



Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH

Auswertung
von Sorptionsdaten
hinsichtlich
nichtlinearer
Sorptionsmodelle
für die Nuklid-
ausbreitung im
Deckgebirge



Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH

1230

I

Auswertung
von Sorptionsdaten
hinsichtlich
nichtlinearer
Sorptionsmodelle
für die Nuklid-
ausbreitung im
Deckgebirge

Ulrich Noseck

Braunschweig
September 1996



GSF-Forschungszentrum
Für Umwelt und Gesundheit
GmbH

Institut für Tieflagerung

GRS - 134
ISBN 3-923875-85-1

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) unter den Förderkennzeichen 02 E 8532 1 und 02 E 8775 1 gefördert. Im Zeitraum bis Juni 1995 wurden die Arbeiten vom GSF-Forschungszentrum am Institut für Tieflagerung in Braunschweig durchgeführt, ab Juli 1995 von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH im neugegründeten Fachbereich Endlagersicherheitsforschung. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt allein bei den Autoren.

Vorwort

Der Nachweis der Langzeitsicherheit von Endlagern für radioaktive Abfälle erfolgt auf der Basis von standortspezifischen Sicherheitsanalysen. Dafür werden Rechenprogramme und Daten verwendet, mit denen die relevanten physikalischen und chemischen Prozesse bei der Freisetzung der Nuklide, bei der Ausbreitung im Deckgebirge und bei der Exposition in der Biosphäre beschrieben werden. In zahlreichen nationalen und internationalen Vorhaben werden zu den wichtigen physikalischen und chemischen Fragestellungen theoretische und experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Ein wesentliches Ziel des Vorhabens "Erarbeitung und Bewertung der wissenschaftlichen Grundlagen zur Sicherheitsanalyse eines Endlagers in der Nachbetriebsphase", FKZ: 02 E 8532 1 und 02 E 8775 1, war die Verfolgung dieser Arbeiten und die Auswertung der wissenschaftlichen Ergebnisse hinsichtlich der Bereitstellung neuer Modellansätze und Daten für Langzeitsicherheitsanalysen. Im Zeitraum bis Juni 1995 wurden diese Arbeiten vom GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, GmbH am Institut für Tief Lagerung in Braunschweig durchgeführt, ab Juli 1995 von der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH im neugegründeten Fachbereich Endlagersicherheitsforschung.

Zu diesem sonderfinanzierten Vorhaben des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (BMFT) - heute Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) - in der Zeit vom 01.07.1992 bis 31.03.1996 sind vier wissenschaftliche Berichte entstanden, die die Ergebnisse des Vorhabens dokumentieren. Die Titel dieser Berichte lauten:

- GRS-Bericht 132 Ableitung einer Permeabilitäts-Porositäts-Beziehung für Salzgrus und Dammbaumaterialien.

- GRS-Bericht 133 Auswertung von in-situ Konvergenzdaten und Ableitung eines Modellansatzes.

- GRS-Bericht 134 Auswertung von Sorptionsdaten hinsichtlich nichtlinearer Sorptionsmodelle für die Nuklid Ausbreitung im Deckgebirge.

GRS-Bericht 135 Gegenüberstellung einiger Langzeitsicherheitsanalysen für Endlager in Granit- und Salzformationen

In diesen vier Berichten werden die zu den Schwerpunktthemen des Vorhabens durchgeführten wissenschaftlichen Arbeiten ausführlich dargestellt.

Zur Erarbeitung des vorliegenden Berichtes wurden im wesentlichen Daten verwendet, die vom Bundesamt für Strahlenschutz (BfS) zur Verfügung gestellt wurden.

Abstract

In Modellrechnungen zur Radionuklidausbreitung im Deckgebirge wurde bisher ausschließlich der lineare Sorptionsansatz und damit das K_d -Konzept verwendet. Für einen Teil der sicherheitsrelevanten Elemente, wie etwa Nickel, Uran, Blei und Cäsium, wurde in Sorptionsexperimenten an Deckgebirgssedimenten eine Abhängigkeit der Sorptionskoeffizienten von der Elementkonzentration festgestellt. Ein solches nichtlineares Sorptionsverhalten kann gegenüber der linearen Sorption für einzelne Nuklide die Ergebnisse von Langzeitsicherheitsanalysen beeinflussen.

Aus den vorliegenden experimentellen Daten wurden deshalb für die vier genannten Elemente zum einen K_d -Werte, zum anderen Parameter für die nichtlinearen Sorptionsisothermen von Freundlich und Langmuir ermittelt. Die Parameterermittlung erfolgte exemplarisch für fünf verschiedene wasserleitende stratigraphische Schichten des Deckgebirges von Gorleben.

Um abzuschätzen, wie sich eine Beschreibung der Rückhaltung durch nichtlineare Sorptionsisothermen gegenüber dem K_d -Konzept auf die Ergebnisse von Ausbreitungsrechnungen auswirkt, wurden Vergleichsrechnungen für ein vollständiges Endlagersystem durchgeführt. Dabei wurden als Rückhalteeigenschaften des Deckgebirges jeweils die für eine Sedimentschicht ermittelten Sorptionswerte eingesetzt. Die Rechnungen wurden mit dem eindimensionalen Transportprogramm CHET2 durchgeführt.

Im Gegensatz zur linearen Sorption ist bei der nichtlinearen Sorption die Konzentration des Elements an jedem Ort des Transportwegs für die Berechnung der Rückhaltung wichtig. Die Konzentrationsverteilungen werden maßgeblich durch die transversale Dispersion bestimmt, die zunächst in einer eindimensionalen Rechnung nicht berücksichtigt werden kann. Näherungsweise wurde die Konzentrationsabnahme durch transversale Dispersion entlang des Ausbreitungsweges durch einen sich verbreiternden Querschnitt des Transportgebietes berücksichtigt.

Die Ausbreitungsrechnungen für die Langmuir-Isotherme zeigen, daß sich die Ergebnisse kaum von denjenigen des K_d -Konzepts unterscheiden. Ursache sind die geringen Nuklidkonzentrationen in den Ausbreitungsrechnungen, für die der Langmuir-Ansatz mit dem K_d -Konzept identisch ist. Insofern erübrigt sich unter diesen Verhältnissen eine weitere Auseinandersetzung mit dem Langmuir-Ansatz.

Die Ausbreitungsrechnungen für die Freundlich-Isotherme führen für Cs-135 und für die Uran-Isotope zu einer Abnahme der maximalen Dosisrate gegenüber dem K_d -Konzept um einen Faktor zwei bis sechs. Der Effekt ist bei wenig mineralisierten Grundwasser-Sedimentsystemen stärker ausgeprägt als bei stark mineralisierten. Für Pb-210 wird die maximale Dosisrate um ein bis zwei Größenordnungen reduziert. Für Nickel wurden keine Ausbreitungsrechnungen durchgeführt, da die vorliegenden Meßwerte einer Freundlich-Isotherme nicht genügen.

Die Berücksichtigung nichtlinearer Sorptionseffekte bewirkt für einige Nuklide größere Transportzeiten und geringere Dosisraten gegenüber dem linearen Sorptionsmodell. Die beobachteten Reduktionen werden im wesentlichen durch die stärkeren longitudinalen Dispersionseffekte bei längeren Transportzeiten und gleichbleibenden Freisetzungsdauern verursacht. Die Ergebnisse zeigen auch, daß eine mehrdimensionale Modellierung des Nuklidtransports unter expliziter Berücksichtigung der transversalen Dispersion für die Beschreibung der Rückhaltung mit nichtlinearen Sorptionsansätzen notwendig ist.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	X
1 Einleitung	1
2 Beschreibung des Ausbreitungsgebietes und der vorliegenden Sedimente	1
3 Experimente	3
3.1 Untersuchte Sedimente und zugehörige Grundwässer	3
3.2 Experimenttypen	9
S4 Auswertung der Sorptionsmessungen	11
4.1 Vorgehensweise bei der Auswertung	11
4.2 Verwendete Modelle	13
4.2.1 K_d -Konzept	13
4.2.2 Nichtlineare Sorptionsmodelle	13
4.2.2.1 Langmuir-Isotherme	14
4.2.2.2 Freundlich-Isotherme	17
5 Ergebnisse	19
5.1 K_d -Werte für die einzelnen Sedimenttypen	19
5.1.1 Nickel	20
5.1.2 Uran	21
5.1.3 Blei	22
5.1.4 Cäsium	23
5.2 Ergebnisse zur nichtlinearen Sorption	25
5.2.1 Nickel	25
5.2.2 Uran	26
5.2.3 Blei	27

5.2.4	Cäsium	28
6	Zusammenfassung der Ergebnisse der Sorptionsexperimente	29
7	Vergleich der Sorptionskonzepte anhand von Ausbreitungsrechnungen	31
7.1	Sorption an Sedimenten der Saale-Eiszeit	33
7.1.1	Nickel	34
7.1.2	Cäsium	35
7.1.3	Blei	36
7.1.4	Zerfallsketten	37
7.2	Sorption an Sedimenten der Elster-Eiszeit	39
7.2.1	Cäsium	39
7.2.2	Zerfallsketten	40
7.3	Sorption an Sedimenten des Tertiärs	41
7.3.1	Cäsium	42
8	Zusammenfassung der Ergebnisse der Vergleichsrechnungen	43
9	Literatur	45
Anhang A	Abhängigkeit der Grundwassereigenschaften von der Entnahmetiefe	47
Anhang B	Anpassung von Freundlich- und Langmuir-Isothermen an die Meßwerte der Elemente Nickel, Cäsium, Uran und Blei.....	49

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Salzgehalte der verwendeten Grundwässer in Abhängigkeit der Entnahmetiefe	8
Abbildung 2	Nach unterschiedlichen Verfahren angepaßte Langmuir-Isothermen	16
Abbildung 3	Nach unterschiedlichen Verfahren angepaßte Langmuir-Isothermen	16
Abbildung 4	Sorptionskoeffizienten von Nickel in Abhängigkeit der Grundwassersalinität. Offene Symbole = R_s -Werte, ausgefüllte Symbole = R_d -Werte	20
Abbildung 5	Sorptionskoeffizienten von Uran in Abhängigkeit der Grundwassersalinität. Offene Symbole = R_s -Werte, ausgefüllte Symbole = R_d -Werte	21
Abbildung 6	Sorptionskoeffizienten von Blei in Abhängigkeit der Grundwassersalinität. Offene Symbole = R_s -Werte, ausgefüllte Symbole = R_d -Werte	23
Abbildung 7	Sorptionskoeffizienten von Cäsium in Abhängigkeit der Grundwassersalinität. Offene Symbole = R_s -Werte, ausgefüllte Symbole = R_d -Werte	24
Abbildung 8	Modellierung des Einflusses der transversalen Dispersion im Deckgebirge durch Einführung eines Trichters zur Berechnung der Rückhaltung	32
Abbildung 9	Sorptionswerte in Abhängigkeit der Konzentration für verschiedene Sorptionskonzepte, exemplarisch für Cs-135 sorbiert an Saale-Sedimenten	33
Abbildung 10	Dosisraten von Ni-59 für unterschiedliche Rückhaltekonzepte an Sedimenten der Saale-Eiszeit. Dosisraten für K_d -Konzept (K_L) und Langmuir liegen übereinander	35
Abbildung 11	Dosisraten von Cs-135 für unterschiedliche Rückhaltekonzepte an Sedimenten der Saale-Eiszeit	36
Abbildung 12	Dosisraten von Pb-210 für unterschiedliche Rückhaltekonzepte an Sedimenten der Saale-Eiszeit	37
Abbildung 13	Dosisraten von U-238, Th-230 und Ra-226 für Rechnungen mit Rückhaltung nach Freundlich-Isotherme und K_d -Konzept für Saale Sedimente	38
Abbildung 14	Dosisraten von U-238, Th-230 und Ra-226 für Rechnungen mit Rückhaltung nach Langmuir-Isotherme und K_d -Konzept für Saale Sedimente	38
Abbildung 15	Dosisraten von Cs-135 für unterschiedliche Rückhaltekonzepte an salinaren Grundwasser-Sedimentsystemen der Elster-Eiszeit	40
Abbildung 16	Dosisraten von U-238, Th-230 und Ra-226 für Rechnungen mit Rückhaltung nach Freundlich-Isotherme und K_d -Konzept für nichtsalinare Grundwasser-Sedimentsysteme der Elster-Eiszeit	41
Abbildung 17	Dosisraten von Cs-135 für unterschiedliche Rückhaltekonzepte an Grundwasser-Sedimentsystemen des Tertiärs	42

Abbildung A1	PH-Werte der verwendeten Grundwässer in Abhängigkeit der Entnahmetiefe	47
Abbildung A2	DOC-Gehalt der verwendeten Grundwässer in Abhängigkeit der Entnahmetiefe	47
Abbildung A3	E_h -Werte der verwendeten Grundwässer in Abhängigkeit der Entnahmetiefe.	48
Abbildung A4	Hydrogencarbonatkonzentrationen der verwendeten Grundwässer in Abhängigkeit der Entnahmetiefe.....	48
Abbildung B1	R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Saale}$, $\bar{K}_{d,2-5}$ und angepaßte Langmuir-Isotherme für Nickel sorbiert an den sandigen Sedimenten der Saale-Eiszeit 2/2131 und 5/1281	50
Abbildung B2	R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Elster}$, $\bar{K}_{d,7-11}$ und angepaßte Langmuir-Isotherme für Nickel sorbiert an den sandigen Sedimenten der Elster-Eiszeit 7/1281 und 11/1341	50
Abbildung B3	R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Tertiär}$, $K_{d,13}$ und angepaßte Langmuir-Isotherme für Nickel sorbiert an dem Sediment des Tertiärs 13/1092.....	51
Abbildung B4	R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Weichsel}$, $K_{d,17}$ und angepaßte Langmuir-Isotherme für Nickel sorbiert an dem sandigen Sediment der Weichsel-Eiszeit 17/641	51
Abbildung B5	R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Saale}$, $\bar{K}_{d,2-5}$ und angepaßte Langmuir- und Freundlich-Isotherme für Uran sorbiert an den Sedimenten der Saale-Eiszeit 2/2131 und 5-1281	52
Abbildung B6	R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Elster-s}$, $\bar{K}_{d,7-11}$ und angepaßte Langmuir- und Freundlich-Isotherme für Uran sorbiert an den Sedimenten der Elster-Eiszeit 7-1281 und 11-1341	52
Abbildung B7	R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Saale}$, $K_{d,17}$ und angepaßte Langmuir- und Freundlich-Isotherme für Uran sorbiert am Sediment der Weichsel-Eiszeit 17/641.....	53
Abbildung B8	R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Saale}$, $\bar{K}_{d,2-5}$ und angepaßte Langmuir- und Freundlich-Isotherme für Blei sorbiert an den Sedimenten der Saale-Eiszeit 2-2131 und 5-1281	54
Abbildung B9	R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Elster}$, $\bar{K}_{d,7-11}$ und angepaßte Langmuir- und Freundlich-Isotherme für Blei sorbiert an den Sedimenten der Elster-Eiszeit 7-1281 und 11-1341	54
Abbildung B10	R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Tertiär}$, $K_{d,13}$ und angepaßte Langmuir- und Freundlich-Isotherme für Blei sorbiert am Sediment des Tertiärs 13-1092.....	55
Abbildung B11	R_s - und R_d -Werte für Blei sorbiert an Sediment 17/641.....	55
Abbildung B12	R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Weichsel}$, $K_{d,2110a}$ und angepaßte Langmuir- und Freundlich-Isotherme für Cäsium sorbiert am Sediment der Weichsel-Eiszeit 2110a/2131	56

Abbildung B13	R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Saale}$, $K_{d,2110c}$ und angepaßte Langmuir- und Freundlich-Isotherme für Cäsium sorbiert am Sediment der Saale-Eiszeit 2110c/2111.....	56
Abbildung B14	R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Elster-s}$, $K_{d,2220}$ und angepaßte Langmuir- und Freundlich-Isotherme für Cäsium sorbiert am Sediment der Elster-Eiszeit 2220/2121	57
Abbildung B15	R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Tertiär}$, $K_{d,324}$ und angepaßte Langmuir- und Freundlich-Isotherme für Cäsium sorbiert am Sediment des Tertiärs 324/324.....	57

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Verwendete Sedimentproben, deren Stratigraphie und Entnahmetiefe. Die Daten entstammen [9] und [15].....	6
Tabelle 2	Untersuchte sandige GoHy Grundwasser-Sediment-Systeme.	7
Tabelle 3	Sorptionswerte von Nickel an den einzelnen stratigraphischen Schichten ..	21
Tabelle 4	Sorptionswerte von Uran an den einzelnen stratigraphischen Schichten	22
Tabelle 5	Sorptionswerte von Blei an den einzelnen stratigraphischen Schichten	23
Tabelle 6	Sorptionswerte von Cäsium an den einzelnen stratigraphischen Schichten	24
Tabelle 7	Aus den Meßwerten ermittelte Sorptionsparameter der Langmuir-Isotherme für das Element Nickel	26
Tabelle 8	Aus den Meßwerten ermittelte Sorptionsparameter der Langmuir- und Freundlich-Isothermen für das Element Uran	26
Tabelle 9	Aus den Meßwerten ermittelte Sorptionsparameter der Langmuir- und Freundlich-Isothermen für das Element Blei	27
Tabelle 10	Aus den Meßwerten ermittelte Sorptionsparameter der Langmuir- und Freundlich-Isothermen für das Element Cäsium	28
Tabelle 11	Verwendete Sorptionsparameter für die Vergleichsrechnungen am Sediment der Saale-Eiszeit für Langmuir-, Freundlich-Isotherme und K_d -Konzept.....	34
Tabelle 12	Verwendete Sorptionsparameter für die Vergleichsrechnungen am Sediment der Elster-Eiszeit für Langmuir-, Freundlich-Isotherme und K_d -Konzept.	39
Tabelle 13	Verwendete Sorptionsparameter für die Vergleichsrechnungen am Sediment des Tertiärs für Langmuir-, Freundlich-Isotherme und K_d -Konzept.	41

1 Einleitung

Ziel der Analysen der Langzeitsicherheit eines Endlagers für radioaktive Abfälle in tiefen geologischen Formationen ist es, den Nachweis zu erbringen, daß die festgelegten Grenzwerte eingehalten, bzw. unterschritten werden und damit keine Schädigung des Menschen durch in die Biosphäre gelangende Radionuklide auftritt. Dabei werden Szenarien für die zukünftige Entwicklung des Endlagers betrachtet, die zur Freisetzung von Radionukliden aus der Endlagerformation führen können. Nach einem Transport dieser freigesetzten Radionuklide durch die Deckgebirgsschichten ist von einer Kontamination oberflächennaher Gewässer auszugehen. Nach einer Nutzung dieses Grundwassers sind Strahlenbelastungen für die zukünftigen Generationen zu erwarten [1].

Der Transport der Radionuklide durch die Deckgebirgsschichten wird von der Bewegung des Grundwassers und von der Rückhaltung der Radionuklide an den Gesteinsoberflächen (Sorption) bestimmt. Zur Untersuchung der Rückhalte Mechanismen wurden im Untersuchungsprogramm "Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben" des BfS zahlreiche Sorptions- und Desorptionsexperimente an ausgewählten Grundwasser-Sedimentsystemen des Gorlebener Deckgebirges durchgeführt [2]. Die Ergebnisse dieser Experimente lassen sich durch repräsentative K_d -Werte interpretieren.

Bisher wurde in deutschen Langzeitsicherheitsanalysen zur Modellierung der Rückhaltung das lineare K_d -Konzept verwendet. Das K_d -Konzept impliziert, daß die Sorption unabhängig von der vorliegenden Elementkonzentration ist. Es stehen aber auch verschiedene nichtlineare Sorptionskonzepte, wie die Langmuir- oder die Freundlich-Isotherme, zur Interpretation der Ergebnisse zur Verfügung, die eine konzentrationsabhängige Sorption annehmen. Zur Erprobung solcher neuen Sorptionskonzepte wurden exemplarisch Sorptionsdaten aus dem Raum Gorleben verwendet, da dieser Standort am besten untersucht ist und dafür eine hohe Datendichte existiert. Nachfolgend werden aus den vorliegenden Sorptionsdaten sowohl geeignete Parameter für die Sorptionsisothermen von Langmuir und Freundlich als auch K_d -Werte für die im Deckgebirge vorliegenden unterschiedlichen Schichten bestimmt. Dabei werden nur diejenigen Elemente berücksichtigt, deren Sorptionsverhalten konzentrationsabhängig ist und die in der Langzeitsicherheitsanalyse relevant sind.

Abschließend werden die vorliegenden Sorptionsisothermen im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit erprobt. Die ermittelten Sorptionsisothermen werden hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die Modellierung der Transportvorgänge im Deckgebirge untersucht. Die Ergebnisse der Modellrechnungen werden mit denjenigen des K_d -Konzepts verglichen und bewertet.

2 Beschreibung des Ausbreitungsgebietes und der vorliegenden Sedimente

Die porösen Sediment-Grundwassersysteme aus dem Deckgebirge im Raum Gorleben sind im Hinblick auf ein potentielles Endlager für radioaktive Abfälle sehr umfangreich untersucht worden. An Grundwassersedimenten aus verschiedenen stratigraphischen Schichten wurden zahlreiche Sorptionsmessungen durchgeführt. Aquifere dieses Gorlebener Deckgebirges werden deswegen in der vorliegenden Studie als mögliche Ausbreitungswege betrachtet.

Die wichtigsten Grundwasserleiter des Deckgebirges über dem Salzstock Gorleben bilden miozäne Sande des Tertiärs sowie fluviatile Sande aus verschiedenen Stufen des Quartärs wie der Prälster-, Elster-, Weichsel- und Saaleeiszeit. In nahezu nord-südlicher Richtung verläuft die Gorlebener Rinne, die bis in eine Tiefe von 290 m eingeschnitten ist. In der Rinne besteht das tiefste Grundwasserstockwerk aus Sanden der Elstereiszeit. Darüber liegen wasserleitende Sedimente des jüngeren Quartärs, die infolge flächiger Ablagerungen von Lauenburger Ton nur an wenigen Stellen Kontakt zu den Elstereiszeitsanden haben. Umgeben wird die Gorlebener Rinne von einem Ringwall, der auf den randlichen Teilen des Salzstocks aufsitzt und vorwiegend aus Tonen und Schluffen des Tertiärs besteht.

Man kann die im Deckgebirge von Gorleben vorliegenden Sedimente aufgrund ihrer Stratigraphie grob in folgende Gruppen unterteilen:

1) Grundwasserleitende Sedimente:

- Sande des Quartärs
 - Sande der Elster-Eiszeit
 - Sande der Saale-Eiszeit
 - Sande der Weichsel-Eiszeit
- Sande des Tertiärs

2) Grundwasserstauende Sedimente

- Mergel
- Tone

Dabei liefern für die Ausbreitung der Radionuklide die wasserleitenden Schichten den entscheidenden Beitrag. Im Rahmen der Studie PSE [3] wurde ein Grundwassermodell entwickelt, das sich am Verlauf der Gorlebener Rinne orientiert. Aus den mit den Eingangsdaten für das Deckgebirge Gorleben durchgeführten Partikel-Tracking-Rechnungen geht hervor, daß der Grundwassertransportweg bis in die Biosphäre ca. 9200 m lang ist und die Grundwassertransportzeit ca. 1500 Jahre beträgt. Der Austritt des kontaminierten Wassers aus dem Salzstock wird südlich von Gorleben etwa auf einer Linie zwischen Gorleben und Rondel angenommen. Der Transport findet im wesentlichen in den sandigen Aquiferen entlang der Gorlebener Rinne statt.

Die grundwasserleitenden sandigen Sedimente bestehen aus Quarz mit unterschiedlichen Anteilen an Calcit, Illit, Muscovit, Orthoklas und Plagioklas. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Körnung teilt man die Sande üblicherweise in die Klassen Fein- Mittel- und Grobsande ein. Die Siebkurven an ausgewählten Sedimenten zeigen, daß Weichsel-Sande hauptsächlich mittel- bis

grobkörnig, Sande der Saale- und Elsterzeit fein- bis grobkörnig und Sande des Tertiärs vorwiegend fein- und mittelkörnig sind.

Die unterschiedliche Tiefenlage der Sedimente bedingt unterschiedliche Grundwassereigenschaften. Wichtige Grundwassereigenschaften, die Einfluß auf die Sorptionswerte der Elemente haben können, sind

- der Salzgehalt,
- der Huminstoffgehalt,
- der pH-Wert und
- der E_h -Wert.

Die Grundwassereigenschaften der hier untersuchten Systeme werden im folgenden Kapitel "Experimente" beschrieben.

3 Experimente

Die Sorptionsuntersuchungen wurden im Rahmen von zwei Untersuchungsprogrammen Gorleben 1 und 2, durchgeführt. Dabei wurden exemplarisch Sedimente aus den unterschiedlichen stratigraphischen Schichten an verschiedenen Orten des Deckgebirges Gorleben mittels unterschiedlicher Experimenttypen untersucht. Im folgenden werden die verwendeten Sedimente und Grundwässer, sowie die Experimenttypen beschrieben.

3.1 Untersuchte Sedimente und zugehörige Grundwässer

Das Hydrogeologische Untersuchungsprogramm Gorleben umfaßt zwei Teile. Im ersten Teil des Programms wurden 20 sandige und sechs tonige Grundwasser-Sedimentsysteme untersucht. Die Probenahme erfolgte nach Bohr- und Probenahmetechniken, die von Prof. Brühl und der Preussag entwickelt wurden. Die Probenahmestellen liegen zum größten Teil im Bereich der Gorlebener Rinne, der übrige Teil der Proben entstammt der nördlichen bzw. südlichen Randsenke. Im zweiten Teil des Programms wurden sieben sandige und sieben tonige Systeme untersucht, die mit neueren Techniken (oberster Teil mit Bagger, darunter aus dem gefrorenen Stoß) aus den Schachtbohrungen 1 und 2 in Gorleben entnommen wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Ermittlung von Sorptionsdaten für ein eindimensionales Transportmodell nur die sandigen Sedimente betrachtet. Alle untersuchten sandigen Sedimente sind in Tabelle 1 aufgeführt. Alle Sediment- und Grundwasserproben dieses Untersuchungsprogramms erhalten die Bezeichnung GoHy und jeweils eine charakteristische Nummer. Bei der Bezeichnung von Grundwasser-Sedimentsystemen steht die erste Zahl für das Sediment, die zweite für das Grundwasser. Die Schachtproben sind unter Bemerkung mit neu gekennzeichnet.

