

# **Chemische Vorgänge in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle in Ton- und Salzgestein**

Synthesebericht



## Chemische Vorgänge in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle in Ton- und Salzgestein

Synthesebericht

Holger Seher  
Guido Bracke

September 2012

### **Anmerkung:**

Dieser Bericht wurde im Rahmen des FE-Vorhabens 3609 R 3210 im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) erstellt.

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

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren. Die hierin geäußerten Meinungen müssen nicht mit der Meinung des Auftraggebers übereinstimmen.

**Deskriptoren:**

Aktinide, Diffusion, Endlager, Geochemie, Kinetik, Korrosion, Salzstein, Sorption, Thermodynamik, Tonstein

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Chemische Grundlagen</b> .....	<b>5</b>
2.1	Thermodynamik .....	5
2.1.1	Thermodynamik von Reaktionen .....	5
2.1.2	Molarität und Molalität.....	6
2.1.3	Chemisches Potential .....	6
2.2	Wechselwirkungen in Lösungen .....	7
2.2.1	Debye-Hückel-Theorie .....	7
2.2.2	Erweiterte Debye-Hückel-Theorie .....	7
2.2.3	Ausgedehnte Debye-Hückel-Theorie und Davis-Gleichung .....	8
2.2.4	Pitzer-Modell.....	8
2.3	Festkörper- / Lösungsgleichgewichte .....	9
2.4	Redox-Reaktionen .....	9
2.4.1	Elektronenaktivität .....	10
2.4.2	Redox-Potential .....	11
2.4.3	Oxidationsstufen .....	13
2.4.3.1	Aktinide.....	13
2.5	Komplexbildung .....	17
2.6	Wechselwirkung von Aktiniden mit Mineralen .....	18
2.6.1	Sorptionsprozesse .....	18
2.6.2	Mitfällung .....	20
2.7	Kinetik.....	20
2.7.1	Reaktion 0. Ordnung.....	21
2.7.2	Reaktion 1. Ordnung.....	21
2.7.3	Reaktion 2. Ordnung.....	22
2.7.4	Mineralauflösung .....	22

<b>3</b>	<b>Materialien in einem Endlager .....</b>	<b>23</b>
3.1	Sorelbeton .....	23
3.2	Salzbeton .....	24
3.3	Eisen .....	26
3.4	Glas .....	28
3.5	Relevante Gesteinsminerale .....	30
3.5.1	Silikate.....	30
3.5.2	Tonminerale.....	31
3.5.3	Pyrit .....	34
3.6	Salzminerale.....	35
<b>4</b>	<b>Chemische Wechselwirkungen im Endlager .....</b>	<b>41</b>
4.1	Glaskorrosion .....	42
4.1.1	Modelle und Korrosionsraten .....	42
4.1.2	Bewertung .....	45
4.2	Zementkorrosion.....	45
4.2.1	Lösender Angriff .....	46
4.2.2	Treibender Angriff (Ettringitbildung) .....	47
4.2.3	MgSO <sub>4</sub> -Korrosion in zementhaltigen Materialien .....	47
4.2.4	Bewertung .....	50
4.3	Wechselwirkungen im Wirtsgestein Ton .....	51
4.3.1	Alkalische Lösungen im Tonstein.....	51
4.3.2	Tonminerale und hochsalinare Lösungen .....	54
4.3.3	Bewertung .....	54
4.4	Sorption und Diffusion von Radionukliden.....	55
4.4.1	Sorption .....	55
4.4.2	Kolloide.....	60
4.4.3	Diffusion .....	60
4.4.4	Bewertung .....	62

4.5	Sonstige Wechselwirkungen .....	62
4.5.1	Thermodynamische Ableitung von Löslichkeitsgrenzen .....	62
4.5.2	Temperatur .....	65
4.5.3	Bewertung .....	68
<b>5</b>	<b>Datenbankprojekte .....</b>	<b>71</b>
5.1	NEA-TDB .....	71
5.2	THEREDA .....	72
5.3	Bewertung .....	73
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Schlussfolgerungen.....</b>	<b>75</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>79</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>93</b>
	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>97</b>



# 1 Einleitung

Aufgrund ihrer Langlebigkeit und Menge stellen die Aktinide U, Th, Pu, Np und Am wichtige Radionuklide für den Langzeitsicherheitsnachweis eines Endlagers dar. Neben den chemischen Eigenschaften der Aktinide und deren Verbindungen bestimmt auch das geochemische Milieu deren Freisetzung und Transport. Die Beurteilung eines Endlagerstandortes benötigt daher die Bewertung des geochemischen Milieus für Aktinide als sicherheitsorientierte Funktion. Die modellhafte Beschreibung geochemischer Abläufe in einem Endlager für hochradioaktive Stoffe ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Die dabei auftretenden chemischen Reaktionen unterliegen thermodynamischen und kinetischen Gesetzmäßigkeiten. Die sich einstellenden geochemischen Bedingungen in einem Endlager sind von der Gesteinsformation und von den eingelagerten Stoffen abhängig.

Da Deutschland sich noch nicht auf einen Standort für ein Endlager mit wärmeentwickelnden Abfällen und damit auf ein Wirtsgestein festgelegt hat, findet Endlagerforschung für die Gesteinsformationen Salz, Tonstein und Granit statt. Für einen Tonsteinstandort liegen Erfahrungen aus anderen nationalen F&E Programmen z. B. mit dem Cavallo-Oxfordischen Ton (Frankreich), Opalinuston (Schweiz) und dem Boom Clay (Belgien) vor. Ein Endlager für vernachlässigbar wärmeproduzierende, radioaktive Rüstungsabfälle in einer Salzformation ist in den USA (WIPP-Site) im Betrieb. Jede Wirtsgesteinsformation hat eine spezifische Geochemie (z. B. vergleichsweise niedrige Salzkonzentrationen in Lösungen im Tonstein und hoch konzentrierte bis gesättigte Salzlösungen im Salzgestein). Damit ergeben sich spezifische Anforderungen an die für den Langzeitsicherheitsnachweis benötigten Daten zur Modellierung.

Die eingelagerten Abfälle bestehen nicht nur aus dem abgebrannten Brennstoff mit Aktiniden sondern auch aus den Verpackungsmaterialien. So ist z. B. Zirkaloy in den Hüllrohren der Brennstäbe der abgebrannten Brennelemente und deren Strukturteilen zu finden. Die Abfälle der Wiederaufbereitung werden in eine Silikatglasmatrix eingebunden und in Stahlkokillen abgefüllt. Als Einlagerungsbehälter werden diese Stahlkokillen sowie Pollux- bzw. Castor-Behälter diskutiert. Die Brennelemente der Versuchs- und Prototypreaktoren bestehen aus hochangereichertem Uran-Siliziden oder graphithaltigen Materialien, die z. B. für den AVR/THTR-Reaktor als Graphitkugeln eingesetzt wurden.

Die Menge an Abfall, die voraussichtlich in Deutschland in einem Endlager für hochradioaktive, wärmeentwickelnde Abfälle eingelagert werden muss, wurde im Rahmen der „Vorläufigen Sicherheitsanalyse Gorleben“ (VSG) ermittelt /PEI 11/. Die Hauptmenge besteht aus abgebrannten Brennelementen, die der direkten Endlagerung zugeführt werden, und aus den verglasten Abfällen der Wiederaufbereitung. Des Weiteren existieren noch Brennelemente aus Versuchs- und Prototypreaktoren. /PEI 11/ schlägt unterschiedliche Abfallbehälter für Abfallgebände zur Einlagerung im Salzgestein vor. Aufgrund einer anderen Temperaturanforderung im Tonstein sind andere Beladungen der Abfallbehälter erforderlich, während die Abfallmenge der abgebrannten Brennelemente und der Wiederaufarbeitung jedoch unverändert bleibt.

Die Langzeitsicherheitsanalyse sollte die wichtigsten (geo-) chemischen Vorgänge in einem Endlager würdigen. Dies setzt eine Kenntnis über die gesteinsformationsabhängigen, sicherheitsrelevanten (geo-) chemischen Prozesse innerhalb des Endlagers voraus. So ist z. B. die Sorption von Radionukliden an den Tonmineralen eine entscheidende Eigenschaft des Tonsteins. Quellfähiger Bentonit wird als geotechnische Barriere auch wegen seiner Sorptionseigenschaften der Tonmineralbestandteile für Radionuklide im Granitgestein eingesetzt. Die Sorptionsprozesse sind in einem Endlager im Salzgestein von untergeordneter Bedeutung, da das Konzept einen vollständigen, direkten Einschluss des Abfalls anstrebt. Dem Salzgestein im Allgemeinen werden in Sicherheitsanalysen keine Sorptionseigenschaften zugeordnet.

Der Nachweis der Langzeitsicherheit wird für  $10^6$  Jahre gefordert /BMU 10/. Dieser kann nur mit Hilfe von Modellrechnungen geführt werden. Die Modellrechnungen berücksichtigen relevante Prozesse wie z. B. die Freisetzung von Radionukliden aus der Abfallmatrix, Löslichkeitsgrenzen, advektiver bzw. diffusiver Transport sowie der Rückhalt durch Sorption. Eine gleichzeitige Beschreibung aller im Endlager (thermisch, hydraulisch, mechanisch und chemisch, THMC) ablaufender Prozesse ist angesichts der Komplexität der Prozesse und der Beschränkung der Rechnerleistung nicht möglich. Durch die stetig fortschreitende Entwicklung bei der Rechenleistung können sich in Zukunft jedoch Möglichkeiten eröffnen, auch größere Teilsysteme eines Endlagers mittels THMC-Rechnungen zu modellieren. Dafür müssen ausreichende Kenntnisse der spezifischen Vorgänge vorausgesetzt werden und in Modelle umgesetzt werden.

Eine weitere Schwierigkeit ist die Datengrundlage der Modellrechnungen. Gerade für die Modellierung von Löslichkeitsgrenzen im Wirtsgestein Salz fehlen für die dort vorkommenden Salzlösungen mit ihren hohen Ionenstärken sogenannte Pitzer-Parameter

für die Berechnung. Insbesondere liegen nur wenige Daten für Temperaturen  $> 100\text{ °C}$  vor. Derzeit laufende Untersuchungen sollen die Daten ergänzen (siehe Datenbankprojekte in Kapitel 5).

Der folgende Bericht gibt einen Überblick zu geochemischen Prozessen für die Gesteinsformationen Salz und Tonstein. Kapitel 2 geht auf die chemischen Grundlagen ein. Die Auswahl an im Endlager vorwiegend eingesetzten Materialien wird in Kapitel 3 vorgestellt. Kapitel 4 beschreibt die chemischen Vorgänge, die mit den vorhandenen Materialien erwartet werden können. Des Weiteren werden zwei Datenbankprojekte zur Thermodynamik (Kapitel 5) vorgestellt. Die Schlussfolgerung in Kapitel 6 enthält eine allgemeine Bewertung des Sachstandes sowie eine Darstellung des weiteren Forschungs- und Entwicklungsbedarfs.



## 2 Chemische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht über die in einem Endlager im Ton und im Salz relevanten geochemischen Prozesse als Grundlage für Modellbeschreibungen.

### 2.1 Thermodynamik

#### 2.1.1 Thermodynamik von Reaktionen

Für eine chemische Reaktion der Edukte (A, B) sowie den Produkten (C, D) mit den molaren Anteilen (a, b, c, d)



kann die Veränderung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G_r$ , auch Gibbsche Enthalpie genannt, berechnet werden mit

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \cdot \ln \frac{(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a \cdot (B)^b} \quad (2.2)$$

Dabei ist  $\Delta G_r^0$  die freie Standard-Reaktionsenthalpie, und die runden Klammern stehen für die Aktivitäten der Produkte und Edukte. Die Aktivität ( $i$ ) wird aus der Konzentration  $[i]$  mit dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  berechnet mit

$$(i) = [i] \cdot \gamma_i \quad (2.3)$$

Der Standardzustand (25 °C, 0,1 MPa) ist für eine Lösung definiert als unendliche (ideale) Verdünnung in der  $(i)^0 = [i]^0 = 1$  gilt. Der Aktivitätskoeffizient kann über empirische Modelle bestimmt werden. Die Wechselwirkung zwischen gelösten Ionen und zum Teil auch Wechselwirkungen zwischen Ionen und Lösungsmolekülen werden dabei berücksichtigt.

Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_r$  gibt an, in welche Richtung die Reaktion abläuft:  $\Delta G_r < 0$  die Reaktion verläuft nach rechts zu den Produkten,  $\Delta G_r = 0$  die Reaktion befindet sich im Gleichgewicht und  $\Delta G_r > 0$  die Reaktion läuft nach links zu den Edukten. Im Gleichgewichtszustand verändert sich (2.2) durch Ersetzen von  $\Delta G_r = 0$  zu

$$\Delta G_r^0 = -RT \cdot \ln \frac{(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a \cdot (B)^b} \quad (2.4)$$

Das Aktivitätsprodukt im letzten Teil von (2.4) kann nach dem Massenwirkungsgesetz als Gleichgewichtskonstante  $K$  beschrieben werden nach

$$K = \frac{(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a \cdot (B)^b} \quad (2.5)$$

Für den allgemeinen Zustand der Reaktion (2.1) kann (2.2) mit (2.5) umgeschrieben werden zu

$$\Delta G_r = -RT \cdot \ln K + RT \cdot \ln \frac{(C)^c \cdot (D)^d}{(A)^a \cdot (B)^b} \quad (2.6)$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  ist für viele Reaktionen einfacher zu erhalten als die freie Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta G_r^0$ .

