

אינטראקציה בין תוצרים מומסים של דלק מוקרן עם סלעי חבורת הר הצופים, מחקר ניסיוני

דוח סופי

יהודית הרלבן¹, עפרה קליין בן דוד²

¹ המכון הגיאולוגי, ירושלים
² הקרייה למחקר גרעיני, באר שבע, ת.ד. 9001

| | | |
|---|---|-----------------------------------|
| 1. Publication No. | 2. | 3. Recipient Accession No. |
| 4. Title: The interaction between spent fuel products and various rocks of Mt. Scopus Group; experimental study | 5. Publication Date September, 2016 | |
| | 6. Performing Organiz. Code | |
| 7. Author (s) (1) Ofra Klein-Ben David (2) Yehudit Harlavan | 8. Performing Organiz. Rep. No. | |
| 9. Performing Organization Name and Address (1) Nuclear research center Negev, PO box 9001, Beer Sheva, 84190, Israel.(2) Geological Survey of Israel, Jerusalem 95501 | 10. Project/ Task / Work Unit No. | |
| | 11. Contract No. 213-11-026 | |
| 12. Sponsoring Organization (s) Name and address The Ministry Of Energy and Water Resources P.O.B. 36148, 9136002 Jerusalem | 13. Type of report and period covered Final year report | |
| | 14. Sponsoring Organize Code | |
| 15. Appendix Note: | | |
| 16. Abstract: <p>Geological burial is considered as the safest way to dispose of spent fuel. However, due to the long half-live of the radionuclides, their release into the environment must be evaluated. The aim of this study is to characterize and investigate the potential reaction between carbonates rocks and synthetic rain water with radionuclides and simulants, to evaluate the sorption capacity of rocks and hence their retardation capacity. The carbonate rocks investigated in this research were sampled from the Mount Scopus Group in the Yamin plain, Israel.</p> <p>The study was conducted using the "Single point batch experiment" method where synthetic rain water which were doped with U, Sr, Cs and Ce to interact with 5 rock types at 3 particle sizes. Experiments were conducted under atmospheric and inert conditions.</p> <p>Three mechanisms of simulant removal were identified as follows: Ce removal is directly connected to HCO_3 concentration in the solutions and is deposited as $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ and probably also as an amorphous carbonate phase. Cs and Sr removal is controlled by clay content but their removal is probably also inhabited by the presence of organic matter. Finally, U is removed by sorption mechanisms onto organic matter and clays. our results show that both mechanisms compete with each other, however once the organic matter is exhausted, sorption on the clays proceeds.</p> <p>The removal of Ce lasted only few minutes while equilibrium conditions were attained for Sr and Cs after 32 days and for U after 90 days.</p> <p>Surprisingly, Grain size and environmental conditions (inert vs. atmosphere) have no significant effect on the impedance capacity of all studied rocks. Partition coefficients calculated for U, Cs and Sr are 10^1-10^2 ml/g and thus, are not efficiently removed from the solutions (0-40%). Moreover, Speciation calculation revealed that Cs and Sr are as free ion in the solution while U and Ce are as CO_3 specie.</p> <p>The current study indicates that repository for spent fuel within carbonate rocks will provide only partial isolation (retardation) of radionuclides from the environment. Therefore, significant engineered barriers will be needed in order to retard the radionuclide migration out of the repository.</p> | | |
| 17. Keywords: Geological burial, carbonate rock, Yamin Plain, sorption capacity, Kd, speciation | | |
| 18. Availability Statement | 19. Security Class | 20. Security Class |
| | 21. 32 Pages | 22. Price |

תוכן העניינים

| | |
|---------|---|
| 5..... | תקציר |
| 7..... | Abstract |
| 8..... | 1. מבוא |
| 8..... | 2. מתודולוגיה |
| 8..... | 2.1 הכנת הדוגמאות |
| 9..... | 2.2 הצבת הניסויים |
| 9..... | 2.2.1 שלב א'- בחינת שווי משקל |
| 9..... | 2.2.2 שלב ב'- ניסויי ספיחה |
| 10..... | 2.2.3 שלב ג'- ניסויים באווירת חנקן |
| 10..... | 2.3 אנליטיקה |
| 11..... | 3. תוצאות |
| 11..... | 3.1 ההרכב כימי של הסלעים ותמיסת הניסוי |
| 11..... | סלעי הניסויים |
| 12..... | תמיסת הניסוי (מי גשם מדמים) |
| 13..... | 3.2 השגת שיווי משקל בניסויי אינטראקציה סלע-מי גשם |
| 13..... | 3.3 ניסויי ספיחה |
| 14..... | 3.3.1 ניסויי ספיחה עם Ce |
| 19..... | 3.3.2 ניסויי ספיחה עם Cs |
| 22..... | 3.3.3 ניסויי ספיחה – U |
| 25..... | 3.3.4 ניסויי ספיחה – Sr |
| 30..... | 3.4 חישוב קבועי ספיחה בתמיסות במהלך הניסוי |
| 30..... | 4. דיון ומסקנות |
| 33..... | ביבליוגרפיה |

רשימת איורים

- 13..... 4l בסלע פרקציות בשלוש קלציום ריכוז איור 1: Ce תמיסת ה (א) איור 2: השתנות ה pH בניסויים עפ פרקציה b במהלך ניסוי הספיחה עם תמיסת ה Ce . (א) איור 3: השתנות היחס C_t/C_0 (ריכוז Ce המדוד לעומת הריכוז הראשוני בתמיסה) בניסויים עם פרקציה b במהלך ניסוי הספיחה עם תמיסת ה Ce . מימין אוירת אטמוספירה, משמאל אוירה אינרטיית. 15.....
- 16..... איור 4: השתנות היחס C_t/C_0 (ריכוז Ce המדוד לעומת הריכוז הראשוני בתמיסה) בניסויי TPB עם Ce . 16.....
- איור 5: השתנות ריכוז ה- HCO_3^- וה- Ce במהלך הניסוי בתמיסה במהלך תקופת ניסוי הספיחה בסלע IL5. 17.....
- איור 6: אנליזת XRD של התרחיף הנוצר בדוגמאות ה TPB. המינרל הנוצר הינו צריום קרבונט הידרט וכן קיימת עדות לנוכחות פאזה אמורפית נוספת. 18.....
- איור 7: השינוי ב- pH בסלעים השונים בפרקציה b וב- TPB במהלך ניסויי הספיחה עם Cs באוירת אטמוספירה באוירה אינרטיית – מימין ובאוירת אטמוספירה - משמאל. 20.....
- איור 8: השינוי ביחס C_s/C_{s0} בפרקציה b בסלעים השונים באוירה אינרטיית (מימין) ובאוירת אטמוספירה (משמאל). 21.....
- איור 9: השתנות ה pH בתמיסה בניסויים בפרקציה b, באוירה אטמוספרית ואינרטיית במהלך תקופת ניסוי הספיחה עם U. 23.....
- איור 10: השתנות היחס C_t/C_0 עבור U בתמיסה בניסויים בפרקציה b, באוירה אטמוספרית ואינרטיית במהלך תקופת ניסוי הספיחה עם U. 24.....
- איור 11: השתנות פרקציית ה U הנספח כנגד ה TOC בכל הדוגמאות. 25.....
- איור 12: השתנות ה pH בניסויים עם Sr באוירה אטמוספרית (מימין) ואינרטיית (משמאל). 26.....
- איור 13: השתנות האלקליניות בתמיסות במהלך הניסויים עם Sr באוירה אטמוספרית (מימין) ואינרטיית (משמאל). 27.....
- איור 14: השתנות ריכוז ה Ca בתמיסות במהלך הניסויים עם Sr באוירה אטמוספרית (מימין) ואינרטיית (משמאל). 28.....
- איור 15: השתנות היחס C_t/C_0 , בניסויים עם Sr, באוירה אטמוספרית (מימין) ואינרטיית (משמאל). 29.....
- איור 16: השתנות ריכוז ה S בתמיסות במהלך הניסויים עם U באוירה אטמוספרית (מימין) ואינרטיית (משמאל). 32.....

רשימת טבלאות

- טבלה 1: סלעי הניסוי ממישור ימין. 9.....
- טבלה 2: תמיסות המזהם המדמה. 10.....
- טבלה 3: הרכב היסודות העיקריים בסלעי הניסוי (wt%). 11.....
- טבלה 4: הרכב יסודות הקורט בסלעי הניסוי (ppm). 11.....
- טבלה 5: ריכוז ה Total organic carbon (TOC) המדוד, והמחושב של האלומינה-סליקטים (חרסיות) ו- CaCO_3 . 12.....
- טבלה 6: ההרכב הכימי של מי הגשם המדמים שהוכנו לצורך הניסויים. 12.....
- טבלה 7: חישובי צורנים עבור Ce 10 ppm מתמיסת CeCl_3 לתמיסת מי גשם מדמים (ARW) ותמיסה בשוו"מ עם סלע IL-2. 18.....
- טבלה 8: חישובי צורנים עבור ניסוי ה- Cs. 22.....
- טבלה 9: חישובי צורנים עבור ניסוי ה- U. 25.....

תקציר

קבורה גיאולוגית נחשבת לדרך הבטוחה ביותר לסילוק דלק מוקרן אולם זמני מחצית החיים הארוכים של הרדיונוקלידים מחייבים בדיקת מידת השחרור שלהם לסביבה בטווחי זמן ארוכים. מטרת המחקר הנוכחי היא לאפשר חיזוי לסוג הריאקציות והתהליכים שיתרחשו במקרה שכזה כאשר המקרה שנבדק הוא מטמנה גיאולוגית בתת הקרקע במישור ימין, בתנאים הנוכחים.

עבודה זו בדקה, באמצעות סדרת ניסיונות מעבדה, את האינטראקציה בין סלעים קרבונטים מחבורת הר הצופים מתת הקרקע במישור ימין, לתמיסות הכוללות גם רדיונוקלידים או מדמיהם (simulants), המצויים בדלק מוקרן שמקורו בתחנות כוח גרעיניות. המחקר נערך בשיטת "ניסוי מנתי חד נקודתי" (Single point batch experiment) ובו מי גשם מדמים, שסומנו ב- U, Sr, Cs (כמדמה לאקטינידים בעלי מצבי חמצון משתנים), מובאים במגע עם סלעים שונים מחבורת הר הצופים, שנדגמו בקידוחים במישור ימין. הניסויים נערכו בתנאים מחמצנים ואינרטיים על מנת לדמות את התנאים בתת הקרקע באזור הבלתי רווי. נמצאו שלושה מנגנוני סילוק עיקריים של מדמה המזהם מהתמיסה: סילוק ה- Ce קשור באופן חד-ערכי לנוכחות ביקרבונט בתמיסה, כנראה כפאזה של צריום קרבונט הידרט וכן כפאזת קרבונט אמורפית. סילוק ה- Cs וה- Sr נשלט על ידי החרסיות בדוגמא למרות שעבור שני היונים נראה כי יש השפעה מעכבת של חומר אורגני. לבסוף עבור סילוק ה- U נמצאו שני מנגנוני ספיחה האחד לחומר אורגני והשני לחרסית. נראה כי תהליך הספיחה על החומר האורגני מתחרה בתהליך הספיחה על החרסיות וכי השני ממשיך לאחר שמנגנון זה מגיע לכדי מיצוי.

עבור Ce אשר מנגנון הסילוק שלו מהתמיסה אינו תלוי ספיחה אלה שקיעה כימית, הספיקו דקות אחדות לסילוק מלא של המדמה לעומת 32 יום להגעה לערכי שווי המשקל עבור Sr ו- Cs אשר סילוקם נשלט באופן ברור על ידי נוכחות חרסית. ולבסוף עבור U אשר מושפע הן מתכולת החומר האורגני והן מתכולת החרסיות, נדרש זמן אינטראקציה ארוך של 90 יום על מנת להגיע לשוו"מ. כמו כן נראה כי מנגנון הספיחה על חומר אורגני מסתיים בתוך כ- 32 יום ואילו הספיחה על החרסיות נמשכת זמן ארוך הרבה יותר.

באופן מפתיע, לא נמצא הבדל משמעותי ביעילות הספיחה בניסויים ביחס לגודלי הגרגר שנבדקו. מחישוב של מאזן המטען נראה כי מקור הגופרית בתמיסה הוא בפירוק החומר האורגני או בהמסת פיריט אשר נמצאת בחומר האורגני. אולם עבור המזהמים שנחקרו לעיל לא נמצאו עדויות לספיחה מועדפת תחת תנאי חימצון לעומת אווירה אינרטיית.

