sehr gutes Verständnis der wichtigen Prozesse und eine umfangreiche Datenbasis existieren. Die derzeitige Rolle der Oberflächenkomplexmodelle im Rahmen von Sicherheitsnachweisen besteht hauptsächlich in

- der Erweiterung des Verständnisses der Sorptionsmechanismen,
- der Absicherung von K_d -Werten,
- der Ermittlung verschiedener K_d -Werte für heterogene Gebiete,
- der Abschätzung von Unsicherheiten für die Rückhalteparameter.

4.4 Beurteilung der Natürlichen-Analoga-Studie Alligator River

Im Rahmen der Studie erfolgte eine umfangreiche Charakterisierung des Standortes. Dabei konnten die Prozesse, die bei der Uranfreisetzung und -rückhaltung eine Rolle spielen, identifiziert und charakterisiert werden:

- Die Abtragung von oberen Bodenschichten durch Erosion hat bewirkt, daß sich im Laufe der Zeit im oberen Bereich der Primärvererzung oxidierende Bedingungen eingestellt haben. Unter diesen Bedingungen findet die Oxidation und Mobilisierung von Uran aus dem Uraninit statt.

- Unter den heutigen Bedingungen ist die Ausfällung von Uranphosphaten kein Rückhalteprozeß. Vielmehr findet unter jetzigen Klimabedingungen eine Wiederauflösung der Uranylphosphate statt. Die Bildung von Uranylphosphaten hat wahrscheinlich in trockeneren Klimaperioden unter ungesättigten, stark oxidierenden Bedingungen stattgefunden.
- Durch die Verwitterung des Hauptbestandteils der nichtverwitterten Sedimente, von Chloriten zu Kaoliniten wird die Zusammensetzung der Grundwässer und die Bildung von Eisenoxiden bestimmt. Diese wandeln sich über lange Zeiträume in kristalline Phasen um.
- Die Uranrückhaltung im Bereich der Dispersionsfahne wird durch Sorption an amorphen Eisenoxiden und Einbau in die kristallinen Phasen dominiert. Eine Freisetzung von Uran aus den kristallinen Phasen findet, wenn überhaupt, nur sehr langsam im Vergleich zum Grundwassertransport statt.
- Mittels der Weiterentwicklung von Oberflächenkomplexmodellen wurde ein gutes Verständnis der Sorptionsmechanismen erreicht. Die Uransorption an Eisenoxid und Quarz in Abhängigkeit des pH-Werts sowie der Carbonat- und Urankonzentration kann mit der jetzt vorhandenen Datenbasis sehr gut beschrieben werden. Die Beschreibung der natürlichen Systeme ist im pH-Bereich 6 - 8 akzeptabel, in den anderen pH-Bereichen treten noch signifikante Abweichungen zwischen Modell und Experiment auf.

Direkte Rückschlüsse für Langzeitsicherheitsanalysen von Endlagern in tiefen geologischen Formationen wurden bisher nicht gezogen. Vergleicht man die geochemischen Bedingungen am Standort Alligator River mit denen bei einem Endlager in tiefen geologischen Formationen, so sind folgende Punkte wichtig:

- Der Standort Alligator River liegt oberflächennah. Dadurch herrschen ein stärkerer Grundwasserfluß und stärker oxidierende Verhältnisse als in der Umgebung eines Endlagers.
- Ein irreversibler Einbau von Uran in die Eisenoxdmineralphasen spielt über geologische Zeiträume eine Rolle. Ein solcher Prozeß wird in Sicherheitsanalysen bisher nicht betrachtet. Aus den Untersuchungen zur sequentiellen Extraktion geht hervor, daß ca. 40 - 60% des Urans an den natürlichen Sedimentproben irreversibel gebunden ist.

Allerdings erfolgt der Einbau hauptsächlich in Eisenoxide, die bei der Verwitterung von Chloriten entstehen. Hier müßte sehr genau überprüft werden, ob solche Prozesse an dem entsprechenden Endlagerstandort eine Rolle spielen. Die Verwitterung der Tonminerale findet am Standort Alligator River nur in den oberflächennahen Bereichen statt.

Die Erkenntnisse aus der Oberflächenkomplexmodellierung sind anwendbar auf oberflächennahe Endlager bzw. kontaminierte Standorte. Es wurde ein vereinfachtes Oberflächenkomplexmodell für Uran abgeleitet. Dieses Modell basiert auf nur wenigen Parametern und soll in einem gekoppelten Transportmodell zur Modellierung der Uranmigration am kontaminierten Standort Naurita vom USGS angewandt werden.

5 Needles Eye

Der Standort liegt an der schottischen Küste im Südwesten des Landes [25], [29], [43]. In dem Gebiet Solvay-Küste gibt es ca. 60 nachweisbare Uranmineralisationen. Die Studie wurde im Bereich der größten und am intensivsten untersuchten Uranerzanreicherung durchgeführt. Abb. 5.1 zeigt einen schematischen Querschnitt des Standortes. Die Uranerzanreicherung befindet sich in einem Granodiorit-Komplex, der zum Meer hin eine Klippe bildet. Zum Landesinneren ist der Granodiorit von einer 1-2 m mächtigen Tonschicht überlagert. An der Basis der Klippe zum Meer ist der Granodiorit auf einer Länge von 5 bis 10 m mit einer Bodenschicht überdeckt. Der oberste Bodenbereich mit einer Mächtigkeit von 1 m enthält organische Substanz in hoher Konzentration. Im Küstenbereich grenzt der Granodiorit entlang einer Störungszone an kohlenstoffhaltigen Kalkstein an, der mit Sand/Schlick-Sedimenten bedeckt ist.

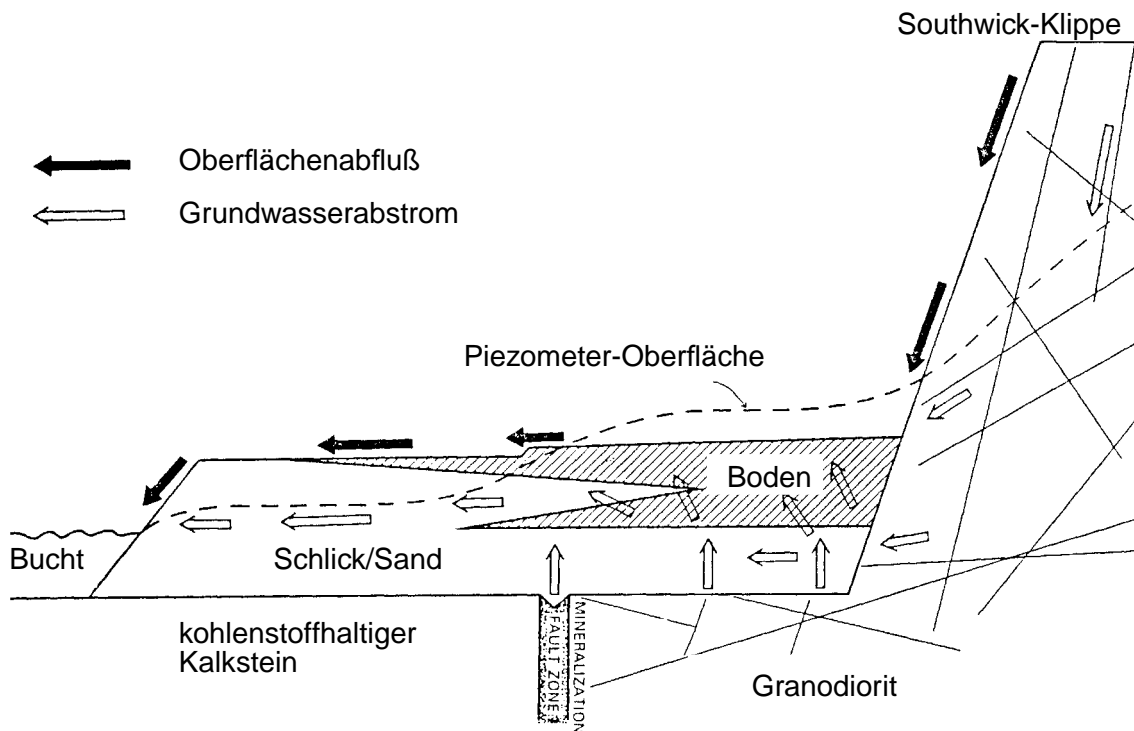


Abb. 5.1: Schematischer Querschnitt des Standorts Needles Eye aus [25].

In der untersuchten Erzader kommt Uran im wesentlichen als Pechblende mit durchschnittlichen Urangehalten von 22% und Beimengungen anderer Elemente wie Cu, Bi, Co, As und Sb vor. Das Alter der Uranerzanreicherung wurde auf 185 Mio Jahre bestimmt.

Im Rahmen der Studie wurde ein umfangreiches radiometrisches und geochemisches Untersuchungsprogramm durchgeführt, um daraus qualitative und quantitative Aussagen über stattgefundenene geochemische Prozesse abzuleiten. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Messungen und die wichtigsten daraus abgeleiteten Aussagen dargestellt. In Tabelle 5.1 sind die Aktivitätsverhältnisse für die untersuchten Isotopenpaare in den jeweiligen uranhaltigen Bereichen und Mineralen aufgelistet. Untersucht wurden die Uranerzanreicherung, die davon isolierte Pechblende, Carbonatminerale aus den Klüften des Granodiorits sowie Proben aus den huminstoffhaltigen Böden. Zusätzlich wurden Grundwässer aus den jeweiligen Bereichen analysiert.