### 2.1.2 Molarität und Molalität

Die Konzentration der Substanz  $i$  kann in molaren Einheiten ( $c_i$ , Mol pro Liter Lösung,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) und molalen Einheiten ( $m_i$ , Mol pro kg Lösemittel,  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) angegeben werden.

$$m_i = \frac{1000 \cdot c_i}{1000 \cdot \rho - c_i M_i} \quad (2.7)$$

Zur Umrechnung wird  $\rho$ , die Dichte der Lösung ( $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), und  $M_i$ , das Molargewicht der gelösten Substanz ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) benötigt.

Der pH-Wert ist eine Konzentrationsangabe und beschreibt die  $\text{H}^+$ -Konzentration in einer Lösung. Er kann sowohl in molaren Einheiten ( $-\lg [\text{H}^+]$  in  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) und auch in molalen Einheiten ( $-\lg [\text{H}^+]$  in  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), wo er als  $\text{pH}_m$ -Wert bezeichnet wird, angegeben werden. Geochemische Modellrechnungen bevorzugen molale Einheiten, da molale Konzentration praktisch nicht von der Temperatur und dem Druck abhängig ist.

### 2.1.3 Chemisches Potential

Das chemische Potential  $\mu_i$  wird aus dem chemischen Standardpotential  $\mu_i^0$  und der Aktivität  $(i)^0$  im Standardzustand mit der Gaskonstante  $R$  und der absoluten Temperatur  $T$  berechnet.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln \frac{(i)}{(i)^0} \quad (2.8)$$

## 2.2 Wechselwirkungen in Lösungen

### 2.2.1 Debye-Hückel-Theorie

Die Debye-Hückel-Theorie betrachtet einzelne Ionen als Punktladungen und geht von weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen aus. Sie ist in verdünnten Lösungen für Ionenstärken bis  $I_m = 0,001 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  für 3:1 Elektrolyte und bis  $I_m = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  in 1:1 Elektrolyten gültig. Der Aktivitätskoeffizient wird mit der Valenz  $\nu_i$  und der Ionenstärke  $I_m$  berechnet

$$\log \gamma_i = -A \nu_i^2 \sqrt{I_m} \quad (2.9)$$

Dabei ist A eine temperaturabhängige Konstante und  $I_m$  die Ionenstärke der Elektrolytlösung, die berechnet wird mit

$$I_m = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot \nu_i^2 \quad (2.10)$$

$m_i$  ist die Molarität bzw. Molalität des jeweiligen Ions  $i$ . Gleichung (2.10) ist ebenfalls nur in verdünnten Systemen bis zu  $I_m = 0,001 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  für 3:1 Elektrolyte und bis zu  $I_m = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  in 1:1 Elektrolyten gültig. Für höhere Konzentrationen müssen die zunehmenden Ionen-Ionen-Wechselwirkungen betrachtet werden. Dies erfolgt durch die Erweiterung von Gleichung (2.9) durch zusätzliche Terme in der sogenannten erweiterten Debye-Hückel-Theorie.

### 2.2.2 Erweiterte Debye-Hückel-Theorie

Die erweiterte Debye-Hückel-Theorie sieht die Ionen nicht mehr als Punktladungen sondern mit realen Volumen behaftet an. Neu hinzu kommt der temperaturabhängige Parameter B und der Ionengrößenparameter  $a_j$ . Werte für diese beiden Parameter sind in der Literatur zu finden [KIE 37]. Der Aktivitätskoeffizient wird nach der erweiterten Debye-Hückel-Theorie berechnet mit

$$\log \gamma_i = \frac{-A \nu_i^2 \sqrt{I_m}}{1 + (B a_j \sqrt{I_m})} \quad (2.11)$$

und ist gültig für  $I_m \leq 0,03 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

### 2.2.3 Ausgedehnte Debye-Hückel-Theorie und Davis-Gleichung

Für Ionenstärken  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} > I_m > 0,03 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  wird die erweiterte Debye-Hückel-Theorie um einen weiteren Term ergänzt. Die Parameter A und B sind die gleichen wie in den Gleichungen (2.9) und (2.11). Die Parameter  $a_i$  und  $b_i$  werden als WATEQ-Parameter bezeichnet und werden durch die Anpassung der Gleichung an gemessene Aktivitäten in reinen Salzlösungen bestimmt.

$$\log \gamma_i = \frac{-A \nu_i^2 \sqrt{I_m}}{1 + (B a_i \sqrt{I_m})} + b_i I_m \quad (2.12)$$

Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten ist die Davis-Gleichung. Sie ist gültig bis zu einer Ionenstärke von  $I_m \sim 0,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

$$\log \gamma_i = \frac{-A \nu_i^2 \sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} + A \nu_i^2 C_D I_m \quad (2.13)$$

Für den neu hinzu gekommenen Parameter  $C_D$  schlägt Davis einen Wert von 0,3 vor. Die Parameter B und  $a_i$  aus Gleichung (2.12) werden mit  $B a_i = 1$  als konstant angenommen und der Parameter  $b_i$  muss ebenfalls nicht mehr berücksichtigt werden.

### 2.2.4 Pitzer-Modell

Für die thermodynamische Modellierung von hochsalinaren Lösungen entwickelten Pitzer und Kollegen ein semi-empirisches Modell, bei dem die Ionen-Aktivitätskoeffizienten der Debye-Hückel-Theorie um Terme für spezifische Wechselwirkungen zwischen zwei und drei Ionen erweitert wird [PIT 91]. Dieser Unterschied zur Debye-Hückel-Theorie wird mit sogenannten Pitzer-Parametern ausgedrückt, welche für jede Ionen-Wechselwirkung einzeln bestimmt werden müssen.

$$\frac{G_{ex}}{RT} = m_{Lm} \cdot \left[ f(I_m) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I_m) m_i m_j + \sum_i \sum_j \mu_{ijk} m_i m_j m_k \right] \quad (2.14)$$

wobei  $G_{ex}$  die freie Exzessenthalpie,  $m_{Lm}$  Masse des Lösungsmittel (z. B. Wasser) und  $m_i m_j m_k$  Molalitäten der Lösungskomponenten i, j und k. Der Parameter  $\lambda_{ij}(I_m)$  ist ein ionenstärkeabhängiger Parameter für die binäre Wechselwirkung, während  $\mu_{ijk}$  die ternäre Wechselwirkung ohne eine Abhängigkeit von der Ionenstärke beschreibt. Die Funktion  $f(I_m)$  ist ähnlich der erweiterten Debye-Hückel-Theorie (2.11) angelegt

$$f(I_m) = -\frac{A}{3} 4 \frac{I_m}{B} \ln(1 + B\sqrt{I_m}) \quad (2.15)$$

Ein Satz von Pitzer-Parametern für das (Na-K-Mg-Ca-)Cl, SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O System wurde von /HAR 82/ aufgestellt und in Modellrechnungen von /HAR 84/ überprüft.

### 2.3 Festkörper- / Lösungsgleichgewichte

Für die Reaktion (Auflösung / Fällung)



gilt im Gleichgewicht die Gleichgewichtskonstante  $K_s^0$  entsprechend Gleichung (2.5).

Die freie Lösungsenthalpie ist gegeben mit

$$\Delta G_l = RT \cdot \ln \frac{Q}{K_s^0} \quad (2.17)$$

Wobei  $Q = (A\gamma_A)^a \cdot (B\gamma_B)^b$  sich aus den tatsächlichen Aktivitäten errechnet (Festkörper = 1). Q wird auch als Ionen-Aktivitätsprodukt (IAP) bezeichnet.

Um zu überprüfen, ob die Lösung über- oder untersättigt ist, wird die freie Lösungsenthalpie  $\Delta G_l$  berechnet. Ist  $\Delta G_l < 0$ , so ist die Lösung in Bezug auf den Festkörper untersättigt und eine Auflösung des Festkörpers kann stattfinden. Falls  $\Delta G_l > 0$ , ist die Lösung übersättigt und ein Festkörper kann ausfallen.

Alternativ wird der Sättigungsindex SI verwendet, der sich aus dem letzten Term der Gleichung (2.17) ergibt.

$$SI = \ln \frac{Q}{K_s^0} = \ln \frac{IAP}{K_s^0} \quad (2.18)$$

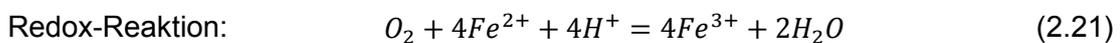
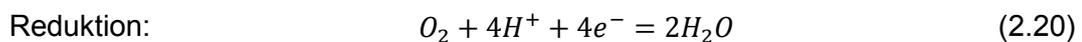
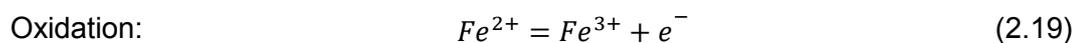
Es gilt für SI = 0 der Gleichgewichtszustand (IAP =  $K_s^0$ ), für SI < 0 ist die Lösung untersättigt und mit SI > 0 übersättigt.

### 2.4 Redox-Reaktionen

Unter der Oxidation einer Spezies versteht man das Entfernen eines Elektrons und eine damit verbundene Erhöhung der Oxidationszahl bzw. der Ladungsdichte. Im Gegensatz dazu, nimmt bei einer Reduktion die Spezies ein Elektron auf und die Oxidati-

onzahl bzw. die Ladungsdichte erniedrigt sich. Die „Übergabe“ des Elektrons zwischen dem Reduktionsmittel (Elektronen Donator) und dem Oxidationsmittel (Elektronen Akzeptor) findet im Zusammenhang mit anderen Ionen oder Molekülen statt. Die Oxidation und die Reduktion sind jeweils eine Halb-Reaktion einer Redox-Reaktion. In einer Redox-Reaktion müssen alle Elektronen vom Elektronen Donator auf den Elektronen Akzeptor übergeben werden, da keine freien Elektronen vorliegen.

Ein Beispiel ist die Oxidation von  $Fe^{2+}$  zu  $Fe^{3+}$  in Gleichung (2.19). Damit verbunden ist die Reduktion von  $O_2$  (2.20). Die gesamte Redox-Reaktion ist in Gleichung (2.21) gegeben /STU 96/.



Die an einer Reduktion beteiligten Partner werden auch als Redox-Paar bezeichnet. Für eine Redox-Halb-Reaktion



kann das entsprechende Redox-Paar mit  $M^{2+}/M^{+}$  angegeben werden. In der Redox-Halb-Reaktion (2.20) lautet damit z. B. das Redox-Paar  $\frac{1}{2} O_2/O^{-}$ .

#### 2.4.1 Elektronenaktivität

Aquatische Lösungen beinhalten keine freien Protonen und Elektronen. Es ist aber dennoch möglich Aktivitäten nicht nur für Protonen sondern auch für Elektronen zu definieren. Üblicherweise wird der negative dekadische Logarithmus der entsprechenden hypothetischen Konzentrationen angegeben.

$$p\varepsilon = -\log(e^{-}) \quad (2.23)$$

Wie aus dem pH-Wert kann aus dem  $p\varepsilon$ -Wert die relative Neigung einer Lösung Elektronen aufzunehmen bzw. abzugeben eingeschätzt werden. Die Elektronen-Aktivität ist bei hohen  $p\varepsilon$ -Werten niedrig und die Elektronen werden gerne aufgenommen, weshalb die Oxidation begünstigt ist. Im niedrigen  $p\varepsilon$ -Bereich ist die Aktivität der Elektronen höher und es liegen reduzierende Bedingungen vor.