מקדמי החלוקה (Kd) האמפיריים שחושבו עבור המומסים השונים בתנאי הניסוי מראים כי עבור U, Sr ו- Cs הינם בטווח של 10^1 - 10^2 ml/g ועל כן מזהמים אלו אינם מעוכבים באופן

יעיל בסלעים שנבחנו (0-40%). מאידך, המטריקס הקרבונטי הינו מעכב מצוין ל- Ce (100%).

מחישוב הצורונים בתמיסה עבור המזהמים השונים נמצא שה- Cs וה- Sr מצויים כיון חופשי כחד וכדו-ערכי בהתאמה, בעוד שיוני ה- Ce וה- U מצויים בעיקר כצורני קרבונט. כמו כן נמצא כי בהעדר הפרעה, ניתן להגיע לשו"מ בין הסלע הגרוס לתמיסת מי הגשם המדמים בתוך 72 שעות וכן לא נצפה הבדל בין גדלי הגרגר השונים.

לסיכום מתוצאות המחקר עולה כי מחקר זה יהוו אחד מהנדבכים החשובים בהערכת אי הוודאות ובבניית התרחיש הבטיחותי של הקמת אתר הטמנה עמוק לדלק מוקרן מתחנת כוח גרעינית בתת הקרקע, בחבורת הר הצופים, במישור ימין. כמו כן המתודולוגיה של המחקר נמצא יעילה וממומלץ להשתמש בה למחקרים דומים.

Abstract

Geological burial is considered as the safest way to dispose of spent fuel. However, due to the long half-lives of the radionuclides, their release into the environment must be evaluated. The aim of this study is to characterize and investigate the potential reaction between carbonate rocks and synthetic rain water with radionuclides and simulants and to evaluate the sorption and retardation capacity of. In the current study, the investigated carbonate rocks originated in the Mount Scopus Group at the Yamin plain, Israel.

The study was conducted using the "Single point batch experiment" method where synthetic rain water which were doped with U, Sr, Cs and Ce interact with five rock types at 3 particle size. Experiments were conducted under atmospheric and inert conditions.

Three mechanisms of simulant removal were identified as follows: Ce removal is directly connected to HCO_3 concentration in the solutions and is deposited as $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ and probably also as another amorphous carbonate phase. Cs and Sr removal is controlled by the clay content of the rock but their removal is probably also inhibited by the presence of organic matter. Finally, U is removed by sorption mechanisms onto organic matter and clays. It seems that both mechanisms compete with each other. Once the organic matter is exhausted, sorption on the clays proceeds. The removal of Ce lasted only few minutes while equilibrium conditions were attained for Sr and Cs after 32 days and for U after 90 days.

Surprisingly, Grain size and environmental conditions (inert vs. atmosphere) have no significant effect on the impedance capacity of all studied rocks. Partition coefficients calculated for U, Cs and Sr are 10^1 - 10^2 ml/g and thus, are not efficiently removed from the solutions (0-40%). Moreover, Speciation calculation revealed that Cs and Sr are as free ion in the solution while U and Ce are as CO_3 specie.

The current study indicates that repository for spent fuel within carbonate rocks will provide only partial isolation (retardation) of radionuclides from the environment. Therefore, significant engineered barriers will be needed in order to retard the radionuclide migration out of the repository.

1. מבוא

הקמת תחנת כוח גרעינית, מחייבת את הרגולטור לדאוג במועד מועד לסילוק והטמנה יעילים, בטוחים וארוכי טווח של הדלק המוקרן בכור הכוח. קבורה גיאולוגית נחשבת לדרך הבטוחה ביותר לסילוק דלק מוקרן. מטרת המחקר הנוכחי הוא לאפשר חיזוי לסוג הריאקציות והתהליכים שיתרחשו במקרה בו רדיונוקלאידים כגון אורניום, צזיום וסטרונציום ישתחררו ויתפזרו ממטמנה גיאולוגית לסלע הסביבה. במחקר הנוכחי נבדק המקרה לגבי מטמנה גיאולוגית בתנאים הנוכחים בתת הקרקע במישור ימין.

המחקר בודק את האינטראקציה בין סלעים קרבונטיים מחבורת הר הצופים מתת הקרקע במישור ימין, לתמיסות הכוללות גם רדיונוקלאידים או מדמיהם (simulants), המצויים בדלק מוקרן שמקורו בתחנות כוח גרעיניות וזאת באמצעות סדרת ניסיונות מעבדה. המחקר נערך בשיטת "ניסוי מנתי חד נקודתי" (Single point batch experiment) ובו מי גשם מדמים, שסומנו ב- U, Sr, Cs (כמדמה לאקטינידים בעלי מצבי חמצון משתנים), מובאים במגע עם חמישה סלעים שונים, מחבורת הר הצופים, שנדגמו במישור ימין. האינטראקציה סלע-תמיסה נבחנה בשלושה מקטעי גודל גרגר של כל אחד מהסלעים שנבחרו (גיר, חוואר גירי וחוואר) בתנאים אינרטיים על מנת לדמות את התנאים בתת הקרקע באזור הבלתי רווי.

2. מתודולוגיה

המתודולוגיה כללה הצבת ניסויים המדמים אינטראקציה בין סלעים מחבורת הר הצופים במישור ימין עם מי גשם סינטטיים ביחס תמיסה לסלע השווה ל- 250. בניסויים אלו נבדקת מידת הספיחה והשחרור של מדמי המזהמים הפוטנציאליים עם הזמן וזאת בסלעים השונים. מכיוון שהאינטראקציה הכימית תלויה באופן משמעותי בשטח פנים, נבנה מערך ניסויי הכולל סלעים שונים בשלושה גדלי גרגר שונים. בנוסף, הוכנה תמיסת ניסוי המדמה מי גשם (על פי תכולת המרכיבים השונים הנתונה אצל Zvikelsky, and Weisbrod, 2006).

2.1 הכנת הדוגמאות

נדגמו 5 סלעים מגלעינים שנלקחו ממישור ימין. סלעים אלו מאפיינים את חבורת הר הצופים והם מובאים בטבלה 1.

הדוגמאות נגרסו ונפחו לגדלי הגרגר הבאים:

a - 2-3 מ"מ

b - 0.5-1 מ"מ

c - 200-400 מיקרון

דוגמאות הסלע עברו המסה מלאה בשיטת sinter והרכב היסודות העיקרים ויסודות הקורט בהן נמדדו באמצעות ICP-OES ו ICP-MS.

טבלה 1: סלעי הניסוי ממישור ימין.

| דוגמא | מסלע | תצורה | עומק דיגום (מ') |
|-------|----------------|-------|-----------------|
| IL-1 | חוואר | ע'רב | 164 |
| IL-2 | גיר קירטוני | ע'רב | 155 |
| IL-3 | קירטון ביטומני | ע'רב | 185 |
| IL-4 | קירטון ביטומני | מנוחה | 280 |
| IL-5 | קירטון ביטומני | ע'רב | 126 |

2.2 הצבת הניסויים

כל ניסוי כלל מספר מבחנות ניסוי (בנפח של 50 מ"ל) כאשר כל מבחנה ייצגה אינטראקציה בפרק זמן נתון שלאחריו הופרדה התמיסה מהמוצק על כן כל מבחנה היא - single point. מתמיסה זו נדגמו כ- 5 מ"ל לצורך בדיקת pH ויתרת התמיסה נוצלה לקביעת ההרכב הכימי באמצעות ICP-OES ו ICP-MS לרבות הרדיונוקלידים הרלוונטיים.

2.2.1 שלב א' - בחינת שווי משקל

בשלב א', לצורך בחינת זמן ההגעה לשיווי משקל בין הסלע למי הגשם המדמים, נשקלו 0.2 גרם מכל דוגמא ומכל מקטע לתוך שלוש מבחנות corning. סה"כ הוכנו 15 מבחנות ניסוי להן הוספו 50 מ"ל של מי גשם מדמים. הדוגמאות הושמו באמבט מטלטל בטמפרטורה של 25 מעלות צלסיוס ונדגמו כעבור 24, 48 ו- 72 שעות מרגע תחילת הניסוי. מיד לאחר דגימתן הדוגמאות עברו צנטריפוגה במהירות של 3000 rpm למשך 20 דקות והתמיסה הועברה למבחנה נקיה.

2.2.2 שלב ב' - ניסויי ספיחה

בשלב ב' בוצעו ניסויי הספיחה באווירה מחמצנת (אטמוספירית) של מדמי המזהמים השונים: Sr, Ce, Cs, U. המלח או תמיסת המקור למדמים השונים הומסו או נמהלו ב-distilled water לקבלת הריכוז מבוקש של כ- 1000ppm.

לפני תחילת הניסוי נמדדו ערכי רקע של היסודות השונים בניסויים וזאת באמצעות סדרת מבחנות הכוללות רק את תמיסת הניסוי (TPB, total procedural blank). לניסויים עצמם, נלקחו מכל פרקציה 0.2 גרם שהושמו ב- 8 עד 12 מבחנות בנפח של 50 מ"ל. לכל מבחנה הוספו 50 מ"ל מי גשם מדמים. בהתאמה לתוצאת הניסוי המקדים (שלב א') הבוחן זמן

הגעה לשיווי משקל, המבחנות הועמדו באמבט מטלטל בטמפרטורה קבועה של 25°C למשך שלושה ימים. לאחר זמן זה, נדגמה מבחנה אחת מכל קבוצת דוגמאות לפני ההוספה של המדמה המזהם. בשלב הבא, הוספו לכל מבחנה 0.5 מ"ל של תמיסה ממאגר בריכוז של כ 1000 ppm (ריכוז מדויק של תמיסות המקור מופיעה בטבלה 2), לקבלת ריכוז של כ- 10 ppm במבחנה.

לסיכום, מבחנות הניסוי נדגמו בנוסף לבחינת ההגעה לשיווי משקל, לפני הוספת המדמה, מיד לאחר הוספת המדמה ולאחר 1,2,4,8,16 ו 32 יום. עבור פרקציה (0.5-1mm) b המשיך הניסוי לזמן נוסף והמבחנות נדגמו לאחר 60, 94, 125 ו 155 יום וזאת על מנת לבחון התנהגות ארוכת טווח.

טבלה 2: תמיסות המזהם המדמה

| המתכת המדמה | המקור | ריכוז מדוד (ppm±10%) | הריכוז שהוסף (ppm) | משך הניסוי (יום) | הנפח שהוסף למבחנות (ml) |
|-------------|--|----------------------|--------------------|------------------|-------------------------|
| Ce | Salt: CeCl ₃ ·7H ₂ O | 905 | 9.0 | | |
| Cs | CsOH 50 wt% in solution | 1581 | 9.5 | 0-32 | 0.3 |
| | CsOH 50 wt% in solution | 1581 | 15.8 | 60-155 | 0.5 |
| Sr | SrCl ₂ | 980 | 9.8 | | |
| U | salt: UO ₂ (NO ₃) | 1071 | 10.7 | | |

2.2.3 שלב ג' - ניסויים באווירת חנקן

בשלב ג', עבור פרקציה b בלבד ועבור כל חמשת הסלעים השונים, בוצע ניסוי באווירת חנקן על מנת להעריך ולבחון את מידת ההשפעה של החמצן על החומר האורגני במערכת. בשלב זה הועמדו 8 מבחנות אשר נדגמו בדומה למערך הדיגום הקודם, עד יום 32.

2.3 אנליטיקה

ריכוז היסודות העיקריים: Cl, Mn, Fe, Mg, Ca, Na, K, P, S, Ba, Sr, Si, Al, Ti נמדד באמצעות ICP-OES (PE-3300) ואילו ריכוז יסודות הקורט: Ce, Co, Cr, Cs, Cu, La. U, Mn, Ni, Pb נמדד באמצעות ICP-MS (Nexion). התוצאות הושאו לתמיסות סטנדרט להם יש ערך ידוע וכן בוצעו חזרות. בסה"כ השגיאה על ריכוז היסודות טובה מ 5%.

3. תוצאות

3.1 ההרכב כימי של הסלעים ותמיסת הניסוי

סלעי הניסויים

ההרכב הכימי המלא של הדוגמאות נמדד ומוצג בטבלאות 3 ו-4. כמו כן נמדד גם ריכוז החומר האורגני (TOC, total organic carbon) בסלעים וריכוזו מופיע בטבלה 5. כצפוי, ההרכב הכימי של הסלעים משקף את הליתולוגיה שלהם. ההבדל העיקרי בין הסלעים הוא היחס בין החומר הדטריטי (חרסית) הבא לידי ביטוי בריכוז הסיליקה ואלומינה ובין ריכוז הקלציום (המבטא את ריכוז הקלציט).