Tabelle 5.1: Ungleichgewichtsverhältnisse in der Uran- und Thorium-Zerfallsreihe für verschiedene Sedimente am Standort Needles Eye [25]

	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$
Uranerzanreicherung	1,03	1,84		-
Pechblende (isoliert)	0,96	0,98	0,79	-
Carbonatminerale in Klüften des Granodiorits	0,41 - 0,97	0,01 - 0,38	0,02 - 59	10,1 - 172
huminstoffhaltige Böden				
Probe 1	0,96 - 1,02	0,0084 - 0,1		
Probe 5		0,088 - 0,31		

Als Uranquelle wurde die Uranerzanreicherung identifiziert. Indiz für die Abreicherung von Uran ist das signifikant über eins liegende $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Verhältnis von 1,84 bei einem im Rahmen der Meßgenauigkeit vorliegenden radioaktiven Gleichgewicht zwischen ^{234}U und ^{238}U . Aus den genannten Aktivitätsverhältnissen kann eine Mobilisierungsrate für Uran abgeleitet werden, wenn die Anfangsbedingungen bekannt sind. Die Autoren haben angenommen, daß eine kontinuierliche Uranfreisetzung vor 12 000 Jahren - am Ende der letzten Eiszeit - begann und daß sich alle Isotope der Uranzerfallsreihe zu diesem Zeit-

punkt im radioaktiven Gleichgewicht befanden. Dafür errechnet sich eine Mobilisierungsrate von $5 \cdot 10^{-5} \text{ a}^{-1}$.

Tabelle 5.2: Uranaktivitäten und Aktivitätsverhältnisse von Wasserproben aus verschiedenen Bereichen des Standortes Needles Eye

	^{238}U [Bq/l]	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	^{226}Ra [Bq/l]
oberhalb der Klippe	0,012	1,15	
Klüfte im Granodiorit	0,3 - 0,74	0,91 - 0,97	0,02
kohlenstoffreiche Böden	0,8 0,015	0,96	

In einem nächsten Schritt wurde die Aktivitätsverhältnisse in der aus der Uranvererzung abgetrennten Pechblende gemessen. Hier befinden sich die Isotope ^{230}Th , ^{234}U und ^{238}U im radioaktiven Gleichgewicht, d. h. die Uranfreisetzung erfolgt zwar aus der Vererzung, nicht aber aus der Pechblende selbst. Gleichwohl zeigt das $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnis von 0,79, daß Radium aus der Pechblende freigesetzt worden ist.

Zur Untersuchung der Uranmigrationsprozesse im Granodiorit wurden vier Proben von Carbonat-Mineralen aus Klüften im Granodiorit analysiert, die in unterschiedlichem Abstand von der Uranvererzung genommen wurden. Die Ergebnisse zeigen, daß Uran und Radium an diesen Mineralen zurückgehalten werden, wobei die Urankonzentration in der Umgebung der Vererzung am höchsten ist. Das Aktivitätsverhältnis von $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$ nimmt mit zunehmendem Abstand von der Vererzung ab und liegt bei der am weitesten entfernten Probe bei 59. Dies ist ein Indiz dafür, daß Radium effizienter von diesen Materialien zurückgehalten wird, als Uran und geringere $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}$ -Verhältnisse im Bereich der Uranvererzung wahrscheinlich aufgrund der sehr viel höheren Urankonzentration im Wasser auftreten. Diese Aussage wird gestützt durch Aktivitätsverhältnisse in Grundwässern in der Umgebung der Erzader von $^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U} = 0,8$. Ein weiteres Indiz für die effiziente Rückhaltung von Radium sind die hohen $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnisse von 10 - 172. Wenn davon ausgegangen wird, daß Thorium nahezu unlöslich ist, können diese hohen Werte nur durch die Ablagerung von ^{228}Ra , der Tochter des ^{232}Th , deren Zerfall dann zu ^{228}Th führt, begründet sein.

In den Carbonat-Mineralproben tritt außerdem ein starkes Ungleichgewicht zwischen ^{234}U und ^{238}U auf, das durch α -Rückstoßprozesse (vgl. Kap. 3) entsteht. Daraus werden zwei Schlüsse gezogen: Zum einen, daß Uran über lange Zeiträume an den Mineralen zurückgehalten werden muß. Bei einer schnellen Remobilisierung des Urans würde der α -Rückstoßprozeß keine Auswirkungen auf das Aktivitätsverhältnis haben. Zum anderen kann sich ein Aktivitätsverhältnis von 0,41 frühestens nach einem Zeitraum von mindestens $7 \cdot 10^5$ Jahren einstellen. Dieser Zeitraum ist deutlich höher als der oben angenommene Zeitraum für die Uran-Mobilisierung von 12 000 Jahren, d. h. die oben angegebene Rate kann nur eine obere Grenze darstellen. Die sehr niedrigen $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Verhältnisse von 0,01 bis 0,38 deuten darauf hin, daß Uran transportiert wird und Thorium immobil ist.

Hauptaugenmerk wurde in der Studie auf die Uranmigration in der Bodenschicht an der Basis der Klippe gelegt. Diese Böden haben sich nach der letzten Eiszeit gebildet. Ihr Alter wird auf 5000 Jahre geschätzt. In den huminstoffreichen Böden mit Gehalten von organischem Kohlenstoff bis zu 70% wird Uran sehr effizient zurückgehalten. Es treten ^{238}U -Konzentrationen von 6500 bis 9800 Bq/kg auf. Auch hier werden sehr niedrige $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Verhältnisse von 0,0084 bis 0,108 (Probe 1) und 0,088 bis 0,31 (Probe 5) gemessen und bestätigen den Effekt, daß transportiertes Uran dort zurückgehalten wird, während kein, bzw. nur ein vernachlässigbar geringer Thorium-Transport über den Wasserpfad stattfindet.

Tiefenabhängige Messungen in den Böden zeigen die Tendenz, daß das $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ -Verhältnis in den oberen Schichten höher ist als in tieferen. Dies wird als Indiz dafür angesehen, daß die Löslichkeit von Radium durch das Sulfat/Sulfid-System bestimmt wird. In höheren Schichten unter oxidierenden Verhältnissen wird schwerlösliches Radiumsulfat zurückgehalten, während in tieferen Schichten Sulfat zu Sulfid reduziert wird und dadurch Radium in Lösung gehen kann.

Die hohen Ungleichgewichtszustände von $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, die auf Transport und Rückhaltung von ^{228}Ra zurückgeführt werden, zeigen, daß der Radiumtransport derzeit noch stattfindet und die Prozesse schnell gegenüber einer Zeitskala von fünfzig Jahren sind, da sich ein radioaktives Gleichgewicht nach etwa 10 Halbwertszeiten des Tochternuklids ^{228}Ra eingestellt hätte.

Eine eingehendere geochemische Untersuchung der Uranrückhaltung in den quartären huminstoffreichen Sedimentschichten fand mithilfe von autoradiografischen und elektronenmikroskopischen Methoden statt. Urananreicherungen treten in 50 cm und zwischen 100-150 cm Tiefe auf. In beiden Zonen ist Uran jeweils an der organischen Matrix akkumuliert. In der tieferliegenden Zone wurden z. T. Minerale gefunden, die neben Uran auch As, Cu bzw. Bi enthalten, was auf einen Einfluß von Mikroben hindeutet.

Mit dem geochemischen Rechenprogramm CHIMERE unter Verwendung der CHEMVAL-Datenbasis [15] wurden für die vorliegenden Grundwässer Sättigungsindices von möglichen Uranmineralphasen berechnet [18]. In den über das Cliff zulaufenden oxidierenden Wässern liegt Uran nach geochemischen Rechnungen vorwiegend als Carbonat-Komplex vor. Unter reduzierenden Bedingungen wird der Komplex instabil. Die Ausfällung von Mineralen des sechswertigen Urans wird als unwahrscheinlich angesehen. Für das Mineral Liebigit wurden zwar Sättigungsindices im Bereich von 1 errechnet, das Mineral konnte aber in keiner Sedimentprobe nachgewiesen werden. Als wahrscheinlicher wird die Reduktion von Uran durch organische Substanzen angenommen. Mineralogische Analysen deuten auf das Vorhandensein von Uran(IV)-Arsenat-Mineralen. Für diese Minerale lagen aber noch keine thermodynamischen Daten in der Datenbasis vor. Speziationsberechnungen für Grundwässer in Umgebung der huminstoffreichen Zonen, zeigen, daß von den Mineralen des vierwertigen Urans am ehesten Pechblende die Sättigung erreicht. Dieser Ausfällungsmechanismus wurde deshalb als zweite Variante bei den Urantransportrechnungen berücksichtigt.

In einem weiteren Schritt wurde der Urantransport innerhalb der quartären Sedimentschichten auf Basis eines vereinfachten hydrogeologischen Modells modelliert [21]. Die Rückhaltung wurde in einem Fall als reversibel in Form eines K_d -Wertes und in einem zweiten Fall als thermodynamisch kontrollierte Ausfällung von Pechblende beschrieben. Die Modellierung entspricht der Wanderung einer Redoxfront, bei der die oxidierenden Bestandteile des zufließenden Wassers von den organischen Substanzen in den Sedimentschichten reduziert werden und es damit zur Reduktion des sechswertigen zum vierwertigen Uran kommt. Die Ergebnisse zeigen, daß mit dem zweiten Modell insbesondere die Uranverteilung in den verschiedenen Zonen mit hohem bzw. geringen Gehalten

an organischem Kohlenstoff besser wiedergegeben werden. Ebenso lagen die berechneten in den Sedimenten akkumulierten Urankonzentrationen nach 5000 Jahren in der gleichen Größenordnung wie die gemessenen.

Fazit

Anhand der Untersuchung von Nichtgleichgewichtszuständen in den natürlichen Uran- und Thorium-Zerfallsreihen konnten die wichtigsten in der Vergangenheit stattgefundenen Rückhalteprozesse von Uran, Radium und z. T. Thorium an natürlichen Standorten identifiziert und ein Gesamtbild der Mobilisierung und Rückhaltung der Elemente ermittelt werden. Es wurde gezeigt, daß sowohl Uran als auch Radium an Carbonaten in den Klüften des Granodiorit zurückgehalten werden.