## 2.4.2 Redox-Potential

Der  $p\varepsilon$ -Wert kann nicht direkt gemessen werden. Was in einer allgemeinen Redox-Reaktion



mit den Halb-Reaktionen



gemessen werden kann, ist das Potential  $E$ , das sich bei der Redox-Reaktion in einer elektrochemischen Zelle beim Übergang von  $n$  Elektronen ausbildet. Die freie Reaktionsenthalpie kann nach (2.6) berechnet werden mit

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \cdot \ln \frac{(D_{ox})^d \cdot (G_{red})^g}{(B_{red})^b \cdot (C_{ox})^c} \quad (2.6)$$

Die freie Reaktionsenthalpie kann mit dem gemessenen Potential in einer elektrochemischen Zelle mit der Faraday-Konstante  $F$  berechnet werden nach

$$\Delta G = nFE \quad (2.27)$$

Substituiert man (2.27) in (2.6) erhält man die Nernst-Gleichung.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{(D_{ox})^d \cdot (G_{red})^g}{(B_{red})^b \cdot (C_{ox})^c} \quad (2.28)$$

Das Redox-Potential unter Standard-Bedingungen (25 °C, 0,1 MPa) bei dem alle Reaktanten mit der gleichen Aktivität vorliegen wird mit  $E^0$  bezeichnet. Für die Oxidation von  $H_2$  in Bezug auf eine Wasserstoffelektrode lautet die Halb-Reaktion



Per Definition hat die Halb-Reaktion (2.29) unter Standard-Bedingungen ein Redox-Potential von  $E^0 = 0 \text{ V}$ . In einer elektrochemischen Zelle, in der eine Standard-Wasserstoff-Elektrode verwendet wird, kann die Nernst-Gleichung umgeschrieben werden zu

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{(D_{ox})^d}{(B_{red})^b} \quad (2.30)$$

Eh und  $E^0$  einer Halb-Reaktion sind somit definiert als Potentiale im Bezug auf den Standard-Zustand der  $H_2/H^+$  Halb-Reaktion (2.29). Der Eh-Wert und der  $p\varepsilon$ -Wert können über

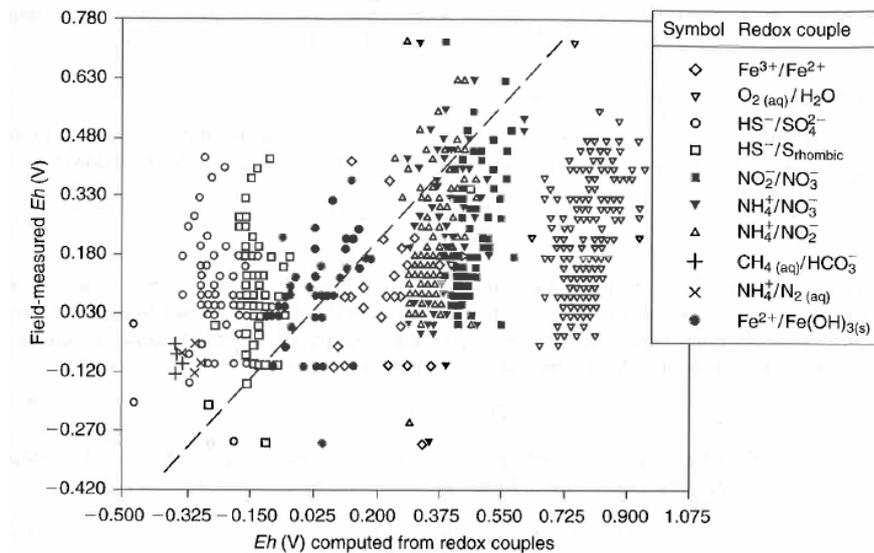
$$Eh = \frac{2,303 RT}{F} \cdot p\varepsilon \quad (2.31)$$

umgerechnet werden.

Für Feld-Messungen kann eine Standard-Wasserstoff-Elektrode jedoch nicht verwendet werden. Hier wird eine geeignete Referenz-Elektrode mit bekanntem Potential verwendet und die gemessenen Potentiale entsprechend korrigiert.

$$Eh = E_{\text{meas}} + E_{\text{ref}} \quad (2.32)$$

Die gemessenen Werte und die nach der Nernst-Gleichung (2.28) berechneten Eh-Werte stimmen nicht immer überein (Abb. 2.1). Dies kann auf chemische Vorgänge an den verwendeten Elektroden zurück zu führen sein, aber auch auf die gegenseitige Beeinflussung der tatsächlichen Ionenaktivitäten, die nicht linear mit der Konzentration zusammenhängen muss. Auch das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Redox-Paaren ist in derselben Grundwasserprobe oftmals nicht gegeben oder messtechnisch nicht erfassbar.



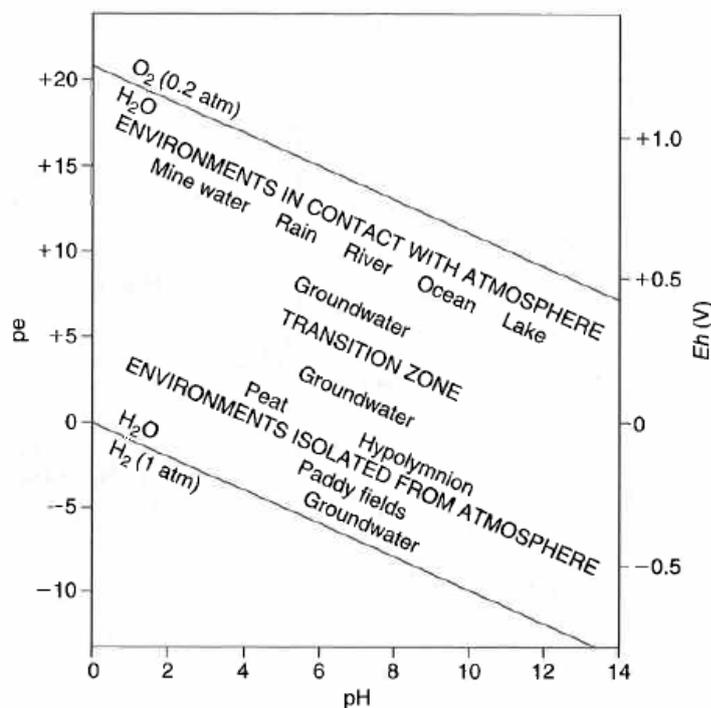
**Abb. 2.1** Gemessene Eh-Werte aus natürlichen Grundwässern im Vergleich zu berechneten Eh-Werten der einzelnen Spezies /APP 05/

### 2.4.3 Oxidationsstufen

Die Oxidationsstufe stellt eine formale hypothetische Ladung dar, die ein Atom oder Molekül besitzt, wenn es in einem Lösemittel vollständig dissoziiert d. h. frei vorläge.

#### 2.4.3.1 Aktinide

Der Eh- und pH-Wert sind wesentliche Parameter. In Abb. 2.2 ist deshalb das Eh-pH-Diagramm von Wasser mit den Stabilitätsgrenzen gegenüber Oxidation ( $O_2$ , (2.20)) und Reduktion ( $H_2$ , (2.29)) dargestellt. Das Redoxpotential von Wasser ist vom pH-Wert abhängig, da in beiden Reaktionen (2.20) und (2.29)  $H^+$ -Ionen beteiligt sind. Die Oxidationsstufen von Aktiniden, deren Redoxpotential zwischen den beiden Stabilitätsgrenzen liegt, sind in aquatischer Umgebung stabil. Die möglichen Oxidationsstufen der Aktiniden in wässriger Lösung sind daher limitiert. Die Oxidationsstufe der Aktiniden ist wiederum entscheidend für deren Reaktionen in einer geochemischen Umgebung.



**Abb. 2.2** Eh-pH-Diagramm für Wasser /APP 05/

Die Darstellung der Aktiniden im Periodensystem (Abb. 2.3) orientiert sich an der Besetzung der 5f-Schale der Elektronenkonfiguration (Abb. 2.4). Die Lanthanide füllen die

4f-Schale auf. Durch die stärkere Abschirmung der 5f-Elektronen ist die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den Elektronen der 5f-, 6d- und 7s-Schale bis zu einer Ordnungszahl  $Z < 96$  niedriger als bei den entsprechenden 4f- und 5d-Schalen der Lanthaniden. Dadurch ist eine größere Zahl von Oxidationsstufen (An(II) bis An(VII), Abb. 2.5) bei den Aktiniden mit einem  $Z < 96$  (vor allem U, Np, Pu, Am, siehe Abb. 2.5) im Vergleich zu den Lanthaniden (Ln(II) bis Ln(IV), Abb. 2.5) möglich. Mit steigendem  $Z$  nimmt  $\Delta E$  wieder zu und das chemische Verhalten der Aktiniden mit einem  $Z \geq 96$  (Cm, Bk, Cf usw.) ist mit dem der Lanthanide vergleichbar.

**Legende**

- Ordnungszahl: schwarz = nicht radioaktiv, gelb = radioaktiv
- Symbol: rot = Gas, blau = Flüssigkeit
- Serie:
  - Alkalimetalle
  - Erdealkalimetalle
  - Übergangsmetalle
  - Lanthanoide
  - Actinoide
  - Metalle
  - Halbmetalle
  - Nichtmetalle
  - Halogene
  - Edelgase
  - durchgehend = natürliches Element
  - schraffiert = künstliches Element

**Periodensystem der Elemente**

1	2											13	14	15	16	17	18
1 H																2 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
Lanthanoide		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
Actinoide		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

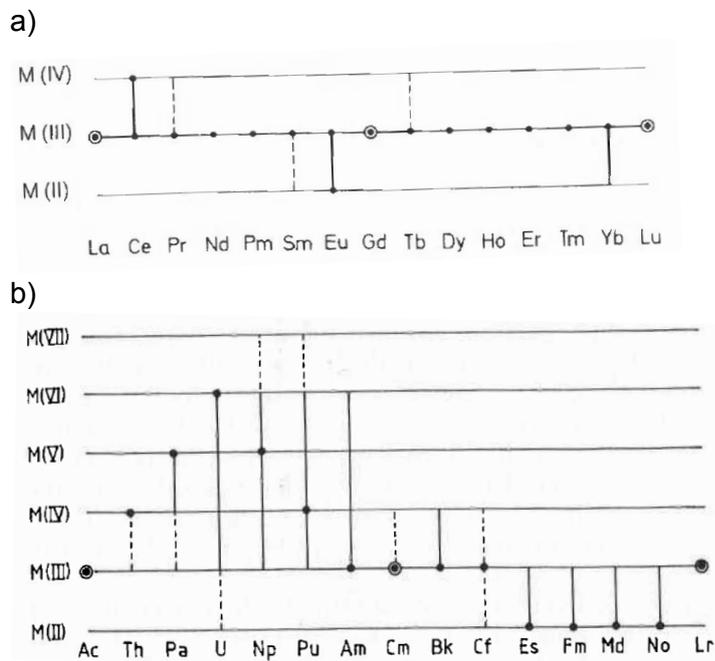
**Abb. 2.3** Periodensystem der Elemente /WIK 11/

Das ähnliche chemische Verhalten der Lanthanide und Aktinide ist auch auf den geringen Größenunterschied der Ionen zurückzuführen. Mit Erhöhung der Ordnungszahl  $Z$  nehmen die Ionenradien der Lanthaniden und Aktiniden im gleichen Maße ab (Abb. 2.6). Die Abnahme der Ionenradien wird Lanthaniden- und Aktinidenkontraktion genannt. Das gleiche chemische Verhalten der Lanthanide und Aktinide kann dazu genutzt werden Rückschlüsse auf die Chemie der Aktinide zu machen. Es kann auf chemische Homologe zurückgegriffen werden, die z. B. nicht radioaktiv sind, oder bei denen spektroskopische Methoden mit geringerer Konzentration zur Verfügung stehen.

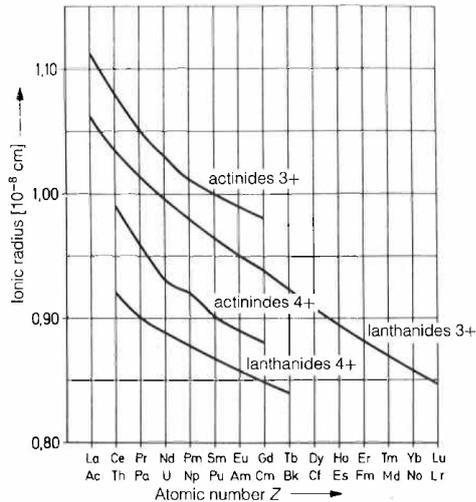
Ein Beispiel hierfür sind die dreiwertigen Aktinide  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$  und  $\text{Cm}^{3+}$ . Da sie einfacher zu handhaben sind werden hier häufig die nicht radioaktiven Lanthanide  $\text{Nd}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  als Homologe für die dreiwertigen Aktinide verwendet. Da es für  $\text{Pu}^{3+}$  und  $\text{Am}^{3+}$  keine geeigneten Verfahren für die Spektroskopie bei niedrigen Konzentrationen gibt, wird hier das  $\text{Cm}^{3+}$  als Homolog mit der gleichen Oxidationsstufe aber mit einer besseren Fluoreszenzausbeute in der zeitaufgelösten Laser-Fluoreszenzspektroskopie (TRLFS) mit Konzentrationen kleiner  $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  verwendet /FAN 98/.