טבלה 3: הרכב היסודות העיקריים בסלעי הניסוי (wt%)

| Sample | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | SO ₃ |
|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|-----|-------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|
| IL-1 | 11.7 | 5.0 | 1.9 | 0.20 | 44.0 | 0.6 | 0.2 | 0.2 | 1.3 | < 1 |
| IL-2 | 5.4 | 1.5 | 1.0 | 0.05 | 50.2 | 0.7 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | < 1 |
| IL-3 | 14.7 | 6.3 | 2.5 | 0.26 | 31.8 | 0.7 | 0.2 | 0.4 | 1.8 | 1.4 |
| IL-4 | 4.9 | 1.2 | 0.4 | 0.07 | 43.7 | 0.5 | 0.1 | 0.3 | 0.5 | 1.6 |
| IL-5 | 5.6 | 2.1 | 1.8 | 0.07 | 47.0 | 0.5 | 0.2 | 0.3 | 1.2 | 3.4 |

טבלה 4: הרכב יסודות הקורט בסלעי הניסוי (ppm).

| Zn | V | Pb | Ni | Mn | Cu | Cr | Cd | Sr | Zr | Sample |
|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-------------|------|--------|
| 141 | 95 | 8.9 | 95 | 57 | 43 | 327 | 0.6 | 650 | < 50 | IL-1 |
| 66 | 56 | 4.4 | 28 | 128 | 16 | 72 | 0.4 | 390 | < 50 | IL-2 |
| 396 | 102 | 7.5 | 238 | 43 | 86 | 297 | 0.9 | 1100 | < 50 | IL-3 |
| 116 | 61 | 2.0 | 82 | 18 | 25 | 112 | 1.8 | 850 | < 50 | IL-4 |
| 91 | 98 | 9.1 | 70 | 374 | 36 | 138 | 0.6 | 1400 | < 50 | IL-5 |

ריכוזי המדמים בהם נערך שימוש בניסוי זה מופיעים בפונט מודגש.

| sample | Ce | Co | Cs | La | Th | U |
|--------|------------|-----|------------|------|-----|------------|
| IL-1 | 19 | 4.2 | 1.4 | 15.4 | 2.1 | 7.8 |
| IL-2 | 7.6 | 2.2 | 0.6 | 5.6 | 1.0 | 2.8 |
| IL-3 | 25 | 7.4 | 1.0 | 17.6 | 2.7 | 20 |
| IL-4 | 7.0 | 1.2 | 0.6 | 6.5 | 1.0 | 14 |
| IL-5 | 12 | 8.3 | 0.8 | 10.9 | 1.1 | 8.4 |

ריכוזי המדמים בהם נערך שימוש בניסוי זה מופיעים בפונט מודגש.

טבלה 5: ריכוז ה Total organic carbon (TOC) המדוד, והמחושב של האלומינה-סליקטים (חרסיות) ו- CaCO_3 .

| sample | TOC % | % CaCO_3 | %Al-Si phases |
|--------|-------|-------------------|---------------|
| IL - 1 | < 0.1 | 78 | 17 |
| IL - 2 | < 0.1 | 90 | 8 |
| IL - 3 | 10.3 | 57 | 22 |
| IL - 4 | 10.8 | 78 | 7 |
| IL - 5 | 3.7 | 84 | 8 |

תמיסת הניסוי (מי גשם מדמים)

לצורך הניסוי הוכנה תמיסה המדמה מי הגשם (טבלה 5) על פי ההרכב הנתון ב-Zvikelsky, and Weisbrod, (2006). התמיסה הוכנה בשתי מנות בנות 40 ליטר האחת.

החזרתיות בין שני המנות נמצאה כטובה מאד (טבלה 6).

ריכוז מדמי המזהמים U, Ce, Cs בתמיסת הניסוי נמצאה כנמוכה מסף הגילוי. עבור Sr נמדד ריכוז של כ 3 בקק, ומכאן שהרקע נמוך בשלושה סדרי גודל מריכוז המדמה בניסוי, ועל כן אין חשש לתרומה של Sr ממי הגשם המדמים לתוצאות הניסוי.

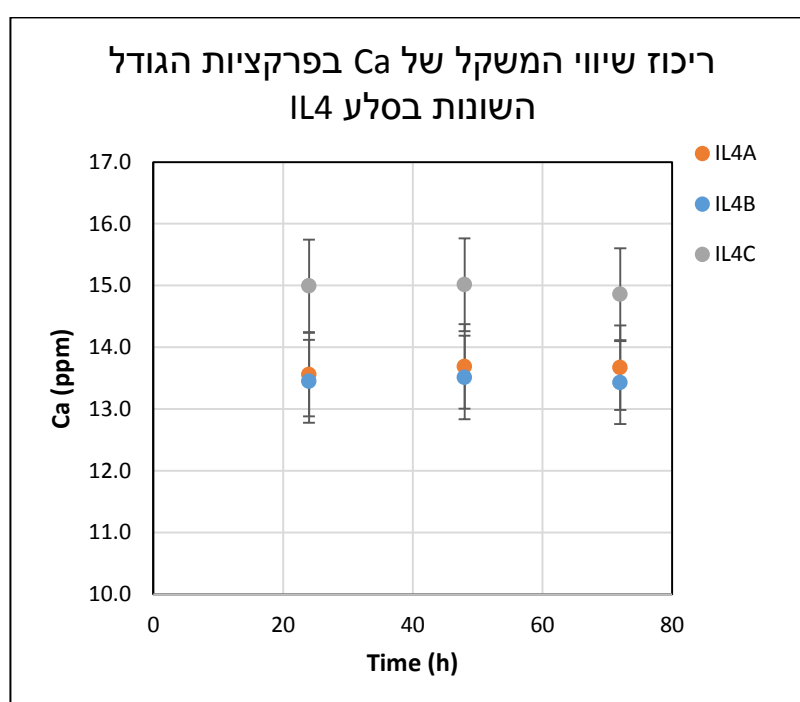
טבלה 6: ההרכב הכימי של מי הגשם המדמים שהוכנו לצורך הניסויים

| mg/L | RW1 | RW2 |
|------------------|---------|---------|
| Mn | < 0.002 | < 0.002 |
| Fe | < 0.03 | < 0.03 |
| Mg | 3.387 | 3.404 |
| Ca | 11.21 | 11.38 |
| Na | 11.64 | 11.92 |
| K | < 0.05 | < 0.05 |
| P | < 0.1 | < 0.1 |
| S | 4.475 | 4.518 |
| SiO ₂ | < 0.1 | < 0.1 |
| Al | < 0.1 | < 0.1 |
| Ti | < 0.005 | < 0.005 |

| ug/L | RW1 | RW2 |
|-----------|------------------|------------------|
| Ba | < 1 | < 1 |
| Cd | < 0.1 | < 0.1 |
| Ce | < 0.1 | < 0.1 |
| Co | < 0.5 | < 0.5 |
| Cr | < 1 | < 1 |
| Cs | < 0.01 | < 0.01 |
| Cu | 0.093 | 0.101 |
| La | < 0.01 | < 0.01 |
| Mn | < 0.1 | < 0.1 |
| Ni | < 1 | < 1 |
| Pb | ≤ 0.1 | ≤ 0.1 |
| Sr | 3.017 | 3.111 |
| Th | < 0.2 | < 0.2 |
| U | < 0.01 | < 0.01 |
| V | < 1 | < 1 |
| Zn | 1.350 | 1.549 |

3.2. השגת שיווי משקל בניסויי אינטראקציה סלע-מי גשם

תמיסות מי הגשם המדמים אשר הושמו באינטראקציה עם דוגמאות הסלע, נדגמו כעבור 24, 48 ו 72 שעות של אינטראקציה בין השניים. ריכוז המומסים בתמיסות המייצגות 24 שעות אינטראקציה נמצא עבור מרבית הסלעים כקבוע, ומכאן ניתן להסיק כי הסלעים הגיעו לשיווי משקל עם התמיסה כבר לאחר 24 שעות. עבור מרבית הסלעים ריכוז שיווי המשקל במקטעי הגודל a, ו b זהים ואילו הריכוז במקטע c גבוה מעט יותר (אם כי בדרך כלל בטווח השגיאה), ככל הנראה עקב שטח הפנים הגדול יותר של הפרקציה. גם ערך ההגבה שנמדד (pH) נמצא יציב לאורך הניסוי. באיור 1 מוצג לדוגמא הסלע 4IL.



איור 1: ריכוז קלציום בשלוש פרקציות בסלע 4IL

3.3 ניסויי ספיחה

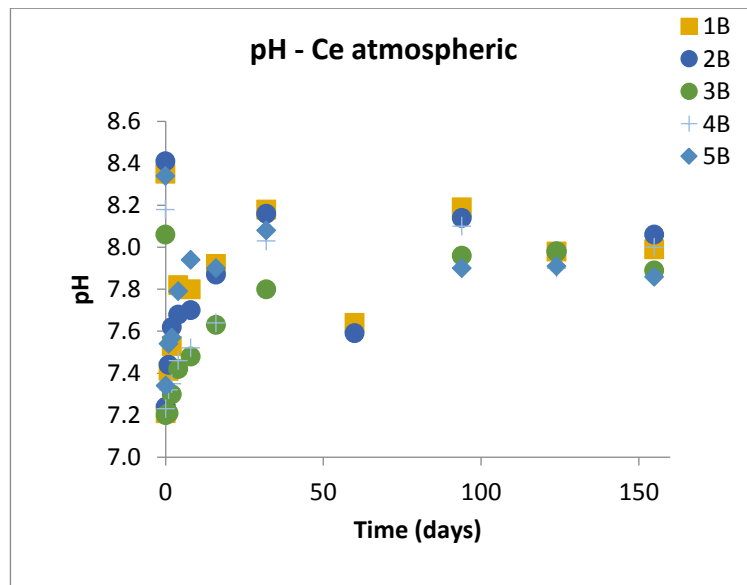
ניסויי הספיחה של מדמי המזהמים השונים נערכו על ידי הוספת תמיסות של: Ce, Ca, Sr ו U לדוגמאות לאחר הגעה לשווי משקל. דוגמא אחת מכל סוג נדגמה לפני הוספת המדמה. בשלב הבא הוספו לכל מבחנה 0.5 מ"ל של תמיסה ממאגר בריכוז של כ- 1000 ppm של המדמה (טבלה 2) לקבלת ריכוז של כ- 10 ppm במבחנת הניסוי. בהמשך מוצגים בנפרד ניסויי הספיחה עם המדמים השונים.

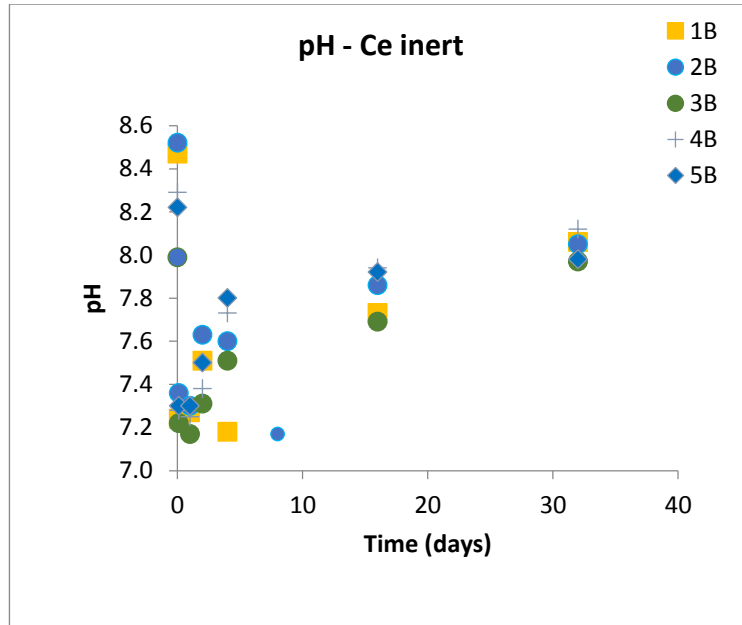
3.3.1 ניסויי ספיחה עם Ce

השתנות ה-pH במהלך ניסוי הספיחה עם Ce

באיור 2' מוצגת השתנות ה-pH בתמיסה במהלך תקופת הניסוי בסלעים השונים בפרקציה b. ה-pH המקורי של התמיסות נע בין 8.0 ו 8.5 עבור הסלעים השונים. הוספת תמיסת ה Ce גרמה לירידה ב pH לערכים של 7.1-7.3 אולם לאחר מכן ה-pH עולה בהדרגה ומתייצב על ערכים של 7.8 עד 8.0. במספר דוגמאות נראתה עדיין עליה מתונה של ה pH ביום 32 ועל כן לא ניתן לקבוע באופן חד משמעי כי הגיעו לשיווי משקל. בפרקציה b, בה המשיך הניסוי עד יום 155 התייצב ה-pH על ערך של 8.0 ± 0.1 בכל הסלעים. אין הבדל משמעותי ב-pH בין פרקציות הגודל השונות בסלעים השונים. דוגמת ה TPB המהווה רקע תהליכי ולא הכילה סלע, הראתה ירידה ב-pH מערך ראשוני של 7.9 ל 7.1 עד לערך שוו"מ של 7.4 בסוף הניסוי. הסיבה לכך הינה ככל הנראה תגובה של הביקרבוט בתמיסה.