Die Werte der Kationenaustauschkapazitäten (KAK) für Ca^{2+} der Sande variieren über ca. zwei Größenordnungen. Die aus den Werten der vorliegenden Sedimentproben für die stratigraphischen Schichten bestimmten mittleren Kationenaustauschkapazitäten $\overline{\text{KAK}}_{\text{Ca}}$ sind bei den Sanden der Weichselzeit und des Miozäns mit 0.22 mval/100g niedriger als bei den Sanden der Elster- und Saale-Eiszeit. Auffällig sind der hohe Wert von 2.052 mval/100g bei Sediment 13 des Eozäns und der niedrige Wert von 0.033 mval/100g des Sediments 17 der Weichsel-Eiszeit.

Für alle Proben der tertiären und quartären Sande werden überwiegend Makroporen mit einem Radius von 0.1 - 50 μm beobachtet. Alle in diesem Bericht verwendeten Sorptionswerte wurden nach Filterung durch 0.45 μm -Filter gemessen. Damit soll berücksichtigt werden, daß gelöste Teilchen mit Durchmessern $>0.45 \mu\text{m}$ durch Filtrationseffekte zurückgehalten werden, also nicht mobil sind. Die Sedimente wurden für die Durchführung der Experimente mit geeigneten Grundwässern (GW) versetzt. Relevante Daten zu den Grundwässern und deren Zuordnung zu den Sedimenten sind in Tabelle 2 aufgelistet und entstammen u. a. [2], [7] und [9]. Bei den Wässern wurde darauf geachtet, daß sie aus der gleichen Formation und möglichst aus einer ähnlichen Tiefe stammen sowie den gleichen Chemismus wie die Porenwässer haben. Man erkennt, daß alle tiefliegenden Sedimente der Elstereiszeit Grundwässer mit Salzgehalten größer $5 \cdot 10^4 \text{ mg/l}$ haben. Diese Sediment-Grundwassersysteme werden im folgenden als Elster-m (Elster-mi-

GoHy	Stratigraphische Schicht	Teufe / m	KAK (mval/100 g)		$\overline{\text{KAK}}_{\text{Ca}}$ (mval/100g)	Bemerkung
			K ⁺	Ca ²⁺		
17	Weichsel (q)	-3.9	0.049	0.033	0.22	neu
2110a		3	0.0	< 0.125		
2110b		9-11	0.0	< 0.125		
2220a		8-14	0.035	0.609		
2	Saale (q)	8	0.009	0.760	0.58	neu
1011		15-19	-	-		
18		30	0.031	1.042		neu
5		45	0.020	0.609		neu
982		56-59	0.023	0.484		
2120a		86-89	0.0	0.17		
2110c		126-129	0.0	0.389		
7	Elster (q)	109	0.067	0.529	0.51	neu
1061		111-114	0.020	0.344		
1032		120-123	0.038	0.833		
11		131.5	0.044	0.333		neu
2320		200-204	0.038	0.648	0.5	
2120b		213-218	0.0	0.256		
2121		219-221	0.284	0.783		
2124		223-225	0.391	0.709		
944		242-244	0.391	0.309		
1024		240-243	0.223	0.519		
2220b		177-180	0.035	0.249		
44	Miozän (t)	54-57	0.015	0.310	0.22	
324		75-77.5	0.019	0.172		
1012		96-99	0.010	0.155		
263		137-140	0.043	0.239		
13	Eozän (t)	187.5	0.393	2.052		neu

Tabelle 1: Verwendete Sedimentproben, deren Stratigraphie und Entnahmetiefe; q=Quartär, t=Tertiär. KAK = Kationenaustauschkapazität der Sedimente. Für Sediment 1011 liegen keine Meßdaten zur KAK vor.

Sed.	GW.	GW.- Teufe / m	pH	Eh / mV	LF / $\mu\text{S}/\text{cm}$	Salz / mg/l	Na ⁺ / mg/l	HCO ₃ ⁻ / mg/l	DOC / mgC/l
17	641	51-54	7.5	+2	2530	1390	432	244	6.63
2110a	2131 ¹⁾	12-15	7.4	+77	405	254.1	18	97.6	14.6
2110b	2131 ¹⁾	12-15	7.4	+77	405	254.1	18	97.6	14.6
2220a	2220	12-16	7.2	+6	170	169	26.1	30.5	0.9 ²⁾
2	2131	8	7.1	+406	674	424	21.6	91.5	3.05
1011	1011	10.5-14	7.3	+248	400	236	20.2	103.8	3.2 ²⁾
18	641	51-54	7.4	+65	2560	1420	442	256	6.22
5	1281	110-112	7.6	+214	9590	5114	1894	447.9	9.1
982	982 ¹⁾	56-58	7.7	+111	5050	3341	811	231.9	-
2120a	2111 ¹⁾	100-105	7.8	- 69	165	119	9	61.0	0.6
2110c	2111 ¹⁾	100-105	7.8	-69	165	119	9	61.0	0.6
7	2131	12-15	7.2	-119	1890	1204	23.5	115	7.08
7	1281	110-112	7.6	+406	9030	5349	1894	447.9	13.4
1032	1032 ¹⁾	115-119	7.1	-8	267	235	24	122.2	1.6
1061	1061	105-109	7.4	-4	600	355	64.2	94.6	1.8 ²⁾
11	1341	84-86	7.1	+348	19760	10393	3647	402	8.8
2320	2320 ¹⁾	193-227	6.8	+90	1.68E5	1.72E5	61265	k.A.	< 0.1
2120b	2122 ¹⁾	209-214	6.8	+122	1.5E5	1.46E5	55200	183.1	< 0.1
2121	2122 ¹⁾	209-214	6.9	+180	1.3E5	1.4E5	55200	183.1	< 0.1
2124	2122	209-214	6.9	+245	1.2E5	1.4E5	55200	183.1	< 0.1
944	944 ¹⁾	235-238	6.6	+24	2.04E5	2.65E5	1.01E5	219.7	4.1
1024	944	235-238	6.9	+271	2.25E5	2.69E5	81540	219.7	4.1 ²⁾
2220b	84 ¹⁾	169-174	6.6	-	53200	40584	13500	213	2.1
2220b	273 ¹⁾	193-196	7.9	-	28800	97826	83380	347.8	-
2220b	2221 ¹⁾	198-200	6.7	+245	1.37E5	83794	29940	317	34.0
2220b	55 ¹⁾	210-215	7.1	-	98900	79228	29800	250.2	1.8
44	42 ¹⁾	36-41	7.3	+185	198	153.4	10	48.8	0.8
324	324 ¹⁾	68-70	7.3	+175	16100	9538	3210	262	4.0
1012	1012	90-94	8.1	+185	1502	808	206	238.0	17.6 ²⁾
263	251 ¹⁾	140-143	7.1	+34	485	517	102	317	2.9 ²⁾
13	1092	176-178	7.1	+433	82880	60091	20688	231	2.0

Tabelle 2: Untersuchte sandige GoHy Grundwasser-Sediment-Systeme. ¹⁾ Vor Konditionierung, ²⁾ Nach 6 Jahren Konditionierung

neralisiert) bezeichnet. Alle anderen Sediment-Grundwassersysteme mit niedrigeren Salzgehalten dieser stratigraphischen Schicht werden mit Elster-s (Elster-süß) bezeichnet.

Die DOC-(Dissolved Organic Carbon)-Werte in Tabelle 2 stellen die Summe der gelösten organischen Verbindungen dar. Aus Untersuchungen an verschiedenen Grundwasserproben aus dem Raum Gorleben geht hervor, daß im Mittel 90% des gesamten DOC aus Huminstoffen besteht, der DOC-Gehalt also eine gute Beschreibung für die Huminstoffkonzentration darstellt [10]. Die hier untersuchten huminstoffreichsten Grundwassersedimentsysteme sind GoHy 7/1281, 1012/1012, 2110a/2131 und 2220b/2221. Aus Untersuchungen der BGR an Grundwässern aus 170 verschiedenen Entnahmestellen zeigt sich, daß besonders viel an gelösten Huminstoffen in tiefliegenden quartären Sedimenten der Elster- und Saaleeiszeit vorkommen [2].

Für alle im Untersuchungsprogramm "Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben" untersuchten Grundwasser-Sedimentsysteme wurden Grundwassersalzgehalte gemessen. Diese sind in Abhängigkeit der Entnahmetiefe in Abbildung 1 dargestellt. Man erkennt einen charakteristischen Verlauf. In oberflächennahen Bereichen zwischen 0 und 50 m Tiefe liegen die Salzgehalte niedrig zwischen 100 und 300 mg/l. Im Bereich zwischen 50 und 100 m liegen die Werte höher zwischen $1 \cdot 10^3$ und $1 \cdot 10^4$ mg/l. Im Bereich zwischen 100 m und 150 m Tiefe fallen die Werte unter 300 mg/l ab. Oberhalb 150 m Tiefe liegen ausschließlich sehr stark mineralisierte Grundwässer mit Salzgehalten zwischen $5 \cdot 10^4$ und $3 \cdot 10^5$ mg/l vor.

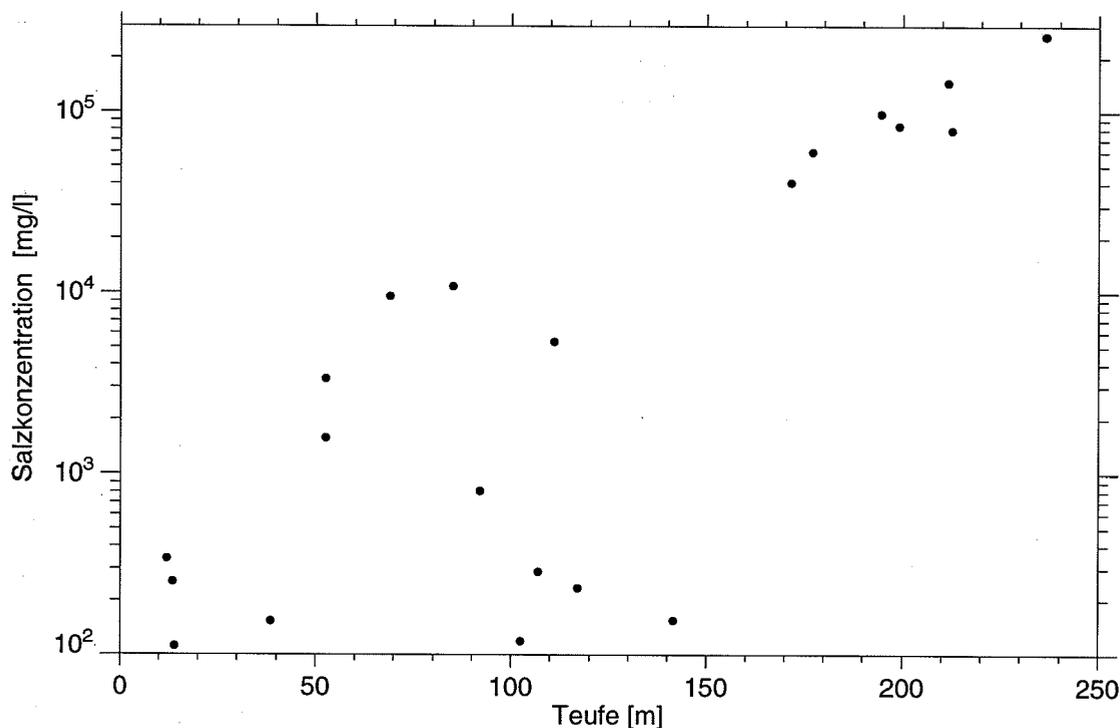


Abbildung 1: Salzgehalte der verwendeten Grundwässer in Abhängigkeit der Entnahmetiefe

Die Abhängigkeit des pH-Werts, des DOC-Gehalts, des E_h -Werts und des Hydrogencarbonatgehalts von der Entnahmetiefe sind in den Abbildungen A1 bis A4 im Anhang dargestellt. Die pH-Werte der verwendeten Grundwässer liegen zwischen 6.5 und 8, wobei die Grundwässer zwi-

schen 170 und 250 m Teufe mit Ausnahme von GoHy 273 niedrigere pH-Werte haben als die Grundwässer in darüberliegenden Schichten. Die DOC-Konzentrationen der verwendeten Grundwässer variieren oberhalb 120 m zwischen 0 und 20 mgC/l. Unterhalb 120 m liegen sie mit Ausnahme von GoHy 2221 niedriger als 5 mgC/l. Die Hydrogencarbonatgehalte und die E_h -Werte der Grundwässer variieren über einen Bereich von 0 - 500 mg/l bzw. von -100 bis +500 mV, zeigen aber keine charakteristische Abhängigkeit.

3.2 Experimenttypen

Zur Untersuchung der Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben wurden vorwiegend Batch-Versuche durchgeführt. Zur Stützung der Ergebnisse aus Batch-Versuchen wurden in wesentlich geringerem Umfang Säulenversuche und exemplarisch an wenigen Sedimenten Diffusionsversuche durchgeführt. An den Sorptionsmessungen waren insbesondere drei Arbeitsgruppen beteiligt, die jeweils Sorptionsmessungen an einem Teil der Elemente von dosisrelevanten Nukliden durchgeführt haben (u.a. [2] - [9]):

TU München: Np, Pu, Am, Cm und Tc

IfH Neuherberg: Cs, Sr, Co, C, I, Zr, Nb, Pd, Sn, Mo und Rb

SFG Bamberg: U, Th, Ni, Ra, Ac, Pb, Po, Pa und Bi

Ziel aller Versuche im Rahmen des GoHy-Programms war die Ermittlung geeigneter K_d -Werte zur Beschreibung der Radionuklidsorption im Deckgebirge. Neben der Messung repräsentativer Sorptionswerte für die einzelnen Grundwasser-Sedimentsysteme wurde in Einzelversuchen durch Zugabe entsprechender Agenzien die Abhängigkeit der Sorptionskoeffizienten von den Eigenschaften des Wassers, wie

- Salzgehalt,
- Komplexbildnerkonzentration,
- Huminstoffkonzentration,
- pH-Wert und
- Elementkonzentration

bestimmt.

Die Vorgehensweise der Arbeitsgruppen bei der Durchführung von Batch-Versuchen wurde aufeinander abgestimmt. Die Probenherstellung erfolgte bei allen Arbeitsgruppen nach dem folgenden Schema:

- Alle Schachtproben (2-19) wurden gefroren entnommen [2], die übrigen Proben aus Bohrungen nach der oben beschriebenen Technik.
- Zugabe der ausgewählten Grundwässer zu den Gesteinsproben und mindestens vierwöchige Lagerung bei 15°C unter N_2 - bzw. Ar / 1% CO_2 -Atmosphäre. Anschließend erfolgt

Filtration über 0,4 µm-Filter. Die so hergestellten Lösungen werden als "konditionierte Grundwässer" bezeichnet.

- "Konditionierte Gesteine" erhält man nach 14tägiger Lagerung der Sedimente mit "konditioniertem Grundwasser" und anschließender Abtrennung des Wassers.
- Zugabe der Nuklid-Stammlösung zu den konditionierten Grundwässern und Einstellung des pH-Werts der in den Grundwasser-Sedimentsystemen herrscht. Anschließend erfolgt eine mindestens vierwöchige Lagerung, um ein Gleichgewicht zwischen Wasserbestandteilen und Nukliden einzustellen. Nach abschließender Filtration über 0,4 µm-Filter erhält man die "equilibrierte Nuklidlösung".

Sorptionsmessung:

- Die Durchführung der Sorptionsversuche erfolgt im Regelfall mit 10-20ml "equilibrierter Nuklidlösung" und 5-10g "konditioniertem Gestein" ($V/M=1-4$ ml/g) unter anaeroben Bedingungen bei 20°C.
- Behälter: Polyethylen-Flaschen
- Batch-Experimente: Fünf langsame Umdrehungen (je 10 sec) in 10 min.
- Zeitraum der Gleichgewichtseinstellung: mindestens 4 Wochen (meist 3 - 12 Monate)
- Abtrennung der Nuklidlösungen von Sedimentproben durch Zentrifugieren und Filtration über 0.45 µm. Analytik durch Liquid Scintillation (LSC)-Messung oder mit Ge(Li)-Spektrometeranlage mit Analysatorsystem
- Überprüfung der Konzentration einer geschüttelten Blindprobe ohne Sediment

Desorptionsmessung:

- Zugabe nuklidfreien, "konditionierten Grundwassers" zur beladenen Sedimentprobe
- Schüttelversuch wie bei der Sorptionsmessung
- Abtrennung der Nuklidlösungen von Sedimentproben durch Zentrifugieren und Filtration über 0.45 µm. Analytik durch LSC-Messung oder mit Ge(Li)-Spektrometeranlage mit Analysatorsystem

Die meisten verwendeten Werte entstammen Dreifachbestimmungen, die Werte zur Messung der Konzentrationsabhängigkeit entstammen Doppelbestimmungen. Die Werte aus Sorptionsmessungen werden als R_s -, diejenigen aus Desorptionsmessungen werden als R_d -Werte bezeichnet.

4 Auswertung der Sorptionsmessungen

Ziel der Auswertung ist die Ermittlung von Parametern für nichtlineare Sorptionsisothermen der in ihrem Sorptionsverhalten unterschiedlichen Sedimentschichten. Diese Parameter sollen für die modellmäßige Behandlung der Sorption als Eingangsgrößen in Langzeitsicherheitsanalysen verwendet werden. Im Rahmen dieser Auswertung werden Parameter für die Isothermen von Freundlich und Langmuir ermittelt. Gleichzeitig werden für die unterschiedlichen stratigraphischen Schichten K_d -Werte ermittelt. Diese Daten stellen die Basis für Vergleichsrechnungen dar, in denen die Auswirkung der nichtlinearen Sorption gegenüber dem K_d -Konzept auf das Ausbreitungsverhalten von Radionukliden überprüft werden soll.

4.1 Vorgehensweise bei der Auswertung

Die Auswertung wurde auf die Ergebnisse aus Batch-Versuchen beschränkt, da ausschließlich in diesen Versuchen die Abhängigkeit des Sorptionskoeffizienten von der Elementkonzentration untersucht wurde und die weitaus meisten Daten zu verschiedenen Grundwasser-Sedimentsystemen vorliegen.

Aus allen Sorptionsmessungen zur Konzentrationsabhängigkeit wurden diejenigen Elemente identifiziert, deren Sorptionsverhalten an sandigen Sedimenten nichtlinear ist. Für diese Elemente wurden aus den zahlreichen Meßwerten geeignete Sorptionswerte für die einzelnen Sediment-Grundwasser-Systeme extrahiert. Dabei wurde als ein wichtiger Grundsatz angesehen, daß die Sediment-Grundwassersysteme in ihren geochemischen Eigenschaften möglichst wenig verändert gegenüber den im Aquifer vorherrschenden Bedingungen vorliegen und damit repräsentativ für einzelne Sedimentbereiche sind. Es wurden jeweils die Sorptionsmessungen an Gorleben-Sedimenten der beiden Untersuchungsprogramme verwendet, die ohne zusätzliche Zugabe weiterer Inhaltsstoffe bestimmt wurden. Da die wasserführenden Schichten ausschließlich sandige Sedimente sind, wurden alle zur Verfügung stehenden Sorptionswerte an tertiären und quartären Sanden des Gorlebener Deckgebirges zur Auswertung verwendet. Dabei wurden die Werte an den tonigen Sedimenten außer Acht gelassen unter der Annahme, daß sie keine nennenswerte Auswirkung auf die Höhe und die Laufzeit des Konzentrationsmaximums der Schadstoffwolke haben. Für dreidimensionale Ausbreitungsrechnungen sollten auch die Sorptionsdaten an nichtleitenden Schichten, wie den Tonen, verwendet werden.

Die Kriterien für die Auswahl der Sorptionswerte sind im folgenden zusammengefaßt:

- Es wurden ausschließlich Experimente an sandigen Sedimentproben des Deckgebirges Gorleben verwendet.
- Es wurden sowohl R_s - als auch R_d -Werte verwendet, soweit sie für die einzelnen Elemente gemessen wurden.
- Die Zeit zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes muß größer als vier Wochen sein. Wenn Sorptionswerte nach verschiedenen langen Meßzeiten vorliegen, wurden die nach maximaler Meßzeit bestimmten Werte verwendet. Bei Abweichungen von diesem Schema ist dies bei den jeweiligen Elementen vermerkt.

- Es wurden die Meßwerte bei möglichst geringem Volumen/Masse (V/M)-Verhältnis ausgewählt.

Bei der Auswertung werden Sorptionswerte für die folgenden fünf sandigen Systeme aus den verschiedenen stratigraphischen Schichten ermittelt:

- Weichsel
- Saale
- Elster-süß
- Elster-mineralisiert
- Tertiär

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben konnte von den verschiedenen Grundwassereigenschaften nur für die Salinität ein deutlicher Einfluß auf die Sorptionswerte festgestellt werden (vgl. Abb. 1). In einer Tiefe von mehr als 150 m treten nur noch hochsalinare Grundwässer auf. Alle in diesem Bereich untersuchten Grundwasser-Sedimentsysteme entstammen der Elster-Eiszeit. Diese Abhängigkeit der Sorptionswerte von der Salinität des Grundwassers wurde in einer Unterteilung der Grundwasser-Sedimentsysteme der Elster-Eiszeit berücksichtigt. Die Systeme, deren Salzkonzentration kleiner $6 \cdot 10^4$ mg/l ist werden vereinfacht als Elster-süß, diejenigen, deren Salzkonzentration größer $6 \cdot 10^4$ mg/l ist als Elster-mineralisiert bezeichnet. Im folgenden werden dafür die Abkürzungen s bzw. m verwendet.

4.2 Verwendete Modelle

4.2.1 K_d -Konzept

Das K_d -Konzept beschreibt das Verhältnis von gelöster Konzentration und an der Sedimentmatrix gebundener Stoffmenge durch einen linearen Zusammenhang. Das bedeutet, daß identische, voneinander unabhängige Sorptionsplätze und eine unbegrenzte Sorptionskapazität des Sediments angenommen werden.

Für jedes Element wird aus allen vorhandenen Einzelwerten für die jeweilige stratigraphische Schicht der geometrische Mittelwert gebildet und dieser Wert als best-estimate- K_d -Wert für deterministische Ausbreitungsrechnungen vorgeschlagen.

$$\overline{\log R} = \frac{1}{N}(\sum_i^N \log R_{sd,i}) \quad (1)$$

$$K_d = 10^{\overline{\log R}} \quad (2)$$

mit

$\overline{\log R}$	Arithmetisches Mittel der logarithmierten R_s - und R_d -Werte eines Elements
$\log R_{sd,i}$	Zehnerlogarithmen der gemessenen R_s - bzw. R_d -Werte
N	Anzahl der Meßwerte.
K_d	Vorgeschlagener best estimate K_d -Wert

Die untere und obere Grenze für die K_d -Werte für probabilistische Rechnungen werden so gewählt, daß das Intervall in logarithmischer Darstellung symmetrisch in Bezug auf den oben berechneten Mittelwert $\overline{\log R}$ ist und der kleinste und der größte Meßwert gerade mit im Intervall eingeschlossen sind.

4.2.2 Nichtlineare Sorptionsmodelle

Als Isothermen zur Beschreibung der nichtlinearen Sorption wurden die Langmuir- und die Freundlich-Isotherme ausgewählt. Der Langmuir-Isotherme liegt eine einfache gut nachvollziehbare Modellvorstellung zugrunde. Die Freundlich-Isotherme wurde gewählt, da sie in den meisten realen Fällen die Sorption besser als die Langmuir-Isotherme beschreibt. Die beiden Isothermen sind die am häufigsten zur Beschreibung der nichtlinearen Sorption verwendeten

Modelle. Bei der Anpassung der Kurven wurde von der Annahme ausgegangen, daß die Meßfehler der Konzentration in der mobilen Phase vernachlässigbar sind. Die Konzentration in der mobilen Phase c wurde also als unabhängige, die sorbierte Konzentration c_{Ad} als abhängige Variable betrachtet.

4.2.2.1 Langmuir-Isotherme

Der Adsorptionsisotherme von Langmuir liegt die Modellvorstellung zugrunde, daß auf der Oberfläche des Sorbens eine definierte Zahl von identischen, voneinander unabhängigen Sorptionsplätzen existieren.

Die Langmuir-Isotherme nimmt zwischen c_{Ad} und c den funktionellen Zusammenhang an:

$$c_{Ad} = \frac{K_L c}{1 + \frac{K_L}{\kappa} c} = f(c) \quad (3)$$

mit c_{Ad} = Konzentration des Radionuklids an der Matrix [mol/g]

c = Konzentration des Radionuklids in der mobilen Phase [mol/l]

K_L = Langmuir-Sorptionskonstante [m^3/kg]

κ = Sorptionskapazität der Matrix [mol/g]

Sie verläuft bei hohen Konzentrationen asymptotisch gegen den Grenzwert κ , der die maximal vorhandene Anzahl von Sorptionsplätzen pro Masse Feststoff angibt. Für kleine Konzentration verläuft die Langmuir-Isotherme linear und entspricht dem K_d -Konzept mit dem Verteilungskoeffizienten K_L .

Gleichung (3) wird zur Parameteranpassung überführt in

$$\frac{c_{Ad}}{c} = \frac{K_L}{1 + \frac{K_L}{\kappa} c} \quad (4)$$

Für die Anpassung der Parameter K_L und κ wurde eine Fehlerfunktion definiert, die der Summe der quadratischen Differenz zwischen gemessenem Sorptionswert und der analytischen Funktion entspricht. Der Wert der Fehlerfunktion wurde mithilfe der IMSL-Routine DUMCGF [12] minimiert. Diese nichtlineare Anpassung wurde einer Kurvenanpassung von c_{Ad} gegen c , mit folgender Begründung vorgezogen.

Den einzelnen Meßwerten kommt bei unterschiedlicher Anpassung eine unterschiedlich große Bedeutung zu, wodurch, je nach Art der Anpassung, unterschiedliche Parameter ermittelt wer-

den [13]. Der Unterschied soll am Beispiel einer Anpassung von c_{Ad} gegen c und der hier durchgeführten Anpassung von c_{Ad}/c gegen c erläutert werden.