Atomic number	Symbol	Name of the element	Electron configuration
89	Ac	Actinium	$6d\ 7s^2$
90	Th	Thorium	$6d^2\ 7s^2$
91	Pa	Protactinium	$5f^2\ 6d\ 7s^2$ (or $5f^1\ 6d^2\ 7s^2$ )
92	U	Uranium	$5f^3\ 6d\ 7s^2$
93	Np	Neptunium	$5f^4\ 7s^2$ (or $5f^4\ 6d\ 7s^2$ )
94	Pu	Plutonium	$5f^6\ 7s^2$
95	Am	Americium	$5f^7\ 7s^2$
96	Cm	Curium	$5f^7\ 6d\ 7s^2$
97	Bk	Berkelium	$5f^8\ 6d\ 7s^2$ (or $5f^9\ 7s^2$ )
98	Cf	Californium	$5f^{10}\ 7s^2$
99	Es	Einsteinium	$5f^{11}\ 7s^2$
100	Fm	Fermium	$5f^{12}\ 7s^2$
101	Md	Mendelevium	$5f^{13}\ 7s^2$
102	No	Nobelium	$5f^{14}\ 7s^2$
103	Lr	Lawrencium	$5f^{14}\ 6d\ 7s^2$

**Abb. 2.4** Elektronenkonfiguration der Aktinide /LIH 01/



**Abb. 2.5** Oxidationsstufen der Lanthaniden a) und Aktinide b) /LIH 01/



**Abb. 2.6** Ionenradien der Aktiniden und Lanthanide mit einer Ladung von +3 und +4  
/LIH 01/

In sauren Lösungen liegen Aktinide in ihrer hydratisierten Form  $An^{3+}$  und  $An^{4+}$  vor. Die höheren Oxidationsstufen existieren als stabile Actinyl-Ionen  $An(V)O_2^+$  und  $An(VI)O_2^{2+}$ . Die effektive Ladung der Aktiniden nimmt in der Reihenfolge

$$An^{4+} > AnO_2^{2+} > An^{3+} > AnO_2^+ \quad (2.33)$$

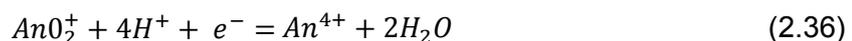
bzw. nach Oxidationsstufe geschrieben

$$An(IV) > An(VI) > An(III) > An(V) \quad (2.33)$$

ab. Die Tendenz zur Hydrolyse ist von  $AnO_2^{2+}$  höher als von  $An^{3+}$ , da es durch seinen linearen Molekülaufbau eine größere effektive Ladung als  $An^{3+}$  besitzt. Die effektive Ladung gibt die Stärke der Komplexbildung an (siehe Kap. 2.5). Die Redox-Halb-Reaktionen zwischen An(III) und An(IV) sowie zwischen An(V) und An(VI) sind pH-Wert unabhängig.



Die Redox-Halb-Reaktion zwischen An(V) und An(IV) ist dagegen pH-Wert abhängig.



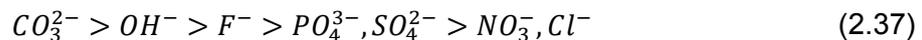
Niedrige Oxidationsstufen treten daher bei kleineren pH-Werten auf und mit ansteigendem pH-Wert werden eher höhere Oxidationsstufen bevorzugt.

## 2.5 Komplexbildung

Aktiniden komplexieren stark mit hoch geladenen anionischen Liganden. Sie gehören zur Gruppe der Pearsonsäuren. Die Tendenz der Komplexbildung nimmt mit Zunahme der effektiven Ladung der Aktiniden zu. Da es sich bei den Aktiniden um f-Elemente handelt, sind sie gering polarisierbar, weshalb sie zu den starken Säuren zählen und bevorzugt mit starken Basen wechselwirken (HSAB-Prinzip /HOL 95/). Die Stärke der Komplexe folgt der Reihenfolge der effektiven Ladung (2.33).

Die Lage der Liganden und die Koordinationszahl werden von elektrostatischen und sterischen Wechselwirkungen bestimmt. Eine Koordinationszahl von 6 und 12 werden für An(III) und An(IV) und von 2 und 8 für An(V) und An(VI) gefunden.

Die Anzahl der  $H_2O$ -Moleküle in der ersten Koordinationsphäre beträgt nach spektroskopischer Methoden ca. 8 – 9 für  $An^{3+}$ , 9 – 12 für  $An^{4+}$ , 4 – 5 für  $AnO_2^+$  und 5 – 6 für  $AnO_2^{2+}$ . Anionische Liganden zeigen hinsichtlich ihrer Stärke der Komplexbildung mit den Aktiniden eine Abfolge nach (2.37).



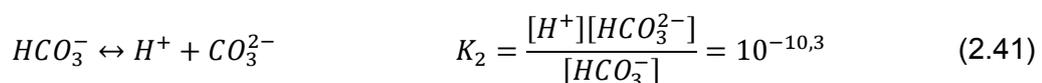
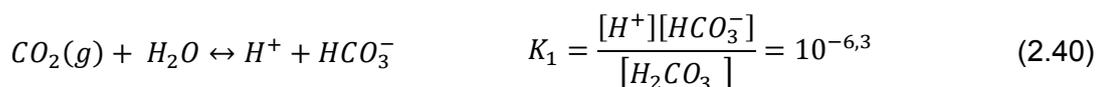
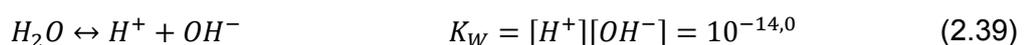
Das stark mit den Aktiniden komplexierende  $CO_3^{2-}$  (2.37) trägt zur Erhöhung der Löslichkeit im neutralen und alkalischen pH-Bereich bei.

Die Lösung von  $CO_2$  in Wasser führt zur Bildung von Kohlensäure:



In Wasser, das mit  $CO_2(g)$  in Kontakt steht, ist  $CO_2(aq)$  600 mal häufiger anzutreffen als  $H_2CO_3$ , da  $H_2CO_3$  eine instabile Säure ist. Aus diesem Grund wird die Bildung von  $CO_2(aq)$  und  $H_2CO_3$  zusammengefasst.

Die Dissoziationsgleichgewichte der Kohlensäure können wie folgt formuliert werden:



Die Ionen  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$  und  $CO_3^{2-}$  stehen über die Dissoziationsgleichgewichte von Wasser und Kohlensäure miteinander im Gleichgewicht. Dadurch liegen in carbonathaltigen Lösungen stets mehrere Komplexbildner nebeneinander vor.

## 2.6 Wechselwirkung von Aktiniden mit Mineralen

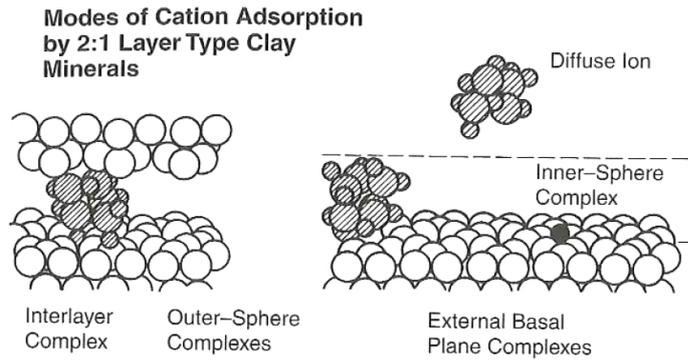
Die Wechselwirkung der Aktiniden mit Mineralen findet bevorzugt an Oberflächen statt und beeinflusst deren Rückhalt in einem Endlagersystem. Man unterscheidet zwei unterschiedliche Mechanismen bei der Retardierung von Radionukliden:

- Sorption an Mineraloberflächen (Wechselwirkung an der Grenzfläche).
- Einbau durch Mitfällung während der Bildung neuer Mineralphasen oder während der Auflösung-Wiederausfällung einer vorhandenen Mineralphase (Kopräzipitation).

### 2.6.1 Sorptionsprozesse

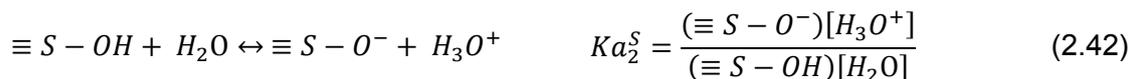
Kationen können durch unterschiedliche Mechanismen an Oberflächen sorbieren (Abb. 2.7).

- Innersphärischer Komplex: Die Bindung zwischen der Oberfläche und dem Kation beinhaltet einen kovalenten Bindungsanteil. Es kommt zu einem teilweisen Verlust der Hydrathülle. Die Ladungsdichte nimmt für das Kation zu.
- Aussersphärischer Komplex: Das Kation rückt unter Beibehaltung seiner Hydrathülle bis zu einer bestimmten Entfernung an die Oberfläche heran. Dabei überwiegen elektrostatische Wechselwirkungen wie z. B. van-der-Waals-Wechselwirkung, Dipol-Dipol Wechselwirkung etc.
- Einlagerung in die Zwischenschicht: Das Kation verliert seine Hydrathülle ganz und wird in die Zwischenschicht z. B. von Tonmineralen (Kap. 3.5.1) eingelagert.

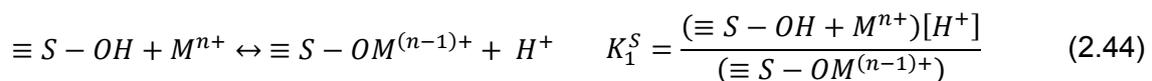


**Abb. 2.7** Vergleich unterschiedlicher Komplexierungsmöglichkeiten (in der Zwischenschicht, innersphärisch und aussersphärisch) von Kationen am Beispiel von Montmorillonit /SPO 08/

An der Oberfläche der meisten in der Natur vorkommenden Oxide bilden sich Hydroxylgruppen aus. Sie ermöglichen eine Adsorptionsreaktion mit gelösten Stoffen. Die Oberflächen-Hydroxylgruppe ( $\equiv S - OH$ ) reagiert als Säure oder Base:



Die Konzentration an der Oberfläche ( $\equiv S - OH$ ) wird in  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$  (spezifische Oberfläche) oder  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  (der festen Phase) angegeben. Kationen können durch Protonenaustausch an die Oberflächen-Hydroxylgruppen gebunden werden, dies ist vergleichbar zum Ligandenaustausch in einer Lösung:



Zur Quantifizierung von Sorptionsprozessen können Batch-Experimente durchgeführt werden. In eine Lösung bekannter Konzentration wird der Feststoff mit der zu untersuchenden Oberfläche hinzugegeben. Zwischen adsorbiertem ( $q$  [ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]) und in Lösung befindlichem Stoff ( $c$  [ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ]) stellt sich ein Gleichgewicht ein. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes kann der Verteilungskoeffizient bei einem bestimmten Kontaktvolumen  $V$  und der Masse  $m$  bestimmt werden /APP 05/

$$K_d = \frac{q}{c} \cdot \frac{V}{m} \quad (2.45)$$

wobei ein  $K_d$ -Wert [-] auch bereits vor dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes errechnet werden kann. Hierfür gilt die Grundvoraussetzung, dass die Retardierung reversibel ist. Der  $K_d$ -Wert reagiert sehr sensitiv auf Änderungen im pH-Wert oder der Ionenstärke. Er ist streng genommen nur für die Bedingungen gültig, unter denen er gemessen wurde. Ein  $K_d$ -Wert von 0 bedeutet keine Adsorption, bei einem  $K_d$ -Wert von 1 ist die gelöste Stoffmenge in 1 ml gleich der sorbierten Stoffmenge an der Oberfläche von 1 g.

Als weitere Möglichkeit der Quantifizierung kann die Verteilungsrate  $R_d$  [ $L \cdot kg^{-1}$ ] angegeben werden. Hier wird die Anfangs- ( $c_{Anf}$ ) und die Endkonzentration ( $c_{End}$ ) des untersuchten Stoffes zur Berechnung verwendet.

$$R_d = \frac{c_{Anf} - c_{End}}{c_{End}} \cdot \frac{V}{m} \quad (2.46)$$

### 2.6.2 Mitfällung

Die Mitfällung der Aktiniden durch Einbau in eine Mineralphase beruht auf unterschiedliche Mechanismen. Man unterscheidet

- Isomorphe Substitution (Mischkristallbildung).
- Einbau in Kristallfehlstellen.
- Nicht-homogener Einbau: Einbau von diskreten Partikel z. B. von Kolloiden oder in Flüssigkeitseinschlüssen.

Der Einbau durch Substitution erfolgt eher bei der Kristallbildung in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts, während die letzten beiden Einbaumechanismen eher in hoher Übersättigung weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen.

## 2.7 Kinetik

Die Kinetik beschreibt den zeitlichen Ablauf der chemischen Reaktionen oder der physikalisch-chemischen Vorgänge (z. B. Diffusion). Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von den Reaktanden und von der Temperatur ab.

### 2.7.1 Reaktion 0. Ordnung

Eine Reaktion 0. Ordnung hat eine konstante Geschwindigkeit  $v$ . Die Reaktionsrate ist unabhängig von der Konzentration der Reaktanden, so lange diese vorhanden sind /ATK 06/.

$$v = -\frac{d}{dt} = k \quad (2.47)$$

### 2.7.2 Reaktion 1. Ordnung

Eine Reaktion 1. Ordnung ist z. B. ein radioaktiver Zerfallsprozess oder ein katalytischer Prozess. Die Reaktionsrate hängt nur von der Konzentration  $[A]$  des Ausgangsstoffes ab /ATK 06/.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (2.48)$$

oder integriert

$$[A]_t = [A]_0 \cdot \exp(-kt) \quad (2.49)$$

Eine Reaktion 1. Ordnung kann über die Halbwertszeit  $t_{1/2}$ , d. h. die Zeit nach der die Hälfte des Ausgangsstoffes noch vorhanden ist, beschrieben werden. Die Zeit, die es braucht die Konzentration  $[A]_0$  auf  $\frac{1}{2}[A]_0$  zu reduzieren, kann nach (2.49) geschrieben werden mit /ATK 06/

$$kt_{1/2} = -\ln\left(\frac{\frac{1}{2}[A]_0}{[A]_0}\right) = -\ln\frac{1}{2} = \ln 2 \quad (2.50)$$

somit

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.51)$$

Wichtig zu erwähnen ist, dass die Halbwertszeit einer Reaktion 1. Ordnung unabhängig von der Konzentration des Ausgangsstoffes ist. Somit wird eine bestimmte Konzentration  $[A]$  des Stoffes immer nach einem Intervall von  $\ln 2/k$  auf  $\frac{1}{2}[A]$  zerfallen sein. Außerdem gibt es für jeden Stoff nur eine einzige charakteristische Halbwertszeit.