איור 2 מציג את השתנות ה pH בניסויים באווירה אינרטי. התוצאות בשתי סדרות הניסוי זהות.

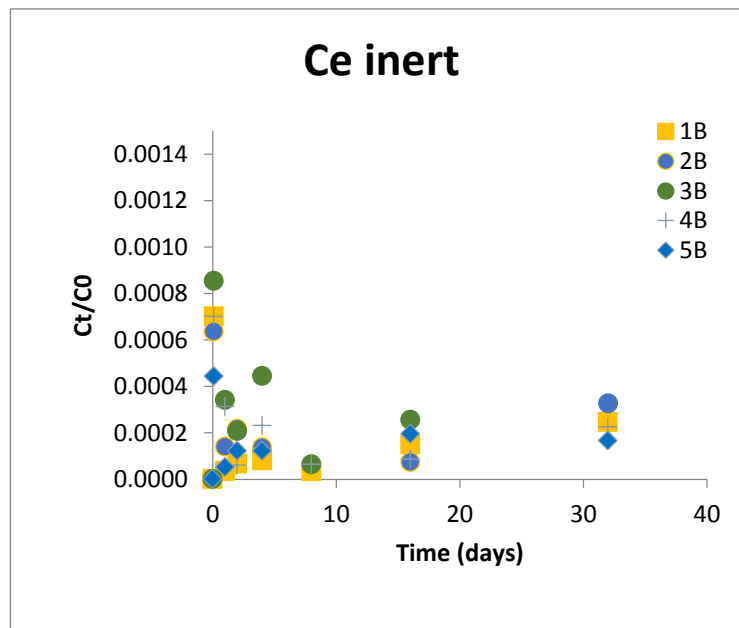


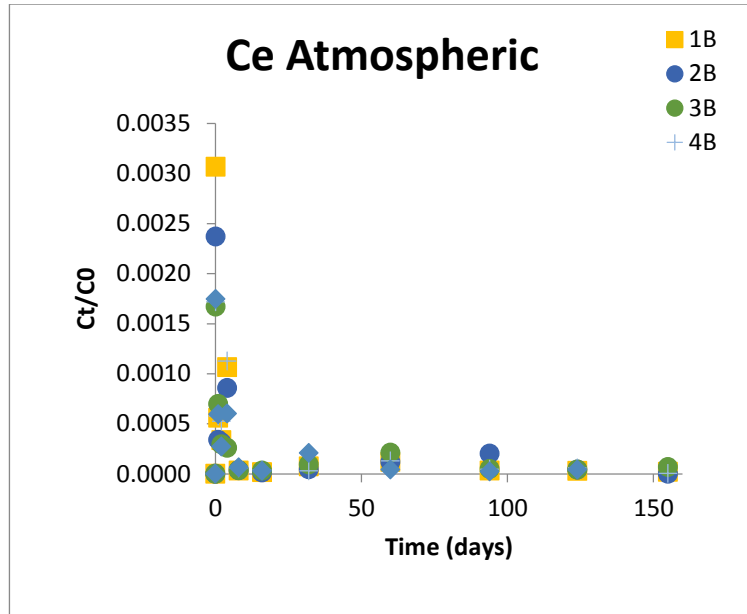


איור 2: השתנות ה pH בניסויים עפ פרקציה b במהלך ניסוי הספיחה עם תמיסת ה Ce. (א) אוירה מחמצנת; (ב) אוירה אינרטית.

השתנות ה Ce במהלך ניסוי הספיחה

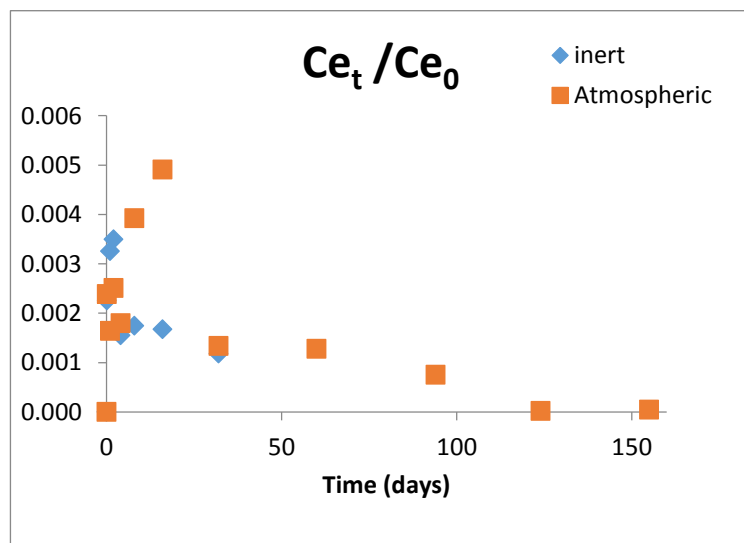
איור 3 מציג את השתנות היחס בין ריכוז ה- Ce המדוד לבין הריכוז המקורי בתמיסה במהלך תקופת הניסוי, בניסויים בפרקציה b, באווירה מחמצנת ואינרטית. ריכוז ה- Ce בכל הדוגמאות יורד אל מתחת ליחס $C_t/C_0 < 0.003$ (כלומר מתחת ל- 30ppb) מיד עם הוספת המתכת לתמיסה. בהמשך הריכוז ממשיך לרדת מתחילת הניסוי (C_0) לסיים הניסוי (C_t) של $C_t/C_0 < 0.0005$. ערכים אילו אינם משתנים עד סיום הניסוי כעבור 155 ימים. אין הבדל משמעותי בין פרקציות הגודל בסלעים השונים ואין הבדל בתגובה באווירות השונות.





איור 3: השתנות היחס C_t/C_0 (ריכוז Ce המדוד לעומת הריכוז הראשוני בתמיסה) בניסויים עם פרקציה b במהלך ניסוי הספיחה עם תמיסת ה Ce. מימין אוירת אטמוספירה, משמאל אוירה אינרטיית.

דוגמאות ה-TPB באווירה מחמצנת ובאווירה אינרטיית מראות ירידה חריפה מריכוז המקור לערך יחסי של $C_t/C_0 < 0.003$ מיד עם תחילת הניסוי, ככל הנראה כתוצאה של תגובה עם הביקרבונט בתמיסה ושקיעת פאזה Ce קרבונטית (איור 4). בשני מערכי הניסוי יורד היחס C_t/C_0 כעבור 32 יום לערכים של פחות מ 0.0015. בדוגמא המחמצנת, עבורה נערך הניסוי במשך 155 ימים, מתקיימת ירידה קבועה בריכוז לערכים של $4.5 \times 10^{-5} C_t/C_0$ בסוף הניסוי. הסיבה להמשך בירידה בריכוז בדוגמאות ה TPB היא חדירה מינימלית של פחמן דו חמצני אטמוספרי לתמיסה ושקיעה של הביקרבונט הנוצר עם ה-Ce.

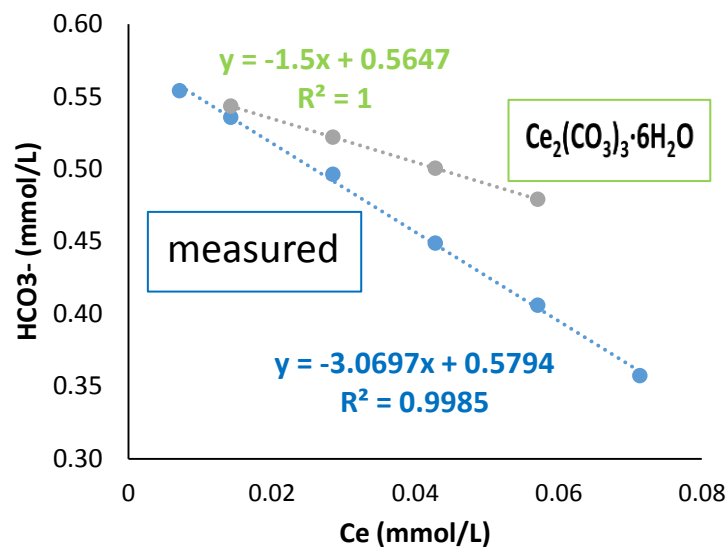


איור 4: השתנות היחס C_e/C_{e0} (ריכוז Ce המדוד לעומת הריכוז הראשוני בתמיסה) בניסויי TPB עם Ce.

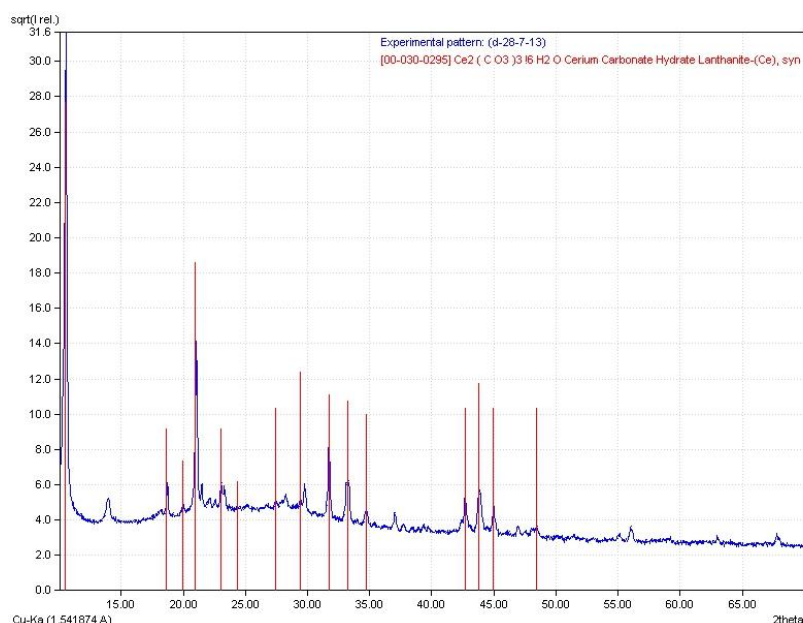
לסיכום: מי הגשם המדמים עצמם הינם מדיום יעיל מאוד בסילוק ה-Ce מהתמיסה. ריכוז יורד בכ- 3 סדרי גודל מכ- 10 ppm לכ- 10 ppb בסוף הניסוי. המטריצה הקרבונטית שמקורה בסלעים מאפשרת ירידה נוספת בריכוז אל מתחת לרף של 1 ppb.

התנהגות ה- HCO_3^- במהלך ניסוי ה-Ce

מאיור 5 ניתן לראות שישנו קשר ישיר בין ריכוז ה- HCO_3^- וה-Ce בתמיסה במהלך הניסוי. ריכוז ה- HCO_3^- יורד עם עלית ריכוז ה-Ce בתמיסה. היחס הסטוכיומטרי HCO_3^-/Ce עבור שקיעת הפאזה המינרלית $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ הוא 1.5 אולם היחס המתקבל בניסויים אלו עומד על 3. מכאן שלא מדובר בשקיעת הפאזה המינרלית $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ בלבד אשר נוכחותה אומתה באמצעות מדידות XRD (איור 6), אלא גם בשקיעת קרבונט אמורפי בנוסף.



איור 5: השתנות ריכוז ה- HCO_3^- וה-Ce במהלך הניסוי בתמיסה במהלך תקופת ניסוי הספיחה בסלע IL5.



איור 6: אנליזת XRD של התרחיף הנוצר בדוגמאות ה TPB. המינרל הנוצר הינו צריום קרבונט הידרט וכן קיימת עדות לנוכחות פאזה אמורפית נוספת.

חישוב צורנים עבור ניסוי ה- Ce

חישוב הצורנים נעשה באמצעות תוכנת MINTeQU זאת עבור תמיסת הגשם המלכותית (ARW) וכן עבור סלע IL 2 והתוצאות שהתקבלו נתונות בטבלה 6. בשני המקרים עיקר ה Ce מצוי בספיציאציה עם קרבונט, תוכנה זו אינה אפשרת חישוב של אינדקס הסטורציה של מינרלי ה Ce-קרבונט, אך כפי שהראינו למעלה, תוספת Ce לתמיסה משפיעה באופן ליניארי על הירידה בריכוז הביקרבונט.