Für eine Anpassung von c_{Ad} gegen c nach Gleichung (3) gilt für das vertikale Abstandskadrat d_i^2 eines Meßpunktes (c_i/y_i) zu der entsprechenden analytischen Funktion:

$$d_i^2 = (y_i - f(c_i))^2 \quad (5)$$

y_i gemessene Konzentration des adsorbierten Stoffes im Gleichgewicht mit c_i

c_i Konzentration des Stoffes in der mobilen Phase

Betrachtet man den gleichen Punkt und führt eine Anpassung von c_{Ad}/c gegen c durch (vgl. Gleichung (4)), so gilt für dessen Abstandskadrat d_i^2 zu der analytischen Funktion, die bei einer Anpassung von c_{Ad} gegen c gewählt wird:

$$d_i^2 = \frac{(y_i - f(c_i))^2}{c_i^2} \quad (6)$$

Bei einer Anpassung von c_{Ad}/c gegen c haben die Meßwerte bei niedrigen Konzentrationen demnach eine größere Bedeutung als die gleichen Meßwerte bei einer Anpassung von c_{Ad} gegen c . Das ist auch in den Beispielen in den Abbildungen 2 und 3 deutlich zu sehen. Für die hier durchgeführte Auswertung wurde bewußt eine Anpassung gewählt, die Meßwerte bei niedrigen Konzentrationen sehr gut beschreibt, da diese für Langzeitsicherheitsanalysen relevant sind. Die bei typischen Studien zu Störfallszenarien, wie SAM, PAGIS und PACOMA, im Deckgebirge auftretenden Radionuklidkonzentrationen sind kleiner gleich den niedrigsten Nuklidkonzentrationen in den durchgeführten Experimenten.

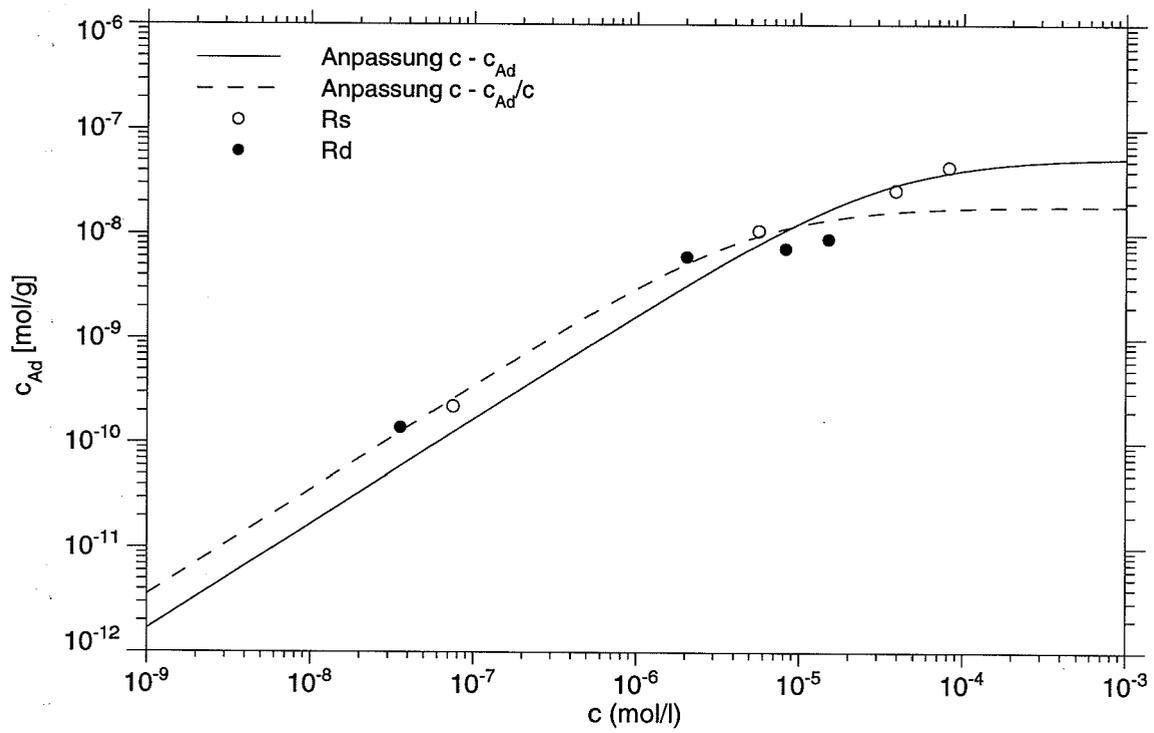


Abbildung 2: Nach unterschiedlichen Verfahren angepaßte Langmuir-Isothermen

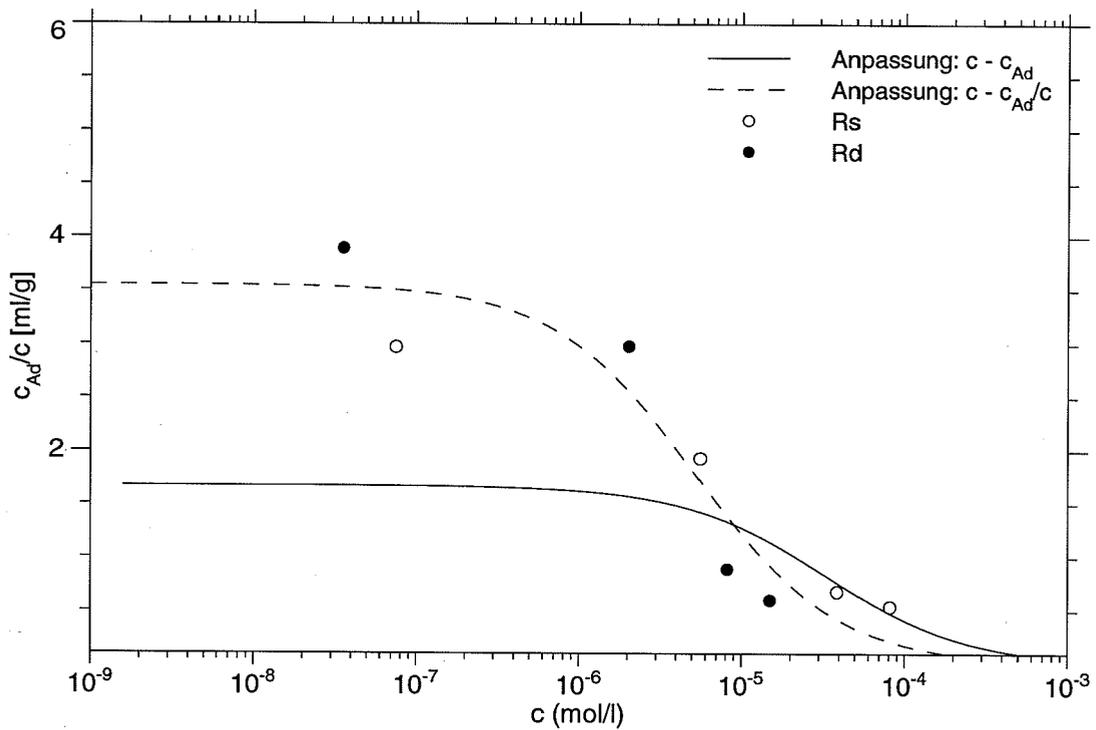


Abbildung 3: Nach unterschiedlichen Verfahren angepaßte Langmuir-Isothermen

4.2.2.2 Freundlich-Isotherme

Die Freundlich-Isotherme wurde zunächst empirisch gefunden. Unter der Annahme einer logarithmischen Abnahme der Adsorptionswärme von der Oberflächenbelegung läßt sie sich theoretisch ableiten. Sie verläuft bei hohen Konzentrationen nicht gegen eine Grenzwert, d. h. die Anzahl der Sorptionsplätze auf der Sorbensoberfläche ist nicht begrenzt.

Zur Anpassung der Freundlich-Isotherme an die Meßwerte wurde die Ausgangsgleichung

$$c_{Ad} = k_1 c^{k_2} \quad (7)$$

durch Logarithmieren in eine lineare Form überführt:

$$\log c_{Ad} = \log k_1 + k_2 \log c, \quad (8)$$

mit den Freundlich-Konstanten k_1 und k_2 . Die Freundlichkonstanten können über lineare Regression direkt aus dem Achsenabschnitt bzw. aus der Steigung bestimmt werden.

5 Ergebnisse

Die Abhängigkeit des Sorptionskoeffizienten von der Element-Konzentration wurde bisher nur für die fünf Elemente Nickel, Cäsium, Uran, Blei und Strontium an den sandigen Sedimenten des Deckgebirges von Gorleben deutlich nachgewiesen. Bei einem Teil der in Endlagersicherheitsanalysen betrachteten Elemente - Niob, Molybdän, Americium, Protactinium und Actinium - ist die Konzentrationsabhängigkeit bisher nicht untersucht worden. Bei weiteren relevanten Elementen - Kohlenstoff, Zirkonium, Iod, Zinn, Plutonium, Thorium, Neptunium und Radium - weisen die R_s und R_d -Werte an den untersuchten sandigen Sediment/Wasser-Systemen keine charakteristische Abhängigkeit von der Konzentration auf. Messungen in Abhängigkeit der Konzentration wurden für diese Elemente an zwei sandigen Sedimenten durchgeführt. Zum jetzigen Zeitpunkt ist die Ermittlung von Parametern für die nichtlineare Sorption nur für die fünf oben genannten Elemente sinnvoll. Für Strontium wurden keine Sorptionsparameter ermittelt, da es aufgrund seiner geringen Halbwertszeit auch ohne Rückhaltung beim Transport durch die Geosphäre nahezu vollständig zerfallen ist.

Für die übrigen vier Elemente wurden zum einen K_d -Werte und zum anderen Parameter für die Sorptionsisothermen von Langmuir und Freundlich nach den in Kapitel 4 beschriebenen Verfahren angepaßt. Die Auswertung erfolgte für die vier verschiedenen im Deckgebirge von Gorleben vorliegenden wasserleitenden stratigraphischen Schichten, die sandigen Sedimentschichten der Weichsel-, der Saale-, der Elster-Eiszeit (Elster-s und Elster-m) und des Tertiärs.

5.1 K_d -Werte für die einzelnen Sedimenttypen

Die Anzahl der untersuchten Sedimente pro stratigraphische Schicht liegt zwischen zwei und neun. Es wurden jeweils R_s - und R_d -Werte gemessen, die auch für die Mittelwertbildung verwendet wurden. Die für die Auswertung verwendeten Sorptionsdaten wurden vom BfS zur Verfügung gestellt.

Mit zunehmendem Salzgehalt der Wässer nehmen die Sorptionskoeffizienten der hier vorliegenden typischen Kationenspezies in den meisten Fällen ab. Eine Erklärung dafür ist, daß der Mechanismus wahrscheinlich über einen Ionenaustausch beschreibbar ist und eine Konkurrenzreaktion mit den Kationen des Grundwassers auftritt.

Es erweist sich als problematisch bei der Auswertung, daß nur sehr wenige Meßwerte pro stratigraphische Schicht vorliegen und diese in vielen Fällen stark variieren. Zudem unterscheiden sich die ermittelten \bar{K}_d -Werte an den verschiedenen Schichten zum Teil nur wenig. Trotzdem wurde die beschriebene Vorgehensweise und die Unterteilung in die fünf unterschiedlichen Aquiferschichten gewählt, da die sehr unterschiedlichen Verläufe der Isothermen in den verschiedenen stratigraphischen Schichten nur auf diese Weise sinnvoll mit den \bar{K}_d -Werten zu vergleichen sind.

Stratigraphie	Zahl der Sedimente	Mittelwert \bar{K}_d [m^3/kg]	obere Grenze K_d [m^3/kg]	untere Grenze K_d [m^3/kg]
Weichsel	2	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$5.9 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$
Saale	6	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$5.3 \cdot 10^{-1}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$
Elster-süß	3	$3.9 \cdot 10^{-2}$	$5.7 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$
Elster-min	6	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$
Tertiär	4	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 3: Sorptionswerte von Nickel an den einzelnen stratigraphischen Schichten

5.1.2 Uran

Die R_s/R_d -Werte variieren über drei Größenordnungen. Die ausgewählten R_s - und R_d -Werte sind in Abbildung 5 in Abhängigkeit des Salzgehalts dargestellt. Das Sorptionsverhalten unter-

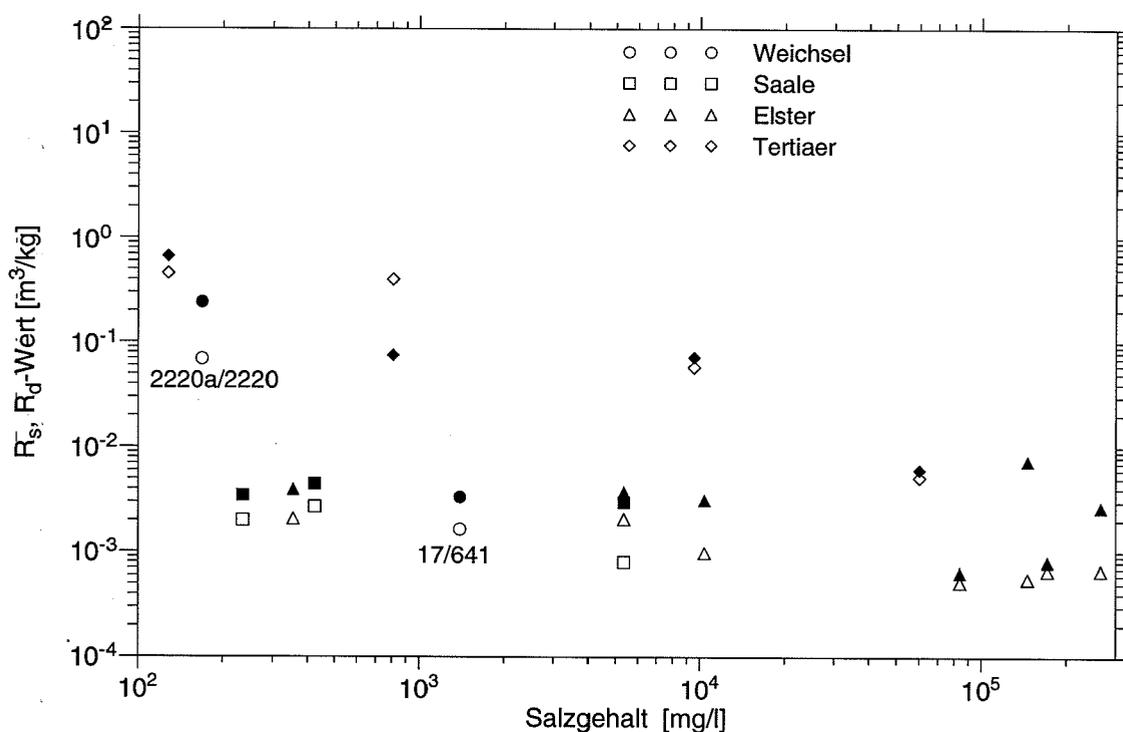


Abbildung 5: Sorptionskoeffizienten von Uran in Abhängigkeit der Grundwassersalinität. Offene Symbole = R_s -Werte, ausgefüllte Symbole = R_d -Werte

scheidet sich erheblich von den anderen Elementen. Die Sorptionswerte von Uran an tertiären Sanden liegen deutlich höher als die Werte an anderen Sedimenten. Die Werte an den beiden Sedimenten der Weichsel-Eiszeit unterscheiden sich um mehr als eine Zehnerpotenz. Bei diesen Grundwassersedimentsystemen GoHy 17/641 und GoHy 2220a/2220 unterscheidet sich der HCO_3^- -Gehalt fast um eine Größenordnung. Die geringere Komplexierung mit Hydrogencarbo-

nat könnte zu dem relativ hohen Sorptionswert des Grundwassersedimentsystems GoHy 2220a/2220 führen. Laborexperimente von Meier et al. bestätigen, daß Uran mit zunehmendem Hydrogencarbonatgehalt der Modellwässer komplexiert wird und die Sorptionswerte dementsprechend abnehmen. Die Sorptionswerte an den Sedimenten der Saale- und der Elster-Eiszeit liegen in der gleichen Größenordnung mit geringer Streubreite.

Stratigraphie	Zahl der Sedimente	Mittelwert \bar{K}_d [m ³ /kg]	obere Grenze K_d [m ³ /kg]	untere Grenze K_d [m ³ /kg]
Weichsel	2	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
Saale	4	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$8.0 \cdot 10^{-4}$
Elster-s	3	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-3}$	$9.8 \cdot 10^{-4}$
Elster-m	4	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$
Tertiär	4	$7.7 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{+0}$	$5.14 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4: Sorptionswerte von Uran an den einzelnen stratigraphischen Schichten

5.1.3 Blei

Die Sorptionswerte variieren über drei Größenordnungen. Auch bei Blei liegen die Sorptionskoeffizienten der Elster-Sande bei hohen Grundwassersalzgehalten $>8 \cdot 10^4$ mg/l niedriger als die übrigen Werte. Das Sorptionsverhalten ähnelt dem des ebenfalls als zweifach positives Kation vorliegenden Nickels. Die Sorptionswerte an den tertiären Sedimenten mit Ausnahme des Sediments GoHy 13 liegen sehr niedrig. Bei den Sorptionswerten von Blei ist auffällig, daß die an den Schachtproben aus dem Untersuchungsprogramm 2 gemessenen Sorptionswerte durchweg höher sind als die an alten Proben im Untersuchungsprogramm 1 gemessenen. Die Werte der Sedimente der Schachtproben aus Untersuchungsprogramm 2 sind in Abbildung 6 mit den jeweiligen Sedimentnummern 2, 5, 7, 11, 13 und 17 bezeichnet. Hier könnte auch ein systematischer Fehler vorliegen. Nach Aussage der Autoren [14] wurden die Untersuchungen im ersten Gorbelen Untersuchungsprogramm bei höheren Bleikonzentrationen durchgeführt als im Untersuchungsprogramm 2. Aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit führt das zu höheren Sorptionswerten an den Schachtproben aus Untersuchungsprogramm 2. Um die K_d -Werte mit den Parametern für die nichtlinearen Sorptionsisothermen, die ausschließlich an neuen Sedimentproben aus dem Schacht bestimmt wurden, vergleichen zu können, werden in den Ausbreitungsrechnungen die Mittelwerte aus den Sorptionswerten an den Schachtproben verwendet. Diese sind in Tabelle 5 als Mittelwert neu eingetragen. Zudem sind wiederum die an allen Proben der stratigraphischen Schicht gemessenen Mittelwerte sowie die obere und untere Grenze in der Tabelle angegeben.

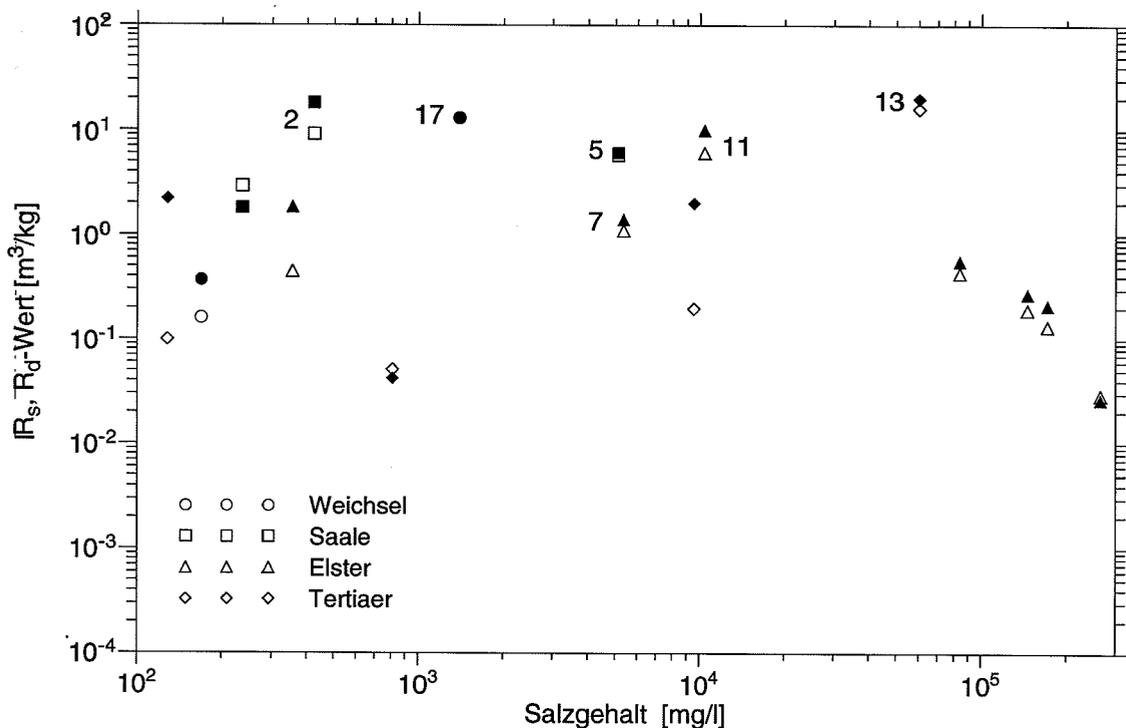


Abbildung 6: Sorptionskoeffizienten von Blei in Abhängigkeit der Grundwassersalinität. Offene Symbole = R_s -Werte, ausgefüllte Symbole = R_d -Werte

Stratigraphie	Zahl der Sedimente	Mittelwert $\bar{K}_{d,ges}$ [m^3/kg]	obere Grenze $K_{d,ges}$ [m^3/kg]	untere Grenze $K_{d,ges}$ [m^3/kg]	Mittelwert $\bar{K}_{d,neu}$ [m^3/kg]
Weichsel	2	$1.8 \cdot 10^{+0}$	$3.1 \cdot 10^{+1}$	$1.6 \cdot 10^{-1}$	$1.3 \cdot 10^{+1}$
Saale	3	$5.6 \cdot 10^{+0}$	$1.8 \cdot 10^{+1}$	$1.8 \cdot 10^{+0}$	$8.7 \cdot 10^{+0}$
Elster-s	3	$2.0 \cdot 10^{+0}$	$1.0 \cdot 10^{+1}$	$4.4 \cdot 10^{-1}$	$3.1 \cdot 10^{+0}$
Elster-m	4	$1.5 \cdot 10^{-1}$	$7.4 \cdot 10^{-1}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	-
Tertiär	4	$7.1 \cdot 10^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{+1}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$1.8 \cdot 10^{+1}$

Tabelle 5: Sorptionswerte von Blei an den einzelnen stratigraphischen Schichten

5.1.4 Cäsium

Die Sorptionskoeffizienten variieren über drei Größenordnungen. Sie zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Salzgehalt des Grundwassers (s. Abbildung 7). Man kann erkennen, daß die R_s - und R_d -Werte mit steigender Salinität des Grundwassers abnehmen. Der Mittelwert von R_s - und R_d -Werten der Elster-Sande mit Grundwassersalinitäten größer $5 \cdot 10^4$ mg/l liegt bei $1.8 \cdot 10^{-3}$ m^3/kg .

Die Sorptionswerte des Übergangsbereiches und der Sande in oberen Deckschichten bei Salzgehalten kleiner $5 \cdot 10^4$ mg/l variieren über zweieinhalb Größenordnungen. Dabei sind insbesondere auch hier die Werte des Tertiärs und der Saale-Eiszeit sehr uneinheitlich. Die Sorptionswerte an den Sedimenten der Weichsel-Eiszeit liegen im Mittel höher als die an den übrigen Systemen.

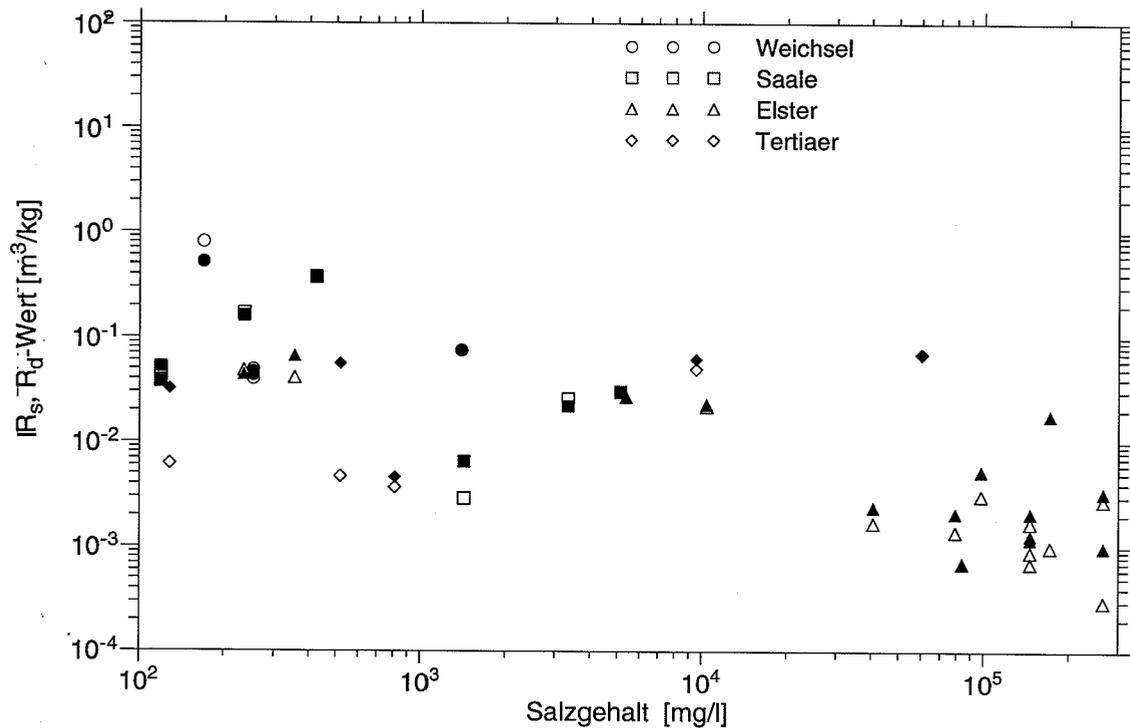


Abbildung 7: Sorptionskoeffizienten von Cäsium in Abhängigkeit der Grundwassersalinität. Offene Symbole = R_s -Werte, ausgefüllte Symbole = R_d -Werte

Stratigraphie	Zahl der Sedimente	Mittelwert \bar{K}_d [m^3/kg]	obere Grenze K_d [m^3/kg]	untere Grenze K_d [m^3/kg]
Weichsel	4	$9.9 \cdot 10^{-2}$	$8.0 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
Saale	7	$6.0 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{+0}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$
Elster-s	4	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$6.6 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$
Elster-m	9	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
Tertiär	5	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$4.7 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 6: Sorptionswerte von Cäsium an den einzelnen stratigraphischen Schichten

5.2 Ergebnisse zur nichtlinearen Sorption

Für Nickel, Cäsium, Uran und Blei sind Messungen an 4-6 verschiedenen sandigen Sediment-Grundwassersystemen durchgeführt worden. Bei allen vier Elementen wurde eine deutliche Abhängigkeit der Sorption von der Elementkonzentration beobachtet. Die Untersuchungen beschränken sich für Uran, Blei und Nickel auf die Sedimente aus den Schachtproben. Für Cäsium sind dagegen ausschließlich Meßwerte an sandigen Sedimenten aus den Bohrungen des Gorleben-Untersuchungsprogramms 1 publiziert. Die Auswertung erfolgte anhand der vom BfS zur Verfügung gestellten Daten.