### 2.7.3 Reaktion 2. Ordnung

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration zweier Ausgangsstoffe abhängig oder reagieren diese zu einem bzw. mehreren Produkten, kann dieser Prozess mit einer Reaktion 2. Ordnung beschrieben werden /ATK 06/

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (2.52)$$

Bei nur einem Edukt

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (2.53)$$

Integriert hat es die Form

$$[A]_t = \frac{1}{k \cdot t + \frac{1}{[A]_0}} \quad (2.54)$$

Die meisten Reaktionen von zwei Molekülen haben eine Kinetik 2. Ordnung.

### 2.7.4 Mineralauflösung

Die Auflösung von Mineralen ist von vielen Faktoren abhängig und kann z. B. mit Gleichung (2.55) empirisch abgeschätzt werden /LAS 98/.

$$r = k_0 \cdot A_{min} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) a_{H^+}^{n_{H^+}} g(I) \prod_i a_i^{n_i} f(\Delta G_r) \quad (2.55)$$

Darin sind  $k_0$  die Geschwindigkeitskonstante,  $A_{min}$  die Mineraloberfläche bzw. die reaktive Mineraloberfläche,  $E_a$  die Aktivierungsenergie,  $a_{H^+}$  der pH-Wert,  $g(I)$  die Ionenstärke der wässrigen Lösung,  $\prod_i a_i^{n_i}$  der katalytische Effekt z. B. von organischen Liganden und  $f(\Delta G_r)$  die thermodynamische Affinität. Näherungsweise wird angenommen werden, dass die einzelnen Effekte unabhängig voneinander wirken.

### 3 Materialien in einem Endlager

In einem Endlager (Ton, Salz) können unterschiedlichste Materialien vorhanden sein:

- Rückstände des Bergwerksbetriebs (in der Regel zurückgebaut)
- Eingelagerte Abfälle mit Abfallbehältern
- Verschlussbauwerke
- Versatz
- Wirtsgestein

Dieses Kapitel stellt eine Auswahl von Materialien vor, die Einfluss auf die geochemischen Bedingungen haben.

#### 3.1 Sorelbeton

Sorelbeton wird hauptsächlich für Verschlussbauwerke im Salzgestein eingesetzt.

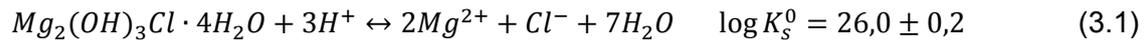
Sorelbeton besteht aus Magnesiumoxychlorid-Zement mit Zuschlägen und ist nach seinem Entdecker Sorel benannt /AWW 05/. Der Zement wird aus MgO-Pulver oder gebranntem Magnesit (besteht zum Hauptteil aus MgO) und MgCl<sub>2</sub>-Lösung in einer geeigneten Konzentration sowie verschiedenen Zuschlägen wie z. B. Flugasche hergestellt. Beim Sorelzement (ohne Zuschläge) handelt es sich um ein MgO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Mischsystem. Die Hauptreaktionsprodukte bestehen aus kristallinen Stoffen, die durch ihre Mole an Mg(OH)<sub>2</sub> in der Strukturformel in Bezug auf die Mole MgCl<sub>2</sub> gekennzeichnet werden:

- Phase 5:  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 1\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .  
Die Phase 5 wird auch mit 5-1-8 bezeichnet.
- Phase 3:  $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 1\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .  
Die Phase 3 wird auch mit 3-1-8 bezeichnet.

Die Phase 3 ist die thermodynamisch stabilste Phase bei Raumtemperatur.

Die Abbindezeit des Sorelbetons lässt sich über die Reaktivität des verwendeten Magnesiabinders und die  $MgCl_2$ -Konzentration der Lösung einstellen. Sorelbeton ist gegenüber gering mineralisierten Lösungen nicht beständig. Es kommt durch Wasserzutritt zur Auflösung und Auswaschung von Chlorid. Dadurch verliert der Sorelbeton an Festigkeit. Das freie Chlorid kann verbaute Stahlteile angreifen.

Die Gleichgewichtskonstante im Säuren wird für das Lösungsgleichgewicht der 3-1-8 Phase gegeben mit /ALT 03/ und liegt auf der Seite der Produkte.



### 3.2 Salzbeton

Salzbeton wird kann für Verschlussbauwerke und zur Verfüllung verwendet werden.

Salzbeton wird aus mehreren Komponenten wie ein klassischer Beton angemischt. Die Besonderheit ist, dass hier Salzgrus statt Kies oder Sand als Zuschlag sowie NaCl-Lösungen für die Herstellung verwendet werden. Als Ausgangsstoffe können verwendet werden /DBE 09/

- Hochofenzement
- Anorganische Bauzuschlagsstoffe wie z. B. Kalkstein oder Silikastaub
- Salzgrus bzw. Salzzuschlagstoffe
- Wasser oder NaCl-Lösung

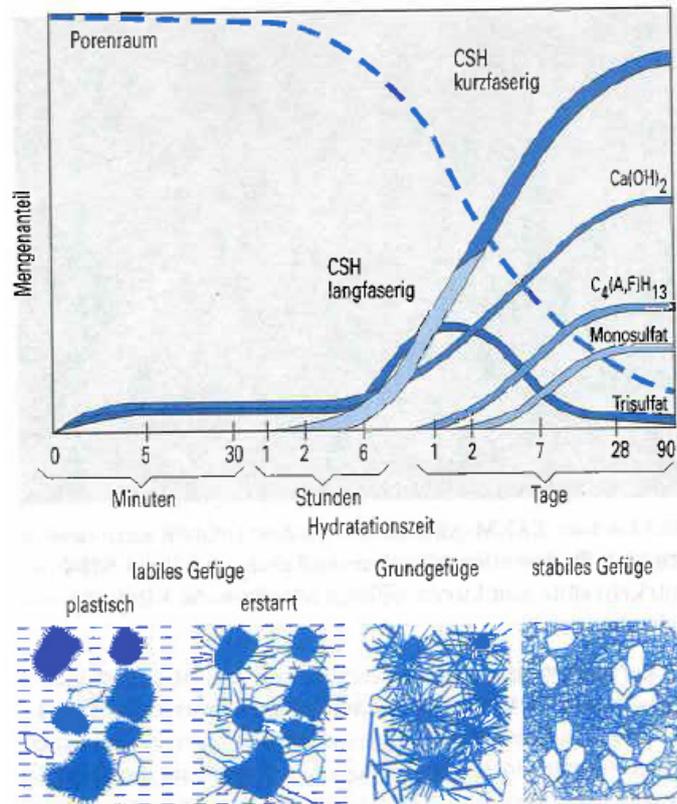
Die Beständigkeit des Salzbetons gegenüber Salz und Salzlösungen ist gegenüber dem klassischen Beton deutlich höher. Salzbeton ist ein im Salzbergbau häufig eingesetzter Baustoff z. B. für Fahrbahnwege.

Während der Hydratation des Salzbetons werden unterschiedliche Mineralphasen gebildet (Auszug siehe Tab. 3.1). Der Ablauf der Hydratation ist schematisch in Abb. 3.1 gezeigt. Ein Großteil der Mineralphasen sind mit Röntgenmethoden nicht nachweisbar. Die Kurzschreibweise ist für diese und andere röntgenamorphe Phasen: A=  $Al_2O_3$ , C = CaO, M = MgO, S =  $SiO_2$ , Cs =  $CaSO_4$ , Cc =  $CaCl_2$ , H =  $H_2O$ . Eine C-S-H-Phase ist also eine Mineralphase aus  $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$  (Calcium-Silikat-Hydrat). Aluminium und Eisen(II)-Phasen werden als AFm- (alumina, ferric oxide, monosulfate) und Aft-Phasen (alumina, ferric oxide, trisulfate) bezeichnet und können ebenfalls im Salzbe-

ton auftreten. AFt-Phasen haben die generelle Strukturformel  $[Ca_3(Al, Fe)(OH)_6]X_3 \cdot xH_2O$ , wobei das X in der Strukturformel ein zweiwertiges Anion darstellt /LEA 03/. Ein Beispiel für eine AFt-Phase ist Ettringit. Die AFm-Phasen haben dagegen die generelle Strukturformel  $[Ca_2(Al, Fe)(OH)_6]X \cdot xH_2O$  in der mit dem X ein einwertiges Anion vorkommt /LEA 03/. Ein Beispiel für eine AFm-Phase ist das Friedel'sche Salz.

**Tab. 3.1** Auszug aus den in einem Salzbeton vorkommenden Mineralphasen /MEY 04/

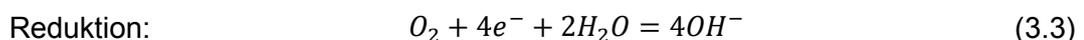
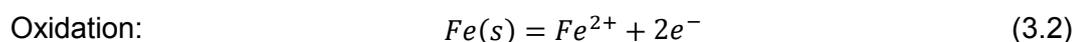
Name	Formel
C-S-H	$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
M-S-H	$MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
Ettringit	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$
Friedel'sches Salz	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Anhydrit	$CaSO_4$
Protlandit	$Ca(OH)_2$
AFt-Phasen	$[Ca_3(Al, Fe)(OH)_6]X_3 \cdot xH_2O$
AFm-Phasen	$[Ca_2(Al, Fe)(OH)_6]X \cdot xH_2O$



**Abb. 3.1** Schematische Darstellung der Bildung der Hydratphasen und der Gefügeentwicklung bei der Hydratation von Zement /VDZ 02/

### 3.3 Eisen

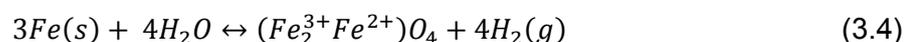
Für die Korrosion von elementarem Eisen unter oxidierenden Bedingungen sind die beiden Halb-Reaktionen



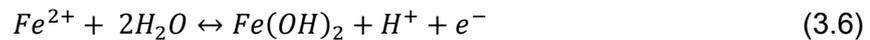
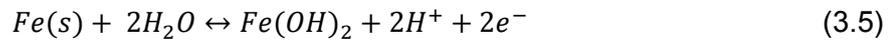
verantwortlich. Das Metall fungiert dabei als Leiter für die Elektronen zwischen lokalen Anoden und Kathoden, an denen die Oxidation bzw. Reduktion stattfindet. Das so freigesetzte Fe(II) kann durch die Reaktion (2.19) weiter zu Fe(III) oxidiert werden.



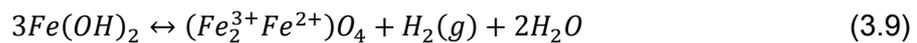
Bei der Korrosion von Eisen unter reduzierenden Bedingungen ist Magnetit die thermodynamisch stabile Phase /COR 96/.



Unter reduzierenden Bedingungen kann es ebenfalls zur Bildung anderer Fe(II)/Fe(III)-Phasen wie z. B. Eisen(II)hydroxid ((3.5) und (3.6)) oder unter Vorhandensein von Anionen (z. B. Sulfat und Chlor) zu Grünem Rost ((3.7) und (3.8), /HAN 01/) als metastabile Zwischenprodukte der Korrosion kommen.



Bei der Korrosion von elementarem Eisen (3.4), der Bildung von Grünem Rost ((3.7) und (3.8)) und bei der sogenannten Schikorr-Reaktion ((3.9), /SHI 56/) wird Wasserstoff bei der Umformung des Eisens unter anoxischen Bedingungen freigesetzt.



Neben den bereits erwähnten Fe-Mineralen können weitere auftreten (vergleiche Tab. 3.2). Eines der wichtigsten Minerale ist der Hämatit, welches weltweit als Eisenerz abgebaut wird.

**Tab. 3.2** Übersicht über wichtige Eisenphasen

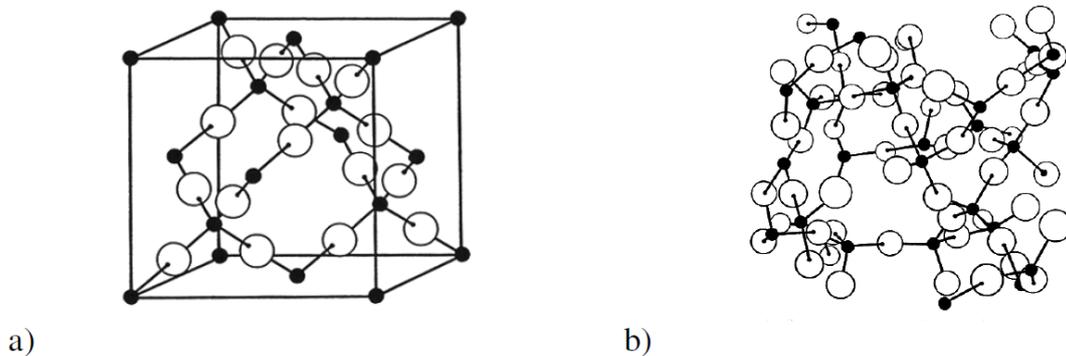
Name	Summenformel	Quelle
<b>Oxide</b>		
Magnetit	$\text{Fe(II)Fe(III)}_2\text{O}_4$	/COR 96/
Hämatit	$\text{Fe(III)}_2\text{O}_3$	/COR 96/
<b>Hydroxide</b>		
Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$	/COR 96/
Akaganeit	$\beta\text{-FeOOH}$	/COR 96/
Lepidokrokit	$\gamma\text{-FeOOH}$	/COR 96/
Eisen(II)hydroxid	$\text{Fe(OH)}_2$	/COR 96/
Grüner Rost	$[\text{Fe}_{(1-x)}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(x/n)\text{A}^{n-} \cdot (mx/n)\text{H}_2\text{O}]^{x-b}$	/GEH 02/
<b>Carbonate</b>		
Siderit	$\text{FeCO}_3$	/HOL 95/
<b>Sulfate</b>		
Eisen(II)sulfat	$\text{FeSO}_4$	/HOL 95/
Eisen(III)sulfat	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	/HOL 95/
<b>Sulfide</b>		
Pyrit	$\text{FeS}_2$	/HOL 95/

### 3.4 Glas

Hochradioaktiver Abfall wird im großtechnischen Maßstab weltweit bei der Verglasung in Alkaliborosilikatgläsern, die eine gute Aufnahmefähigkeit für Oxide haben, eingeschlossen. Durch ihre Schmelztemperatur von 900 – 1200 °C wird die Immobilisierung leichtflüchtiger Radionuklide im Verglasungsprozess erleichtert /ROT 01/.