Die Studie hat gezeigt, daß Uran effektiv von huminstoffreichen Sedimenten zurückgehalten wird. Der exakte Rückhaltemechanismus von Uran an den organischen Substanzen ist noch nicht bekannt. Der Nachweis, ob tatsächlich eine Uranausfällung stattgefunden hat, oder ob Uran an den organischen Bestandteilen sorbiert, bzw. ob die Sorption einen Precursorzustand darstellt, aus dem dann eine Ausfällung erfolgt, konnte nicht erbracht werden. Für eine Modellierung derartiger Prozesse ist auch die Datenbasis aufgrund der Heterogenität der organischen Substanzen derzeit noch nicht ausreichend. Mit einer linearen reversiblen Sorption konnte die Uran-Rückhaltung nur unzureichend beschrieben werden.

Für die Rückhaltung von Radium in den Böden spielt das Sulfat-/Sulfidsystem anscheinend eine wichtige Rolle, da Radium unter oxidierenden Bedingungen als schwerlösliches Sulfat ausgefällt wird, während in reduzierender Umgebung eine Reduktion des Sulfats zu Sulfid zur Mobilisierung von Radium führen kann. Diese Studie stützt außerdem die Erfahrung, daß Thorium aufgrund seiner geringen Löslichkeit nicht bzw. nur zu vernachlässigbarem Anteil in Lösung transportiert wird.

Quantitative Aussagen für die Langzeitsicherheitsanalyse wurden aus dieser Studie nicht abgeleitet. Die Prozesse an dem Standort laufen oberflächennah ab. In den huminstoffreichen Böden spielen mikrobielle Prozesse eine wichtige Rolle [29]. Die geoche-

mischen Bedingungen in tieferen geologischen Formationen, wie beispielsweise in Lignithaltigen Horizonten im Deckgebirge von Salzstöcken in der norddeutschen Tiefebene können davon signifikant abweichen.

6 Broubster

Der Standort Broubster befindet sich in Nord-Schottland bei Caithness. An diesem Standort wurden ebenfalls der oberflächennahe Transport von Uran und Thorium sowie deren Rückhaltung in Sedimenten mit hohen Gehalten an organischer Substanz untersucht [5], [30], [40]. Die Uranquelle befindet sich in einem gebrochen, geschichteten bituminösen Kalksandstein, der über große Bereiche vom Boulder Clay überlagert wird und an einer Verwerfung ausstreicht. An einem Teilbereich des Standorts wurde in einem Steinbruch seit mehr als 100 Jahren Kalkstein abgebaut. Das Uran wird in nord-östlicher Richtung entlang der Störungszone maximal 100 m weit transportiert. Der Grundwasserfluß findet sowohl zwischen Boulder Clay und Kalksandstein als auch im Torf statt. Der Torf wirkt als effektive Senke für Uran. Ein vereinfachter geologischer Querschnitt des Standortes ist in Abb. 6.1 dargestellt.

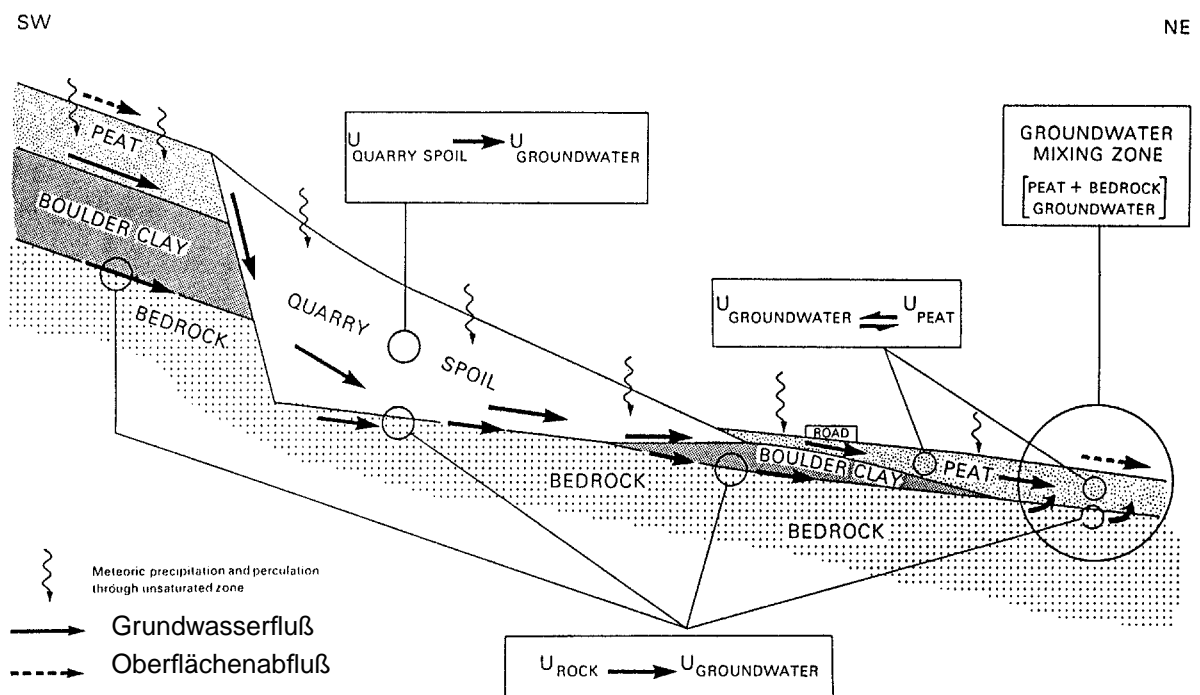


Abb. 6.1: Vereinfachter Querschnitt des Standortes Broubster aus [5]

Die Quelle ist gut und detailliert charakterisiert worden [30]. Als hauptsächliche Uranquelle wurden die Kalkbänder im Sandstein identifiziert. Etwa 80% des Urans ist in den Carbonatbändern akkumuliert. Es wird angenommen, daß Uran mit in das Carbonatgitter eingebaut ist. Die Grundwässer im Bereich des Kalksteins sind oxidierend und stark carbonathaltig, was den Verwitterungsprozeß des Kalksteins dokumentiert. Sehr deutlich sind die Unterschiede im Urangehalt und auch in den Aktivitätsverhältnissen von verwittertem und nicht verwittertem Kalkstein, wie in Tabelle 6.1 dargestellt. Die Urankonzentrationen sind im verwittertem Kalkstein signifikant herabgesetzt. Zusätzlich werden ausgeprägte Nichtgleichgewichtszustände in der Uran-Zerfallsreihe beobachtet. Ein $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis von 2,6 zeigt ebenfalls, daß Uran substantiell abgereichert wurde. Das $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis von 1,28 zeigt aber, daß ein komplexerer Prozeß, z. B. in geringem Maße eine Uranablagerung, stattgefunden hat. Ebenso ist Radium stark angereichert worden. Typische $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ -Verhältnisse liegen bei 15.

Tabelle 6.1: Urankonzentrationen in [ppm] und Aktivitätsverhältnisse in verschiedenen Bereichen am Standort Broubster aus [5].

Element	Kalkstein		Torf	Oberflächenwasser, Torf
	nicht verwittert	verwittert		
Uran	114	27	400	
Thorium	10	7		
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	0,9	1,28	0,9	0,02
$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$	0,96	2,6	0,03 -0,1	0,004
$^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$	0,85	16		

Ein kleiner Anteil des Urans liegt in eingelagerten Sandschichten mit hohem Gehalt an Pyrit und organischen Substanzen vor. Zur Freisetzung des Urans tragen deshalb zwei Prozesse teil.

- Oxidation des Pyrits und organischer Materie in den Sandschichten
- Auflösung des Kalksteins durch saure Wässer. Dabei führt der Oxidationsprozeß des Pyrits zusätzlich zu einer Erniedrigung des pH-Wertes in den Wässern

Beide Prozesse fanden in dem postglazialen Zeitraum der letzten 5000 Jahre statt und haben zur Disperionsfahne des Urans geführt.

Die Thoriumkonzentrationen unterscheiden sich nicht stark in verwittertem und nicht verwittertem Kalkstein, und zeigen, daß Thorium nur in geringem Maße mobilisiert wurde.

Aus neuen geochemischen Modellrechnungen der Grundwasser-Sediment-Systeme mit PHREEQE geht hervor, daß das Uran in Lösung im wesentlichen durch organische Fulvate komplexiert in Lösung vorliegt und so bis in die torfhaltigen Böden transportiert wird. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Analysen der Wässer. Eine Auftrennung des gelösten Urans mittels sequentieller Analyse in polare anorganische Verbindungen und organisch gebundene Fraktionen zeigt, daß in den Wässern, die aus bis zu 50 cm Tiefe aus den Torfschichten entnommen wurden, mehr als 50% des gelösten Urans an organische Substanz gebunden vorliegt. Die TOC-Gehalte liegen zwischen 20 und 140 mg/l, die pH-Werte meist unter 7, in den Torfböden in Bereichen von 4 - 6.

Diese Bereiche stellen eine effektive Senke für Uran und Thorium dar. Dort wird das Uran an immobile organische Substanzen gebunden. Aus Ergebnissen der sequentiellen Extraktion geht hervor, daß 94% des Urans und 84% des Thoriums an organische Substanzen gebunden sind (Huminstoffe sind im Gegensatz zu den anorganischen Komplexen bei den dort herrschenden pH-Werten von <6 positiv geladen und sorbieren sehr stark an den Sedimenten, wodurch Uran effektiv immobilisiert wird. In den Ton-schichten unterhalb des Torfs fällt die Urankonzentration rapide ab.

Nach Meinung der Autoren findet keine Reduktion des U(VI) zu U(IV) statt. Das wird aus den hohen Eh-Werten von 200 - 400 mV in den Grundwässern der torfhaltigen Böden geschlossen. Das Alter des Torfs und der dortigen Urananreicherungen wurde mit der ^{14}C -Methode und anhand des $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Verhältnisses zu 4 000 Jahren bestimmt.