Die aus der Anpassung an die Meßwerte gewonnenen Sorptionskonstanten für die Langmuir- und die Freundlich-Isotherme in den einzelnen Sediment-Grundwassersystemen sowie die Fehlersumme im Falle der Langmuir-Anpassung, bzw. der Korrelationskoeffizient r für die Anpassung an die linearisierte Freundlich-Isotherme sind in den Tabellen 7 - 10 in den folgenden Kapiteln zusammengefaßt. Die Isothermen wurden jeweils für die einzelnen stratigraphischen Schichten ermittelt. Wenn Messungen an mehreren Sediment-Grundwassersystemen einer stratigraphischen Schicht vorlagen, wurde für diese eine gemeinsame Isotherme angepaßt. Die graphische Darstellung der an die Meßwerte angepaßten Geraden befindet sich für die einzelnen Sediment-Grundwassersysteme in Anhang B. In diesen Abbildungen sind auch die in Kapitel 5.1 ermittelten K_d -Werte der stratigraphischen Schicht als dicke durchgezogene Linien eingetragen. In Einzelfällen sind als gestrichelte Linien die K_d -Werte des betrachteten Grundwasser-Sedimentsystems mit eingezeichnet. Die Isothermen zeigen für jedes der vier Elemente unterschiedliches Verhalten, was unten im einzelnen diskutiert wird.

5.2.1 Nickel

Die Sorptionswerte für Nickel wurden über einen Konzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-8}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l gemessen. Für Nickel liegen Messungen an den Sedimenten der Weichsel-, der Saale-, der Elster-Sande und des Tertiärs vor. Die R_s - und die R_d -Werte steigen bei allen sechs untersuchten Grundwasser-Sedimentsystemen mit zunehmender Konzentration zuerst etwas an und fallen dann bei Konzentrationen $> 1 \cdot 10^{-5}$ mol/l deutlich ab.

Dieses Verhalten läßt sich eher durch eine Langmuir-Isotherme beschreiben. Bei einer Freundlich-Isotherme steigt die Sorptionsstärke mit abnehmender Elementkonzentration exponentiell an. Sie gibt den Sachverhalt also nicht richtig wieder. Aus diesem Grund wurden für Nickel nur Parameter für die Langmuir-Isotherme ermittelt. Die Beschreibung nach Langmuir bedeutet allerdings, daß die beobachtete Abnahme der Sorptionskoeffizienten bei kleineren Konzentrationen unberücksichtigt bleibt. Es wäre wünschenswert, daß mehr als vier Meßpunkte pro Sediment vorliegen. Weitere Meßpunkte bei niedrigeren Nickel-Konzentrationen könnten Aufschluß darüber geben, ob sich das Verhalten bei niedrigen Konzentrationen um ein Artefakt handelt, oder ob sich noch niedrigere bzw. konstante R_s -/ R_d -Werte einstellen. Die an die Meßdaten angepaßte Langmuir-Isotherme (Abb. C1 - C4) ist für Konzentrationen $< 2 \cdot 10^{-6}$ mol/l konstant und fällt erst bei höheren Konzentrationen ab.

		Nickel	Langmuir		
Stratigraphie	GoHy	K_L [m ³ /kg]	κ [mol/g]	Fehler	
Weichsel	17/641	$4.64 \cdot 10^{-2}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$5.3 \cdot 10^{-2}$	
Saale	2/2131	$6.73 \cdot 10^{-2}$	$4.57 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	
	5/1281				
Elster-s	7/1281	$2.95 \cdot 10^{-2}$	$2.71 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	
	1/1341				
Tertiär	13/1092	$1.14 \cdot 10^{-2}$	$1.04 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	

Tabelle 7: Aus den Meßwerten ermittelte Sorptionsparameter der Langmuir-Isotherme für das Element Nickel

5.2.2 Uran

Die Sorptionskoeffizienten von Uran wurden im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-8}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l gemessen und sind in den Abbildungen C5-C7 dargestellt.

Uran		Langmuir			Freundlich		
Stratigraphie	GoHy	K_L [m ³ /kg]	κ [mol/g]	Fehler	k_1	k_2	r
Weichsel	17/641	$8.4 \cdot 10^{-3}$	$1.15 \cdot 10^{-8}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$3.46 \cdot 10^{-5}$	0.705	0.994
Saale	2/2131	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$6.42 \cdot 10^{-8}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	$1.98 \cdot 10^{-4}$	0.858	0.954
	5/1281						
Elster-s	7/1281	$2.55 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$	$3.25 \cdot 10^{-3}$	$6.31 \cdot 10^{-5}$	0.784	0.972
	11/1341						

Tabelle 8: Aus den Meßwerten ermittelte Sorptionsparameter der Langmuir- und Freundlich-Isothermen für das Element Uran

Eine Messung an stark mineralisierten Elster-Sanden wurde repräsentativ am System GoHy 2220b/2221 durchgeführt. Da für dieses Sediment keine Konzentrationsabhängigkeit der Sorptionskoeffizienten festgestellt wurde, wird es in der Auswertung nicht berücksichtigt. Für das Tertiär liegt keine Messung vor. Demzufolge wurden Sorptionsparameter nur für die stratigraphischen Schichten Weichsel, Saale und Elster-süß ermittelt.

Die sehr unterschiedlichen Kurvenverläufe und maximalen Sorptionskoeffizienten bei niedrigen Konzentrationen für die fünf Sediment-Grundwassersystemen können nicht durch die unterschiedlichen Kationenaustauschkapazitäten der Sedimente, bzw. die unterschiedlichen Salinitäten, pH- oder E_h -Werte der Grundwässer erklärt werden. Die maximalen Sorptionswerte variieren für die Sedimente zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ und $9 \cdot 10^{-3}$ m³/kg, wobei das Sediment 17/641 mit der kleinsten Kationenaustauschkapazität von 0.033 mval/100g die größten R_s -/ R_d -Werte aufweist.

Bei den Sediment-Grundwassersystemen der Saale-Eiszeit 2/2131 und 5/ 1281 treten deutliche Abweichungen zwischen den R_s - und R_d -Werten auf. Die gegenüber den bei Adsorption gemessenen R_s -Werten niedrigeren Desorptions (R_d)-Werte weisen auf eine zum überwiegenden Teil irreversible Sorption hin. Für das System der Weichsel-Schicht 17/641 steigen die R_s - und R_d -Werte bei kleinen Konzentrationen deutlich an und lassen sich sehr gut mit einer Freundlich-Isotherme beschreiben.

5.2.3 Blei

Die Sorptionsmessungen für Blei wurden im Konzentrationsbereich $1 \cdot 10^{-12}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l durchgeführt. Für Blei liegen Messungen an Sedimenten der Weichsel-, der Saale-, der Elster-Sande und des Tertiärs vor. An den mineralisierten Grundwasser-Sedimentsystemen der Elster-Eiszeit liegen keine Meßergebnisse vor. Die Sorptionswerte und die Isothermen sind in den Abbildungen C8 - C11 dargestellt.

Uran		Langmuir			Freundlich		
Stratigraphie	GoHy	K_L [m ³ /kg]	κ [mol/g]	Fehler	k_1	k_2	r
Saale	2/2131	$1.25 \cdot 10^1$	$1.07 \cdot 10^{-8}$	23.38	$5.24 \cdot 10^{-2}$	0.72	0.914
	5/1281						
Elster-s	7/1281	$5.49 \cdot 10^0$	$4.21 \cdot 10^{-9}$	10.9	$2.68 \cdot 10^{-2}$	0.802	0.965
	11/1341						
Tertiär	13/1092	$1.08 \cdot 10^1$	$8.80 \cdot 10^{-9}$	4.129	$5.19 \cdot 10^{-2}$	0.79	0.995

Tabelle 9: Aus den Meßwerten ermittelte Sorptionsparameter der Langmuir- und Freundlich-Isothermen für das Element Blei

Auffällig sind die Unterschiede innerhalb einer stratigraphischen Schicht. Insbesondere die Höhe der Sorptionswerte der Grundwasser-Sedimentsysteme 2-2131 und 5-1281 weichen stark voneinander ab (Abb. C8). In den Sediment-Grundwassersystemen 7/1281 und 11/1341 verlaufen die Sorptionswerte mit abnehmender Konzentration gegen einen konstanten Wert, wobei allerdings bei den niedrigsten Konzentrationen jeweils große Unterschiede zwischen den R_s - und R_d -

Werten auftreten (Abb. C9). Möglicherweise wird ein geringer Teil der Blei-Kationen irreversibel sorbiert. Ein besonders großer Unterschied von einer Größenordnung zwischen allen R_s - und R_d -Werten wurde an Sediment 17/641 gemessen. Blei scheint demnach fast vollständig irreversibel an diesem Sediment zu sorbieren. Eine Erklärung dafür, bzw. eine Korrelation zu dem Verhalten der anderen Elemente an diesem System konnte nicht gefunden werden und wurde auch von den Autoren nicht angegeben. Eine Isothermenanpassung wurde wegen des hohen irreversibel sorbierten Anteils für das Sediment-Grundwassersystem 17/641 nicht durchgeführt.

5.2.4 Cäsium

Für Cäsium sind alle konzentrationsabhängigen Messungen an Proben aus dem ersten GoHy-Untersuchungsprogramm, also nicht an Schachtproben durchgeführt worden. Die Sorptionswerte und die Isothermen sind in den Abbildungen C12 - C15 dargestellt. Die Messungen wurden in einem Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-10}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l durchgeführt. Es liegen keine Messungen an wenig mineralisierten Elster-s Sedimenten vor. Für die Sediment-Grundwassersysteme GoHy 2110c/2111 lassen sich die Meßwerte von Cäsium sehr gut mit einer Freundlich-Isotherme anpassen, für die anderen Sediment-Grundwassersysteme 2110a/2131, 2220/2121 und 324/324 erscheint eine Anpassung nach Langmuir sinnvoller, da bei niedrigen Konzentrationen konstante $R_{s,d}$ -Werte gemessen werden.

Cäsium		Langmuir			Freundlich		
Stratigraphie	GoHy	K_L [m ³ /kg]	κ [mol/g]	Fehler	k_1	k_2	r
Weichsel	2110a/2131	$4.89 \cdot 10^{-2}$	$3.61 \cdot 10^{-9}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$5.82 \cdot 10^{-4}$	0.792	0.992
Saale	2110c/2111	$4.72 \cdot 10^{-2}$	$7.22 \cdot 10^{-10}$	$8.5 \cdot 10^{-3}$	$1.50 \cdot 10^{-4}$	0.736	0.998
Elster-m	2220b/2121	$1.40 \cdot 10^{-3}$	$8.65 \cdot 10^{-10}$	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$1.02 \cdot 10^{-4}$	0.868	0.998
Tertiär	324/324	$7.26 \cdot 10^{-2}$	$3.60 \cdot 10^{-9}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$	$4.67 \cdot 10^{-4}$	0.774	0.998

Tabelle 10: Aus den Meßwerten ermittelte Sorptionsparameter der Langmuir- und Freundlich-Isothermen für das Element Cäsium

6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Sorptionsexperimente

Für die Elemente Nickel, Uran, Blei und Cäsium, bei denen in Sorptionsexperimenten eine Abhängigkeit der Sorptionskoeffizienten von der Elementkonzentration gemessen wurde, wurden aus den vorliegenden experimentellen Daten zum einen K_d -Werte zum anderen Parameter für die nichtlinearen Sorptionsisothermen von Freundlich und Langmuir für Ausbreitungsrechnungen im Rahmen der Sicherheitsanalyse bestimmt.

Die Auswertung erfolgte für die vier verschiedenen im Deckgebirge von Gorleben vorliegenden wasserleitenden stratigraphischen Schichten, die sandigen Sedimentschichten der Weichsel-, der Saale-, der Elster-Eiszeit und des Tertiärs. Da eine Abnahme der Sorptionswerte mit steigender Grundwassersalinität beobachtet wurde, wurde die Schicht der Elstereiszeit noch unterteilt in eine tieferliegende Schicht mit stark mineralisierten Grundwässern, und eine höherliegende Schicht mit wenig mineralisierten Grundwässern.

Zur Bestimmung der K_d -Werte wurden aus den in Batch-Experimenten an sandigen Sediment-Grundwassersystemen bestimmten Sorptionswerten nach angegebenen Kriterien Werte ausgewählt. Die K_d -Werte wurden als geometrische Mittelwerte aus den ausgewählten experimentell bestimmten R_s - und R_d -Werten des jeweiligen Elements für eine stratigraphische Schicht ermittelt. Bei allen Elementen variieren die Sorptionswerte über drei Größenordnungen. Die erheblichen Unterschiede bei den R_s - und R_d -Werten in einer stratigraphischen Schicht können nicht bzw. nur unzureichend durch einfache Zusammenhänge wie die unterschiedliche Kationenaustauschkapazität der Sedimente oder den unterschiedlichen Salzgehalt der Grundwässer erklärt werden. Diese Streuungen der gemessenen Daten lassen sich nicht eindeutig mit einer spezifischen Verteilungsfunktion beschreiben. Für probabilistische Rechnungen wurde aus Mangel an genügend Information eine log-Gleichverteilung der K_d -Werte vorgeschlagen. Die Intervallgrenzen dieser Verteilung wurden so festgelegt, daß sie symmetrisch um den geometrischen Mittelwert liegen und daß sich alle Meßwerte gerade innerhalb dieser Grenzen befinden.

Bei den Experimenten zum nichtlinearen Sorptionsverhalten wurden nur für die vier Elemente dosisrelevanter Nuklide Nickel, Cäsium, Uran und Blei, Abhängigkeiten der R_s -, R_d -Werten von der Nuklidkonzentration beobachtet. Für diese vier Elemente liegen Messungen an vier bis sechs sandigen Sedimenten vor. Das Sorptionsverhalten von Nickel läßt sich eher mit einer Langmuir-Isotherme beschreiben, da die Sorptionswerte bei niedrigen Konzentrationen gegen einen konstanten Wert streben, bzw. sogar etwas abnehmen. Bei den übrigen drei Elementen werden sowohl Werte für die Langmuir- als auch für die Freundlich-Isotherme angepaßt, da die Kurvenverläufe nicht charakteristisch für eine der beiden Isothermen sind. Es wurden bei allen vier Elementen zum Teil sehr große Unterschiede in den Kurvenformen, den maximal auftretenden R_s -/ R_d -Werten und dem beobachteten irreversiblen Sorptionsverhalten an den verschiedenen Sediment-Grundwassersystemen beobachtet. Auch zwischen den einzelnen Elementen können keine Gemeinsamkeiten im Sorptionsverhalten an den einzelnen Sedimenten festgestellt werden. So sorbiert z. B. Blei am Sediment-Grundwassersystem 17/641 fast vollständig irreversibel, während für Uran an diesem System nur ein sehr kleiner Anteil an irreversibler Sorption gemessen wurde. Die bei den konzentrationsabhängigen Messungen verwendeten Grundwasser-Sedimentsysteme decken in den Sorptionseigenschaften nur einen Teil der im Gorlebener Deckgebirge auftretenden Eigenschaften sandiger Grundwasser-Sedimentsysteme ab. So liegen bei-

spielsweise für Nickel und Blei keine konzentrationsabhängigen Sorptionsmessungen an den hochsalinaren Sanden der Elster-Eiszeit vor. Für Cäsium sind dagegen keine Ergebnisse an schwach mineralisierten Sanden der Elster-Eiszeit publiziert. Für die Sedimentschichten, für die Ergebnisse aus konzentrationsabhängigen Messungen vorliegen und Parameter für die Isothermen ermittelt wurden, werden im folgenden Kapitel Ausbreitungsrechnungen zum Vergleich der nichtlinearen Sorptionskonzepte von Freundlich und Langmuir mit dem K_d -Konzept durchgeführt.

Um weitergehende Erklärungen für das sehr unterschiedliche Verhalten bei der nichtlinearen Sorption und die beobachtete sehr starke Streuung der Sorptionswerte über z. T. drei Größenordnungen zu erhalten, sollten geochemische Modellrechnungen durchgeführt werden, die für jedes Element relevante Effekte, wie die Komplexierung durch anorganische oder organische Liganden, Konkurrenzreaktionen, pH-Abhängigkeiten oder Redox-Vorgänge berücksichtigen.

7 Vergleich der Sorptionskonzepte anhand von Ausbreitungsrechnungen

Im folgenden wird untersucht, welche Auswirkungen die Verwendung der unterschiedlichen Sorptionsmodelle mit den in diesem Bericht ermittelten Sorptionsparametern auf die Ergebnisse von realistischen Ausbreitungsrechnungen haben. Dazu werden deterministische Vergleichsrechnungen zum Referenzszenario der Endlagerstudie SAM [15] mit best-estimate-Werten für das GBS-A-Konzept mit einem Laugenvolumen von 500 m^3 pro Einlagerungsort durchgeführt. Zur Modellierung der Ausbreitung im Deckgebirge werden mit Ausnahme der Sorptionswerte von Nickel, Cäsium, Uran und Blei ebenfalls die best-estimate Werte der SAM-Studie verwendet.

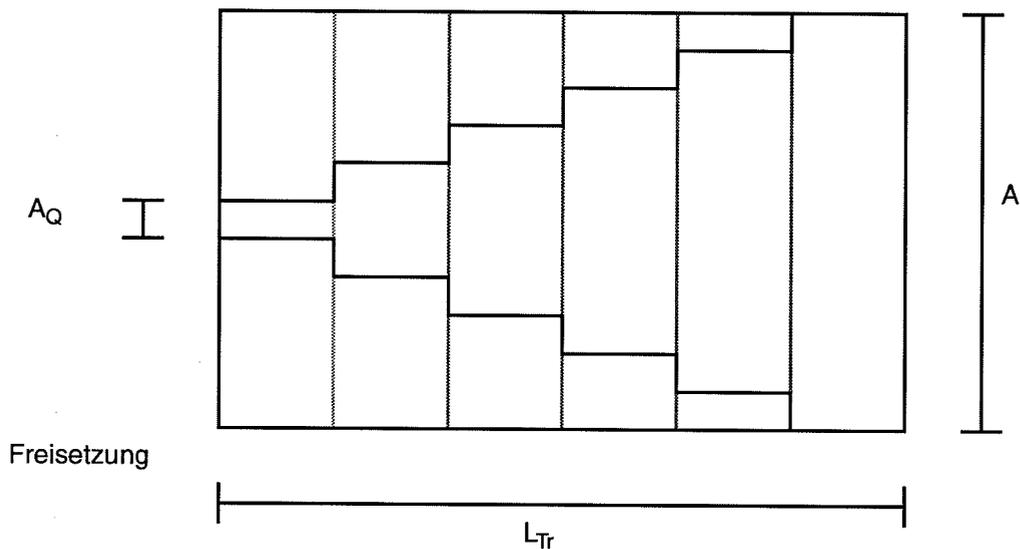
Im einzelnen werden die Dosisbelastungen in der Biosphäre verglichen, die sich bei Ausbreitungsrechnungen ergeben, bei denen die Rückhaltung im Deckgebirge mit dem K_d -Konzept, mit der Sorptionsisotherme von Freundlich- bzw. mit der Sorptionsisotherme von Langmuir modelliert wird. Dabei werden als Ausbreitungsmedien jeweils die Sande der Saale-, der Elster-Eiszeit und des Tertiärs betrachtet. Es liegen allerdings nicht für jedes der vier Elemente konzentrationsabhängige Sorptionsmessungen an allen betrachteten Sedimentschichten vor. Es wird vereinfacht angenommen, daß der Ausbreitungsweg jeweils aus einem dieser Materialien besteht. Die oberflächennahen Sedimentschichten der Weichsel-Eiszeit werden bei den Vergleichsrechnungen nicht berücksichtigt, da sie sich nur bis in eine Tiefe von ca. 20 m erstrecken und wahrscheinlich nur einen sehr geringen Anteil am Ausbreitungsweg darstellen. Als Sorptionsparameter werden die im ersten Teil des Berichts ermittelten Daten verwendet.

Die Modellierung im Deckgebirge erfolgt mit dem eindimensionalen Transportprogramm CHET2 [18]. Als Transportweg wird eine Strömungsröhre mit einer Länge von 9200 m betrachtet, die von einem Fluid mit konstanter Geschwindigkeit durchströmt wird. Dem Fluidstrom wird der Transport einer Vielzahl von Radionukliden überlagert, wobei der Nuklidtransport keine Rückwirkung auf den Fluidtransport hat. Die Abstandsgeschwindigkeit des Fluids wurde zu 6.5 m/a gewählt, die Dispersionslänge beträgt 65 m. Die Porosität des Materials beträgt 0.2 bei einer Dichte von 2500 kg/m^3 .

Die transversale Dispersion kann in einem eindimensionalen Transportmodell nicht modelliert werden. In den Studien von PAGIS, PACOMA und SAM [15] - [17] wurde eine Aufweitung der Schadstoffwolke für den Transport durch das Modelldeckgebirge aufgrund der transversalen Dispersion auf einen maximalen Querschnitt A von $36\,900 \text{ m}^2$ abgeschätzt. Diese Aufweitung wurde bisher über die Wahl der Querschnittsgröße der Strömungsröhre berücksichtigt.

Bei konzentrationsabhängigen Rückhalteeffekten kann diese Vorgehensweise aber zu inkorrekten Ergebnissen führen. Bei den nichtlinearen Adsorptionsisothermen von Freundlich und Langmuir kann die transversale Dispersion das Ausbreitungsverhalten erheblich beeinflussen. Der Retardationsfaktor und damit die mobile Radionuklidkonzentration kann sich bei Variation der Konzentration um Größenordnungen unterscheiden. Aus diesem Grund wird in dem hier verwendeten Transportprogramm CHET2 [18] berücksichtigt, daß der Schadstoff an einer räumlich begrenzten Stelle in das Deckgebirge eintritt und durch den Effekt der transversalen Dispersion aufgeweitet wird. Im Modell wird das bewerkstelligt, in dem für jeden Block des Ausbreitungsgebietes die Querschnittsfläche A mit einem Faktor <1 multipliziert wird. Das ist schematisch in Ab-

bildung 8 dargestellt. Für die Berechnung des Retardationsfaktors wird angenommen, daß sich die gesamte Radionuklidmenge in dem so erhaltenen Volumen befindet. Für die Transportberechnung werden die ursprünglichen Volumina zugrundegelegt. Es wurde die in Abbildung 8 dargestellte trichterförmige Vergrößerung der modifizierten Querschnittsfläche entlang des Ausbreitungswegs gewählt. Damit sollte berücksichtigt werden, daß die Querschnittsfläche einer impulsartig freigesetzten Schadstoffwolke näherungsweise linear mit dem Ausbreitungsweg ansteigt. Weitere Details sind [18] zu entnehmen.



- A_Q Querschnitt des Trichters an der Quelle des Radionuklids in das Deckgebirge
- A Querschnitt des Ausbreitungspfad
- L_{Tr} Länge des Trichters

Abbildung 8: Modellierung des Einflusses der transversalen Dispersion im Deckgebirge durch Einführung eines Trichters zur Berechnung der Rückhaltung

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse von Ausbreitungsrechnungen für die Nuklide der vier Elemente Nickel, Blei, Cäsium und Uran vorgestellt. Dabei werden in der Uran-Zerfallsreihe auch die Auswirkungen auf die Tochternuklide betrachtet. Die Rechnungen wurden für die oben genannten drei unterschiedlichen Sedimentschichten durchgeführt.

Exemplarisch für die Sorption von Cs-135 an dem Grundwasser-Sedimentsystem der Saale-Eiszeit ist in Abbildung 9 der Verlauf der Sorptionswerte in Abhängigkeit der Konzentration für die drei verschiedenen Sorptionskonzepte dargestellt. Die Freundlich-Isotherme nimmt für niedrige Konzentrationen sehr hohe Sorptionswerte an. Viele Experimente sind aber aufgrund der experimentellen Nachweisgrenzen bei höheren Konzentrationen durchgeführt worden, als diejenigen, die voraussichtlich bei einem Störfall während des Ausbreitungswegs auftreten. Die Anwendung der Freundlich-Isotherme kann also zu höheren Rückhaltewerten als den im Experiment gemessenen führen. Aus diesem Grund wird in den nachfolgenden Rechnungen neben der Freundlich-

Isotherme eine modifizierte Freundlich-Isotherme verwendet. Bei dieser Isotherme wird unterhalb einer ausgewählten Grenzkonzentration ein konstanter Sorptionswert angenommen. Für diese Grenzkonzentration wurde im folgenden die niedrigste im Experiment aufgetretene Konzentration eingesetzt.

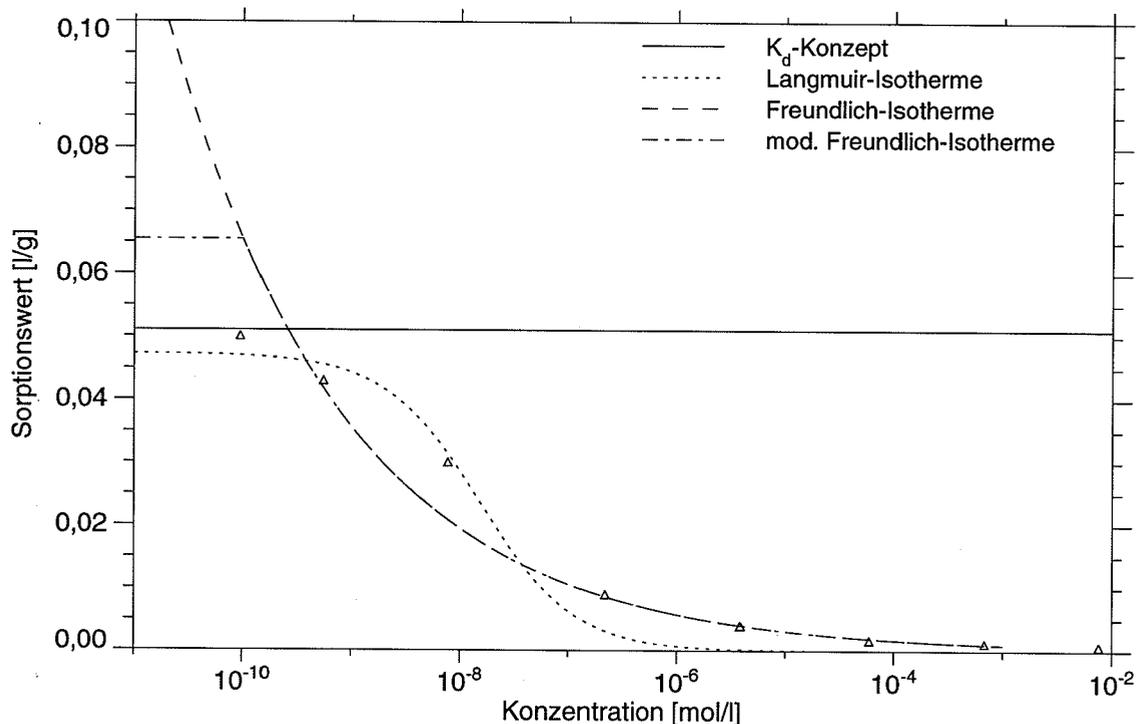


Abbildung 9: Sorptionswerte in Abhängigkeit der Konzentration für verschiedene Sorptionskonzepte, exemplarisch für Cs-135 sorbiert an Saale-Sedimenten

7.1 Sorption an Sedimenten der Saale-Eiszeit

Bei allen Rechnungen wurden die im ersten Teil des Berichtes ermittelten Daten verwendet. Diese sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Es wird angenommen, daß die Rückhalteeigenschaften des gesamten Ausbreitungsgebiets denjenigen der Saale Sedimente entsprechen. Bei den Rechnungen zur Uran-Zerfallsreihe wurden für Thorium, und Radium die in den bisherigen Studien verwendeten K_d -Werte eingesetzt.