טבלה 7: חישובי צורנים עבור Ce 10 ppm מתמיסת $CeCl_3$ לתמיסת מי גשם מדמים (ARW) ותמיסה בשוו"מ עם סלע IL-2.

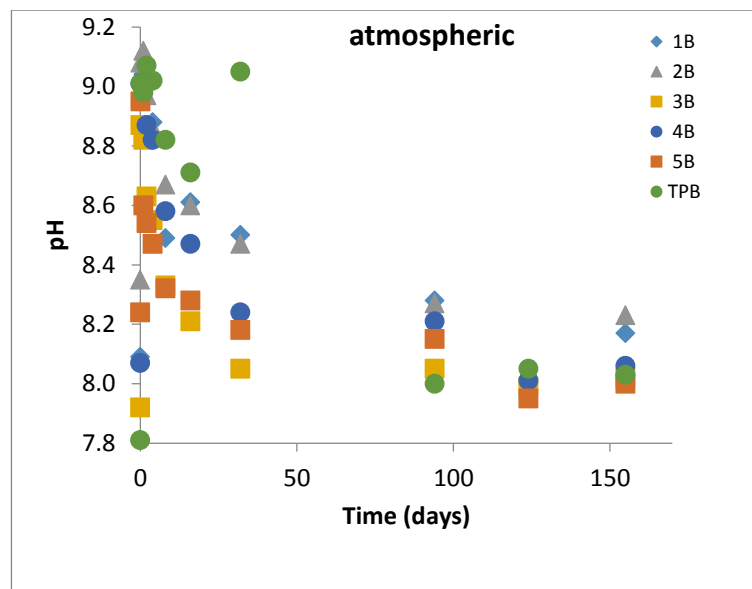
| | Species | % |
|----------------|-----------|------|
| ARW | Ce+3 | 1.6 |
| | CeOH+2 | 1.4 |
| | CeSO4+ | 1.4 |
| | Ce(CO3)2- | 23.2 |
| | CeCO3+ | 72.3 |
| IL -2 solution | Ce+3 | 13.6 |
| | CeOH+2 | 1.5 |
| | CeSO4+ | 12.6 |
| | Ce(CO3)2- | 2.4 |
| | CeCO3+ | 68.9 |

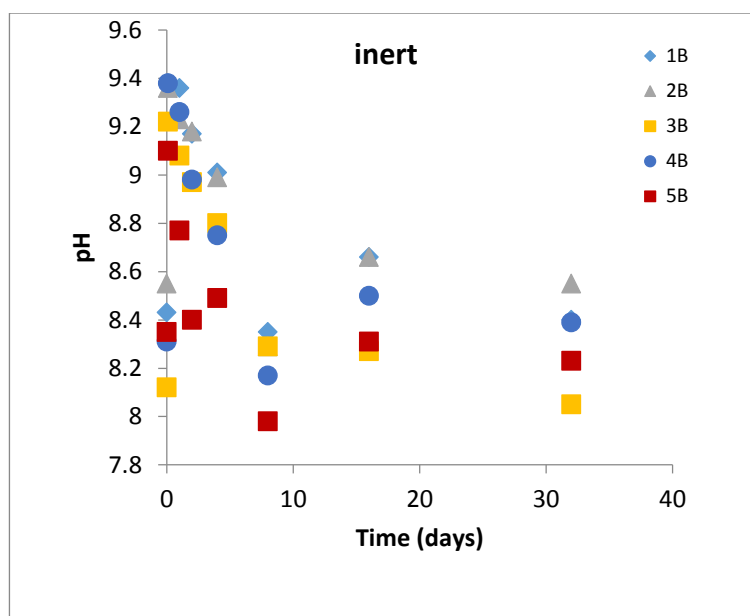
Errors for ARW are ± 5 .

3.3.2 ניסויי ספיחה עם Cs

השתנות ה-pH במהלך ניסוי הספיחה עם Cs

ציור 7 מציג את השתנות ה-pH בתמיסה במהלך תקופת הניסוי. ה-pH המקורי של התמיסות נע בין 7.9 ו 8.4. הוספת תמיסת ה Cs גרמה לעליה ב-pH ל 8.6-9.2. לאחר מכן ה-pH יורד בהדרגה עד לערך של 8.1-8.5. בכל הדוגמאות עדיין ניכרת ירידה מתונה של ה-pH ביום 32. בדוגמאות מפרקציה ב המשך הניסוי למשך 155 ימים ובדוגמאות אלה מתייצב ערך ה-pH על 8.2-8.8. דוגמת ה-TPB המהווה בלנק תהליכי ולא הכילה סלע, הראתה עליה ב-pH מערך ראשוני של 7.8 ל 9.0. במהלך הניסוי ה-pH משתנה בין 8.7 ל- 9.1 והגיע לשוו"מ בערכים דומים לדוגמאות פרקציה ב. אין הבדל משמעותי בערכי ה-pH בין פרקציות הגודל השונות בסלעים השונים.



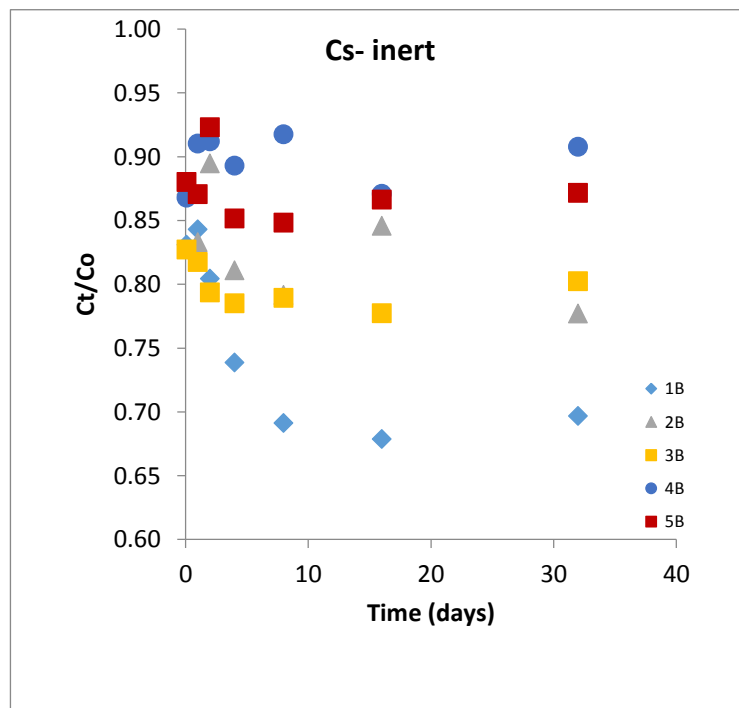
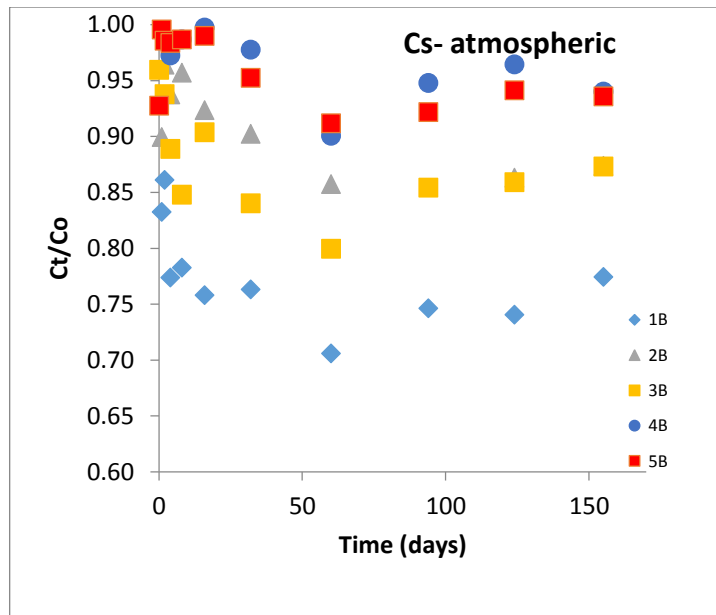


איור 7: השינוי ב- pH בסלעים השונים בפרקציה b וב- TPB במהלך ניסויי הספיחה עם Cs באווירת אטמוספירה באוירה אינרטי – מימין ובאווירת אטמוספירה - משמאל.

בדוגמאות הניסויים האינרטיים נראית מגמה דומה, אם כי נראית התייצבות כבר ביום 32. ערך ה-pH המתקבל גבוה מעט יותר מזה שהתקבל באטמוספירה רגילה (איור 7) ועומד על 8-8.5.

השתנות ריכוז ה Cs במהלך ניסוי הספיחה

השתנות ריכוזים ה- Cs בתמיסה - ביחס - C_t/C_0 . במרבית הדוגמאות נכרת ירידה של 5 עד 15% בריכוז ה- Cs מיד עם הוספת המדמה. בפרקציה b מתייצב הריכוז על ערכים של 70 עד 95% מהערך הראשוני לאחר כ- 60 יום ונשער קבוע עד לסוף הניסוי כעבור 155 ימים. חשוב לציין שלא נצפה הבדל משמעותי בין פרקציות הגודל בסלעים השונים. הניסויים באווירה אינרטי נתנו באופן רציף אנליזות נמוכות בכ- 5% מהערכים שהתקבלו בניסוי המחמצן ונראה שהדבר נובע מאחד משני מקורות טעות האחת טעות אנליטית רציפה במדידה (כ- 10%) והשנייה שגיאה בערך ריכוז המקור כאשר ערך גבוה מידי ייתן יחסים נמוכים באופן רציף. בכל מקרה דגם ההשתנות זהה (איור 8).



איור 8: השינוי ביחס C_s/C_{s0} בפרקציה b בסלעים השונים באווירה אינרטי (מימין) ובאווירת אטמוספירה (משמאל).

לסיכום: המטריצה הסלעית שנבחנה אינה יעילה בעיקוב ה- C_s . בפרקציות מדוגמה IL1 בה נרשם ריכוז ה- C_s הנמוך ביותר, ריכוז המתכת בתמיסה בתום הניסוי עמד על כ- 70% מהריכוז המקורי, ואילו בדוגמאות IL4 ו IL5 בהן נותר הריכוז הגבוה ביותר ריכוז המתכות בתום הניסוי עמד על כ- 95% מהריכוז המקורי. אין קורלציה ברורה בין תכולת החרסיות לסילוק ה- C_s . עם זאת, נראה שעליה בכמות החרסיות משפרת את מידת הספיחה ואילו שנוכחות חומר אורגני משנה או מפריעה לספיחה, ולכן סלע IL-3 העשיר החרסיות ובחומר

אורגני סופח פחות מסלע IL-5. לא ניכרו הבדלים בין סלעים ששהו 32 ימים בניסוי לסלעים ששהו 155 יום בניסוי ועל כן ניתן להניח כי הסלע הגיע לשוו"מ לאחר פחות מ- 32 יום.

חישוב צורנים עבור ניסוי ה- Cs

חישוב הצורנים נעשה באמצעות תוכנת MINTEQU זאת עבור תמיסת הגשם המלכותית (ARW) וכן עבור סלע IL 5 והתוצאות שהתקבלו נתונות בטבלה 8. הצזיום מצוי כיון בערכיות +1 בתמיסה.