In Deutschland wurde für die Verglasung des hochradioaktiven flüssigen Abfallkonzentrats (HAWC) der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK-Anlage) das spezielle Glas GP WAK 1 entwickelt /LUC 96/. 60 m<sup>3</sup> des HAWC wurden in der Verglasungsanlage Karlsruhe in 140 Stahlkokillen abgefüllt /WAK 11/. Der bei der Wiederaufbereitung von abgebrannten Brennelementen im französischen La Hague angefallene flüssige Abfall wurde dort in einem sogenannten R7T7-Glas eingeschlossen. Neben den Hauptbestandteilen SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind auch zwischen 15 – 20 Gew.-% HAW-Oxide (Spaltprodukte, Aktinide, usw.) im fertigen Glasprodukt enthalten.

Silikatgläser bestehen aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, die unregelmäßig über ihre Ecken miteinander verknüpft sind. Dadurch ergibt sich eine typische Glasstruktur (Abb. 3.2 b)). Als Beispiel für ein Kristallgitter mit  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern ist in Abb. 3.2 a) das Kristallgitter von Hoch-Christobalit der unregelmäßigen Glasstruktur gegenüber gestellt.



**Abb. 3.2** Vergleich zwischen einem Kristallgitter von Hoch-Christobalit a) und einem Glasnetzwerk b) von  $\text{SiO}_2$

Im Silikatglas sind die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder über die Ecken verknüpft. (Schwarze Kugeln = Si, weiße Kugeln = O) nach /DOR 94/ zitiert in /ZIM 03/.

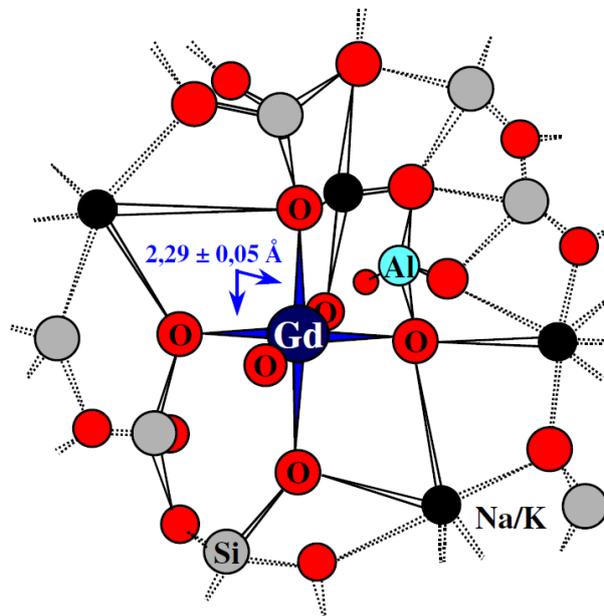
In der Glasstruktur kann man zwischen Netzwerkbildern, Netzwerkwandlern und Zwischenoxiden unterscheiden.

**Netzwerkbilder** in einem Borosilikatglas sind Tetraeder und planare, trigonale Struktureinheiten des Bor ( $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$ ) sowie  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder.

Die **Netzwerk wandler** unterbrechen das Glasgitter in dem sie die kovalenten Oxo- gruppen (Si-O-Si) auflösen und in die entstehenden Hohlräume eingebaut werden. Zu der Gruppe der Netzwerk wandler gehören Alkali-, Erdalkalielemente. Sie bilden zusammen mit den Sauerstoffatomen einer gebrochenen Oxogruppe einen Koordinati- onspolyeder mit den Koordinationszahlen 6 und 8.

Die Gruppe der **Zwischenoxide** (u. a. Aluminium, Titan, Zirkon, Beryllium, Magnesium, Zink) können entweder als Netzwerkbilder oder Netzwerk wandler verwendet werden. Je nach Ihrem Ionenradius sind die Zwischenoxide klein genug um in die Mitte eines leicht aufgeweiteten Sauerstofftetraeders eingebaut zu werden ( $0,8 \text{ \AA}$ , Koordinati- onszahl 4, Abb. 3.3). Außerdem sind sie mit in Oktaedern oder Hexaedern koordiniertem Sauerstoff groß genug um als Netzwerk wandler zu funktionieren. Wie auch bei den

Zwischenoxiden ist die Koordination der Aktinide und Lanthanide in der Glasstruktur von ihren Ionenradien abhängig und bestimmt somit die Bindung in der Glasstruktur.



**Abb. 3.3** Skizze des Einbaus von  $Gd^{3+}$  in eine Silikatglas-Struktur /ZIM 03/

### 3.5 Relevante Gesteinsminerale

#### 3.5.1 Silikate

Silikate sind die am häufigsten in der Erdkruste vorkommenden gesteinsbildenden Minerale. Sie sind Salze der Kieselsäure ( $Si(OH)_4$ ) und deren Kondensate. Grundbausteine der Silikate sind  $SiO_4$ -Tetraeder und  $M(O,OH)_6$ -Oktaeder mit einem Metallion M als zentrales Kation. Als Metallion werden häufig Alkalimetalle (z. B. Kalium und Natrium) sowie Erdalkalimetalle (z. B. Magnesium und Calcium) vorgefunden. Die Tetraeder können an den Sauerstoffatomen Verknüpfungen mit benachbarten Tetraedern eingehen, wobei die nicht gebundene Ecke der Tetraeder immer in die gleiche Richtung weist. Wenn Band- oder Schichtstrukturen entstehen, bilden die Tetraeder einen Secherring mit jeweils einem Sauerstoffatom an den Ecken des Ringes aus. Die Oktaeder können ebenfalls Sauerstoffbrücken ausbilden. Hierbei teilen sich benachbarte Oktaeder jeweils eine Kante und somit zwei Sauerstoffatome.

Die Tetraeder- und Oktaederschichten können über Sauerstoffbrücken vernetzen. Die Sauerstoffatome der Tetraederspitzen gehören dann gleichzeitig der Tetraeder- (T) und Oktaederschicht (O) an. Je nach Schichtenabfolge können verschiedene Schicht-Silikate wie z. B. Zweischichtsilikate mit der Abfolge TO (1:1) oder Dreischichtsilikate mit der Abfolge TOT (2:1) gebildet werden.

Eine Schichtladung kann sich bei 2:1-Schichtsilikaten in der Oktaederschicht durch die Substitution von  $M^{3+}$  mit  $M^{2+}$  (dioktaedrische Minerale, z. B. Montmorillonit, Tab. 3.3) und bei trioktaedrischen Mineralen (z. B. Hectorit, Tab. 3.3) durch Substitution von  $M^{2+}$  durch  $M^+$  ausbilden. Die in der Oktaederschicht frei werdende positive Ladung wird von den Sauerstoffatomen der Tetraederschicht kompensiert, was zu einer negativen Schichtladung führt. Die Struktur aber auch der Chemismus eines Silikats wirkt sich direkt auf dessen Verwitterung aus.

**Tab. 3.3** Einteilung von Schichtsilikaten, verändert nach /JAS 93/

Schichttyp <sup>1</sup>	Gruppe	Untergruppe	Beispiel
1:1	Serpentin – Kaolin ( $\xi \sim 0$ ) <sup>2</sup>	Serpentine (tri) <sup>3</sup>	Chryotil, Antigorit
		Kaoline (di) <sup>3</sup>	Kaolinit, Halloysit
2:1	Talk – Pyrophyllit ( $\xi \sim 0$ )	Talk (tri)	
		Phyrophyllit (di)	
	Smektite ( $\xi \sim 0,2 - 0,6$ )	Smektite (tri)	Saponit, Hectorit
		Smektite (di)	Montmorillonit, Beidelit, Nontronit
	Vermikulite ( $\xi \sim 0,6 - 0,9$ )	Vermikulite (tri)	
		Vermikulite (di)	
	Illite ( $\xi \sim 0,6 - 0,9$ )	Illit (di)	
	Glimmer ( $\xi \sim 1$ )	Glimmer (tri)	Biotit, Phlogopit, Lepidolith
Glimmer (di)		Muskovit, Paragonit	
Chlorite ( $\xi \sim \text{variabel}$ )	Alle Möglichkeiten (tri) und (di)		

<sup>1</sup> 1:1 = Zweischichtminerale, 2:1 = Dreischichtminerale

<sup>2</sup>  $\xi$  = Schichtladung, (Ladung pro Formeleinheit)

<sup>3</sup> tri = trioktaedrisch, di = dioktaedrisch

### 3.5.2 Tonminerale

Tonminerale entstehen bei der Verwitterung von primären Silikaten. Ihre Eigenschaften verleihen Böden Plastizität, Quellfähigkeit und das Vermögen Ionen und Moleküle zu sorbieren. Wegen dieser Eigenschaften werden sie auch bei der Endlagerung von radioaktivem Abfall verwendet. Dies erfolgt durch den Bau eines Endlagers in einer Ton-

formation wie z. B. in Frankreich und in der Schweiz, oder durch den Bau einer technischen Barriere in granitischen Systemen wie z. B. in Schweden oder Finnland.

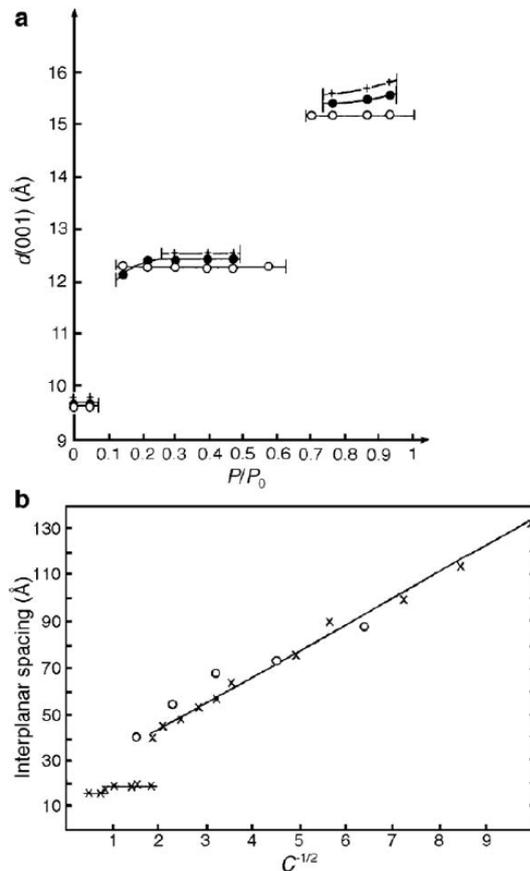
Tonminerale können Kationen austauschen. Diese Fähigkeit ist abhängig von der Schichtladung sowie dem pH-Wert und wird als Kationenaustauschkapazität (KAK) gemessen. Die in den Zwischenschichten gebundenen Kationen können bei 2:1-SchichtSilikaten mit einer Schichtladung von  $\xi < 0,8$  (z. B. Smectit oder Vermiculit, Tab. 3.3) vollständig gegen andere Kationen oder polare Moleküle, wie z. B. Wasser, ausgetauscht werden. Dagegen ist es nicht möglich, die Zwischenschicht-Kationen bei Schichtladungen  $\xi > 0,8$  (z. B. Illit) oder aus neutralen Mineralen (z. B. Kaolinit) her auszulösen /MEU 05/.

Austauschbare Kationen können sich ebenfalls an der Kante der Schichten anlagern. Im sauren Bereich wird die positive Kantenladung durch die Anlagerung von Anionen kompensiert. Außerdem können in diesem pH-Bereich bereits protonierte Aluminolgruppen deprotoniert werden. Mit zunehmendem pH-Wert werden die Silanol- und Aluminolgruppen der Kante der Tonmineralplättchen weiter deprotoniert. Die so entstehende negative (Kanten-)Ladung wird durch die Anlagerung von Kationen ausgeglichen /JAS 93/.