Element	Langmuir		Freundlich		K _d -Konzept
	K _L [m ³ /kg]	κ [mol/g]	k ₁ [m ³ /kg]	k ₂	K _d [m ³ /kg]
Nickel	6.73·10 ⁻²	4.57·10 ⁻⁶	-	-	5.0·10 ⁻²
Cäsium	4.72·10 ⁻²	7.22·10 ⁻¹⁰	1.50·10 ⁻⁴	0.736	6.0·10 ⁻²
Uran	2.30·10 ⁻³	6.42·10 ⁻⁸	1.98·10 ⁻⁴	0.858	2.0·10 ⁻³
Blei	1.25·10 ⁺¹	1.07·10 ⁻⁸	5.24·10 ⁻²	0.720	8.7·10 ⁺⁰
Thorium	-	-	-	-	3.0·10 ⁻¹
Radium	-	-	-	-	9.0·10 ⁻⁴

Tabelle 11: Verwendete Sorptionsparameter für die Vergleichsrechnungen am Sediment der Saale-Eiszeit für Langmuir-, Freundlich-Isotherme und K_d-Konzept.

7.1.1 Nickel

Für Nickel wurden keine Parameter für die Freundlich-Isotherme ermittelt, da die Meßwerte an allen Sediment-Grundwassersystemen bei niedrigen Konzentrationen linear verlaufen, was nicht durch eine Freundlich-Isotherme beschreibbar ist.

Für die Vergleichsrechnungen wurden die in Kapitel 5.2 ermittelten Parameter K_L und κ für die Langmuir-Isotherme, bzw. der mittlere \bar{K}_d -Wert für die Sedimente der Saale-Eiszeit eingesetzt. Zusätzlich wurde eine Rechnung durchgeführt, bei der für das K_d-Konzept der Sorptionswert der Langmuir-Isotherme, K_L, eingesetzt wurde. Damit soll überprüft werden, ob mögliche auftretende Unterschiede in den Dosisraten auf die Nichtlinearität der Langmuir-Isotherme zurückzuführen sind.

Wenn die Nickel-Konzentration während der Ausbreitung im Deckgebirge ca. 1·10⁻⁶ mol/l nicht übersteigt, ist der Sorptionskoeffizient der Langmuir-Isotherme nahezu konstant und entspricht dem Wert K_L. Das ist aus Abbildung B1 im Anhang B zu erkennen. Dementsprechend sollte kein Unterschied im Ergebnis der Rechnungen mit K_d-Konzept unter Verwendung des K_L-Werts bzw. mit Langmuir-Isotherme auftreten.

Das wird durch die Ergebnisse der Rechnungen bestätigt. In Abbildung 10 ist zu erkennen, daß sich der Verlauf der Dosisrate bei einer Rechnung mit Langmuir-Konzept nicht von der mit K_d-Konzept unterscheidet, wenn als K_d-Wert der K_L-Wert der Langmuir-Isotherme eingesetzt wird. Der für die Saale-Sedimente aus Experimenten bestimmte mittlere \bar{K}_d -Wert ist ca. einen Faktor 1,3 niedriger als der K_L-Wert. Der niedrigere \bar{K}_d -Wert führt zu einer kürzeren Transportzeit und einer maximalen Dosisrate, die um einen Faktor 10 erhöht ist. Diese starke Abhängigkeit der maximalen Dosisrate von der Transportzeit ist darauf zurückzuführen, daß während des Transports ein erheblicher Anteil von Ni-59 zerfällt. Die Halbwertszeit ist mit 8·10⁴ Jahren viel kleiner als die Transportzeit von ca. 7·10⁵ Jahren.

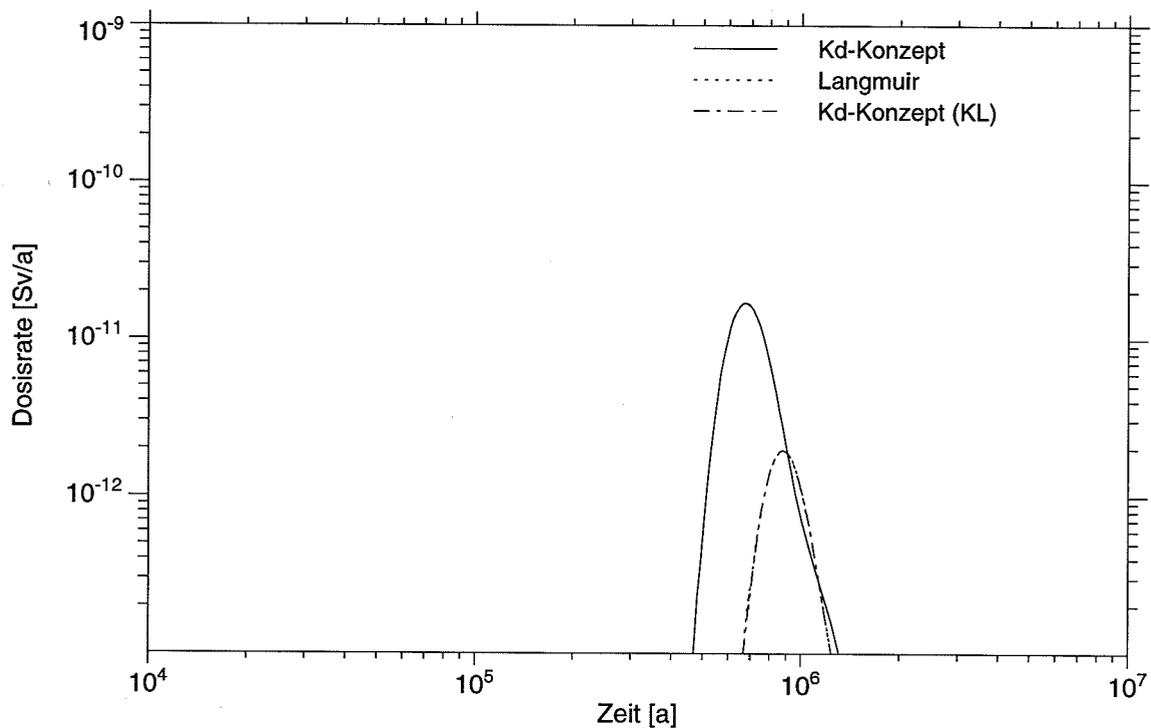


Abbildung 10: Dosisraten von Ni-59 für unterschiedliche Rückhaltekonzepte an Sedimenten der Saale-Eiszeit. Dosisraten für K_d -Konzept (K_L) und Langmuir liegen übereinander.

Die Rechnungen mit den Rückhalteeigenschaften der Sedimente Elster-Eiszeit und des Tertiärs ergeben vergleichbare Resultate. Die Unterschiede in den maximalen Dosisraten treten nicht aufgrund der Nichtlinearität der Langmuir-Isotherme sondern ausschließlich wegen der Unterschiede zwischen \bar{K}_d - und K_L -Wert auf. Aus diesem Grund wird in den beiden folgenden Kapiteln auf eine Darstellung der Dosisraten von Ni-59 verzichtet.

7.1.2 Cäsium

In Abbildung 11 sind die Dosisverläufe für Cs-135 für die unterschiedlichen Rückhaltekonzepte dargestellt. Man erkennt erhebliche Unterschiede in den Dosisraten bei den verschiedenen Rückhaltekonzepten. Allerdings ist auch hier wie bei Ni-59 der Unterschied zwischen K_d -Konzept und Langmuir-Isotherme ausschließlich auf die Unterschiede zwischen \bar{K}_d - und K_L -Wert und nicht auf nichtlineare Effekte zurückzuführen. Der Effekt ist wegen der höheren Halbwertszeit $2,3 \cdot 10^6$ Jahre von Cs-135 allerdings schwächer als bei Ni-59.

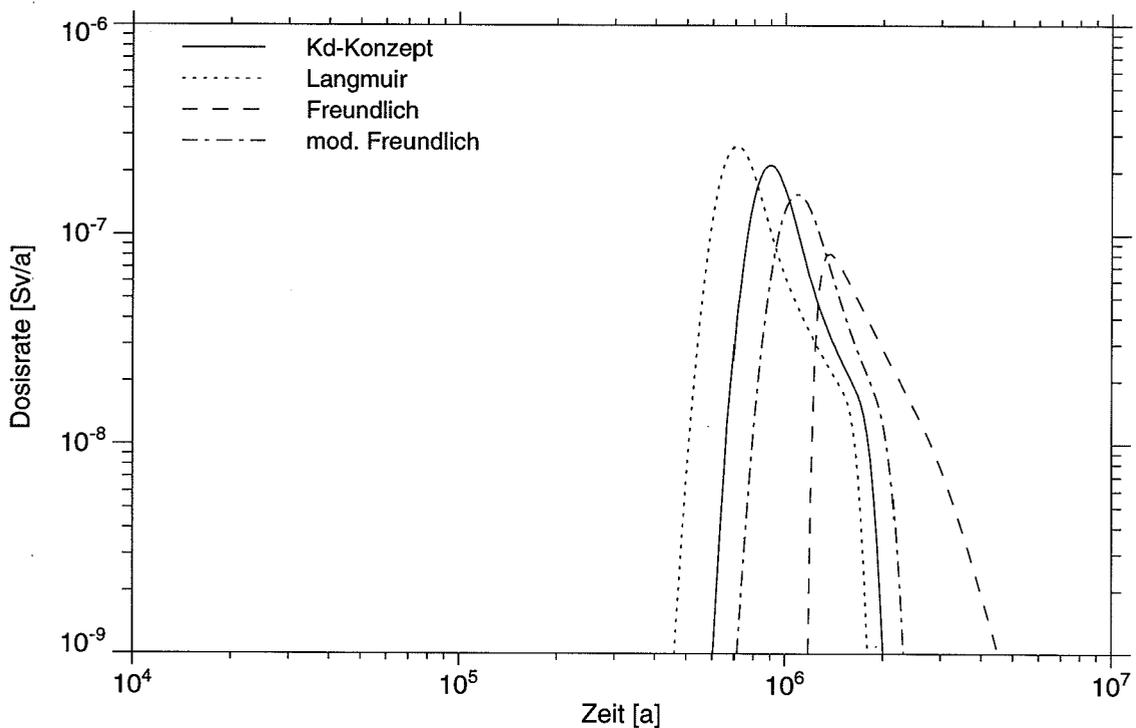


Abbildung 11: Dosisraten von Cs-135 für unterschiedliche Rückhaltekonzepte an Sedimenten der Saale-Eiszeit

7.1.3 Blei

Pb-210 hat eine Halbwertszeit von 22,3 Jahren und würde während des Transports durch das Deckgebirge nahezu vollständig zerfallen. Die Dosisrate wird ausschließlich durch den Zerfall von Ra-226 über kurzlebige Zwischenstufen am Ende des Ausbreitungswegs bewirkt. Aus diesem Grund unterscheiden sich die Dosisverläufe nicht in ihrer Form und Lage sondern nur in ihren Absolutwerten bezüglich der Dosisrate. Man erkennt in Abbildung 12, daß die maximale Dosisrate bei Anwendung der Freundlich-Isotherme ca. vier Größenordnungen niedriger ist als bei Verwendung des K_d -Konzepts. Für die Dosisbelastung ist die mobile Konzentration ausschlaggebend. Bei der Freundlich-Isotherme ergeben sich bei den niedrigen Pb-210 Konzentrationen von $<1 \cdot 10^{-20}$ mol/l Sorptionswerte, die den K_d -Wert um ca. vier Größenordnungen übersteigen. Daraus resultiert ein um vier Größenordnungen niedrigerer mobiler Anteil von Pb-210 und damit eine um vier Größenordnungen niedrigere Sorptionsrate. Bei der modifizierten Freundlich-Isotherme wurde für Pb-210 eine Grenzkonzentration von $1 \cdot 10^{-12}$ mol/l gewählt. Wie für Cs-135 ist die modifizierte Freundlich-Isotherme auch für Pb-210 hinsichtlich der maximalen Dosisrate gegenüber der Freundlich-Isotherme konservativ. Gegenüber dem K_d -Konzept liegt die maximale Dosisrate eine Größenordnung niedriger. Ein vergleichbarer Effekt wird auch an den anderen Grundwasser-Sedimentsystemen beobachtet. Auf die Darstellung der Ergebnisse wird in diesem Bericht verzichtet.

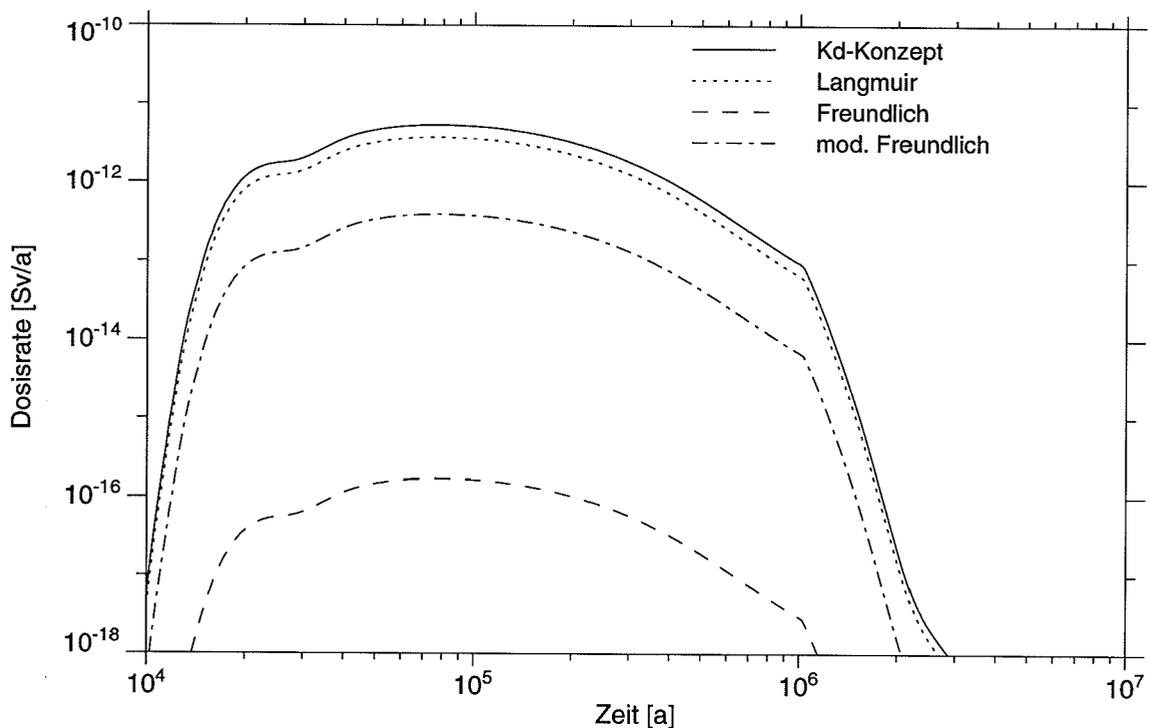


Abbildung 12: Dosisraten von Pb-210 für unterschiedliche Rückhaltekonzepte an Sedimenten der Saale-Eiszeit

7.1.4 Zerfallsketten

Das Mutternuklid U-238 wird bei Verwendung der Freundlich-Isotherme stärker zurückgehalten als bei dem K_d -Konzept (s. Abbildung 13). Die maximale Dosisrate von Th-230 wird nicht durch das aus dem Grubengebäude freigesetzte sondern durch das im Deckgebirge durch die Mutter U-238 über U-234 gebildete Th-230 hervorgerufen. Die stärkere Rückhaltung von U-238 durch die nichtlineare Freundlich-Isotherme führt zu einer erhöhten Gesamtkonzentration des U-238 in einem Teilbereich des Ausbreitungsgebiets. Dieser Prozeß bewirkt eine erhöhte Konzentration von Th-230 am Ende des Ausbreitungswegs und damit eine höhere Dosisrate von Th-230 und dessen Tochternuklid Ra-226, das mit Th-230 im radioaktiven Gleichgewicht steht. Für Ra-226 wird ein zusätzliches sehr frühes Maximum beobachtet. Dieses Maximum wird durch das aus dem Grubengebäude freigesetzte und schneller als U-238 transportierte Ra-226 bewirkt. Es liegt aber in allen hier betrachteten Fällen unterhalb des zweiten Maximums. In diesem Fall führt die Verwendung der Freundlich-Isotherme gegenüber dem K_d -Konzept also trotz einer Verzögerung des Mutternuklids zu höheren Dosisraten, die durch die Tochternuklide hervorgerufen werden.

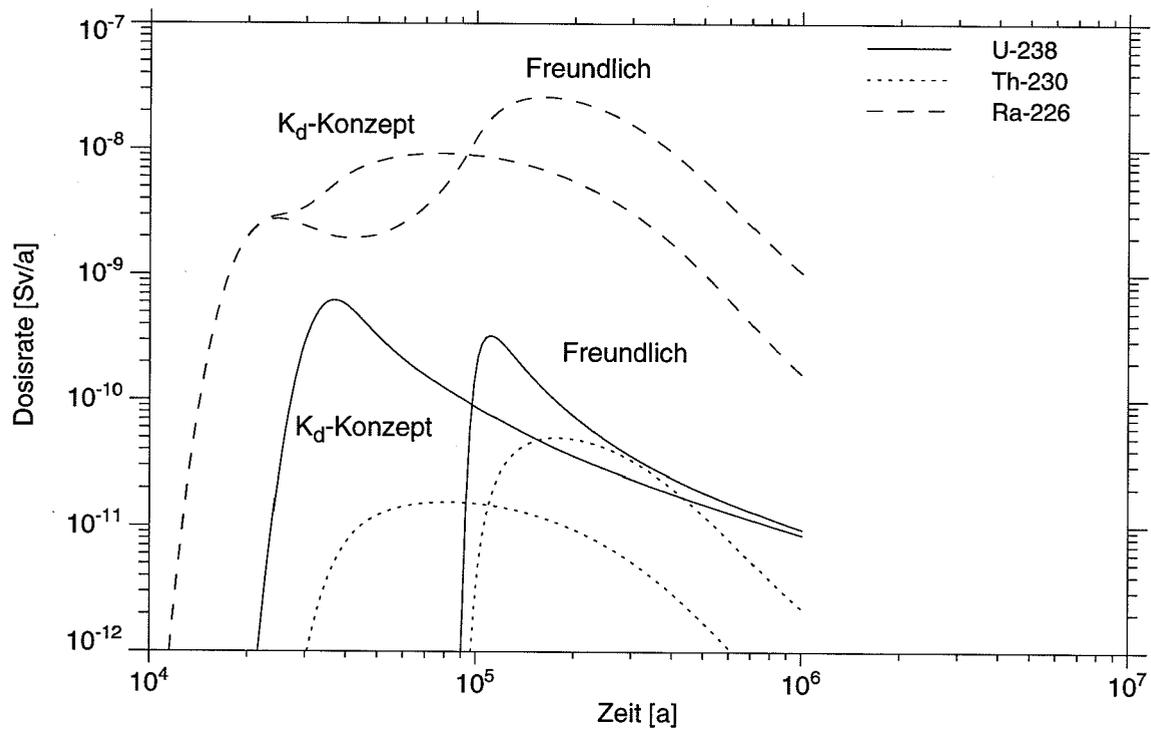


Abbildung 13: Dosisraten von U-238, Th-230 und Ra-226 für Rechnungen mit Rückhaltung nach Freundlich-Isotherme und K_d -Konzept für Saale Sedimente

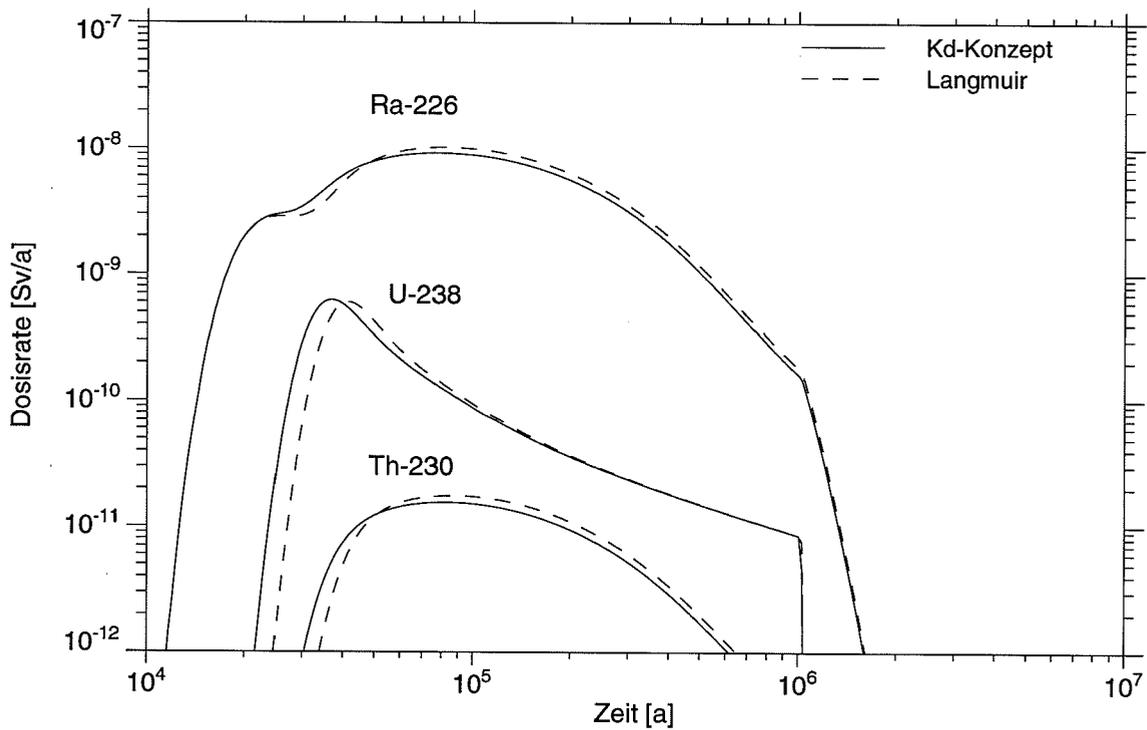


Abbildung 14: Dosisraten von U-238, Th-230 und Ra-226 für Rechnungen mit Rückhaltung nach Langmuir-Isotherme und K_d -Konzept für Saale Sedimente

In Abbildung 14 sind die Ergebnisse aus Rechnungen mit Langmuir-Isotherme und K_d -Konzept vergleichend dargestellt. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Mutternuklids U-238 ist bei Verwendung des K_d -Konzepts geringfügig größer als bei Verwendung der Langmuir-Isotherme. Das ist auf den etwas niedrigeren K_d -Wert gegenüber dem K_L -Wert der Langmuir-Isotherme zurückzuführen. Die etwas stärkere Rückhaltung im Fall der Langmuir-Isotherme bewirkt eine nur geringfügig höhere maximale Dosisrate des Th-230 und des Ra-226. Das K_d -Konzept stellt auch für Uran eine hinreichende gute Approximation der Langmuir-Isotherme für den betrachteten Fall dar. Das gilt auch für die anderen Zerfallsketten.

7.2 Sorption an Sedimenten der Elster-Eiszeit

Bei der Auswertung der Sorptionsdaten wurde unterschieden zwischen den tiefliegenden Elster-Sedimenten mit stark mineralisierten Grundwässern (Elster-m) und den höherliegenden Sedimenten der Elster-Eiszeit mit Grundwassersalinitäten $< 5 \cdot 10^{-4}$ mg/l (Elster-s). Für Cäsium liegt nur eine konzentrationsabhängige an den Elster-m Schichten vor, für die anderen drei Elemente sind nur an den Elster-s Schichten konzentrationsabhängige Messungen durchgeführt worden. Die Ergebnisse werden gemeinsam in diesem Kapitel dargestellt. Die Ergebnisse für Ni-59 unterscheiden sich nicht von denen an Sedimenten der Saale-Eiszeit. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen wird kein Einfluß der Nichtlinearität der Langmuir-Isotherme festgestellt. Auch für Pb-210 wurden die Ergebnisse nicht mit aufgeführt, da sie sich nicht von denen an Sedimenten der Saale-Eiszeit unterscheiden. Es wird weder Lage noch Form der Dosiskurve sondern ausschließlich der Absolutwert der Dosisrate vom jeweiligen Sorptionskonzept beeinflusst.

Element	Langmuir		Freundlich		K_d -Konzept
	K_L [m^3/kg]	κ [mol/g]	k_1 [m^3/kg]	k_2	K_d [m^3/kg]
Nickel	$2.95 \cdot 10^{-2}$	$2.71 \cdot 10^{-6}$	-	-	$3.9 \cdot 10^{-2}$
Cäsium ^{*)}	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$8.65 \cdot 10^{-2}$	$1.02 \cdot 10^{-4}$	0.868	$1.6 \cdot 10^{-3}$
Uran	$2.55 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-8}$	$6.31 \cdot 10^{-5}$	0.784	$2.4 \cdot 10^{-3}$
Blei	$5.5 \cdot 10^{+0}$	$4.21 \cdot 10^{-9}$	$5.19 \cdot 10^{-2}$	0.79	$3.1 \cdot 10^{+0}$

Tabelle 12: Verwendete Sorptionsparameter für die Vergleichsrechnungen am Sediment der Elster-Eiszeit für Langmuir-, Freundlich-Isotherme und K_d -Konzept. ^{*)} Für Cäsium sind die Werte an mineralisierten Elster-m Sedimenten bestimmt worden.