Der Transport von Thorium wird auf die Bildung mobiler, kolloidaler Oxyhydroxide zurückgeführt. Ebenso wie Uran wird auch Thorium praktisch vollständig in den Torfbereichen zurückgehalten. Hinsichtlich der freigesetzten und abgelagerten Uranmenge wurden einfache Abschätzungen durchgeführt.

Über einfache Abschätzungen wurden die freigesetzte und abgelagerte Uranmenge ermittelt. Es wird angenommen, daß der Kalk-Sandstein auf einer Breite von 2 m, einer Tiefe von 20 m und einer Länge von 100 m (entlang der Störungszone) verwittert wurde. Bei einer Dichte von $2\,500\text{ kg/m}^3$ entspricht das Volumen von 4000 m^3 einer Masse von ca. 10^7 kg . Einer mittleren Abnahme des Urans von 87 ppm bzw. mg/kg im Sandstein entspricht eine Uranabreicherung von 870 kg. Die Abnahme von 87 ppm basiert auf den Konzentrationen von Uran in verwittertem und nicht verwittertem Kalksandstein von 114 bzw. 27 ppm.

Die abgelagerte Uranmenge wurde wie folgt abgeschätzt. Im Torf werden mittlere Uranmengen von 400 ppm gemessen. Das Gebiet der Urananreicherung im Torf deckt eine Fläche von 2000 m^2 ab. Die Anreicherungen befinden sich in einer 50 cm dicken Bodenschicht. Daraus ergibt sich die abgelagerte Menge zu 600 kg. Diese Abschätzung unterstreicht, daß Uran effektiv in den Torfböden zurückgehalten wird.

Auf Basis der abgelagerten Uranmenge von 600 kg wurde auch die Dauer des Ablagerungsprozesses abgeschätzt: Unter der Annahme maximaler Urankonzentration im Grundwasser von 10^{-7} mol/l , typischen Abstandsgeschwindigkeiten von 10 m/a und daß der Transport entlang der 2 m breiten Störungszone stattfindet, ergibt sich ein Zeitraum von 60 000 Jahren, über den der Prozeß stattgefunden haben muß.

Diese Zeitdauer liegt um einen Faktor 15 höher als das wirkliche Alter der Uranablagerung im Torf. Als wahrscheinlichste Erklärung dafür wird ein zusätzlicher Transport des Urans über den Oberflächenabfluß, der stoßweise bei sehr starken Regenfällen auftritt, angesehen [5].

Fazit

Der Standort ist sehr gut charakterisiert worden und die geochemischen Modelle können die stattgefundenen Prozesse weitgehend erklären. Gegenüber der Needles Eye Studie wird für die Uranrückhaltung in den Torfböden als Mechanismus keine Reduktion

des Urans mit Ausfällung sondern eine Sorption von positiv geladenen Uran-Fulvatkomplexen an den Bodensedimenten angenommen. Der U-Rückhaltemechanismus an organischer Substanz konnte nicht exakt nachgewiesen werden.

Die Grund- und Oberflächenwässer sind durchgehend stark oxidierend, was in tieferliegenden Formationen im Bereich eines Endlagers nicht gegeben ist. Zudem spielen mikrobielle Reaktionen eine Rolle und die Wässer innerhalb der Torfschichten sind relativ sauer. Das ist untypisch für die geochemischen Bedingungen in tieferen geologischen Formationen in der Umgebung von Endlagern.

7 Azgir

Bei diesem Projekt handelt es sich eigentlich um ein technisches Analogon. Der Radionuklideintrag erfolgte zwischen 1965 und 1980 durch unterirdisch zur Erzeugung von Kavernen in Salzstöcken gezündete Atombomben. Die in der Natur aufgetretenen Prozesse decken also nur einen Zeitraum von maximal 35 Jahren ab. Das Interessante an diesem Analogon ist, daß es sich um Salzstöcke handelt, die von tertiären und quartären Sanden bzw. Sand-/Tonschichten überlagert sind, ähnlich den Verhältnissen über einem typischen norddeutschen Salzstock. Außerdem kann die Migration von Nukliden wie ^{137}Cs und ^{90}Sr , die in anderen Analoga-Studien nicht beobachtet werden, untersucht werden. Bisher wurde von Fa. Stoller eine umfangreiche Voruntersuchung durchgeführt. Ziel dieser Untersuchung war die Auswahl eines geeigneten Standortes für die Durchführung einer detaillierten Analoga-Studie.

In der Umgebung von Azgir existieren insgesamt 10 Standorte, an denen Atombombenexplosionen stattfanden (vgl. Abb. 7.1: A-I bis A-XI, an A-VI wurde keine Sprengung vorgenommen). Die Kavernen sollten hauptsächlich von der Erdölindustrie für Lagerzwecke verwendet werden. Sie wurden in 160 bis 1500 m Tiefe erzeugt. Die erzeugten Hohlräume haben Volumina von $1,0 - 3,0 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ (Ausnahme A-I mit 10^4 m^3).

Das Klima am Standort ist trocken mit maximalen Niederschlagshöhen von 200 mm/a und mittleren von 150 mm/a. Bei dem Gebiet handelt es sich um eine Steppe mit einer höchsten Erhebung von 15,4 m und niedrig liegenden Bereichen bis -28 m.

Die Ergebnisse aus hydrogeologischen Messungen zeigen:

- Die Abstandsgeschwindigkeiten liegen in der Regel zwischen 0,01 bis 3 m/a, wobei Geschwindigkeiten von 3 m/a nur im Quartär sehr oberflächennah erreicht werden.
- Das mittlere Gefälle beträgt 0,0003 - 0,005.
- Die hydraulischen Konduktivitäten (K_f -Werte) der Sedimentschichten liegen im Bereich von 0,01 bis 20 m/d.
- Die Grundwässer sind stark mineralisiert (bis 300 g/l); nur sehr oberflächennah gibt es Süßwasser.

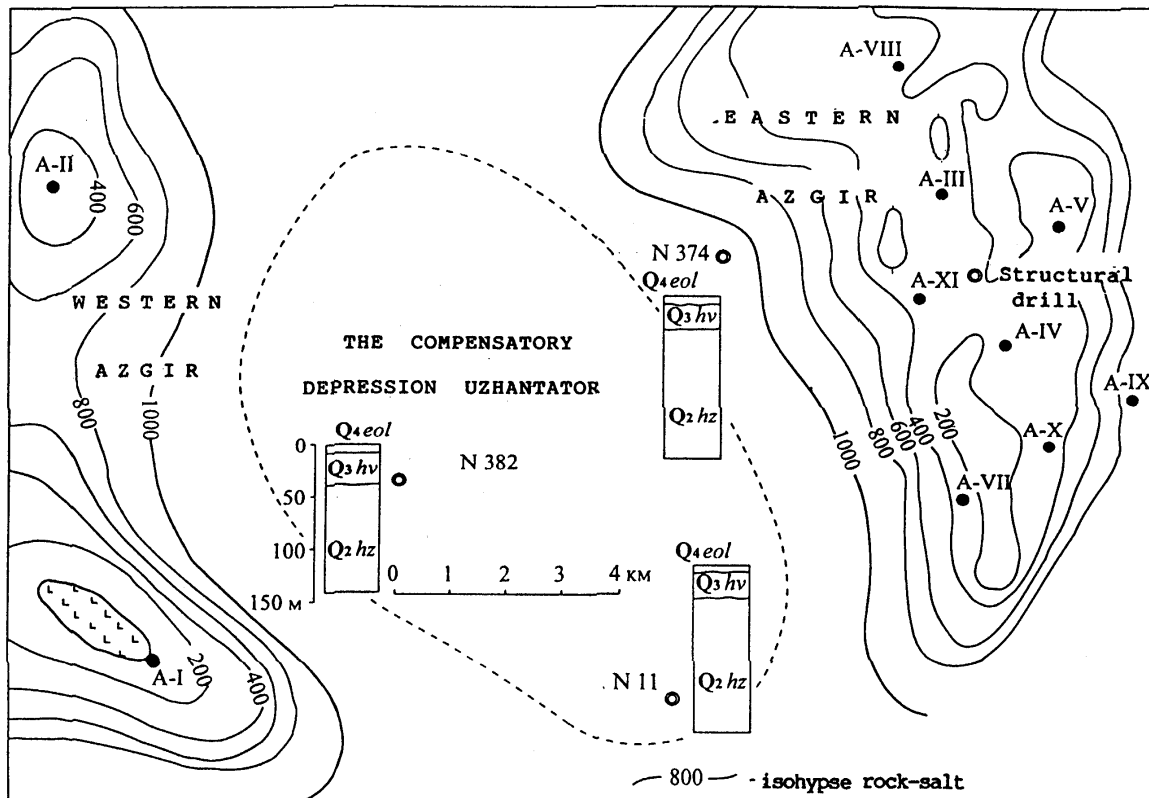


Abb. 7.1: Überblick über die Standorte in der Umgebung von Azgir, an denen Atombomben gezündet wurden

7.1 Kenntnisstand zur Radionuklidausbreitung

Die Nuklidkonzentration in der Lauge einiger gefluteter Kavernen wurde über Zeiträume von einigen Jahren bis zum Jahr 1991 bestimmt. Sie betrug für ^{137}Cs und ^{90}Sr ca. $3 \cdot 10^3$ bis $3 \cdot 10^5$ Bq/l (ca. 10^{-12} - 10^{-10} mol/l). Die Konzentrationsabnahme innerhalb des Beobachtungszeitraums verlief schneller als nach dem natürlichen Zerfall der beiden Isotope zu erwarten war. Nach der Explosion wurde Eisen in die Kaverne gegeben, um die Konzentrationen von ^{137}Cs gering zu halten. Es wird angenommen, daß Sorptionsprozesse zu der forcierten Konzentrationsabnahme führten.