Die Besonderheit von 2:1-SchichtSilikaten (z. B. Smektiten oder Vermikulit, Tab. 3.3) ist, dass sie polare Moleküle (z. B. Wasser oder Ethylenglycol) unter Quellung in ihre Zwischenschicht einlagern können. Der Quellvorgang eines Tonminerals hängt von (I) der Valenz, dem Ionenradius und der Anzahl dichte des Zwischenschichtkations sowie (II) vom Ursprung (Oktaederschicht- oder Tetraederschichtsubstitution) der Zwischenschichtladung ab /SKI 06/.

Zu Beginn des Quellvorgangs ist eine stufenweise stattfindende Zunahme des Zwischenschichtabstandes zu beobachten (Abb. 3.4 a). Beim kristallinen Quellen werden verschiedene Wasserschichten bei der Hydratisierung der Zwischenschichtkationen eingelagert /AND 10/. Der Zwischenschichtabstand nimmt von 9 Å auf maximal 20 Å zu, was bis zu drei Wasserschichten entspricht /SKI 06/. Sind austauschbare Kationen in der Zwischenschicht des Tonminerals vorhanden, kann dieses weiter hydratisiert werden. Der Zwischenschichtabstand bei der osmotischen Quellung, auch kolloidale Quellung genannt, nimmt linear von 40 Å bis maximal ca. 130 Å zu (Abb. 3.4 b). Der Bereich von 20 – 40 Å wird „verbotene Zone“ genannt, da kein Zwischenschichtabstand in diesem Bereich gemessen wird /AND 10/. Lediglich in Na-getauschten Smecti-

ten, bei denen keine Substitution in der Tetraederschicht stattfindet (z. B. Hectorit), kann eine freie Quellung beobachtet werden und die verbotene Zone bildet sich nicht aus.



**Abb. 3.4** a) Stufenweises Quellen von Montmorillonit während des kristallinen Quellvorgangs; b) Eine lineare Zunahme des Zwischenschichtabstandes wird bei der osmotischen Quellung beobachtet /SKI 06/

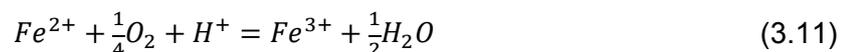
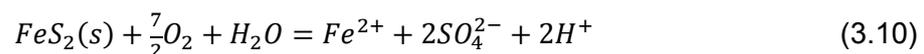
Smektitte mit monovalenten Kationen in der Zwischenschicht, die eine hohe Hydratationsenergie besitzen, können weiter hydratisiert werden als Kationen mit niedriger Hydratationsenergie. So bilden  $\text{Na}^+$ -Ionen in der Zwischenschicht innersphärische Komplexe an Tetraederplätzen, während sie an den Oktaederplätzen ausersphärische Komplexe bilden (Abb. 2.7). Dadurch kann mit  $\text{Na}^+$ -Ionen in der Zwischenschicht drei bis maximal vier Wasserschichten bei der kristallinen Quellung eingelagert werden /AND 10/. Ist die Konzentration der  $\text{Na}^+$ -Ionen in der Zwischenschicht hoch genug, werden weitere Wassermoleküle in die Zwischenschicht zur Ladungskompensation bei der osmotischen Quellung gezogen. Schließlich kann ein Na- oder Li-getauschter Smektit vollständig delaminiert werden /MEU 05/.

K<sup>+</sup>-Ionen bilden gegenüber den Na<sup>+</sup>-Ionen an Tetraeder- und Oktaederplätzen nur innersphärische Komplexe (Abb. 2.7), was dazu führt, dass maximal zwei Wasserschichten eingelagert werden können und eine osmotische Quellung nicht stattfinden kann /AND 10/, /MEU 05/, /SKI 06/. Zweiwertige Kationen, z. B. Ca<sup>2+</sup>-Ionen, bilden an den Tetraeder- und Oktaederplätzen nur außersphärische Komplexe und fungieren als Ladungsausgleich zwischen den zwei gegenüberliegenden Zwischenschichtflächen. Mit Ca<sup>2+</sup>-Ionen in der Zwischenschicht wird eine osmotische Quellung ebenfalls verhindert /AND 10/, /SKI 06/.

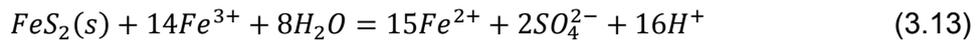
Wird ein Na-getauschter kompaktierter Bentonit frei in Wasser eingetaucht, wird er um ein Vielfaches seines Ausgangsvolumens aufquellen, während ein Bentonit mit Ca<sup>2+</sup>-Ionen in der Zwischenschicht nur geringfügiges Quellvermögen aufweist /MEU 05/. Im Na-Bentonit bildet sich ein irreguläres Netzwerk der einzelnen Plättchen aus, während bei einer Ca-Belegung die einzelnen Plättchen immer noch größere Stapelpakete bilden. Nach Lagaly et al. /LAG 97/ ist ein Gel ein formbeständiges, leicht deformierbares und flüssigkeitsreiches System aus mindestens zwei Komponenten. Daher kann das irreguläre Netzwerk, das sich beim Quellen eines kompaktierten Bentonits ausbildet, als Gelschicht der Bentonitplättchen und von Wasser bezeichnet werden. Der Quellvorgang ist dann abgeschlossen, wenn keine Wassermoleküle mehr in die Zwischenschicht eingelagert werden, da kein Kationenüberschuss mehr vorhanden ist /AND 10/, /PUS 83/, /SKI 06/.

### 3.5.3 Pyrit

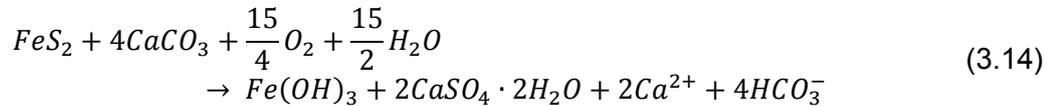
Das Mineral Pyrit kann in Tonsteinformationen auftreten. Die Oxidation des Pyrits setzt Sulfat frei. Unter gepufferten pH-Bedingungen um pH 7, läuft die Oxidation ohne die Bildung von Schwefelsäure ab. Das ebenfalls frei werdende Fe(II) kann oxidiert werden und als Ferrihydrit ausfallen. Nur gelöster Sauerstoff als Elektronen-Akzeptor oxidiert sulfidischen Schwefel zu sulfatischem Schwefel und zweiwertiges Eisen zu dreiwertigem Eisen /GAU 02/, /STU 96/.



Neben der Oxidation von Schwefel und Eisen kann es auch zur Reduktion von Fe(III) durch Pyrit unter Freisetzung von Sulfat kommen.



Die Gesamtreaktion der Pyrit- und Eisenoxidation bei Anwesenheit von Calciumcarbonat kann geschrieben werden mit



Das Porenwasser verändert sich bei der Pyritumwandlung. Die Nettoreaktion (3.10) setzt zwar  $H^+$ -Ionen frei, aber bei Anwesenheit von Calciumcarbonat bleibt der pH-Wert im neutralen Bereich (3.14). Im Porenwasser erhöht sich die Salzkonzentration durch die Sulfatanreicherung bis zur Ausfällung von Gips.

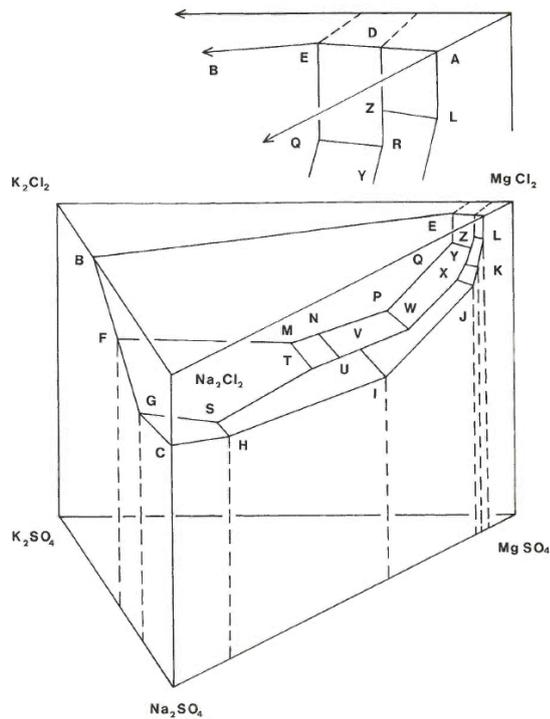
### 3.6 Salzminerale

Die Zusammensetzung der marin abgelagerten Salze ist auf die Ausgangslösung bei der Evaporation und damit auf die chemische Zusammensetzung des Meerwassers zurückzuführen. Zuerst beginnt Calciumcarbonat und Calciumsulfat aus dem Meerwasser auszufallen. Wird 1 kg Meerwasser eingedampft, fällt ab einem Gewicht der Lösung von 120 g das Halit (Tab. 3.4) aus und man kann von einem quinären System mit den Endgliedern  $Na_2Cl_2$ - $K_2Cl_2$ - $MgCl_2$ - $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$ - $MgSO_4$ - $H_2O$  unter Sättigung des Halit sprechen (USD 98). Ab einer Eindampfung auf 25 g Lösung beginnen sich andere Salzminerale neben dem Halit zu bilden (Tab. 3.4). Durch Zutreten neuen Meerwassers oder Sedimenteintrag kann sich die Abfolge der ausfallenden Mineralparagenesen ändern und es kann zu einer geschichteten Ablagerung kommen.

Das  $Na_2Cl_2$ - $K_2Cl_2$ - $MgCl_2$ - $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$ - $MgSO_4$ - $H_2O$ -System kann in einem 3D-Phasendiagramm (Abb. 3.5) bei 25 °C dargestellt werden. An jedem Punkt, jeder Linie oder jeder Fläche im Diagramm ist Halit im Gleichgewicht mit einem, zwei oder drei festen Phasen und der gesättigten quinären Lösung. Die großen Buchstaben bezeichnen Punkte mit invarianter Zusammensetzung und wurden nach D'Ans (DAN 33) zitiert in (USD 98) benannt. An diesen Punkten steht die Lösung im Gleichgewicht mit Halit und drei festen Phasen (Tab. 3.5) in einer invarianten Stoffzusammensetzung (Tab. 3.6). Da sich die einzelnen Festphasen nebeneinander bilden, bezeichnet man sie auch als Paragenesen.

**Tab. 3.4** Wichtige im  $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-K}_2\text{Cl}_2\text{-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -System ausfallende Festphasen /USD 98/

Name	Kürzel	Strukturformel
Bischofit	bi	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Blödit	bl	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Carnallit	ca	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Epsomit	ep	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Glaserit (Aphthitalit)	gs	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$
Halit	ha	$\text{NaCl}$
Hexahydrit	hx	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kainit	ka	$\text{KMgClSO}_4 \cdot 11/4\text{H}_2\text{O}$
Kieserit	ks	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Leonit	le	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Picromerit	pc	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Sylvit	sy	$\text{KCl}$
Thenardit	th	$\text{Na}_2\text{SO}_4$



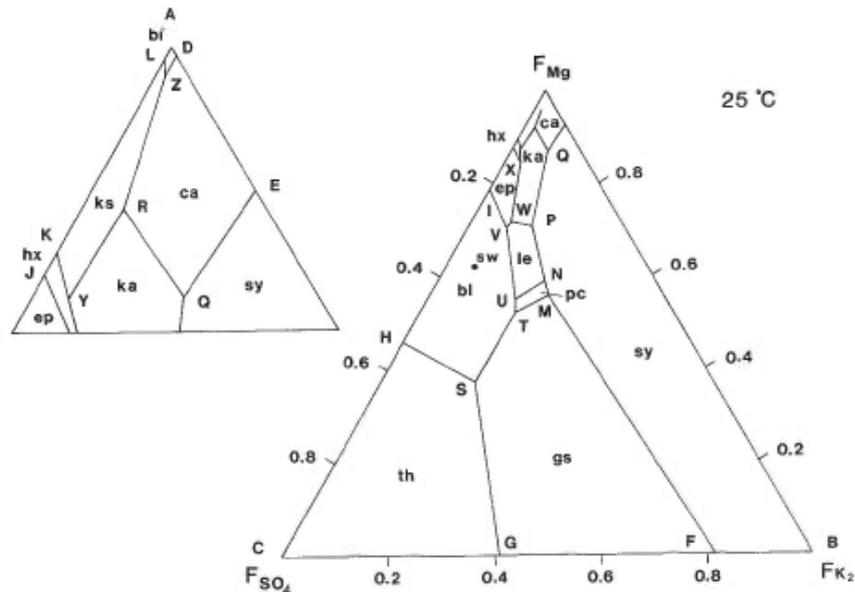
**Abb. 3.5** Phasendiagramm für das System  $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-K}_2\text{Cl}_2\text{-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$  und mit Sättigung von Halit /USD 98/

Große Buchstaben bezeichnen unveränderliche Lösungszusammensetzungen.