7.2.1 Cäsium

Die Sorptionswerte von Cäsium sind an den hochsalinaren Grundwasser-Sedimentsystemen der Elster-Eiszeit viel niedriger als an den nicht salinaren Grundwasser-Sedimentsystemen der Saale-Eiszeit und des Tertiärs. Die Dosismaxima werden entsprechend früh nach $2 \cdot 10^4$ - $4 \cdot 10^4$ Jah-

ren erreicht (Abbildung 15). Die Unterschiede in den Transportzeiten sind viel geringer, da der Anstieg der Sorptionswerte der Freundlich-Isotherme mit abnehmender Konzentration viel schwächer als bei den anderen nichtsalinaren Grundwasser-Sedimentsystemen ist. Aufgrund der viel kürzeren Transportzeiten wirken sich Unterschiede in der Ankunftszeit außerdem viel schwächer auf die maximale Dosisrate aus, da eine Konzentrationsreduktion durch radioaktiven Zerfall bzw. longitudinale Dispersion während des Transports nur sehr gering ist. Auf die Darstellung der modifizierten Freundlich-Isotherme wurde in diesem Fall verzichtet, da sie sich nur unwesentlich von der Freundlich-Isotherme unterscheidet.

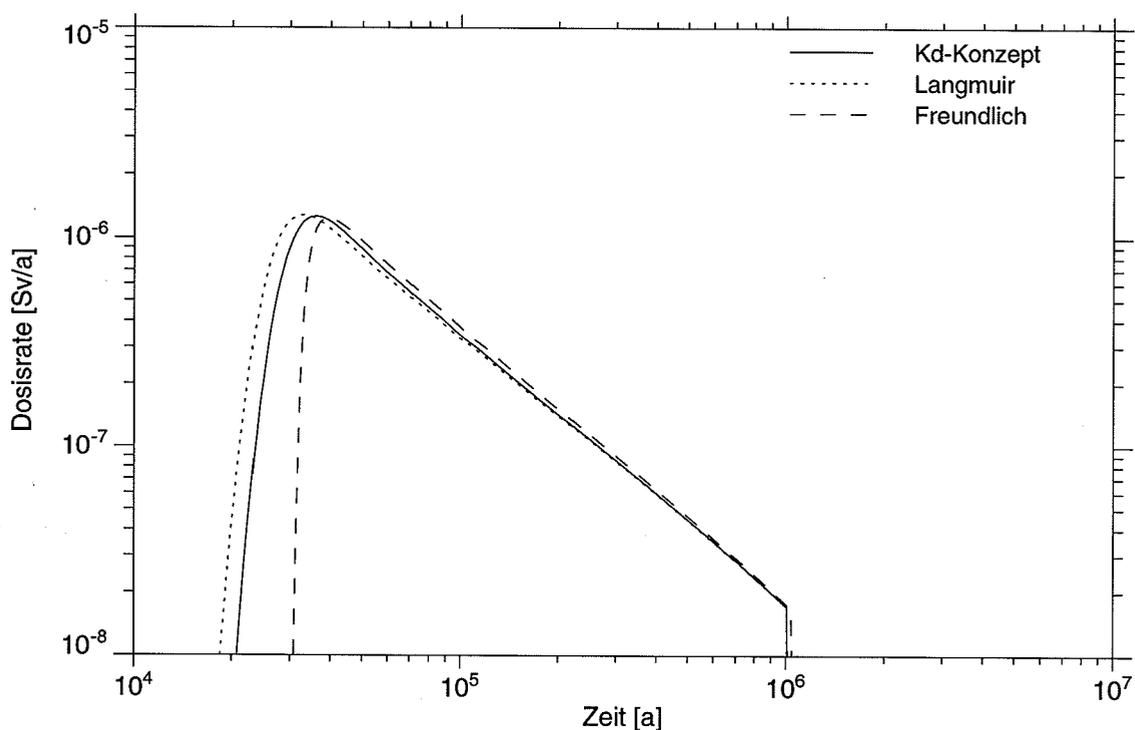


Abbildung 15: Dosisraten von Cs-135 für unterschiedliche Rückhaltekonzepte an salinaren Grundwasser-Sedimentsystemen der Elster-Eiszeit

7.2.2 Zerfallsketten

Die Sorption von Uran wurde nur an den nichtsalinaren Sedimenten der Elster-Eiszeit (Elster-s) gemessen. Die Ergebnisse der Ausbreitungsrechnungen sind denen an den Sedimenten der Saale-Eiszeit vergleichbar und in Abbildung 16 dargestellt. Die Rückhaltung bei Verwendung der Freundlich-Isotherme ist etwas stärker. Der Zeitpunkt des Maximum der Dosisrate wird von $4,3 \cdot 10^4$ Jahren auf $2,5 \cdot 10^5$ Jahre verschoben bei einer Abnahme um einen Faktor 3,3. Die Maximum der Dosisraten durch die Tochternuklide Th-230 und Ra-226 sind deutlich erhöht und treten entsprechend später auf. Bei Ra-226 tritt eine um den Faktor 4 höhere maximale Dosisrate auf.

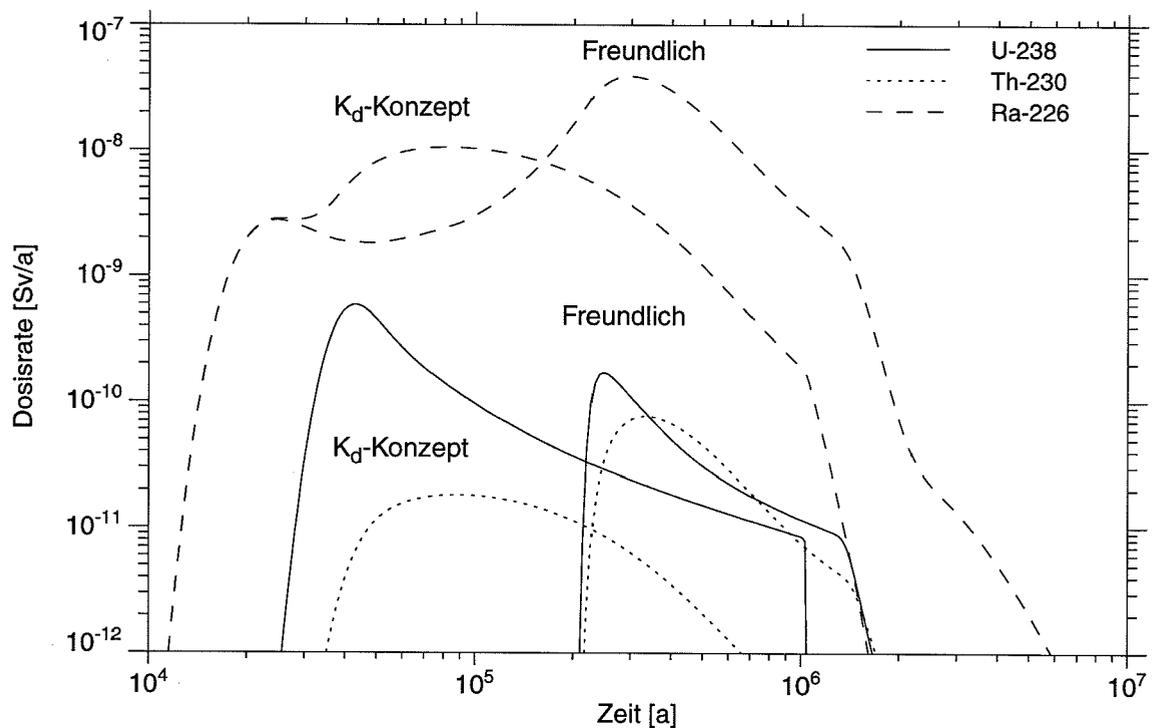


Abbildung 16: Dosisraten von U-238, Th-230 und Ra-226 für Rechnungen mit Rückhaltung nach Freundlich-Isotherme und K_d -Konzept für nichtsalinare Grundwasser-Sedimentsysteme der Elster-Eiszeit

7.3 Sorption an Sedimenten des Tertiärs

Für Uran liegen keine konzentrationsabhängigen Messungen an Sedimenten des Tertiärs vor. Somit werden für diese Sedimentschicht nur die Ergebnisse für Cs-135 dargestellt.

Element	Langmuir		Freundlich		K_d -Konzept
	K_L [m^3/kg]	κ [mol/g]	k_1 [m^3/kg]	k_2	K_d [m^3/kg]
Cäsium	$7.26 \cdot 10^{-2}$	$3.6 \cdot 10^{-9}$	$4.67 \cdot 10^{-4}$	0.774	$2.6 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 13: Verwendete Sorptionsparameter für die Vergleichsrechnungen am Sediment des Tertiärs für Langmuir-, Freundlich-Isotherme und K_d -Konzept.

7.3.1 Cäsium

Die zeitlichen Verläufe der Dosisraten von Cs-135 sind in Abbildung 17 dargestellt. Die aus den Sorptionsexperimenten bestimmten \bar{K}_d -Werte für die tertiären Sedimente liegen für Cäsium deutlich niedriger als die K_L -Werte der Langmuir-Isotherme. Das führt aufgrund der relativ langen Transportzeiten auch für Cs-135 zu einer um den Faktor 2 niedrigeren maximalen Dosisrate bei der Langmuir-Isotherme.

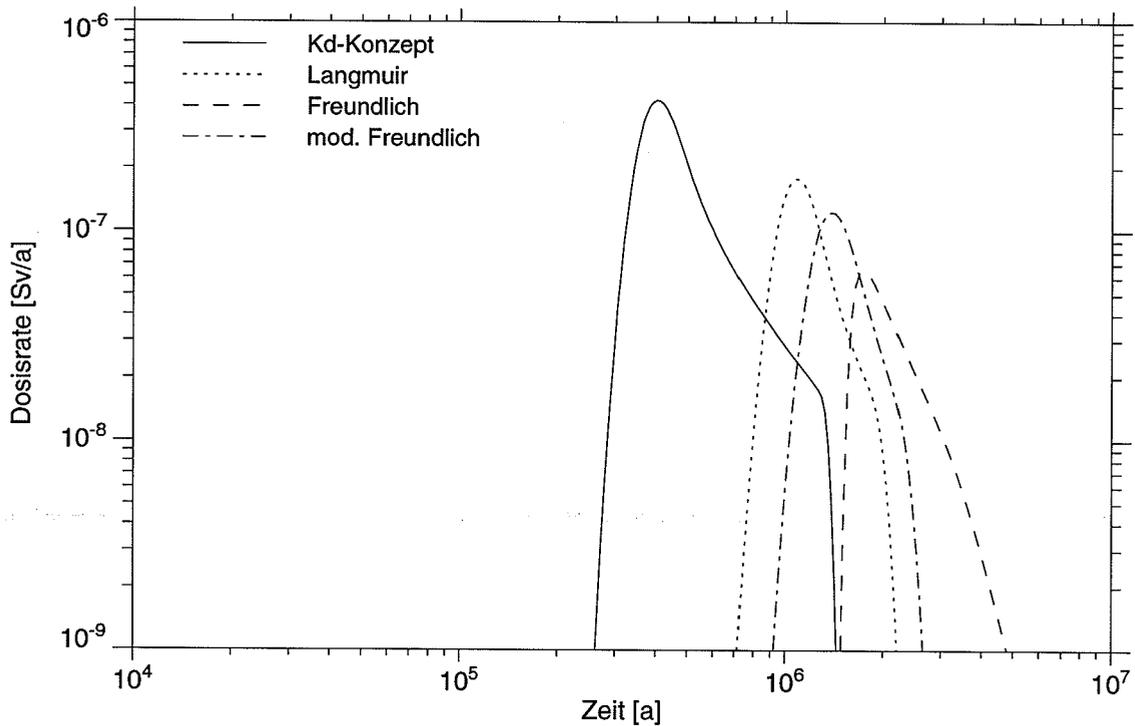


Abbildung 17: Dosisraten von Cs-135 für unterschiedliche Rückhaltekonzepte an Grundwasser-Sedimentsystemen des Tertiärs

8 Zusammenfassung der Ergebnisse der Vergleichsrechnungen

Die Auswirkungen der Sorptionskonzepte von Freundlich und Langmuir gegenüber dem K_d -Konzept wurden anhand von deterministischen Ausbreitungsrechnungen zum Referenzszenario der Endlagerstudie SAM untersucht. Die Ausbreitungsrechnungen wurden mit dem eindimensionalen Transportprogramm CHET2 durchgeführt. Dabei wurden die im ersten Teil des Berichts aus den Sorptionsexperimenten ermittelten Daten für die Nuklide der Elemente Nickel, Cäsium, Uran, und Blei zugrundegelegt. Es wurden jeweils die Unterschiede in den zeitlichen Verläufen der Dosisraten miteinander verglichen. Im Fall der Freundlich-Isotherme wurde aus Konservativitätsgründen auch eine modifizierte Isotherme verwendet, bei der sich unterhalb der niedrigsten im Experiment gemessenen Konzentration ein konstanter Sorptionswert entsprechend dem K_d -Konzept einstellt.

Für die Modellierung der Rückhaltung mit nichtlinearen Sorptionsmodellen ist eine Beschreibung der Verdünnung der Schadstoffkonzentration durch transversale Dispersion von großer Relevanz, da die Stärke der Rückhaltung von der vorliegenden Elementkonzentration abhängig ist. Der Einfluß der transversalen Dispersion läßt sich aber mit einem eindimensionalen Transportmodell nicht modellieren. Um den Einfluß der transversalen Dispersion näherungsweise zu berücksichtigen, wurde für die Berechnung der Rückhaltung eine trichterförmige Zunahme der Querschnittsfläche der Strömungsröhre angenommen. Der Retardationsfaktor wurde mit einer auf ein dementsprechend modifiziertes Volumen bezogenen Radionuklidkonzentration berechnet. Weiterhin wurde angenommen, daß die Eigenschaften der Strömungsröhre einheitlich sind und jeweils einem der untersuchten Grundwasser-Sedimentsysteme entsprechen.

Für Ni-59 wurden ausschließlich Parameter für die Langmuir-Isotherme ermittelt. Wegen der geringen Konzentrationen spielt die Nichtlinearität der Langmuir-Isotherme keine Rolle, so daß sich bei den Vergleichsrechnungen kein Unterschied in der Dosisrate zwischen Langmuir-Isotherme und K_d -Konzept unter Verwendung des K_L -Werts ergab. Die Unterschiede in der Transportzeit zwischen Langmuir-Isotherme und K_d -Konzept mit gemitteltem K_d -Wert, \bar{K}_d , resultieren ausschließlich daher, daß die K_L -Werte der Langmuir-Isotherme sich geringfügig von den für das jeweilige Grundwasser-Sedimentsystem ermittelten \bar{K}_d -Werten unterscheiden. Geringe Unterschiede in den Sorptionswerten von einem Faktor 1.3 führen allerdings bei dem hier untersuchten Fall zu Unterschieden in den maximalen Dosisraten um einen Faktor 8, da Ni-59 aufgrund seiner relativ geringen Halbwertszeit während des Transports merklich zerfällt.

Für Cs-135 treten Unterschiede zwischen Langmuir-Isotherme und K_d -Konzept ebenfalls nur wegen unterschiedlicher \bar{K}_d -Werte und K_L -Werte auf. Die Nichtlinearität der Langmuir-Isotherme hat bei den hier vorliegenden geringen Konzentrationen keinen Effekt. Aus den geringen Unterschieden resultieren wegen der viel höheren Halbwertszeit von Cs-135 nur vernachlässigbare Unterschiede in den maximalen Dosisraten. Die Langmuir-Isotherme kann für diesen Fall gut mit dem K_d -Konzept approximiert werden. Bei der Freundlich- und der modifizierten Freundlich-Isotherme wird Cs-135 in nichtsalinaren Grundwasser-Sedimentsystemen stärker retardiert. Daraus resultieren um den Faktor 2 bis 8 niedrigere Dosisraten. Die modifizierte Freundlich-Isotherme ist gegenüber der Freundlich-Isotherme bezüglich der Transportzeit konservativ. In dem salinaren Grundwasser-Sedimentsystem der Elster-Eiszeit treten keine signifikanten Unterschiede zwischen K_d -Konzept und Freundlich-Isotherme auf.

Für die Isotope des Urans ist der beobachtete Effekt vergleichbar mit dem bei Cs-135. Die Langmuir-Isotherme ist bei den auftretenden Konzentrationen dem K_d -Konzept equivalent. Die Rückhaltung nach Freundlich führt gegenüber dem K_d -Konzept bei den Uran-Isotopen ebenfalls zu längeren Transportzeiten und niedrigeren maximalen Dosisraten. Innerhalb der Zerfallskette tritt allerdings ein gegenläufiger Effekt auf. Die stärkere Rückhaltung der Uran-Isotope nach Freundlich führt zu höheren Gesamtkonzentrationen der Uran-Isotope in einem Teilbereich des Ausbreitungswegs. Daraus resultiert eine viel höheren Belastung durch die Tochternuklide. Das wurde anhand der Uran-Zerfallsreihe für das dosisrelevante Ra-226 demonstriert.

Pb-210 zerfällt während des Transports durch das Deckgebirge aufgrund seiner geringen Halbwertszeit auf vernachlässigbare kleine Konzentrationen. Die Dosisrate wird ausschließlich durch am Ende des Ausbreitungswegs aus der Mutter Ra-226 gebildetes Pb-210 hervorgerufen. Aus diesem Grund sind Lage und Form der Dosisverläufe von Pb-210 für alle Sorptionskonzepte gleich und unterscheiden sich ausschließlich in ihren Absolutwerten. Diese liegen aufgrund der niedrigen Konzentrationen für Rechnungen mit Freundlich-Isotherme um Größenordnungen niedriger als bei Rechnungen mit K_d -Konzept und Langmuir-Isotherme.

Die Ergebnisse zeigen auch, daß eine mehrdimensionale Modellierung des Nuklidtransports unter Berücksichtigung der transversalen Dispersion für die Beschreibung der Rückhaltung mit nichtlinearen Sorptionsisothermen notwendig ist.

9 Literatur

- [1] T. Kühle, F. Zude, L. Lührmann: Das eindimensionale Transportprogramm CHET1 unter Berücksichtigung der Sorption nach dem K_d -Konzept. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-124, Braunschweig 1996
- [2] A. Hollmann, G. Tittel.: Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben - Vorträge eines Fachgesprächs zu Fragen der Radionuklidmigration und Langzeitsicherheit des Endlagers Gorleben am 3. Juni 1992 im Bundesamt für Strahlenschutz, BfS-ET-18/93, 1993.
- [3] E. Bütow, G. Brühl, M. Gülker, L. Heredia, S. Lütke-meier-Hosseinpour, R. Naff, S. Struck: Modellrechnungen zur Ausbreitung von Radionukliden im Deckgebirge, Fachband 18, PSE, 1985.
- [4] K. H. Lieser, Ch. Bauscher: Technetium in the Hydrosphere and in the Geosphere, I. *Radiochimica Acta* 42, 205 (1987).
- [5] K. H. Lieser, Ch. Bauscher: Technetium in the Hydrosphere and in the Geosphere, II. *Radiochimica Acta* 44/45, 125 (1988).
- [6] D. Klotz, H. Lang, H. Moser: Experimentelle Untersuchungen zur Migration von Radionukliden der Elemente Sr, Cs, Rb, I, und C im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben, Untersuchungsprogramm II, GSF-Bericht 34/86.
- [7] D. Klotz, H. Lang, H. Moser: Experimentelle Untersuchungen zur Migration von Radionukliden der Elemente I, Sr, Cs, Co und Pd im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben, GSF-Bericht 24/85.
- [8] D. Klotz, H. Lang: Experimentelle Untersuchungen zur Migration ausgewählter Radionukliden im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben. Untersuchungsprogramm IV, GSF-Bericht 20/92.
- [9] D. Klotz, H. Lang, H. Moser: Experimentelle Untersuchungen zur Migration von Radionukliden der Elemente Cs, Sr, Ra, Mo, I, und C im Deckgebirge des Endlagerortes Gorleben. Untersuchungsprogramm III, GSF-Bericht 15/88.
- [10] P. Zeh, J. I. Kim: Untersuchung der Übertragbarkeit von Labordaten auf natürliche Verhältnisse am Beispiel von Gorleben Aquifer-Systemen: Chemische Reaktionen von Aktiniden mit Grundwasser-Kolloiden. RCM 00994, München 1994.
- [11] H. Meier, E. Zimmerhackl, G. Zeitler, P. Menge, W. Hecker: Influence of Liquid/Solid Ratios in Radionuclide Migration Studies. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 109, 139-151 (1987).
- [12] IMSL: Math. Library, User's Manual, Version 2.0, 1991.

- [13] A. J. Rubin, D. L. Mercer: Adsorption of free and complexed metals from solution by activated carbon. in M. A. Anderson, A. J. Rubin (eds.): Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces. Ann. Arbor Science, 1981.
- [14] H. Meier: Persönliche Mitteilung.
- [15] D. Buhmann, A. Nies, R. Storck: Analyse der Langzeitsicherheit von Endlagerkonzepten für wärmeerzeugende radioaktive Abfälle. GSF-Bericht 27/91, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, GmbH, München 1991.
- [16] R. Storck, J. Aschenbach, R. P. Hirsekorn, A. Nies, N. Stelte: Performance Assessment of Geological Isolation Systems for Radioactive Waste (PAGIS): Disposal in Salt Formations. EUR 11 778 EN, GSF-Bericht 23/88. Commission of the European Communities, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München, Brussels-Luxembourg 1988.
- [17] R.-P. Hirsekorn, A. Nies, H. Rausch, R. Storck: Performance Assessment of Confinements for Medium-Level and Alpha-Contaminated Waste (PACOMA): Rock Salt Option. EUR 13 634 EN, GSF-Bericht 12/91. Kommission der Europäischen Gemeinschaften, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Brüssel-Luxembourg 1991.
- [18] L. Lührmann, U. Noseck: Das eindimensionale Transportprogramm CHET2 unter Berücksichtigung nichtlinearer, elementspezifischer Gleichgewichtssorption. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-125, Braunschweig 1996.

Anhang A: Abhängigkeit der Grundwassereigenschaften von der Entnahmetiefe

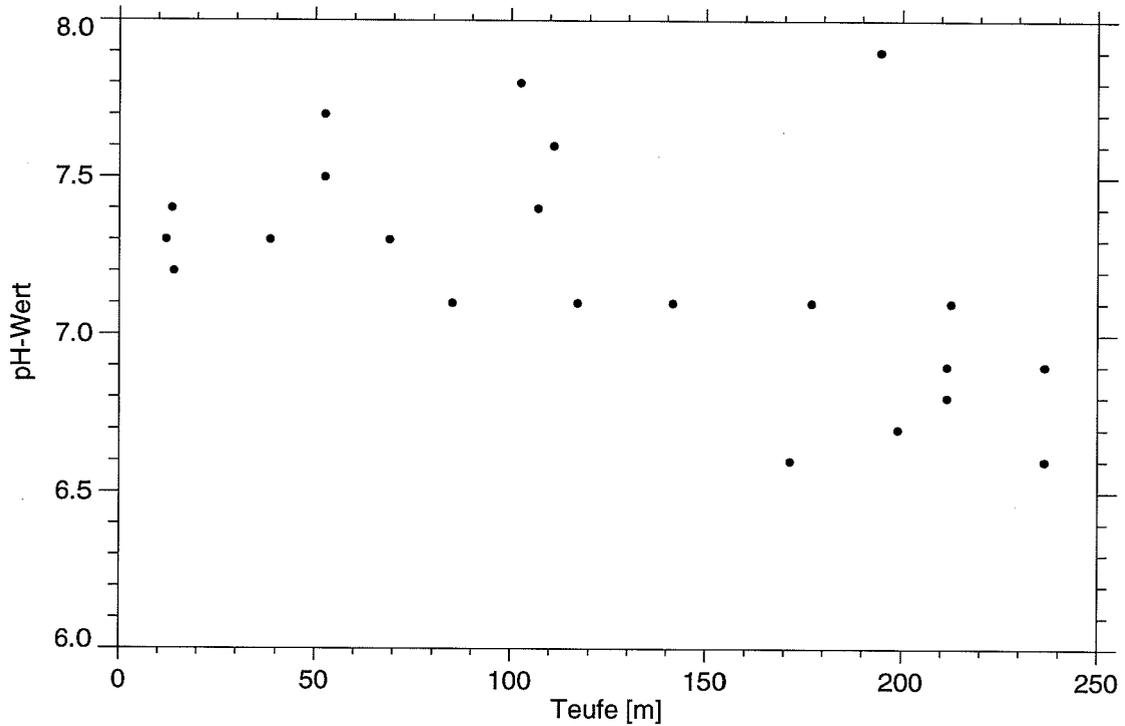


Abbildung A1: PH-Werte der verwendeten Grundwässer in Abhängigkeit der Entnahmetiefe

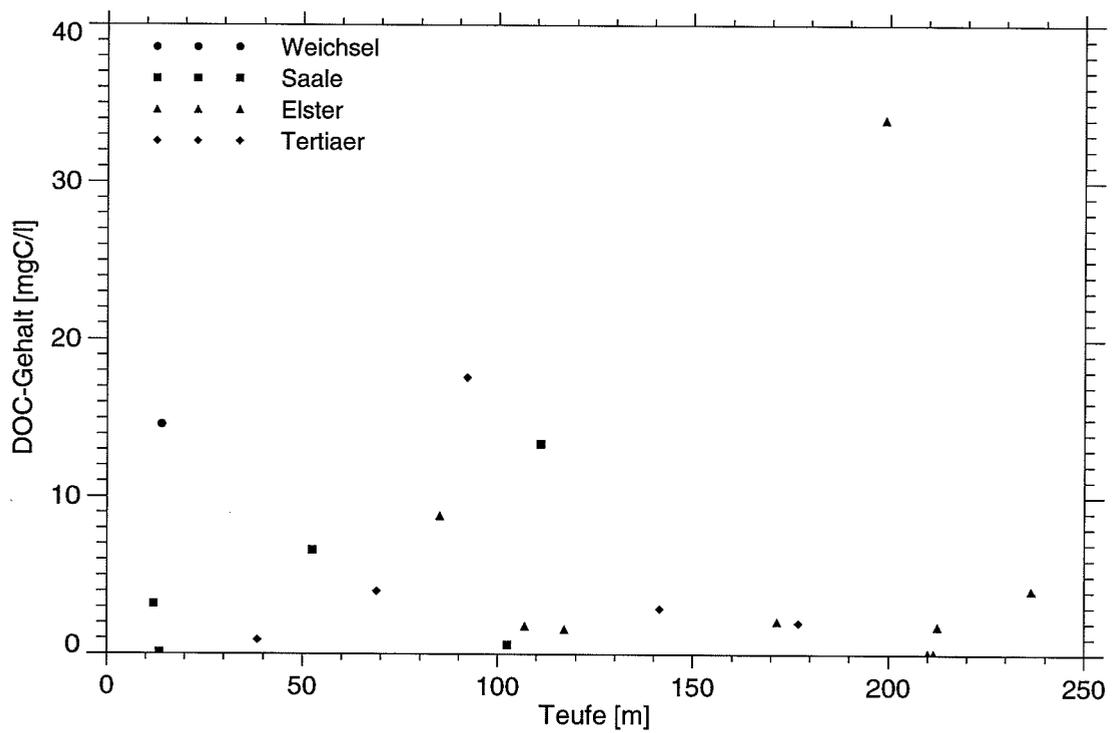


Abbildung A2: DOC-Gehalt der verwendeten Grundwässer in Abhängigkeit der Entnahmetiefe