Im Labor gemessene Sorptionswerte für Cäsium liegen an Sanden bei 2,5 - 3 ml/g und an sandigen Lehmen bei 150 - 370 ml/g. Die Werte für Sr sind etwas geringer. Bisher stehen nur Daten für die Nuklide ^{90}Sr und ^{137}Cs zur Verfügung. Andere Daten wurden von den dortigen Institutionen noch nicht freigegeben.

Von den 10 Standorten wurde der Standort A-II für die weitergehende Untersuchung ausgewählt. Die anderen Kavernen schieden aufgrund der folgenden Kriterien aus:

- Die Kavernen A-VII, A-VIII und A-XI wurden nicht geflutet.
- Die Sprengung bei A-IX erfolgte nicht im Salz sondern in Ton.
- Die Kavernen A-III, A-X wurden mit radioaktiven Abfällen verfüllt und verschlossen
- Der Hohlraum von A-V liegt in 1500 m Tiefe, also zu weit vom Grundwasserleiter entfernt.

Damit verblieben für eine Untersuchung A-II und A-IV. Der Standort A-II ist aber günstiger, da er einen größeren Abstand zum benachbarten Explosionsstandort hat. Bei A-IV liegen drei Standorte in einem Abstand von jeweils weniger als 2 km benachbart. Dadurch könnten die hydrogeologischen Verhältnisse gestört sein. Am Standort A-II liegen, wie in dem schematischen Querschnitt in Abb. 7.2 dargestellt, zwei Beobachtungsbohrungen im Abstand von 30 m, bzw. 70 m vom Schacht des Atombombenversuches und reichen bis zu einer Tiefe von 225 m. In beiden Bohrlöchern wurden 1991 ^{137}Cs -, bzw. ^{90}Sr -Konzentrationen von 0,03 bis 0,05 Bq/l gemessen. Das gesamte Gebiet ist außerdem vor den Atombombenexplosionen auf den Gehalt an Nukliden analysiert worden.

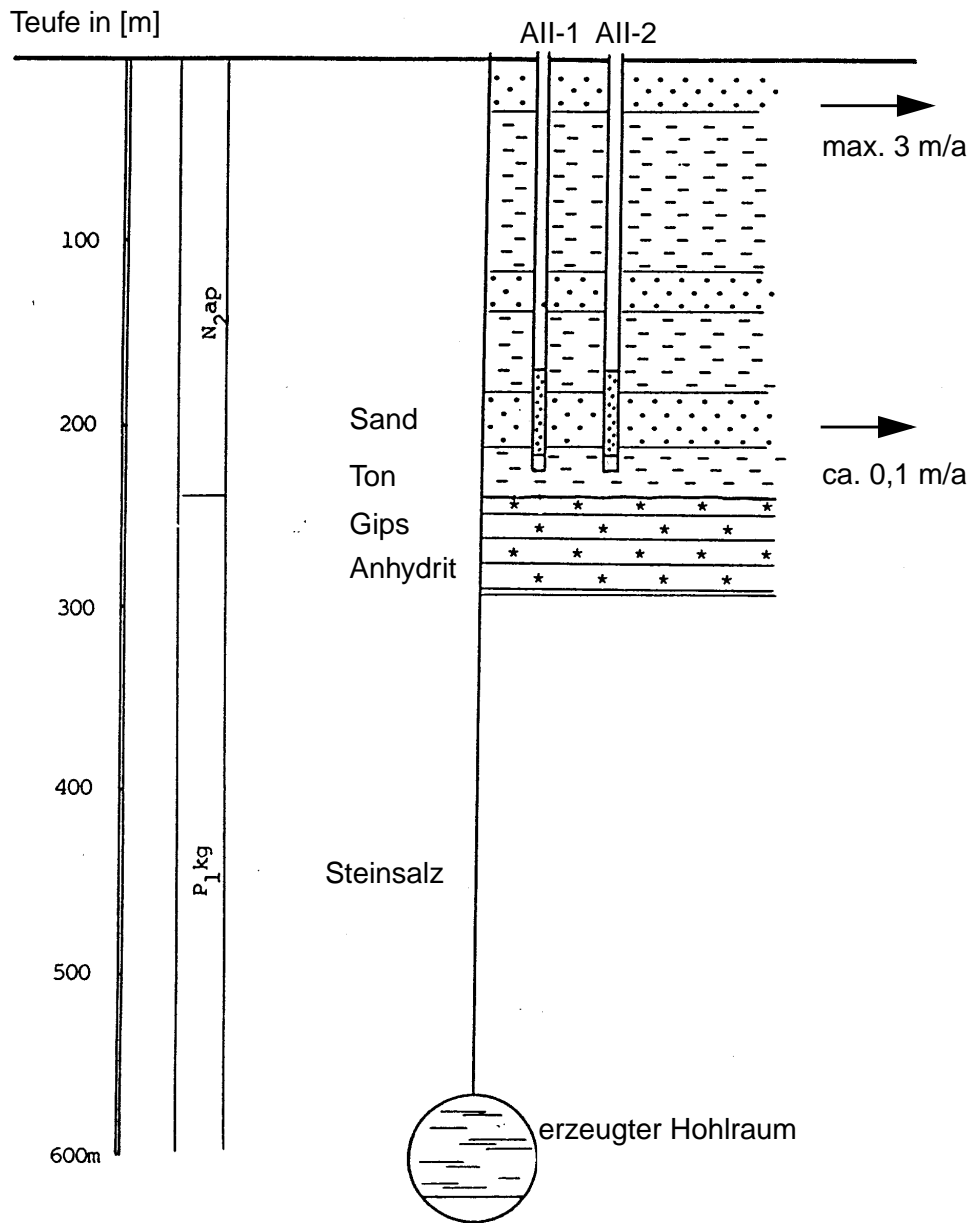


Abb. 7.2: Schematische Querschnitt des Standortes All mit den beiden Erkundungsbohrungen AII-1 und AII-2

7.2 Beurteilung

Die wesentliche Frage ist, ob der Standort als ein Technisches Analogon für die Nuklidmigration in Sedimenten geeignet ist. Aus den 10 verschiedenen Kavernen wurde als geeignete Kaverne A-II ausgewählt mit den zwei vorhandenen Beobachtungsbohrlöchern im Abstand von 30 und 70 m vom Kavernenbohrloch.

Die Abstandsgeschwindigkeiten im Sediment betragen ca. 0,01 bis 3 m/a, wobei die maximale Geschwindigkeit von 3 m/a nur in sehr oberflächennahen Schichten bestimmt wurde. Die in Laborexperimenten an sandigen Sedimenten gemessenen Sorptionswerte für Cäsium lagen bei 1 bis 10 ml/g, für Strontium etwas niedriger. Selbst bei Annahme einer maximalen Grundwassergeschwindigkeit von 3 m/a würden die von Cäsium und Strontium innerhalb von 30 Jahren zurückgelegten Transportwege nur ca. 1 bis 10 m betragen. Demnach wäre die räumliche Auflösung der schon vorhandenen Bohrlöcher von 30 - 40 m für einen Nachweis der erwarteten Kontaminationswolke zu gering.

Es ist allerdings zu überprüfen, ob die aus der Kaverne ausgepreßte Lauge einen Einfluß auf das Strömungsfeld haben kann und damit einen deutlich schnelleren Nuklidtransport bewirken könnte. Nimmt man eine Konvergenzrate von 1%/a und ein Kavernenvolumen von $1 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ an, ergibt sich ein ausgepreßter Laugenstrom von $1000 \text{ m}^3/\text{a}$. Dieser Wert für die Konvergenzrate ist für eine laugegefüllte Kaverne in 600 m Tiefe sehr hoch. Realistischer ist ein Wert von 0,01%/a. Es sollte aber berücksichtigt werden, daß es innerhalb der ersten beiden Jahre nach Erzeugung des Hohlraums zu einer erheblich höheren Konvergenz und damit zu einer pulsformigen Freisetzung der kontaminierten Lauge gekommen sein könnte.

Die in den Jahren 1990/91 gemessenen Konzentrationen in den beiden Beobachtungsbohrlöchern liegen sowohl für ^{90}Sr und ^{137}Cs bei ca. $0,03 \text{ Bq/l}$ (10^{-16} mol/l). Diese Konzentrationen liegen geringfügig über den in Deutschland gemessenen Konzentrationen in Oberflächengewässern und deuten darauf hin, daß es sich um eine Hintergrundbelastung handelt. Dafür spricht außerdem, daß die Konzentrationen sich in 30 und 70 m Entfernung vom Kavernenbohrloch nicht unterscheiden, also kein Konzentrationsgradient auftritt.

Von der GRS Köln, Fachbereich Entsorgung wurden orientierende 2D-Rechnungen zur Cs-Migration an dem Standort A-II mit dem Programm Nammu durchgeführt [8]. Diese Rechnungen zeigen, daß die Quelle ($2 \text{ m}^3/\text{Jahr}$) einen Einfluß auf das Strömungsfeld in der direkten Umgebung des Salzstocks hat, das weiträumige Strömungsfeld aber unbeeinflusst bleibt. Die Transportrechnungen bestätigen, daß das Cäsium bisher nur wenige Meter in den Deckgebirgsschichten transportiert worden sein kann und am 30 m entfernten Beobachtungsbohrloch noch keine signifikante Konzentrationserhöhung zu erwarten ist. Eine eingehendere Untersuchung dieses Standortes, bei dem auch weitere Bohrungen geplant sind, soll im Rahmen eines vom BMU geförderten Projekts durchgeführt werden.