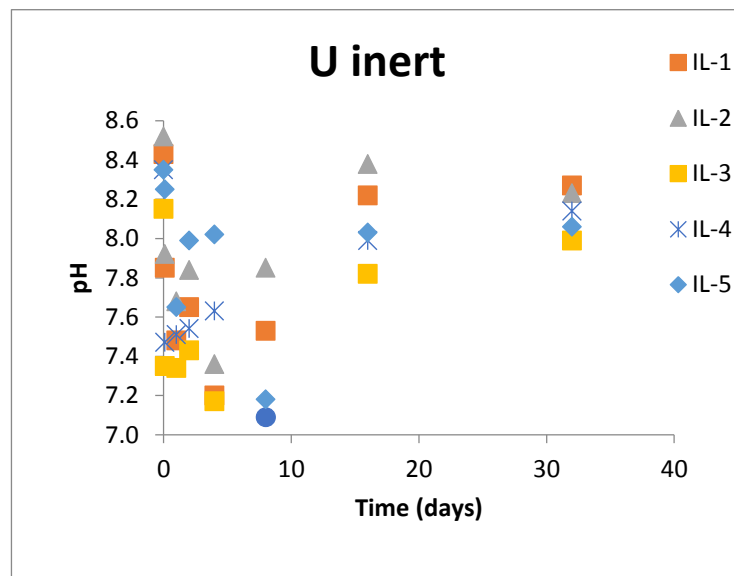
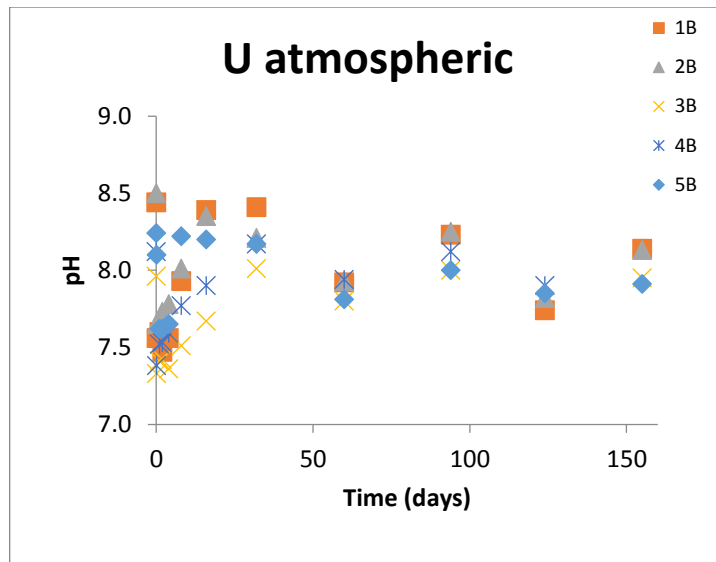
טבלה 8: חישובי צורנים עבור ניסוי ה- Cs

| | ARW (pH = 8.7) | IL 5 (pH 8.2) |
|--------------------------------|----------------|---------------|
| Cs ⁺¹ | 99.8% | 99.8% |
| CsCl(aq.) | 0.02% | 0.02% |
| CsSO ₄ ⁻ | 0.1% | 0.14% |

U 3.3.3 ניסויי ספיחה – U

השתנות ה pH בתמיסות במהלך הניסוי

ציור 9 מציג את השתנות ה- pH בתמיסה במהלך תקופת הניסוי. ה- pH המקורי של התמיסות נע בין 7.9 ו 8.4. הוספת תמיסת ה- U גרמה לירידה ב- pH ל 7.3-7.7. ה- pH מתייצב בהדרגה על ערכים דומים לערכי המקור לאחר 16 יום וערכים אלה נשמרים עד 155 יום. אין הבדל משמעותי ב- pH בין פרקציות הגודל השונות בסלעים השונים ואין הבדל בין התמיסות שנדגמו באווירת אטמוספירה ובאווירה אינרטית. דוגמת ה- TPB המהווה בלנק תהליכי ולא הכילה סלע, הראתה ירידה ב- pH מערך ראשוני של 7.85 ל 7.2. ה- pH מתייצב ביום 16 על ערך של 7.35.



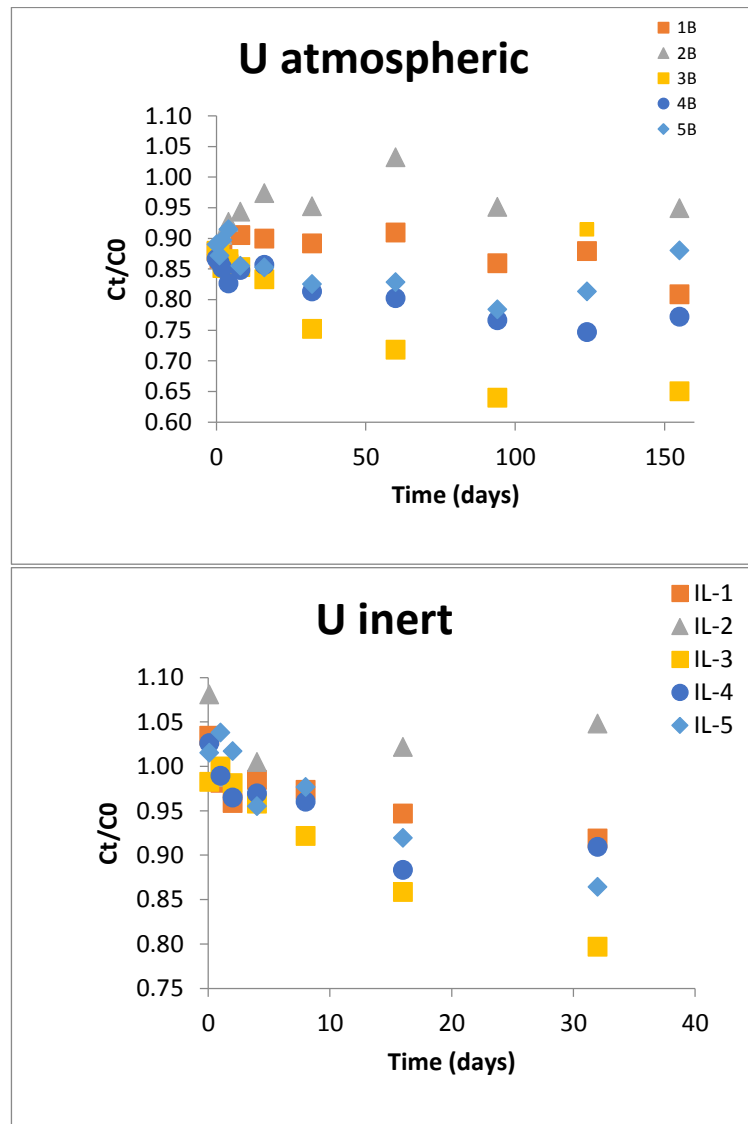
איור 9: השתנות ה pH בתמיסה בניסויים בפרקציה b, באווירה אטמוספירית ואינרטיית במהלך תקופת ניסוי הספיחה עם U.

השתנות ריכוז ה U במהלך הניסוי

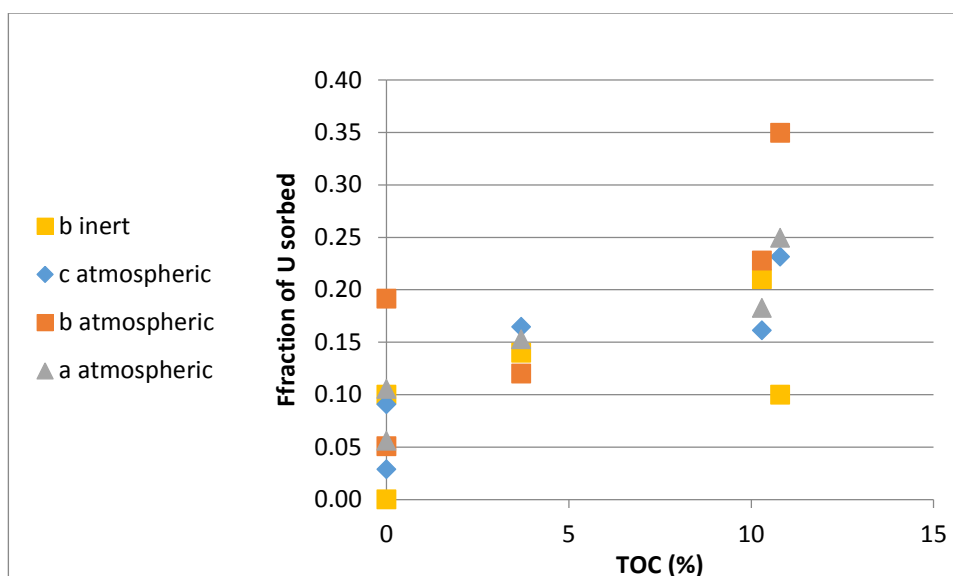
ריכוז ה-U יורד בהדרגה בדוגמאות השונות במשך הזמן. לא ניכר הבדל בהתנהגות פרקציות הגודל השונות במהלך הניסוי ולכן מוצגת רק פרקציה b. איור 10 מציג את השתנות היחס C_t/C_0 בפרקציה בדוגמאות השונות בניסויים באווירה אינרטיית ומחמצנת. ראשית נראה כי אין הבדל משמעותי בהתנהגות התמיסות בשתי סדרות הניסוי. סלע IL-2, העני בחומר אורגני ובחריסיות, מראה את מידת הסילוק הקטנה ביותר של U, הן בניסוי האינרטי (בטווח הזמן של 32 יום) והן בניסוי באווירה אטמוספירית (155 ימים). הריכוז הזה לריכוז הראשוני בטווח השגיאה ($C_t/C_0 = 0.95, 1.04$) באווירה אטמוספירית ואינרטיית (בהתאמה). לעומת דוגמא זו, דוגמא 3 המכילה את הכמות הגדולה ביותר של חרסי ושל לחומר אורגני מראה את מידת הספיחה הגדולה ביותר של ה-U. בניסויים באווירה

האטמוספירית, למשך 155 ימים סולקו 35% מסך ה-U מהתמיסה בעוד שבניסויים באווירה אינרטית, במהלך 32 יום סולקו כ- 20% מהאורניום מהתמיסה. ערך דומה נמדד ביום 32 בניסויים באווירה האטמוספירית. מכאן כי זמן ההגעה לשוו"מ, כאשר מתקיימת ספיחה עולה על 32 יום ונדרשים כ- 90 יום להגיע לשוו"מ.

בחינת הקורלציה בין מידת הספיחה של U ובין תכולת ה- TOC מראה קשר ליניארי בין העלייה בתכולה החומר האורגני ובין מידת סילוק ה- U (איור 11). בשתי הדוגמאות המכילות את תכולת החרסיות הגבוהה ביותר (IL-1, IL-3) ניכר המשך ספיחה ועליה במידת הסילוק בין יום 32 ויום 155. נראה כי הן תכולת החרסיות והן תכולת החומר האורגני משפיעים על סילוק ה- U. יתכן כי ה- U נקשר לקבוצות עשירות S אשר עשויות להתקשר ל- U וכן נראה כי מנגנון הספיחה על החרסיות מגיע לשוו"מ מאוחר יותר.



איור 10: השתנות היחס Ct/Co עבור U בתמיסה בניסויים בפרקציה b, באווירה אטמוספירית ואינרטי במהלך תקופת ניסוי הספיחה עם U.



איור 11: השתנות פרקציית ה-U הנספח כנגד ה-TOC בכל הדוגמאות.

חישוב צורנים עבור ניסוי ה-U

חישוב הצורנים נעשה באמצעות תוכנת MINTEQ זאת עבור תמיסת הגשם המלאכותית (ARW) וכן עבור סלע IL 5 והתוצאות שהתקבלו נתונות בטבלה 9. מרבית ה-U בתמיסה מצויה כצורנים קרבונטיים שונים.