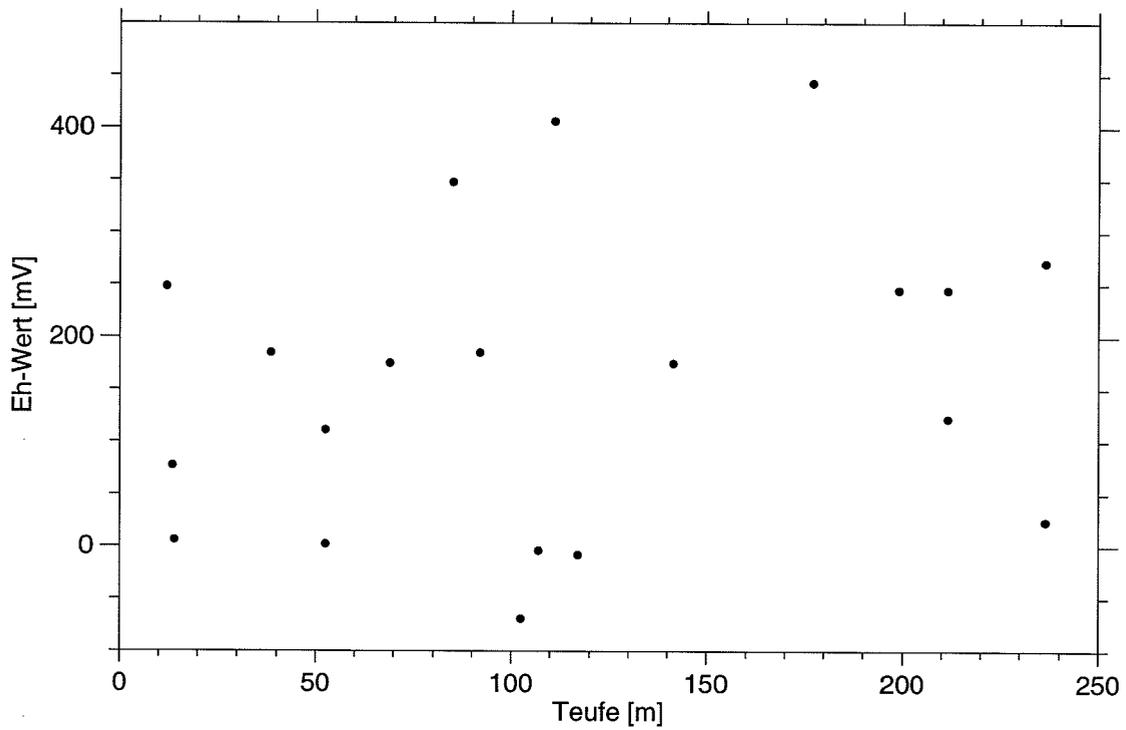


Abbildung A3: E_h -Werte der verwendeten Grundwässer in Abhängigkeit der Entnahmetiefe

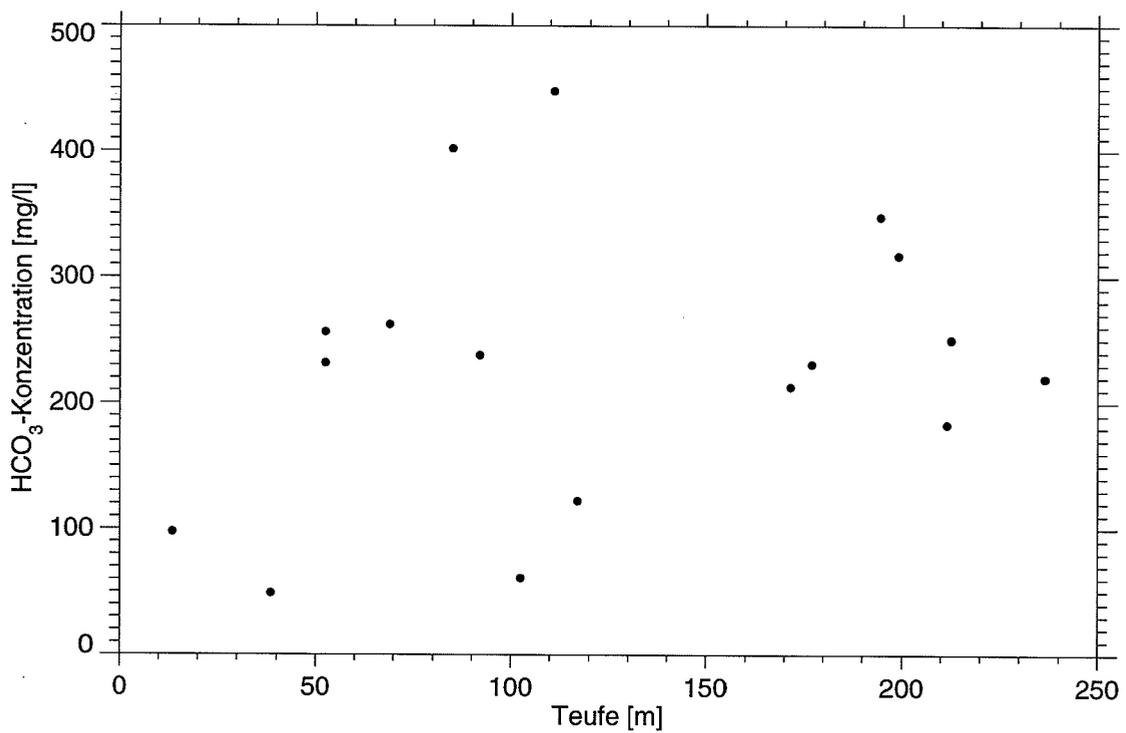


Abbildung A4: Hydrogencarbonatkonzentrationen der verwendeten Grundwässer in Abhängigkeit der Entnahmetiefe

Anhang B: Anpassung von Freundlich- und Langmuir-Isothermen an die Meßwerte der Elemente Nickel, Cäsium, Uran und Blei

Abbildung B1-B4 Isothermen und Sorptionswerte für Nickel

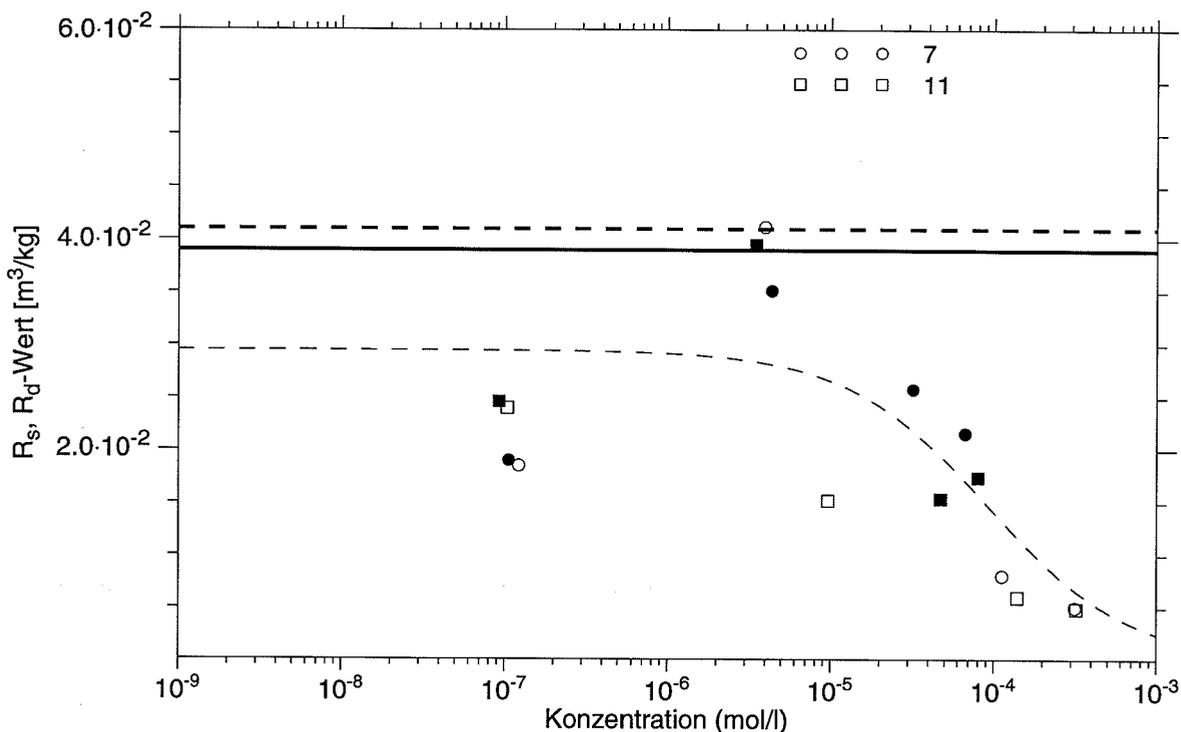
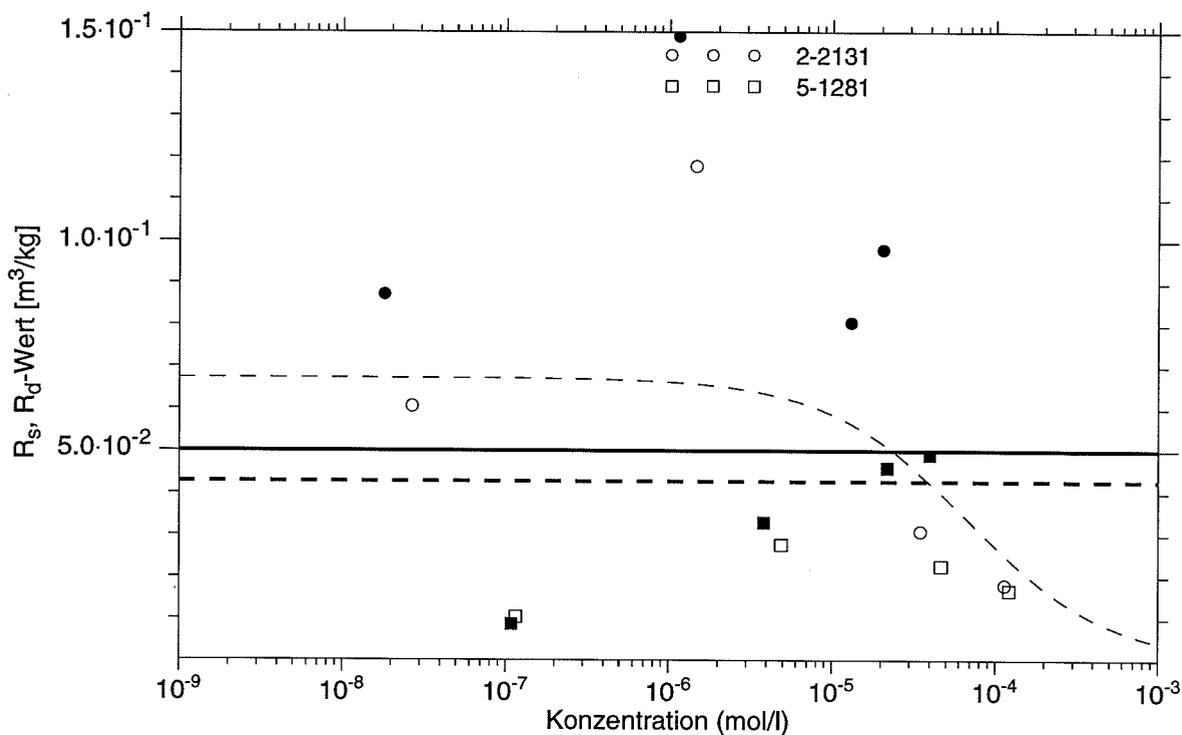
Abbildung B5-B7 Isothermen und Sorptionswerte für Uran

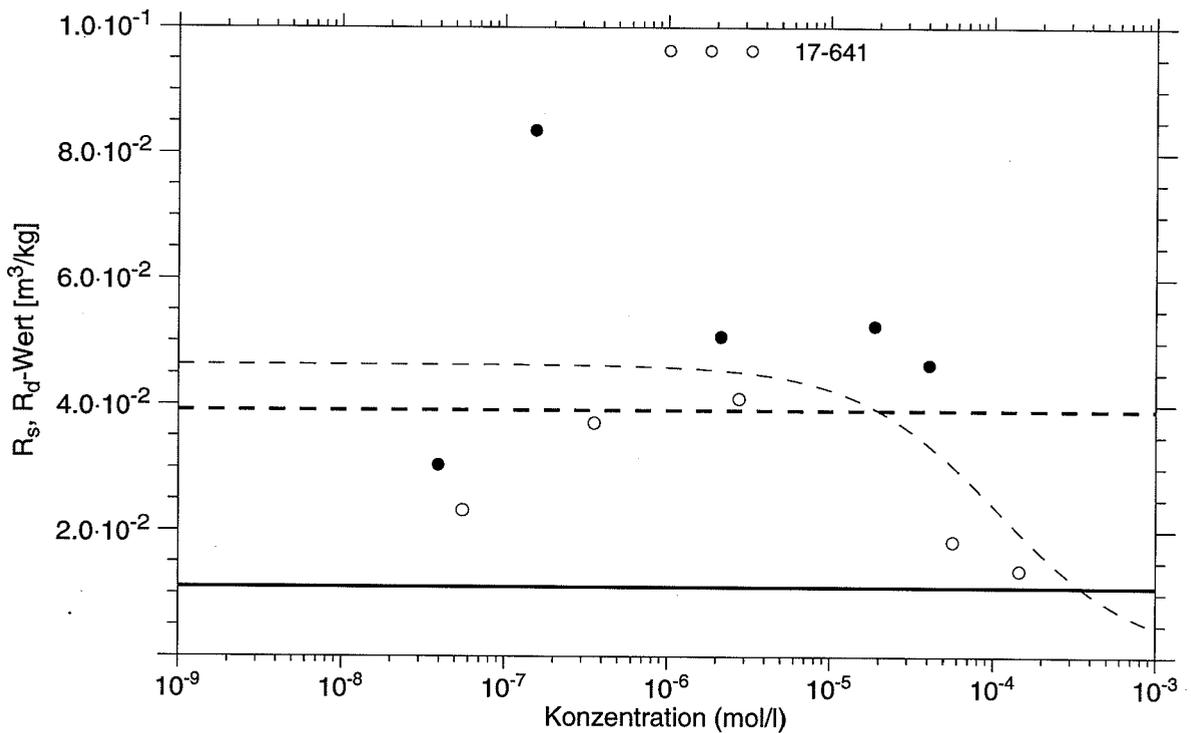
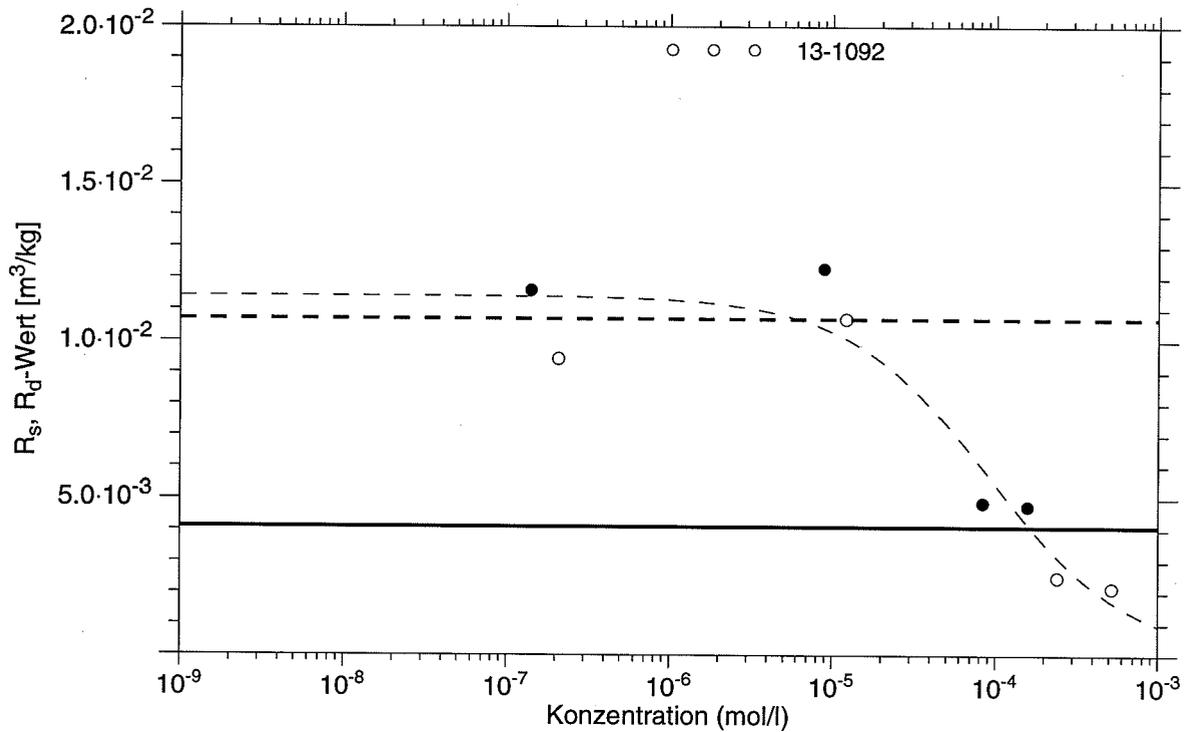
Abbildung B8-B11 Isothermen und Sorptionswerte für Blei

Abbildung B12-B15 Isothermen und Sorptionswerte für Cäsium

In den folgenden Abbildungen sind die mittleren K_d -Werte für eine stratigraphische Schicht jeweils als fette durchgezogene Linien, die K_d -Werte für das untersuchte Grundwasser-Sediment-system als fett gestrichelte Linie, die angepaßte Langmuir-Isotherme als gestrichelte Linie und die angepaßte Freundlich-Isotherme als durchgezogene Linie dargestellt.

Nickel





Uran

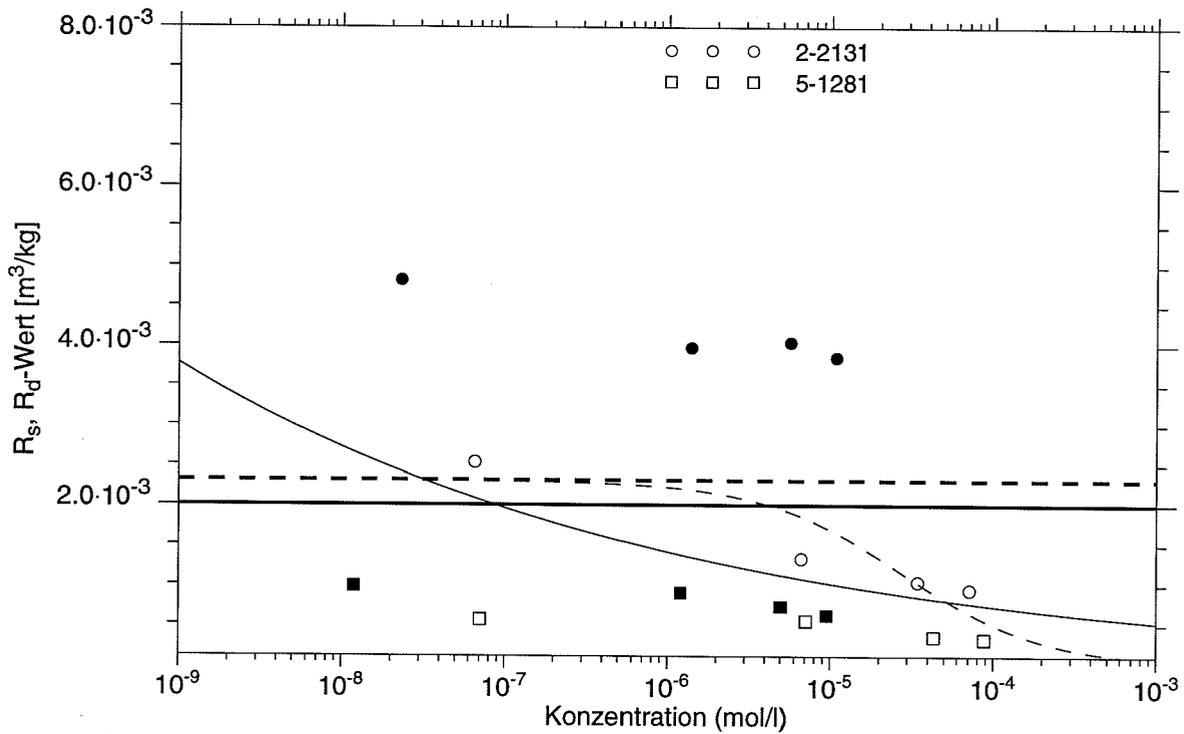


Abbildung B5: R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Saale}$ (fett), $\bar{K}_{d,2-5}$ (fett, gestrichelt) und angepaßte Langmuir (gestrichelt)- und Freundlich-Isotherme (durchgezogen) für Uran sorbiert an den Sedimenten der Saale-Eiszeit 2/2131 und 5-1281

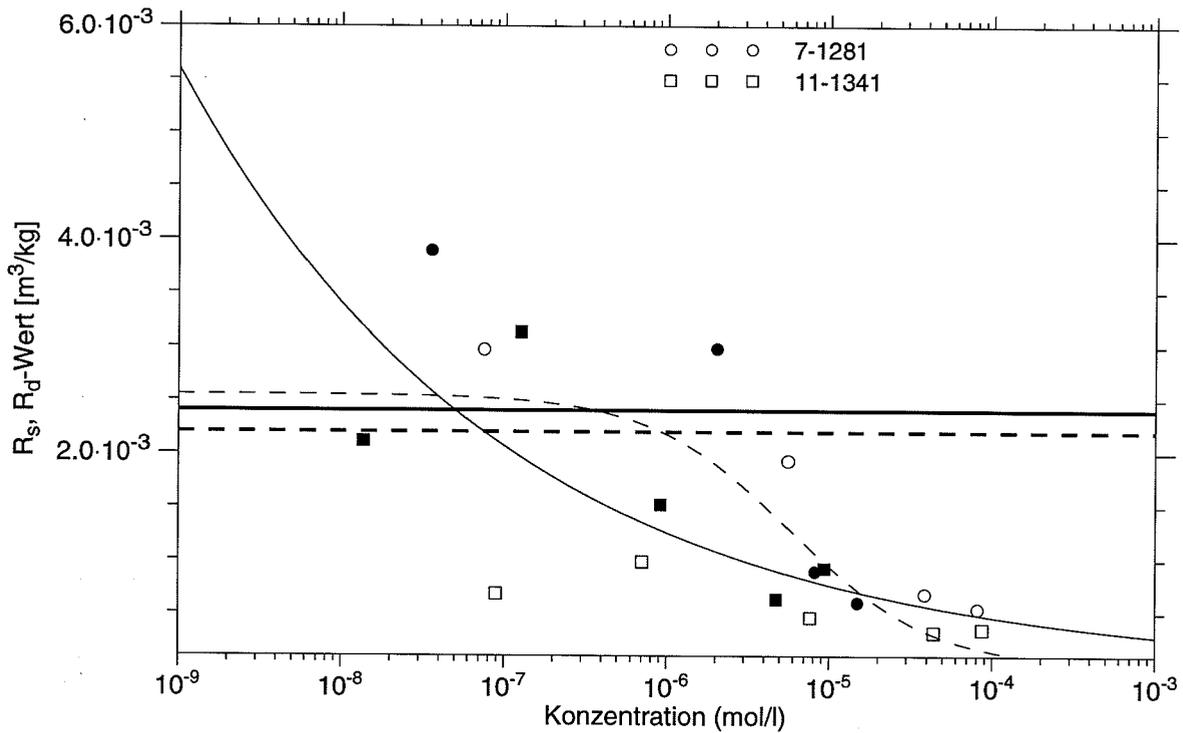


Abbildung B6: R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Elster-s}$ (fett), $\bar{K}_{d,7-11}$ (fett, gestrichelt) und angepaßte Langmuir (gestrichelt)- und Freundlich-Isotherme (durchgezogen) für Uran sorbiert an den Sedimenten der Elster-Eiszeit 7-1281 und 11-1341