8 Zusammenfassung

Die hier zusammengestellten NA-Studien behandeln geochemische Effekte beim Radionuklidtransport im Fernfeld von Endlagern. Schwerpunktmäßig wurden die Arbeiten zum Radionuklidtransport in der Region Alligator River betrachtet. Außerdem wurden Ergebnisse der beiden Studien Needles Eye und Broubster zusammengefaßt, die sich mit dem Einfluß von organischer Materie auf den Nuklidtransport befaßt haben. Eine weitere Studie am Standort Azgir in Kasachstan befaßt sich mit dem Nuklidtransport in sandigen Sedimenten in der direkten Umgebung von Salzstöcken. Zu allen Studien wurden die wesentlichen Ergebnisse zusammengefaßt.

Die Untersuchungen am Standort Alligator River in Nord-Australien wurden seit 10 Jahren unter Koordination der NEA in den Projekten ARAP und ASARR durchgeführt. Ein Schwerpunkt der Arbeiten war die Vertiefung des Verständnisses von Prozessen, die bei der Rückhaltung über lange Zeiträume eine Rolle gespielt haben.

Im Rahmen der Studie erfolgte eine umfangreiche Charakterisierung des Standortes. Dabei wurden neben herkömmlichen chemischen, mineralogischen und radiometrischen Methoden auch neue Methoden entwickelt und angewandt, wie z.B. die Sensitive High Resolution Microprobe (SHRIMP). Es konnten diejenigen Prozesse, die bei der Uranfreisetzung und -rückhaltung eine wichtige Rolle spielen, identifiziert und charakterisiert werden:

- Die Abtragung von oberen Bodenschichten durch Erosion hat bewirkt, daß sich vor Mio von Jahren im oberen Bereich der Primärvererzung oxidierende Bedingungen eingestellt haben. Unter diesen Bedingungen fand die Oxidation und Mobilisierung von Uran aus dem Uraninit statt.
- Durch die Verwitterung von Chloriten zu Kaoliniten wird die Zusammensetzung der Grundwässer bestimmt. Bei dem Verwitterungsprozeß kommt es zur Bildung von amorphen Eisenoxiden, die sich über lange Zeiträume in kristalline Phasen umwandeln.

- Die Uranrückhaltung im Bereich der Dispersionsfahne wird durch Sorption an diesen amorphen Eisenoxiden sowie durch Einbau in den kristallinen Eisenoxidphasen dominiert. Eine Freisetzung von Uran aus den kristallinen Phasen findet, wenn überhaupt, nur sehr langsam im Vergleich zum Grundwassertransport statt.

Begleitend zu der Untersuchung des Standortes wurden Laborexperimente zur Sorption von Uran an reinen Mineralphasen durchgeführt und Oberflächenkomplexmodelle entwickelt. Schwerpunkte bildeten die Sorptionssysteme Uran an Eisenoxid und an Quarz, da diese Minerale im Bereich der Dispersionsfahne dominieren.

Durch die Weiterentwicklung der Oberflächenkomplexmodelle wurde ein sehr gutes Verständnis der Sorptionsmechanismen erreicht. Die Uransorption an Eisenoxid und Quarz in Abhängigkeit des pH-Werts, der Carbonat- und der Urankonzentration kann mit der jetzt vorhandenen thermodynamischen Datenbasis sehr gut beschrieben werden. Die Eigenschaften des Sediments können dabei im wesentlichen auf dessen spezifische Oberfläche zurückgeführt werden und erklären den signifikant größeren Einfluß von amorphem Eisenoxid auf die Uransorption gegenüber Quarz und Kaolinit.

Für die Überprüfung des Sorptionsmodells an den natürlichen Sedimentproben des Standorts Alligator River wurden zwei verschiedene Ansätze entwickelt und angewandt. Mit dem sogenannten "Component-Additiv-Approach", wird die Uran-Sorption an den natürlichen Systemen im pH-Bereich 6 - 8 befriedigend beschrieben, bei höheren und niedrigeren pH-Werten treten allerdings Abweichungen zwischen Modell und Experiment auf. Dies wird auf zusätzliche azide Sorptionsplätze anderer Mineralphasen zurückgeführt.

Ein generelles Problem bei der Anwendung von Oberflächenkomplexmodellen ist, daß detaillierte Kenntnisse über den Aufbau der Oberflächen an natürlichen Sedimenten oft nicht vorliegen und damit der elektrostatische Korrekturterm nicht zu berechnen ist. Aus diesem Grund wurde von der US Geological Survey (USGS) ein weiterer Ansatz verfolgt. Der "Generalized Composite Approach" soll nicht zur Vorhersage der Sorption dienen, sondern die Sorption mit einem stark vereinfachten Modell in Abhängigkeit des geochemischen Milieus beschreiben. Die Anzahl der betrachteten Oberflächenreaktionen wird so gering wie möglich gewählt und es wird kein elektrostatischer Ansatz zur Korrektur der

Massenbilanz verwendet, d. h. die Oberflächenkomplexe werden analog zu den Komplexen in Lösung betrachtet. Ein solches Modell ist aufgrund des reduzierten Rechenaufwandes sehr gut für die Kopplung mit Transportcodes geeignet.

Die Parameter für die Oberflächenkomplexreaktionen werden direkt an den natürlichen Systemen bestimmt. Mit diesem Ansatz konnte die Uransorption für verschiedene Sedimente der Region Alligator River in Abhängigkeit von pH-Wert, Carbonatgehalt und Urankonzentration zufriedenstellend beschrieben werden. Der Ansatz wird derzeit erstmalig vom USGS in einem gekoppelten Transportmodell zur Beschreibung der großräumigen Zink- und Uranmigration an kontaminierten Standorten wie z. B. Cape Cod oder Nauritua angewandt [13], [22].

Die entwickelten Oberflächenkomplexmodelle sind anwendbar auf oberflächennahe Endlager bzw. kontaminierte Standorte. Für Endlager in tiefen geologischen Formationen ist insbesondere zu überprüfen, ob unter den dort vorliegenden pH/Eh-Bedingungen auch die hier nicht betrachteten vierwertigen Uranspezies eine Rolle spielen.

Die Datenbasis für relevante Radionuklide ist noch in der Entwicklung, wobei speziell für Uran schon ein sehr gutes Verständnis der wichtigen Prozesse und eine umfangreiche Datenbasis existieren. Die derzeitige Rolle der Oberflächenkomplexmodelle im Rahmen von Langzeitsicherheitsnachweisen besteht hauptsächlich in

- der Erweiterung des Verständnisses der Sorptionsmechanismen,
- der Absicherung von K_d -Werten,
- der Ermittlung verschiedener K_d -Werte für heterogene Gebiete,
- der Abschätzung von Unsicherheiten für die Rückhalteparameter.

Neben der reversiblen Sorption spielt am Standort Alligator River ein irreversibler Einbau von Uran in kristalline Eisenoxidmineralphasen über geologische Zeiträume eine Rolle. Ein solcher Prozeß wird in Sicherheitsanalysen bisher nicht betrachtet. Aus den Untersuchungen zur sequentiellen Extraktion geht hervor, daß ca. 40 - 60% des Urans an den natürlichen Sedimentproben irreversibel gebunden ist. Allerdings erfolgt der Einbau über die Vorstufe der amorphen Eisenoxide, die bei der Verwitterung von Chloriten entstehen und sich dann in kristalline Phasen umwandeln. Hier müßte sehr genau überprüft wer-

den, ob solche Prozesse an dem entsprechenden Endlagerstandort eine Rolle spielen. Die Verwitterung der Tonminerale findet am Standort Alligator River nur in den oberflächennahen Bereichen statt.

Die Studien an den Standorten Needles Eye und Broubster behandeln den oberflächennahen Nuklidtransport und die Rückhaltung in torfigen organischen Materialien. Aus detaillierten radiometrischen und mineralogischen Untersuchungen konnten die Uranquellen identifiziert werden. In beiden Studien konnte eine effektive Rückhaltung von Uran in Böden mit einem hohen Gehalt an organischen Substanzen beobachtet werden. Eine genaue Aufklärung der Rückhaltemechanismen konnte in beiden Studien nicht erreicht werden. Eine modellhafte Beschreibung als lineare reversible Sorption konnte die experimentell bestimmte Uranverteilung nicht befriedigend wiedergeben. Am Standort Needles Eye wurde eine bessere Beschreibung über den Prozeß einer Reduktion von U(VI) zu U(IV) und Ausfällung des Urans als Uraninit erreicht. Allerdings konnte dieses Mineral nicht nachgewiesen werden.

Am Standort Broubster gibt es keine Hinweise auf eine Reduktion des Urans. Geochemische Untersuchungen und begleitende Speziationsrechnungen machen einen Transport des Urans vorwiegend an Fulvate gebunden und eine Sorption dieser Fulvate unter sauren pH-Bedingungen an Bodensedimente wahrscheinlich.

Speziell in den sehr oberflächennahen Bodenschichten spielen oxidierende Bedingungen und zusätzlich der Einfluß von Mikroorganismen eine wichtige Rolle. In tiefer liegenden Formationen, wie z. B. in Ligniten im Deckgebirge über norddeutschen Salzstöcken, die für Langzeitsicherheitsanalysen von Relevanz sind, können sich die geochemischen Bedingungen erheblich unterscheiden. Hierzu wird derzeit eine NA-Studie über die Rückhaltung von Uran an in einem dem Erzgebirge vorgelagerten Becken in Ruprechtov durchgeführt (FKZ 02 E 9128 2).

Die hier betrachteten Studien dienen generell dem Verständnis der Mechanismen der Nuklid-, insbesondere der Uranrückhaltung. Für die Langzeitsicherheitsanalyse verwendbare quantitative Aussagen wurden aus diesen Studien nicht abgeleitet. Generell sind bisher nur wenige Daten oder Modellansätze aus NA-Studien direkt in die Langzeitsicherheitsanalysen übernommen worden. Ein Beispiel ist der Quellterm für abgebrann-

ten Brennstoff, der aus den Untersuchungen der Uraninit-Auflösung am Standort Pena Blanca abgeleitet und für die Langzeitsicherheitsanalyse für das geplante Endlager in Yucca Mountain [31], [38] verwendet wurde.