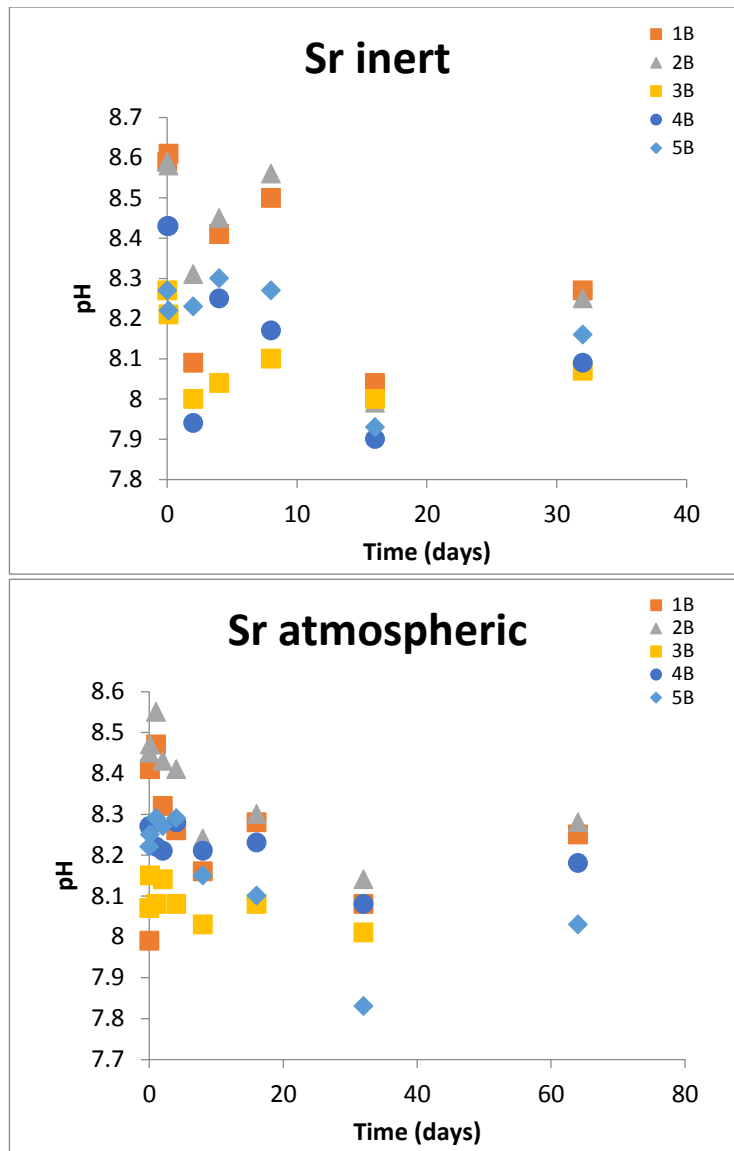
טבלה 9: חישובי צורנים עבור ניסוי ה-U

| | ARW (pH = 7.1) | IL 5 (pH 8.1) |
|---|----------------|---------------|
| $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^{+5}$ | 1.469 | |
| $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (aq.) | 28% | 57% |
| $\text{CaUO}_2(\text{CO}_3)_3^{-2}$ | 50% | 42% |
| UO_2CO_3 (aq.) | 4.6% | |
| $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{-2}$ | 13% | |
| $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{-4}$ | 2% | |

3.3.4 ניסויי ספיחה – Sr

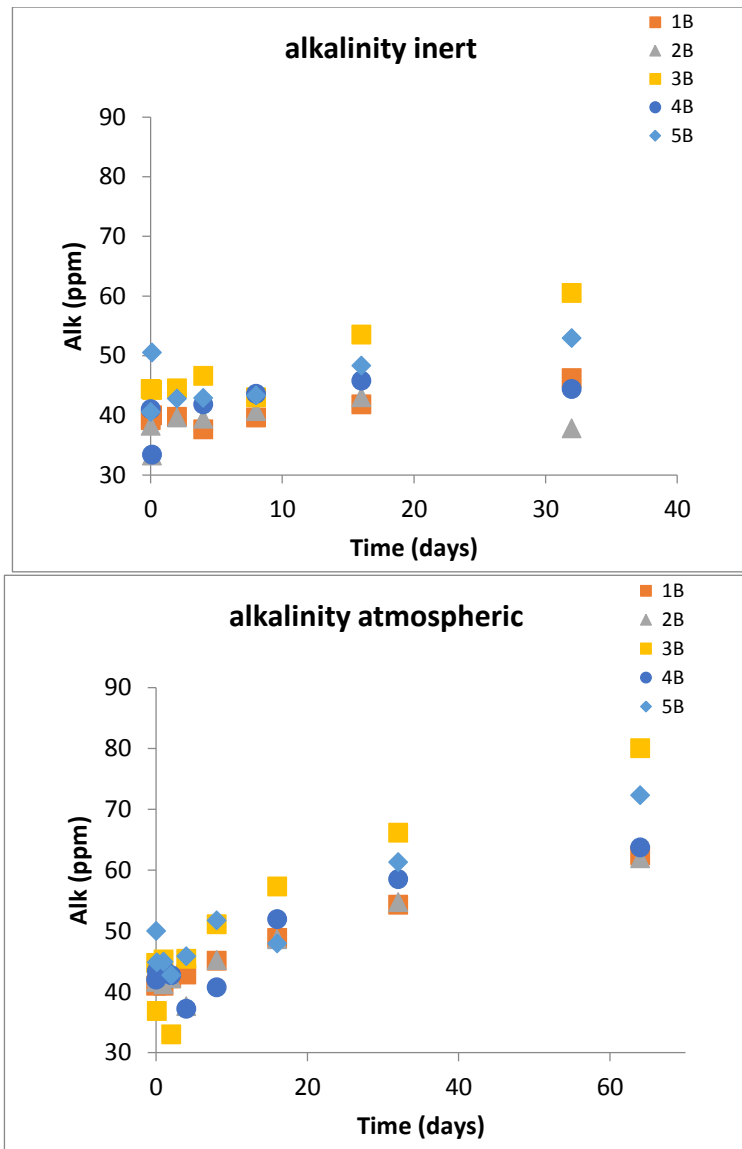
השתנות ה-pH בתמיסות במהלך הניסוי

מכיוון שלא נמצאו הבדלים משמעותיים בין הפרקציות השונות בניסוי הספיחה הקודמים, לגבי ניסוי זה נבחרה הפרקציה הבינונית-b. הניסוי באווירה אטמוספרית נערך המשך 64 יום ואילו הניסוי באווירה אינרטיית נמשך 32 יום. ציור 11 מציג את השתנות ה-pH בתמיסות בניסויים באווירה אטמוספרית ואינרטיית במהלך תקופת הניסוי. ה-pH המקורי של התמיסות נע בין 8.0 ו-8.4. הוספת תמיסת ה-Sr לא גרמה לירידה משמעותית ב-pH. בסוף הניסוי ה-pH נשאר דומה ערכים דומים לערכי המקור. אין הבדל משמעותי בין הניסויים באווירות השונות.

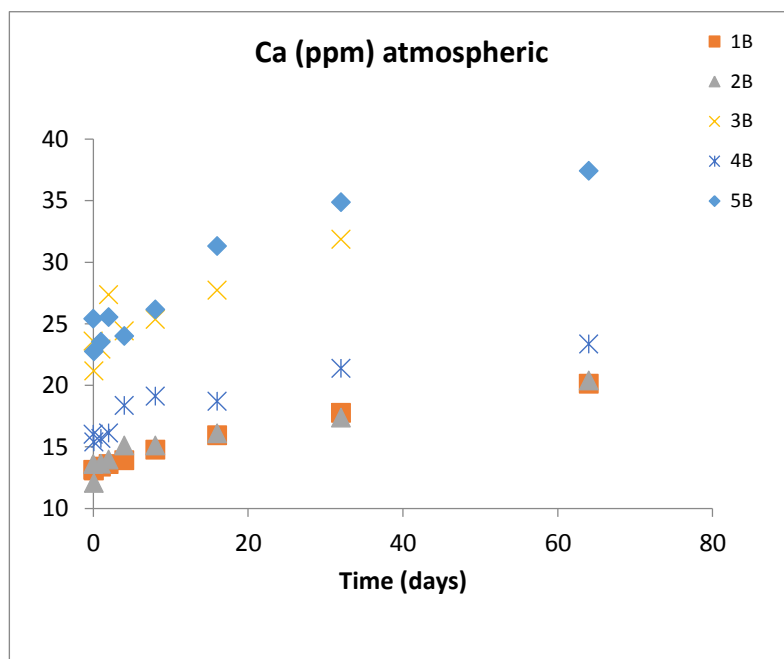
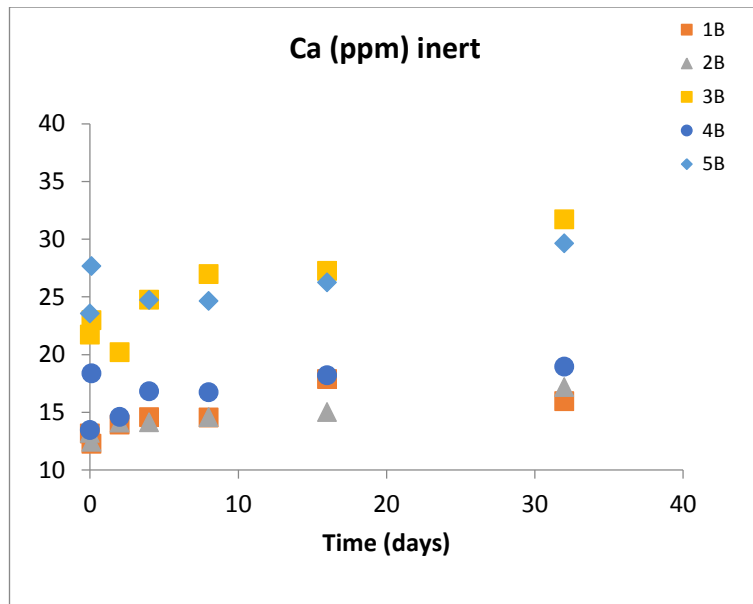


איור 12: השתנות ה pH בניסויים עם Sr באווירה אטמוספרית (מימין) ואינרטי (משמאל).

נמצא שהאלקליניות עולה לאורך כל הניסוי בכל הסלעים אולם קצב עליית האלקליניות בניסויים באווירה אטמוספרית גדול מעט יותר וזאת בהשוואת ערכי האלקליניות ביום 32 בשתי סדרות הניסוי. זאת למרות שנראה כי ערכי ה- pH דומים. בדומה, עולים ערכי ה-Ca בהתאמה בשיעור נמוך מעט יותר בניסויים האינרטיים. דוגמת ה TPB המהווה בלנק לתהליך ולא הכילה סלע, הראתה ערך קבוע של pH.



איור 13: השתנות האלקליניות בתמיסות במהלך הניסויים עם Sr באווירה אטמוספרית (מימין) ואינרטי (משמאל).

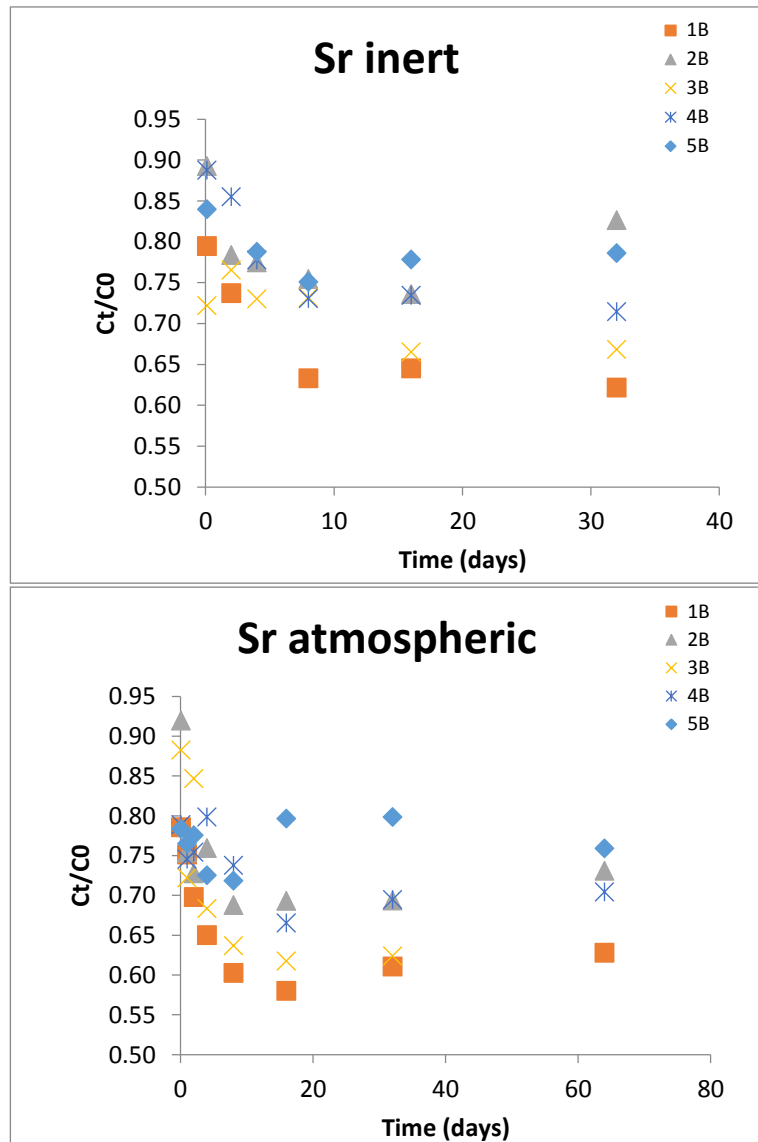


איור 14: השתנות ריכוז ה-Ca בתמיסות במהלך הניסויים עם Sr באווירה אטמוספרית (מימין) ואינרטי (משמאל).