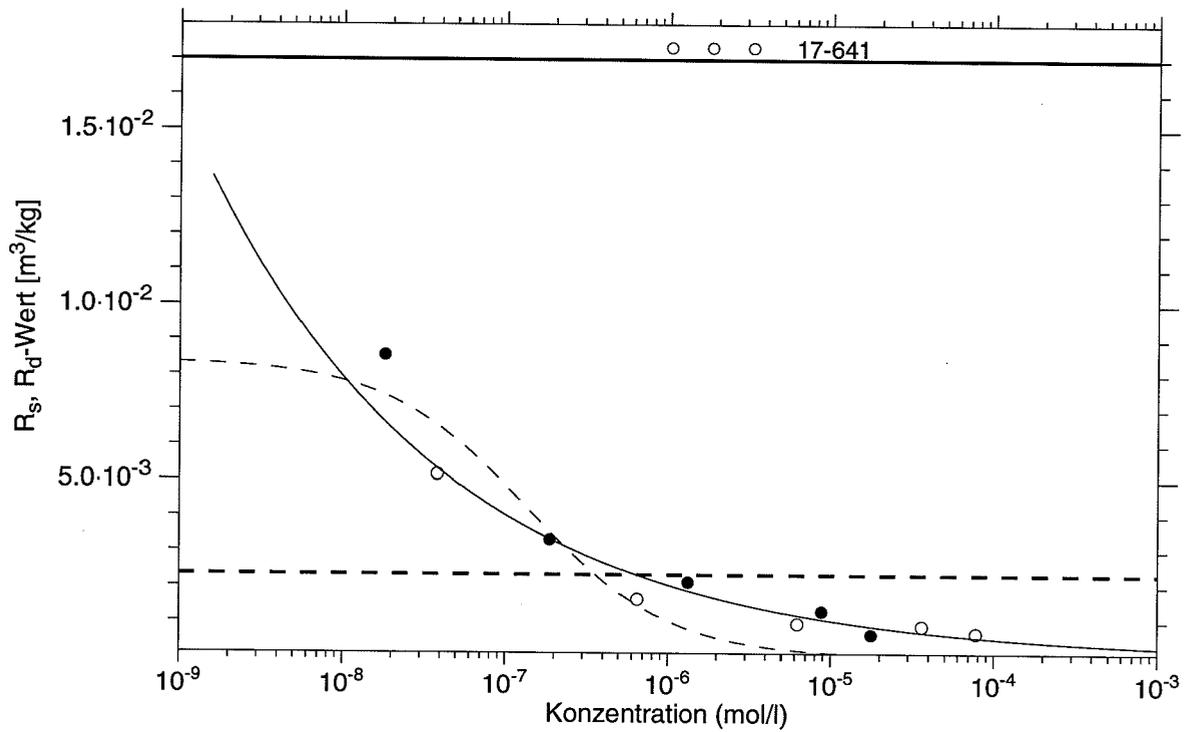


Abbildung B7: R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Saale}$ (fett), $K_{d,17}$ (fett, gestrichelt) und angepaßte Langmuir (gestrichelt)- und Freundlich-Isotherme (durchgezogen) für Uran sorbiert am Sediment der Weichsel-Eiszeit 17/641

Blei

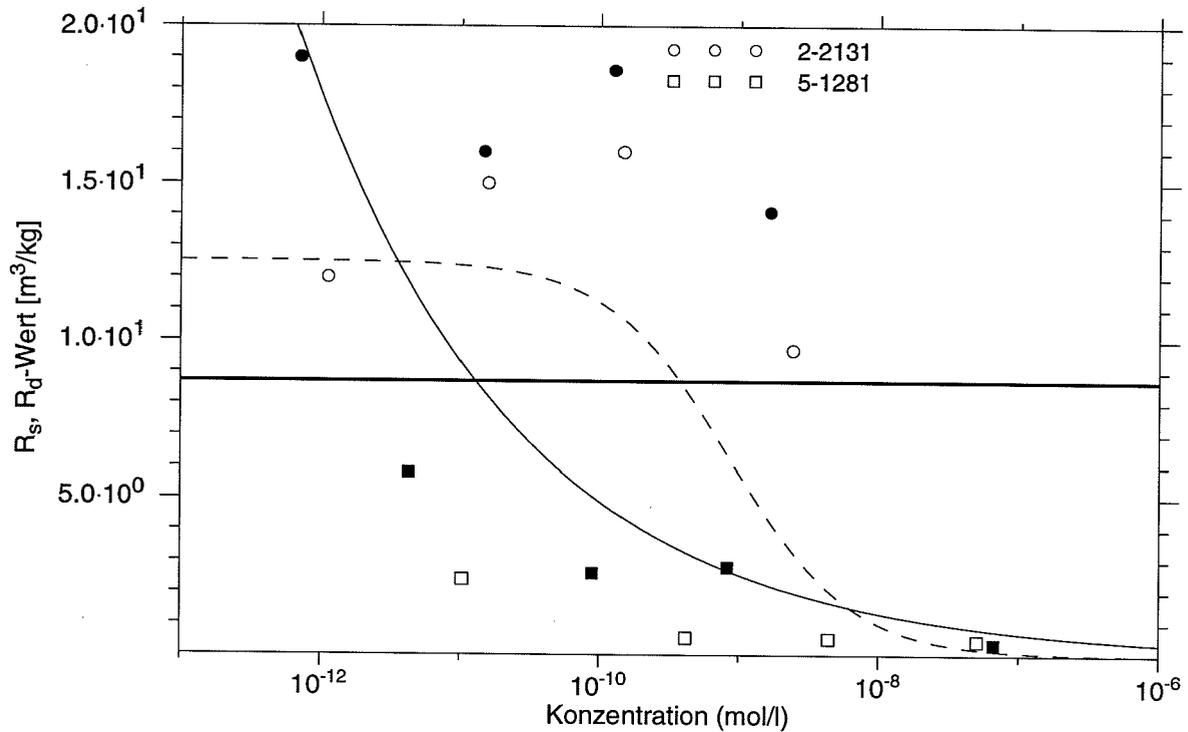


Abbildung B8: R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Saale}$ (fett), $\bar{K}_{d,2-5}$ (fett, gestrichelt) und angepaßte Langmuir (gestrichelt)- und Freundlich-Isotherme (durchgezogen) für Blei sorbiert an den Sedimenten der Saale-Eiszeit 2-2131 und 5-1281

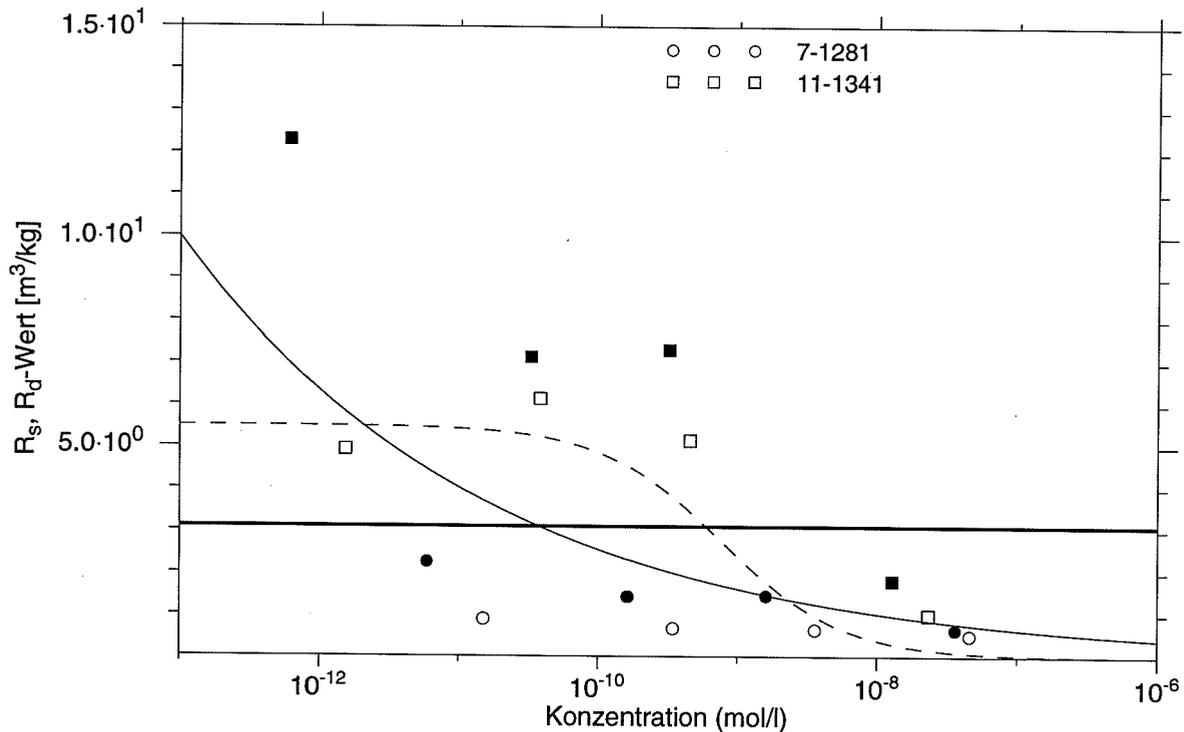


Abbildung B9: R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Elster}$ (fett), $\bar{K}_{d,7-11}$ (fett, gestrichelt) und angepaßte Langmuir (gestrichelt)- und Freundlich-Isotherme (durchgezogen) für Blei sorbiert an den Sedimenten der Elster-Eiszeit 7-1281 und 11-1341

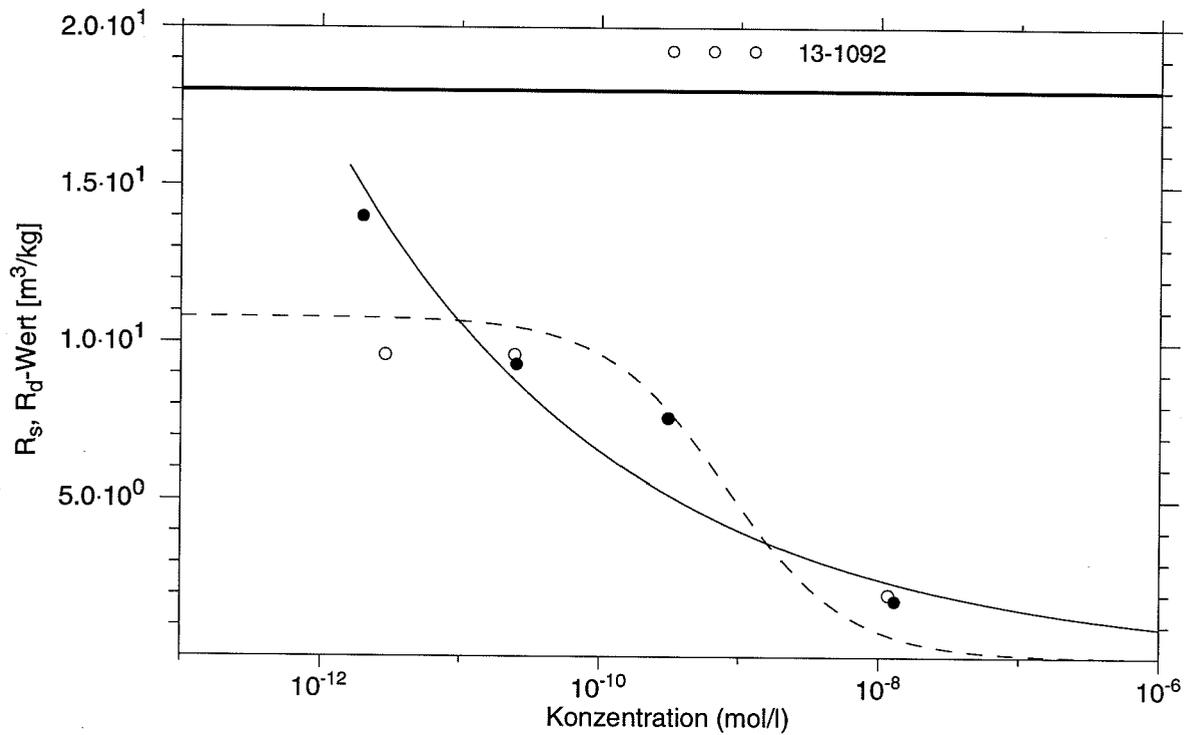


Abbildung B10: R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Tertiär}$ (fett), $K_{d,13}$ (fett, gestrichelt) und angepasste Langmuir (gestrichelt)- und Freundlich-Isotherme (durchgezogen) für Blei sorbiert am Sediment des Tertiärs 13-1092

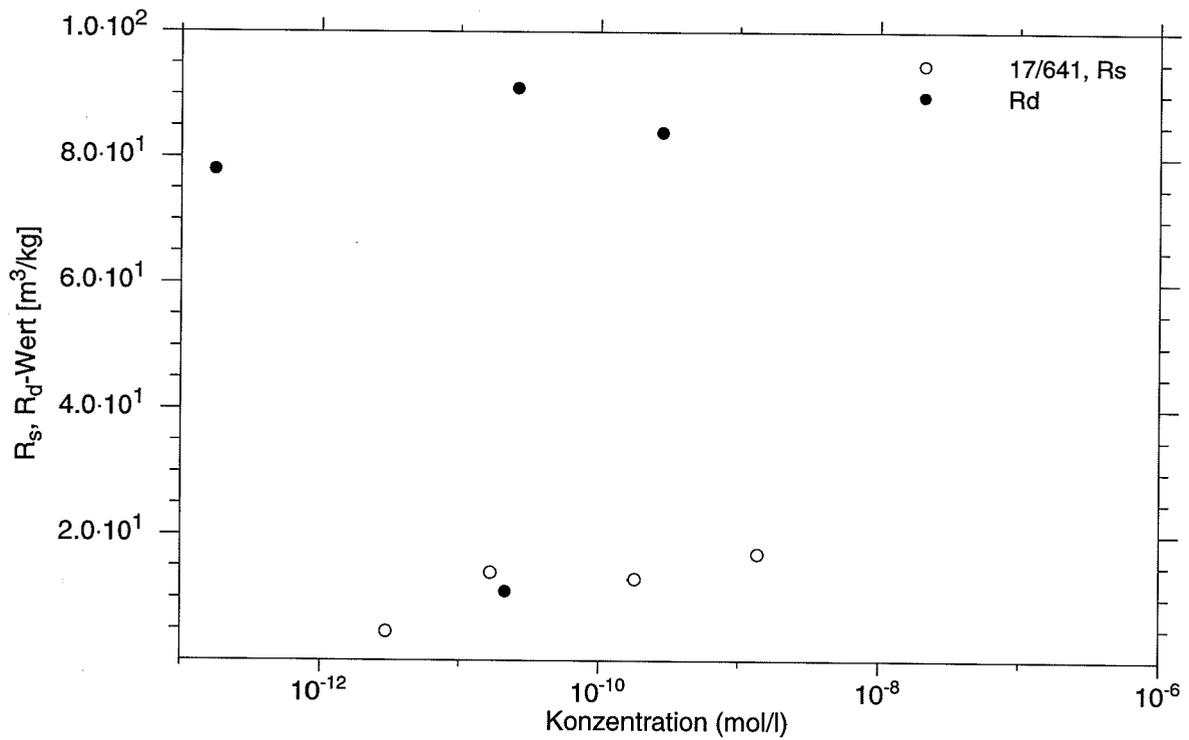


Abbildung B11: R_s - und R_d -Werte für Blei sorbiert an Sediment 17/641

Cäsium

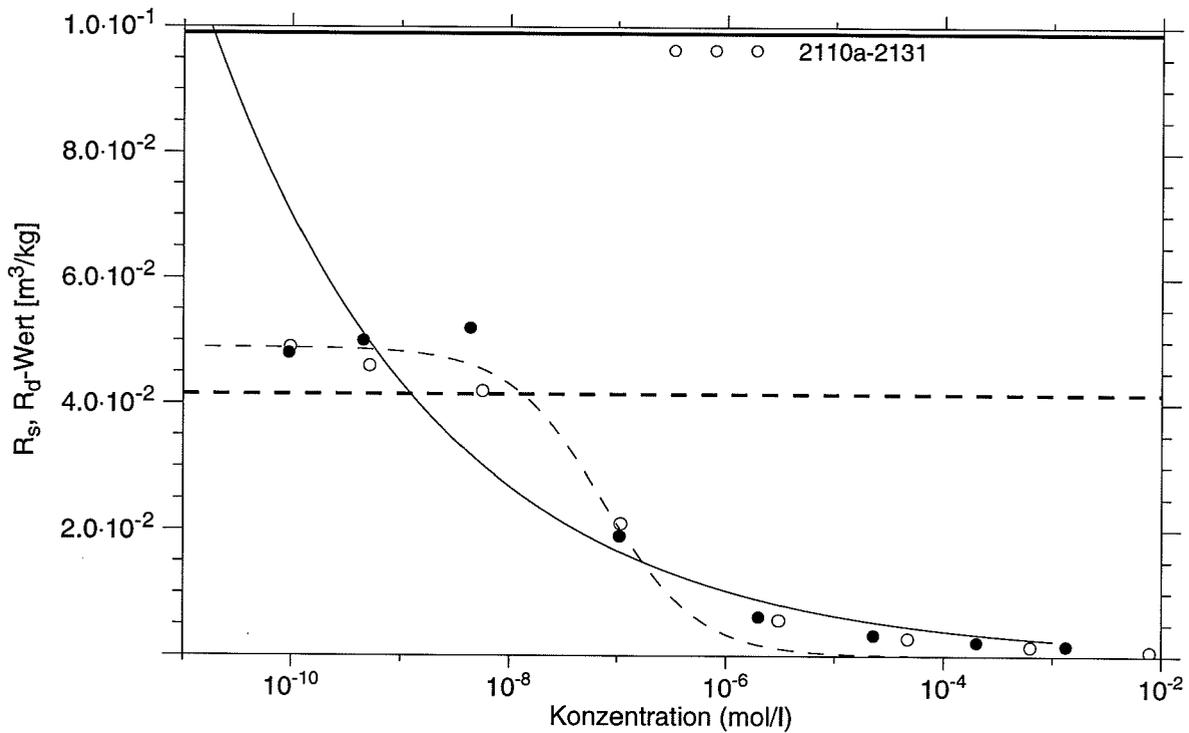


Abbildung B12: R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Weichsel}$ (fett), $K_{d,2110a}$ (fett, gestrichelt) und angepaßte Langmuir (gestrichelt)- und Freundlich-Isotherme (durchgezogen) für Cäsium sorbiert am Sediment der Weichsel-Eiszeit 2110a/2131

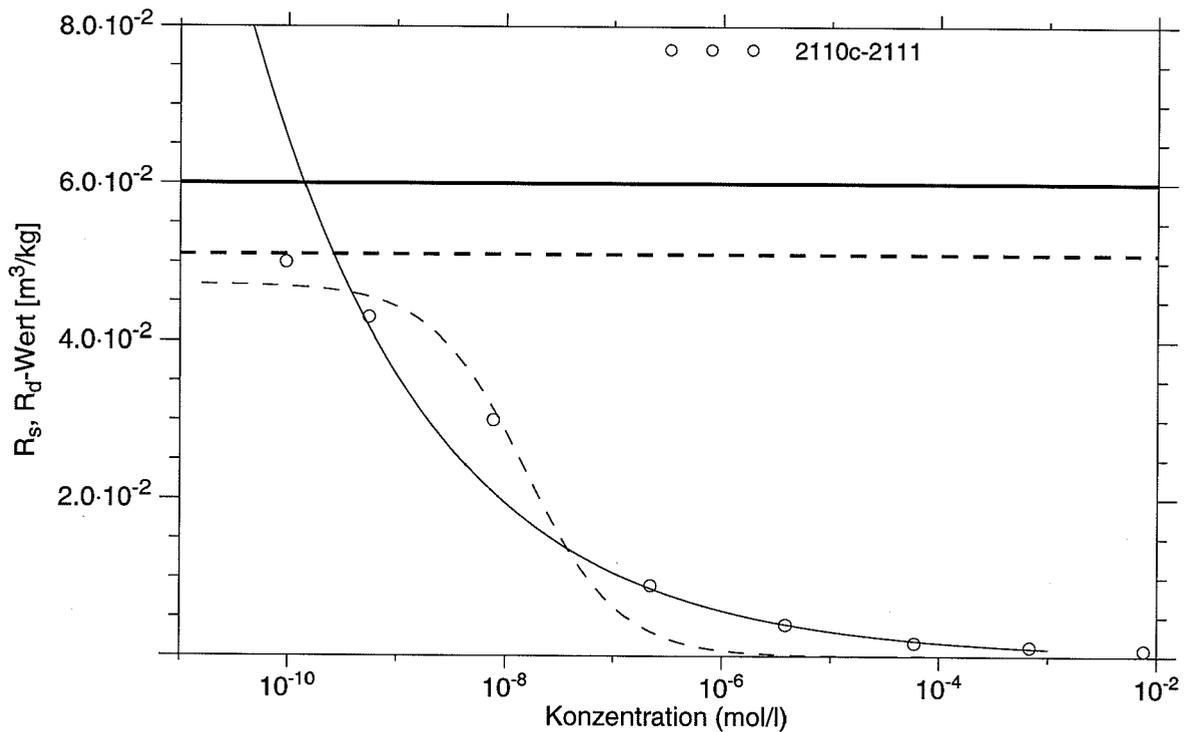


Abbildung B13: R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Saale}$ (fett), $K_{d,2110c}$ (fett, gestrichelt) und angepaßte Langmuir (gestrichelt)- und Freundlich-Isotherme (durchgezogen) für Cäsium sorbiert am Sediment der Saale-Eiszeit 2110c/2111

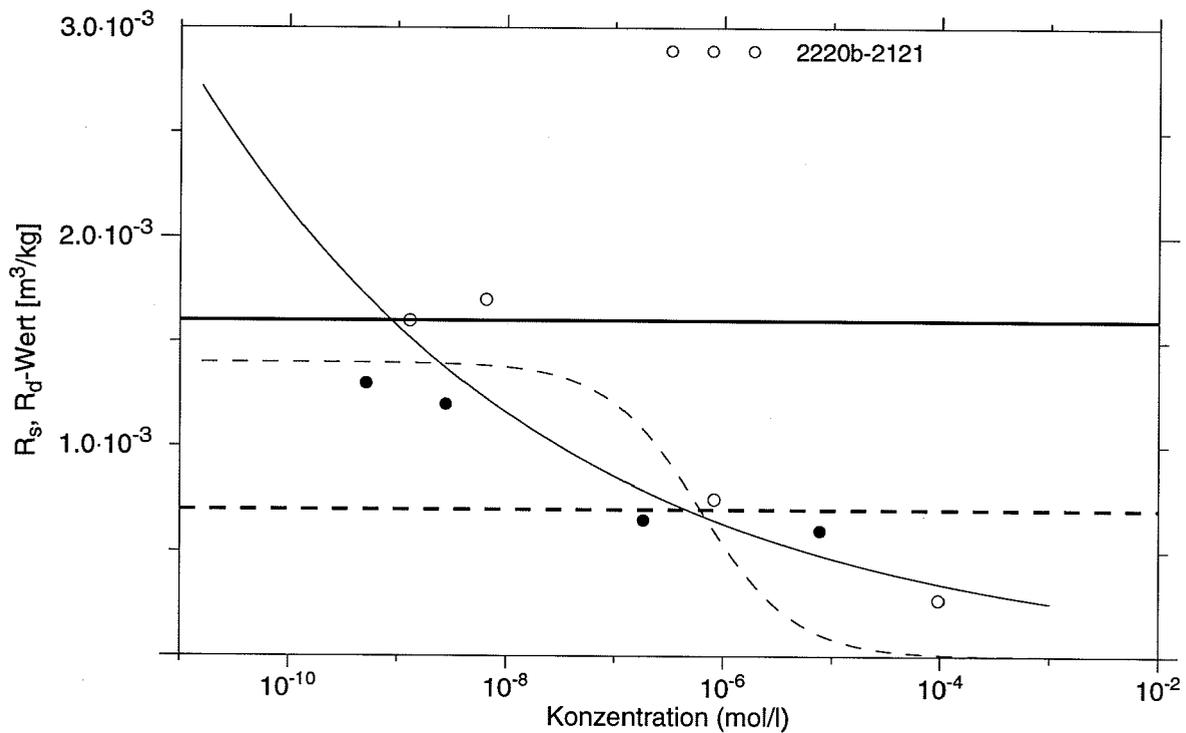


Abbildung B14: R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Elster-s}$ (fett), $K_{d,2220}$ (fett, gestrichelt) und angepaßte Langmuir (gestrichelt)- und Freundlich-Isotherme (durchgezogen) für Cäsium sorbiert am Sediment der Elster-Eiszeit 2220/2121

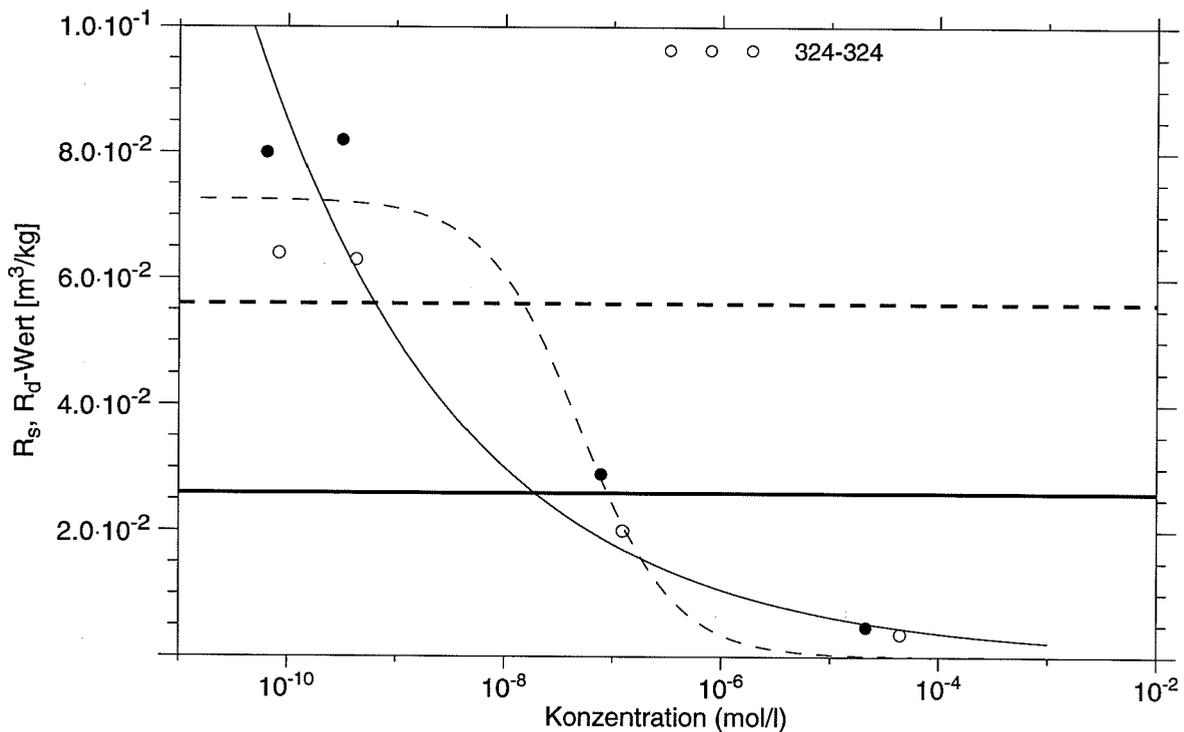


Abbildung B15: R_s - und R_d -Werte, $\bar{K}_{d,Tertiär}$ (fett), $K_{d,324}$ (fett, gestrichelt) und angepaßte Langmuir (gestrichelt)- und Freundlich-Isotherme (durchgezogen) für Cäsium sorbiert am Sediment des Tertiärs 324/324

**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