Im Rahmen einer Kooperation mit der australischen Organisation ANSTO ist eine zukünftige Zusammenarbeit auf dem Gebiet "Natürliche Analoga" geplant. In diesem Rahmen sollen u. a. Proben des Standortes Ruprechtov [9] mittels der im ASARR-Projekt entwickelten SHRIMP-Methode untersucht werden.

9 Literatur

- [1] W.R. Alexander, A.B. MacKenzie, R.D. Scott, I.G. McKinley: Natural Analogue Studies in Crystalline Rock: The influence of water-bearing fractures on radionuclide immobilisation in a granitic rock repository. Nagra Technical Report 87-08, 1990.

- [2] Th. Allard, J.P. Muller: Kaolinite as an in situ dosimeter for past radionuclide migration at the Earth's surface. *Appl. Geochem.* **13 (6)**, pp. 751-765 (1998).

- [3] J.D. Allison, D.S. Brown: K.J. Novo-Gradac: MINTEQA2: A Geochemical Assessment for Environmental Systems: Version 3.0. EPA/600/3-91/021. U.S. Environmental Protection Agency. Athens - Georgia 1991.

- [4] T. Amme, H. Lang: Geochemische Modellierung der Rückhaltung von Radionukliden der Elemente Sr, Cs, U, Am, Se und Ni in wassergesättigten Aquiferen. Gesellschaft für Umwelt und Gesundheit (GSF) mbH, Institut für Hydrologie, Neuherberg, 1999.

- [5] T.K. Ball, A.E. Milodowski: The geological, geochemical, topographical and hydrogeological characteristics of the Broubster natural analogue site at Caithness. EUR 13275, Commission of the European Communities, Luxembourg, 1991.

- [6] J.R. Bargar, R. Reitmeyer, J.A. Davis: Spectroscopic Confirmation of Uranium(VI)-Carbonato Adsorption Complexes on Hematite. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2481-2484 (1999).

- [7] F. Bender (ed.): *Angewandte Geowissenschaften Band II. Methoden der Angewandten Geophysik und mathematische Verfahren in den Geowissenschaften.* Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1985.

- [8] P. Bogorinski, B. Pörtl: Orientierende Analysen zur Validierung von Grundwasser- und Transportmodellen mit Daten des Standortes Asgir in Kasachstan. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-A-2587, Juli 1998.

- [9] Th. Brasser, W. Brewitz, H. Gies, U. Noseck, W. Pohl, D. Schönwiese: Untersuchung der Uran-/Thorium-Mobilisation als natürliches Analogon für den Radionuklidtransport im Deckgebirge eines Endlagers für radioaktive Abfälle. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-A-2652, Braunschweig 1999.

- [10] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Umweltra dioaktivität und Strahlenbelastung 1996. Bonn, 1997

- [11] N.A. Chapman, I.G. McKinley, J.A.T. Smellie: The potential of natureal analogues in assessing systems for deep disposal of high-level radioactive waste. SKB Technical report, TR 84-16, Stockholm, 1984.

- [12] J. Davis et al.: Surface Complexation Modeling of Uranium(VI) Adsorption on Natural Mineral Assemblages. 1999. To be published in the NUREG Report series.

- [13] J. Davis, I.A. Costner, D.B. Kent, C.C. Fuller: Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages. Environ. Sci. Technol. **32**, 2820-2828 (1998).

- [14] Dzombak, D.A., Morel: Surface complexation modelling - Hydrous ferric oxide. John Wiley and Sons. New York 1990.

- [15] W.E. Falck: Critical Evaluation of the CHEMVAL-Thermodynamic Database Version 3.0 with Respect to its Contents and Relevance to Risk Assessment of Radioactive Waste Disposal beneath Sellafield and Dounreay, Brit. 1991.

- [16] C. Golian, D. A. Lever: Alligator Rivers Analogue Project: Radionuclide Transport, Final Report, Volume 14, 1992.
- [17] I. Grenthe et al.: Chemical Thermodynamics 1; Chemical Thermodynamics of Uranium, NEA/OECD, Elsevier, Holland, 1992.
- [18] P.J. Hooker: The geology, hydrogeology and geochemistry of the Needle's Eye natural analogue site. EUR 13434 EN, Luxembourg 1991.
- [19] M. Ivanovich: Aspects of Uranium/Thorium Series Disequilibrium Application to Radionuclide Migration Studies. Radiochem. Acta **52/53**, 257-268 (1991).
- [20] M. Ivanovich, R.S. Harmon (eds.): Uranium series disequilibrium: Application to environmental problems. Oxford University Press, Oxford, 1982.
- [21] Ph. Jamet, P. Lachassagne, R. Doublet, E. Ledoux: Modelling of the Needles Eye Natural Analogue. BGS Technical Report WE/89/64, Keyworth, Nottingham, December 1989.
- [22] D.B. Kent, R.H. Adams, J.A. Davies, J.A. Coston: Modeling the transport of Zinc under variable chemical conditions in a contaminated aquifer (to be published).
- [23] V. Koß: Zur Modellierung der Metalladsorption im natürlichen Sediment-Grundwasser-System. Verlag Köster, Berlin 1993.
- [24] K.H. Lieser: Einführung in die Kernchemie. 2. Auflage. Verlag Chemie Weinheim, Dearfield Beach, Florida, Basel 1980.
- [25] A.B. MacKenzie, R.D. Scott, C.M. Houston, P.J. Hooker: Natural Decay series radionuclide studies at the Needles Eye natural analogue site, 1986-1989. BGS Technical report, WE/90/4. Keyworth Nottingham 1990.

- [26] I.G. McKinley, W.R. Alexander: The uses of natural analogue input in repository performance assessment: An overview. in sixth EC Natural Working Group Meeting, EUR 16761 EN, Luxembourg 1996, pp 273.
- [27] H. Meier, E. Zimmerhackl, G. Zeitler, P. Menge, W. Albrecht: Abschlußbericht über das Vorhaben "Radionuklidmigration im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben" für den Bearbeitungszeitraum 1.1.1990 - 31.3.1993.
- [28] W. Miller, R. Alexander, N. Chapman, I. McKinley, J. Smellie: Natural Analogue Studies in the Geological Disposal of Radioactive Wastes. NAGRA Technical Report 93-03. Wettingen, 1994.
- [29] A.E. Milodowski, J.M. West, J.M. Pearce, E.K. Hyslop, I.R. Basham, P.J. Hooker: Uranium-mineralized micro-organisms associated with uraniferous hydrocarbons in southwest Scotland. *Nature* 347, 465-467 (1990).
- [30] A.E. Milodowski, I.R. Basham, E.K. Hyslop, J.M. Pearce: The uranium source-term mineralogy and geochemistry at the Broubster natural analogue site, Caithness. EUR 13280 EN, Luxembourg 1991.
- [31] W.M. Murphy, R.B. Codell: Alternate source term models for Yucca Mountain performance assessment based on natural analog data and secondary mineral solubility. Symposium Proceedings Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXII. eds.: D.J. Wronkiewicz, J. Lee, MRS, Warrendale 1999.
- [32] OKLO Working Group Proceedings of The Fourth Joint EC-CEA Progress and Final Meeting Held in Saclay, France, on 22 and 23 June 1995. EUR 16704 EN Report, 1996.
- [33] C. Papelis, K.F. Hayes, J.O. Leckie: HYDRAQL: A programm for the computation of chemical equilibrium composition of aqueous batch systems including surface-complexation modelling of ion adsorption at the oxide/solution interface. Technical report No 306, Department of Civil Engineering, Stanford University, California 94305, September 1988.

- [34] D.L. Parkhurst, D.C. Thorstensen, L.N. Plummer: PHREEQE: A computer program for Geochemical Calculations, USGS Water Res. Invest. Report 80-60, 1980, Revised 1985.
- [35] T.E. Payne, J.A. Davis, T.D. Waite: Uranium Retention by Weathered Shists - The role of Iron Minerals. *Radiochim. Acta* **66/67**, 297-303 (1994).
- [36] T.E. Payne, J.A. Davis, T.D. Waite: Uranium Adsorption on Ferrryhydrite - Effects of Phosphate and Humic Acid. *Radiochim. Acta* **74**, 239-243 (1996).
- [37] T.E. Payne, G.R. Lumpkin, T.D. Waite: Uranium (VI) Adsorption on Model Minerals. in: *Adsorption of Metals by Geomedia*.
- [38] E.C. Percy, J.D. Prikryl, W.M. Murphy B.W. Leslie: Alteration of uraninite from the Nopal I deposit, PEna Blanca, District, Chihuahua, Mexico, compared to degradation of spent nuclear fuel in the proposed US high level nuclear waste repository at Yucca Mountain, Nevada. *Applied Geochem.* **9**, 713-732 (1994).
- [39] Radionuclide Transport through the geosphere into the biosphere. Review study of the project Mirage. EUR 16489 EN, Report, Luxembourg 1995.
- [40] D. Read, D.G. Bennett, P.J. Hooker, M. Ivanovich, G. Longworth, A.E. Milodowski, D.J. Noy: The migration of uranium into peat rich soils at Broubster, Caithness, Scotland, U.K. *J. Contam. Hydrol.* **13**, 291-308 (1993).
- [41] D. Read: Geochemical Modelling of the Broubster natural analogue site Caithness, Scotland. EUR 12342 EN, Report, Luxembourg 1989.
- [42] T. Sato, N. Yanase, I.S. Williams, W. Compston, M. Zaw, T.E. Payne, P. Airey: Uranium Micro-isotopic Analysis of Weathered Rock by a sensitive High resolution Ion Microprobe (SHRIMP II), *Radiochimica Acta* (to be published).