השתנות ריכוז ה-Sr התמיסות במהלך הניסויים

איור 15 מציג את היחס C_t/C_0 עבור Sr בניסויים באווירות השונות. נכרת ירידה ראשונית בריכוז ה-Sr עם הוספת המדמה כך ש- 5-15% מה-Sr מסולקים מיד עם הוספת המדמה לתמיסה. ערכי ה-Sr מגיעים לשוו"מ כבר לאחר 8 ימים ולא נכרת השתנות משמעותית לאחר זמן זה. מידת הסילוק של ה-Sr מהתמיסה נעה בין 20-40%, כאשר הסלעים IL-1 ו-IL-3 בעלי תכולת החרסיות הגבוהה ביותר מראים את הסילוק המרבי. העובדה כי ריכוז ה-Sr מתייצב ואילו ריכוז ה-Ca ואלקליניות ממשיכים לעלות לאורך כל הניסוי מראה כי אין

לסילוק ה- Sr קשר למערכת הקרבונט ואין שקיעה משמעותית או חילוף יונים עם מינרלי קרבונט שונים. ראייה לכך ניתן למצוא גם בסילוק המירבי של Sr בנוכחות חרסית, המהוות את הגורם המשמעותי במערכת זו.



איור 15: השתנות היחס $Ct/C0$, בניסויים עם Sr, באווירה אטמוספרית (מימין) ואינרטי (משמאל).

חישוב צורנים עבור ניסוי ה- Sr

חישוב הצורנים נעשה באמצעות תוכנת MINTEQ זאת עבור תמיסת הגשם המלכותית (ARW) וכן עבור סלע IL 5 מיד לאחר הוספת המדמה ולאחר 64 יום. בכל החישובים התקבל ערך של 98-94% Sr^{+2} כאשר היתרה כ $SrSO_4(aq)$.

3.4 חישוב קבועי ספיחה בתמיסות במהלך הניסוי

מקדמי החלוקה (Kd) האמפירים בין התמיסה והסלעים חושבו על פי הנוסחה:

$$Kd = (C_i - C_e) V / m \cdot C_e$$

כאשר:

Kd – מקדם חלוקה [ml/g]

Ce – ריכוז סופי בתמיסה [mg/L]

Ci – ריכוז התחלתי בתמיסה [mg/L]

V – נפח התמיסה [L]

M – מאסת המוצק [g]

התוצאות שהתקבלו הן:

• $C_e = 2.5 \cdot 10^6 \text{ ml/g}$

• $C_s = 10-100 \text{ ml/g}$

• $U = 1-130 \text{ ml/g}$

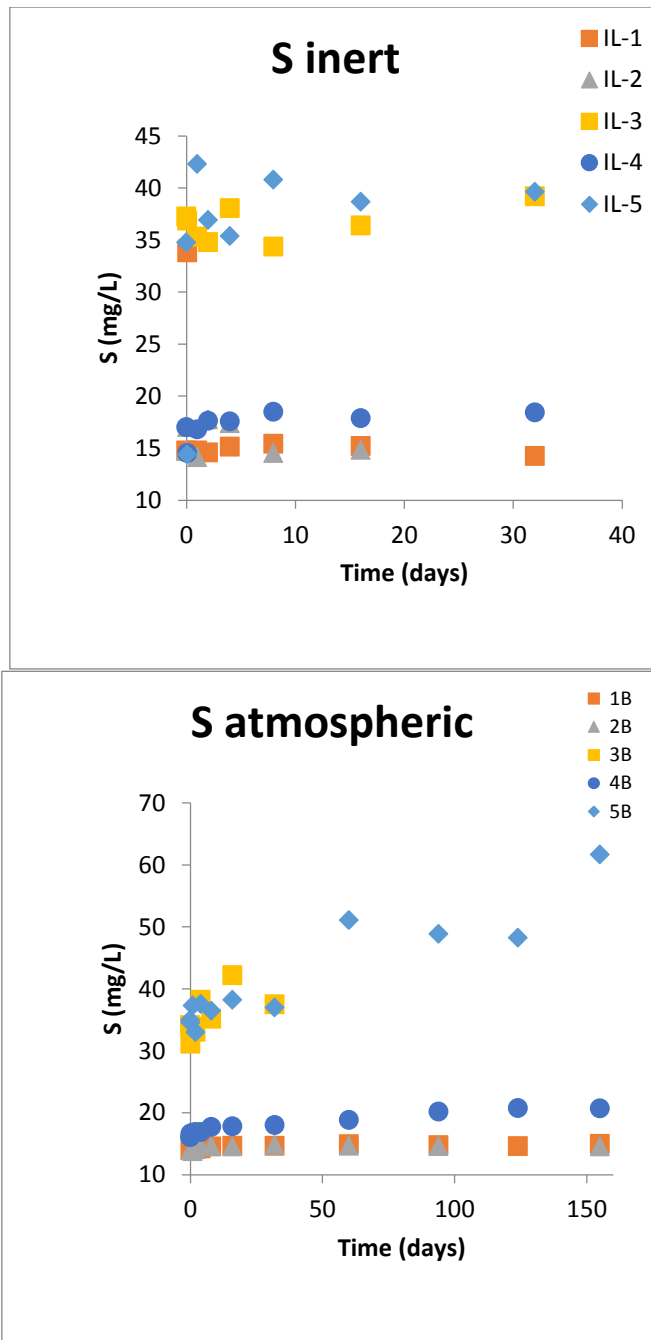
• $Sr = 70-140 \text{ ml/g}$

מהם ניתן ללמוד ש Sr, Cs, ו-U אינם מעוכבים באופן יעיל בסלעים שנבחנו וכן שהמטריקס הקרבונטי הינו מעכב מצוין ל-Ce.

4. דיון ומסקנות

1. **מנגנוני סילוק:** נמצאו שלושה מנגנוני סילוק עיקריים של מדמה המזהם מהתמיסה:
 - a. סילוק ה-Ce קשור באופן חד ערכי לנוכחות ביקרבונט בתמיסה. ואכן אנליזת XRD הראתה נוכחות פאזה של צריום קרבונט הידרט, ובנוסף נמצאה עדות כימית ומינרלוגית לנוכחות פאזת קרבונט אמורפית.
 - b. סילוק ה-Cs וה-Sr נשלט על ידי החרסיות בדוגמא. עבור שני היונים נראה כי יש השפעה שלילית (מעכבת) של נוכחות חומר אורגני על הספיחה, אך מרבית הספיחה מתרחשת בדוגמאות בהן נמצאות חרסיות בכמות הגדולה ביותר.
 - c. עבור U נמצאו שני מנגנוני ספיחה האחד קשור לתכולת חומר אורגני והשני לתכולת חרסית. קיימת קורלציה ברורה בין עלייה בתכולת החומר האורגני ובין מידת הספיחה, כמו כן נראה כי סלעים עשירי חרסית ממשיכים וסופחים עוד למשך טווחי זמן ארוכים. נראה כי תהליך הספיחה על החומר האורגני מתחרה בתהליך הספיחה על החרסיות וכי השני ממשיך לאחר שמנגנון זה מגיע למיצוי.

2. **משך הניסויים:** עבור מרבית המדמים נערכו הניסויים במשך 155 יום עבור הניסויים באווירה אטמוספרית ובמשך 32 יום עבור הניסויים באווירה אינרטי. עבור Ce אשר מנגנון הסילוק שלו מהתמיסה אינו תלוי ספיחה אלה שקיעה כימית, הספיקו דקות אחדות לסילוק מלא של המדמה. עבור Sr ו-Cs אשר סילוקם נשלט באופן ברור על ידי נוכחות חרסית, הספיקו 32 יום להגעה לערכי שווי המשקל. ולבסוף עבור U אשר מושפע הן מתכולת החומר האורגני והן מתכולת החרסיות, נדרש זמן אינטראקציה ארוך של 90 יום על מנת להגיע לשוו"מ. כמו כן נראה כי מנגנון הספיחה על חומר אורגני מסתיים בתוך כ- 32 יום ואילו הספיחה על החרסיות נמשכת זמן ארוך הרבה יותר.
3. **גודל גרגר:** באופן מפתיע, לא נמצא הבדל משמעותי ביעילות הספיחה בניסויים ביחס לגודלי הגרגר שנבדקו. משמעות תצפית זו הינה שמספר אתרי הספיחה החשופים אינו מהווה גורם מגביל לספיחת החומר ולכן חשיפת אתרי ספיחה מרובים אינה מביאה לשינוי משמעותי במידת הסילוק של המדמה מהתמיסה.
4. **אווירה:** הנחת העבודה לביצוע הניסויים באווירה מחמצנת ואינרטי הייתה שתכולת החומר האורגני תהיה מושפעת מנוכחות חמצן וזאת עקב חמצונו. חמצון החומר האורגני יכול לשנות את פוטנציאל החיזור של התמיסה ולכן גם את הרכבה. איור 16 מראה כי ריכוז הגופרית בדוגמאות המכילות כ- 10% חומר אורגני גבוה בערך פי 3 מאשר בדוגמאות עניות בחומר אורגני. חישוב של מאזן המטען מראה כי לא ניתן להניח שהגופרית כולה מצויה כסולפט, ועל כן נראה כי מקור הגופרית הוא בפירוק החומר האורגני או בהמסת פיריט אשר נמצאת באסוציאציה עם החומר האורגני. בהנחה כי פיריט מהווה מקור חלקי להגופרית, לא נצפתה עליה בריכוז הברזל, אשר צפוי לשקוע מיד עם כניסתו לתמיסה בכל טווח ה-pH הנחקר.
- עבור המזהמים שנחקרו לעיל לא נמצאו עדויות לספיחה מועדפת באווירות השונות והשינויים המזעריים בריכוזי המדמים בניסויים הם בתחום השגיאה האנליטית. הדבר נכון גם עבור ה-U הרגיש לשינוי במצבי החימצון.



איור 16: השתנות ריכוז ה-S בתמיסות במהלך הניסויים עם U באווירה אטמוספרית (מימין) ואינרטי (משמאל).

5. **מקדמי חלוקה:** מקדמי החלוקה (K_d) האמפיריים חושבו עבור המומסים השונים בתנאי הניסוי מראים כי Cs, Sr ו-U הינם בטווח של 10^1 - 10^2 ml/g ועל כן אינם מעוכבים באופן יעיל בסלעים שנבחנו. מאידך, הראנו כי המטריקס הקרבונטי הינו מעכב מצוין ל-Ce וכי המנגנון המעכב הינו מנגנון של השקעה כימית. יש לציין כי גבישי צריום קרבונט יכולים להמשיך ולנוע בתווך כקולואידים. מידע זה משקף סילוק של 0 עד 40% מהמזהם עבור Cs, Sr ו-U וסילוק של למעלה מ-99.999% של ה-Ce.

6. **ספיציאציה כימית:** חישוב הצורונים בתמיסה עבור המזהמים השונים נערך באמצעות תוכנת Minteq. עקב נוכחות ריכוז גבוה של גופרית שאינה סולפט התקבלו errors גדולים יחסית. לשגיאה זו אין השפעה משמעותית על הספיציאציה הכימית של המזהם בתמיסות השונות (מי גשם, תמיסה שו"מ) עם הסלע. ה- Cs וה- Sr מצויים כיון חופשי כחד וכדו ערכי בהתאמה, בעוד שיוני ה- Ce וה- U מצויים בעיקר צורני קרבונט.
7. **הגעה לשו"מ סלע – תמיסה:** הניסויים הראו כי בהעדר הפרעה, ניתן להגיע לשו"מ בין הסלע הגרוס לתמיסת מי הגשם המדמים בתוך 72 שעות. לא נצפה הבדל בין גדלי הגרגר השונים (בטווח השגיאה).
8. **השפעת ה- pH:** הוספת המזהם לכל הדוגמאות נערכה מתמיסה ובמרבית הניסויים (להוציא Sr) ה- pH של התמיסה היה שונה באופן משמעותי מזה של תמיסת הניסוי שנמצאה בשו"מ עם בסלעים השונים (~8-8.5). הדבר יצר שונות בריכוז המזהם והמומסים האחרים התמיסה במהלך הניסוי ובכל הניסויים הגיעו המערכות ל- pH קרוב ל- pH הראשוני בסוף הניסוי.

לסיכום נראה מחקר זה ודומיו צריכים להוות אחד מהנדבכים החשובים בהערכת אי הוודאות ובבניית התרחיש הבטיחותי של הקמת אתר הטמנה עמוק לדלק מוקרן מתחנת כוח גרעינית בתת הקרקע, בחברת הר הצופים, במישור ימין. כמו כן המתודולוגיה של המחקר נמצא יעילה וממומלץ להשתמש בה למחקרים דומים.

ביבליוגרפיה

Zvikelsky, O., Weisbrod, N., 2006. Impact of particle size on colloid transport in discrete fractures. Water Resour. Res. 42, W12S08. doi:10.1029/2006WR004873