- [43] R.D. Scott, A.B. MacKenzie, Y.A. Ben-Shaban, P.J. Hooker, C.M. Houston: Uranium transport and retardation at the Needle's Eye natural analogue site, south west Scotland. *Radiochimica Acta*, 52/53, 357-365 (1991).
- [44] Seventh EC Natural Analogue Working Group Meeting. Proceedings of an international workshop held in Stein am Rhein, Switzerland from 28 to 30 October 1996. H. von Maravic, J. Smellie (eds.). EUR 17851 EN. Final report, 1997.
- [45] G. Sposito: *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, New York, 234, 1984.
- [46] W. Stumm: *Chemistry of the Solid-water Interface*. Wiley Intersciences, New York, 428, 1992.
- [47] C. Tweed, S. Altmann, J. Bruno, B. Ruegger: Sorption modelling activities coordinated by the NEA, Paris. Contribution for "Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere - Migration-99, Lake Tahoe, Nevada, 1999.
- [48] T.D. Waite, J.A. Davis, T.E. Payne, G.A. Waychunas, N. Xu: Uranium (VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. **38** (24) (1994).
- [49] T. D. Waite, T. E. Payne, J.A. Davis, K. Sekine: Alligator Rivers Analogue Project: Uranium sorption. Final Report, Volume 13, 1992.
- [50] J.C. Westall, J.L. Zachary, F.M. Morel: MINEQL - A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. Technical note No. 18. Department of Civil engineering, MIT, Cambridge, 1976.
- [51] J.C. Westall: FITEQL: A program for the determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Chemistry Department, Oregon State University, Corvallis, Oregon.

- [52] T.J. Wolery: A computer program for geochemical aqueous speciation solubility calculations, user's guide and documentation. UCRL Report No. UCRL-5314. Lawrence Livermore Lab., Univ. California, 1983.
- [53] N. Yanase, T. Nightingale, T. Payne, P. Duerden: Uranium Distribution in Mineral Phases of Rock by Sequential Extraction Procedure. *Radiochim. Acta* **52/53**, 387-393 (1991).

Abbildungsverzeichnis

Abb. 4.1	Querschnitt durch den Uranerzkörper mit Dispersionsfahne am Standort Koongarra	12
Abb. 4.2	Berechnete Verteilung der wichtigsten Uran-Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes für Sediment-Grundwassersystem GoHy 2220/312	30
Abb. 4.3	Adsorbierter Urananteil an zwei sandigen Gorleben-Sedimenten:	31
Abb. 5.1	Schematischer Querschnitt des Standorts Needles Eye.....	37
Abb. 6.1	Vereinfachter Querschnitt des Standortes Broubster	45
Abb. 7.1	Überblick über die Standorte in der Umgebung von Azgir, an denen Atombomben gezündet wurden.....	52
Abb. 7.2	Schematische Querschnitt des Standortes All mit den beiden Erkundungsbohrungen All-1 und All-2.....	54

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1	Übersicht über NA-Studien zu Nuklidfreisetzung und Transport	4
Tabelle 3.1	Halbwertszeiten relevanter Nuklide der drei natürlichen Zerfallsreihen..	7
Tabelle 3.2	Mittlere Konzentrationen von ^{238}U und ^{232}Th in $[\text{Bq kg}^{-1}]$ in natürlichen Gesteinen in Deutschland.....	10
Tabelle 4.1	Tonmineralvorkommen in Abhängigkeit der Tiefe.....	15
Tabelle 4.2	Aktivitätsverhältnisse von Nukliden der Uranzerfallsreihe an verschiedenen Bereichen des Standortes Koongarra	16
Tabelle 4.3	Sequentielle Extraktion.....	18
Tabelle 4.4	Anteil des Urans und $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse in den einzelnen Extraktionsstufen.....	19
Tabelle 4.5	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse in den sequentiellen Extraktionsstufen und in vergleichbaren Mineralphasen	21
Tabelle 4.6	Spezifische Oberfläche der untersuchten Minerale und Anzahl der Oberflächenplätze pro Fläche	25
Tabelle 4.7	In Oberflächenkomplexmodellen berücksichtigte Sorptionsreaktionen für die Modellsysteme U(VI)-Eisenoxid und U(VI)-Quarz	26
Tabelle 4.8	Für Oberflächenkomplexmodellierung ausgewählte Sedimentproben .	28
Tabelle 5.1	Ungleichgewichtsverhältnisse in der Uran- und Thorium-Zerfallsreihe für verschiedene Sedimente am Standort Needles Eye.....	38
Tabelle 5.2	Uranaktivitäten und Aktivitätsverhältnisse von Wasserproben aus verschiedenen Bereichen des Standortes Needles Eye.....	39
Tabelle 6.1	Urankonzentrationen in $[\text{ppm}]$ und Aktivitätsverhältnisse in verschiedenen Bereichen am Standort Broubster.....	46
Tabelle A.1	Im Projekt ASARR verwendete Stabilitätskonstanten für gelöste Uranylspezies.	71

Anhang

Tabelle A.1: Im Projekt ASARR verwendete Stabilitätskonstanten für gelöste Uranylspezies nach [17]. ^{a)} Modifikationen aufgrund neuer Ergebnisse (vgl. [12])

Reaktion	log β^* (I = 0)
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2\text{OH}^+ + \text{H}^+$	-5.20
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_{2,\text{aq}} + 2\text{H}^+$	-11.50 ^{a)}
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-20.00 ^{a)}
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{H}^+$	-33.0
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2\text{OH}^{3+} + \text{H}^+$	-2.70
$2\text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+$	-5.62
$3\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+} + 4\text{H}^+$	-11.90
$3\text{UO}_2^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+ + 5\text{H}^+$	-15.55
$3\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^- + 7\text{H}^+$	-31.00
$4\text{UO}_2^{2+} + 7\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+ + 7\text{H}^+$	-21.9
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2\text{CO}_{3,\text{aq}}$	9.67 ^{a)}
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	16.94
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	21.60
$3\text{UO}_2^{2+} + 6\text{CO}_3^{2-} = (\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$	54.0
$2\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^- + 3\text{H}^+$	-0.86
$3\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_3\text{CO}_3(\text{OH})_3^+ + 3\text{H}^+$	0.66
$11\text{UO}_2^{2+} + 6\text{CO}_3^{2-} + 12\text{H}_2\text{O} = (\text{UO}_2)_{11}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_{12}^{2-} + 12\text{H}^+$	36.43
$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^-$	10.329
$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{CO}_3^*$	16.683
$\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3^*$	-1.472
$\text{UO}_2^{2+} + \text{NO}_3^- = \text{UO}_2\text{NO}_3^+$	0.3
$\text{UO}_2^{2+} + \text{Cl}^- = \text{UO}_2\text{Cl}^+$	0.17
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{UO}_2\text{Cl}_{2,\text{aq}}$	-1.1
$\text{UO}_2^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{UO}_2\text{SO}_{4,\text{aq}}$	3.15
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} = \text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$	4.14
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HSO}_4^-$	1.98 ^{a)}

Tabelle A.1: Im Projekt ASARR verwendete Stabilitätskonstanten für gelöste Uranylspezies nach [17]. ^{a)} Modifikationen aufgrund neuer Ergebnisse (vgl. [12])

$\text{UO}_2^{2+} + \text{F}^- = \text{UO}_2\text{F}^+$	5.09
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{F}^- = \text{UO}_2\text{F}_{2,\text{aq}}$	8.62
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{F}^- = \text{UO}_2\text{F}_3^-$	10.90
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{F}^- = \text{UO}_2\text{F}_4^-$	11.70
$\text{H}^+ + \text{F}^- = \text{HF}_{\text{aq}}$	3.18 ^{a)}
$\text{H}^+ + 2\text{F}^- = \text{HF}_2^-$	3.62 ^{a)}
$\text{UO}_2^{2+} + \text{Ac}^- = \text{UO}_2\text{Ac}^+$	3.04 ^{a)}
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{Ac}^- = \text{UO}_2\text{Ac}_{2,\text{aq}}$	5.54 ^{a)}
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{Ac}^- = \text{UO}_2\text{Ac}_3^-$	6.94 ^{a)}
$\text{H}^+ + \text{Ac}^- = \text{HAc}$	4.757 ^{a)}
$\text{UO}_2^{2+} + \text{PO}_4^{3-} = \text{UO}_2\text{PO}_4^-$	13.23
$\text{UO}_2^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ = \text{UO}_2\text{HPO}_{4,\text{aq}}$	19.59
$\text{UO}_2^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{UO}_2\text{H}_2\text{PO}_4^+$	22.82
$\text{UO}_2^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{UO}_2\text{H}_3\text{PO}_4^{2+}$	22.46
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2,\text{aq}}$	44.04
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 5\text{H}^+ = \text{UO}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{H}_3\text{PO}_4)^+$	45.05
$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ = \text{HPO}_4^{2-}$	12.35 ^{a)}
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{PO}_4^-$	19.562 ^{a)}
$\text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{PO}_{4,\text{aq}}$	21.702 ^{a)}
$\text{UO}_2^{2+} + \text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + \text{H}^+ = \text{UO}_2\text{SiO}(\text{OH})_3^+$	21.54 ^{a)}
$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Si}(\text{OH})_{4,\text{aq}}$	23.14 ^{a)}
$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + \text{H}^+ = \text{SiO}(\text{OH})_3^-$	13.33 ^{a)}
$2\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	27.28 ^{a)}
$2\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + 3\text{H}^+ = \text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^- + \text{H}_2\text{O}$	38.18 ^{a)}

**Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH**

Schwertnergasse 1
50667 Köln
Telefon +49 221 2068-0
Telefax +49 221 2068-888

Forschungsinstitute
85748 Garching b. München
Telefon +49 89 32004-0
Telefax +49 89 32004-300

Kurfürstendamm 200
10719 Berlin
Telefon +49 30 88589-0
Telefax +49 30 88589-111

Theodor-Heuss-Straße 4
38122 Braunschweig
Telefon +49 531 8012-0
Telefax +49 531 8012-200

www.grs.de