Das 3D-Phasendiagramm (Abb. 3.5) kann vereinfacht in einem Dreiecksdiagramm mit den Endgliedern Mg, K und SO<sub>4</sub> dargestellt werden (Abb. 3.6). Hier werden die Endglieder in Anteilen der Gesamtzusammensetzung angegeben mit (3.15) und (3.16).

$$F_{K_2} = \frac{[K_2^+]}{c_p}, F_{Mg} = \frac{[Mg^{2+}]}{c_p}, F_{SO_4} = \frac{[SO_4^{2-}]}{c_p} \quad (3.15)$$

$$c_p = [K_2^+] + [Mg^{2+}] + [SO_4^{2-}] \quad (3.16)$$

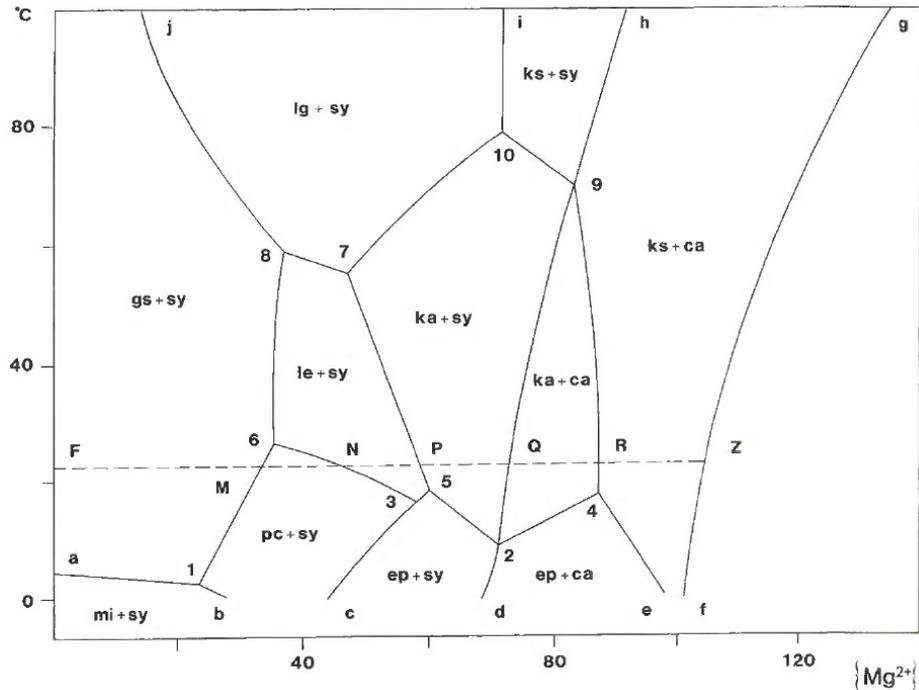


**Abb. 3.6** Dreiecks-Phasendiagramm des Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-Systems bei 25 °C mit den Endgliedern Mg, K und SO<sub>4</sub> /USD 98/ (Mineralnamen siehe Tab. 3.4)

Die Endglieder werden nach (3.15) und (3.16) berechnet.

Durch eine Änderung der Temperatur ändert sich auch die Lage der Punkte invarianter Zusammensetzung. Dies liegt daran, dass die jeweilige Löslichkeit der Festphasen temperaturabhängig ist. Steigt die Temperatur nimmt am Punkt Q die Mg<sup>2+</sup>-Konzentration zu, während sie z. B. am Punkt P abnimmt (Abb. 3.7).

Eine Lösung im Gleichgewicht mit der Paragenese von Halit, Carnallit, Kainit und Sylvin am Punkt Q wird als Q-Lösung bezeichnet. Hat die Q-Lösung zusätzlich noch Kontakt zu Kalisalz, bildet sich eine hexäre Lösung des Systems ozeanischer Salze aus. Diese Lösung beinhaltet zusätzlich noch Ca-Ionen und wird als IP21-Lösung bezeichnet (Tab. 3.7).



**Abb. 3.7** Temperaturabhängigkeit in [°C] verschiedener Punkte mit invarianter Zusammensetzung (Großbuchstaben) bei unterschiedlicher  $Mg^{2+}$ -Konzentration /USD 98/ (Mineralnamen siehe Tab. 3.4)

**Tab. 3.5** Punkte im Phasendiagramm des  $Na_2Cl_2$ - $K_2Cl_2$ - $MgCl_2$ - $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$ - $MgSO_4$ - $H_2O$ -Systems bei 25 °C und deren Gleichgewichtsphasen /USD 98/ (Mineralnamen siehe Tab. 3.4)

Punkt	Festphasen	Punkt	Festphasen
M	gs + pc + sy + ha	U	bl + le + pc + ha
N	le + pc + sy + ha	V	bl + ep + le + ha
P	ka + le + sy + ha	W	ep + ka + le + ha
Q	ca + ka + sy + ha	X	ep + hx + ka + ha
R	ca + ka + ks + ha	Y	hx + ka + ks + ha
S	bl + gs + th + ha	Z	bi + ca + ks + ha
T	bl + gs + pc + ha		

**Tab. 3.6** Laugenzusammensetzungen [Mol Salz gelöst in  $10^3$  Mol Wasser] an verschiedenen invarianten Punkten im Phasendiagramm des  $Na_2Cl_2$ - $K_2Cl_2$ - $MgCl_2$ - $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$ - $MgSO_4$ - $H_2O$ -Systems bei 25 °C /USD 98/

Lauge am Punkt	[ $Na_2Cl_2$ ]	[ $K_2Cl_2$ ]	[ $MgCl_2$ ]	[ $MgSO_4$ ]
Q	4,5	5,7	68,1	5
R	2,4	1,4	80,6	6,2

**Tab. 3.7** Zusammensetzung verschiedener experimentell verwendeter Lösungen bei 25 °C mit den Konzentrationen [mol·(kg H<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>] /MET 04/, /MEY 04/

Lösung	Q	Q25	Q-AUT	Q-BRA	Q-ANS	IP21
Quelle	/MET 04/	/MET 04/	Authenrieth (1955) in /MET 04/	Braitsch (1971) in /MET 04/	D'Ans (1933) in /MET 04/	/MEY 04/
Temp. [°C]	25	25	25	25	25	25
Mg <sup>2+</sup>	4,3 ± 0,2	4,2	4,1	4,1	4,1	4,250
Ca <sup>2+</sup>						0,001
Na <sup>+</sup>	0,40 ± 0,04	0,4	0,5	0,5	0,4	0,463
K <sup>+</sup>	0,6 ± 0,1	0,5	0,6	0,6	0,7	0,556
Cl <sup>-</sup>	9,0 ± 0,2	9,0	8,7	8,7	8,7	8,892
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,21 ± 0,06	0,2	0,3	0,3	0,3	0,314



## 4 Chemische Wechselwirkungen im Endlager

Die Wirtsgesteine Ton und Salz sowie die dort verbauten Materialien eines Endlagers (siehe Kapitel 3) haben insbesondere bei Anwesenheit von Lösungen chemische Wechselwirkungen. Beispielhaft sollen im Nachfolgenden die chemischen Wechselwirkungen zweier Materialien diskutiert werden, die nach heutigem Kenntnisstand in einem Endlager in größeren Mengen in die Wirtsgesteine Tonstein bzw. Salzgestein eingebracht werden sollen: Diese sind:

**Verglaste Abfälle**, deren Korrosionsverhalten die Rückhaltung von Radionukliden bestimmt.

**Zementhaltige Materialien**, die in jedem Wirtsgestein wichtige Sicherheitsfunktionen erfüllen sollen. Diese Materialien sind z. B. Bestandteil der Sicherungsmaßnahmen während des Betriebes oder von Verschlussystemen nach der Schließung des Endlagers und werden in großen Mengen eingesetzt.

Voraussetzung für fast alle chemischen Wechselwirkungen ist das Auftreten von Lösungen. Lösungen führen nicht nur zur Korrosion der Abfallbehälter sondern auch zur Auflösung der Abfallmatrix (z. B. Glaskorrosion, Kap. 4.1) und zur Korrosion der Zementphasen (Kap. 4.2).

Die Wechselwirkung zwischen dem Zement, der mit Formationswässern des Tonsteins gesättigt ist, und Mineralen des Tonsteins wird in Kap. 4.3 beschrieben.

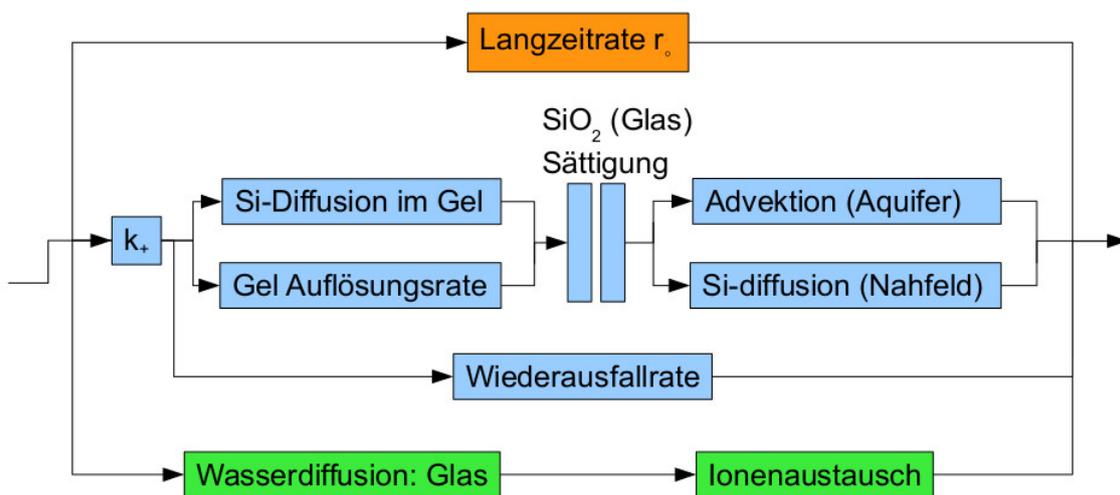
Die Wechselwirkung von Radionukliden mit den Korrosionsprodukten der Abfallgebände, der Abfallmatrix und mit den Mineralien des Tonsteins beschreibt das Kap. 4.4.

Das thermodynamische Verhalten der Radionuklide (Aktinide) in den jeweiligen Lösungen mit Korrosionsprodukten beschreibt Kap. 4.5.

## 4.1 Glaskorrosion

### 4.1.1 Modelle und Korrosionsraten

Die Glaskorrosion kann nach dem Modell von Grambow /GRA 98/, /GRA 01/ schematisch in einzelne Teilprozesse zerlegt werden (Abb. 4.1). Als Hauptreaktionen treten die Matrixauflösung mit der Langzeitrate  $r_\infty$ , die Diffusion des Wassers durch das Glas und einem damit verbundenen Ionenaustausch sowie die Hydratation der Glasmatrix und eine Si-Gelbildung an der Glasoberfläche parallel auf. Bei gleichzeitig ablaufenden, chemischen Reaktionen bestimmt die schnellste, bei sequentiellen Reaktionen bestimmt die langsamste Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit. Das Gleichgewicht zwischen Wasserdiffusion in die Glasmatrix und Auflösung des inzwischen hydratisierten Glases bildet sich nach einigen Stunden bis Tagen aus.



**Abb. 4.1** Schematische Darstellung der Glaskorrosion mit der Vorwärtsreaktionsrate  $k_+$  und der Langzeitkorrosionsrate  $r_\infty$  nach dem Modell von /GRA 98/

Steht das Glas im Kontakt mit einer angreifenden Lösung (z. B. nach einem Behälterversagen), korrodiert die Glasmatrix auf der gesamten zur Verfügung stehenden Oberfläche mit der maximalen Korrosionsrate  $r_0$ . Durch die Ausbildung der Gelschicht<sup>1</sup>, die

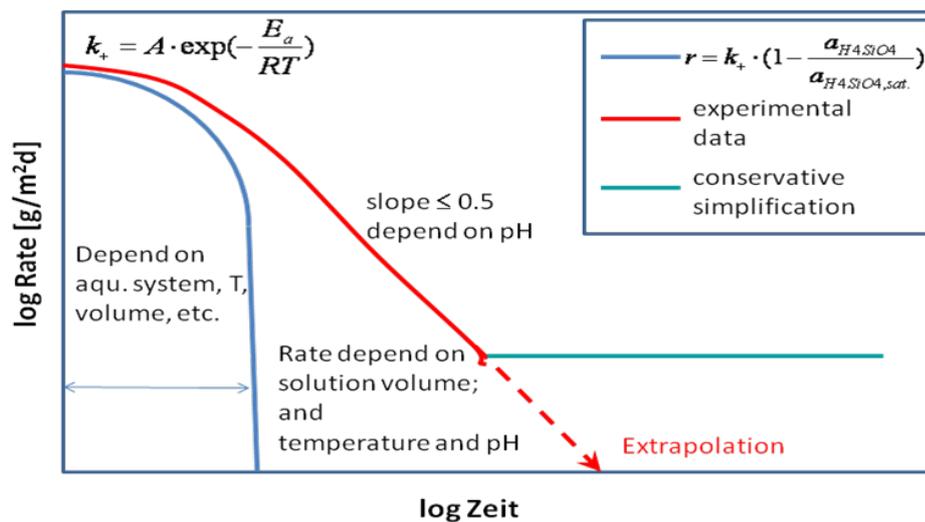
<sup>1</sup> Ein Gel ist nach /LAG 97/ ein formbeständiges, leicht deformierbares und flüssigkeitsreiches System aus mindestens zwei Komponenten (hier Wasser und Silikat, siehe auch Kap. 3.5.2)

Anreicherung von Si in der Kontaktlösung oder dem Verdampfen von Lösung nimmt die Korrosionsrate mit der Zeit auf eine Langzeitkorrosionsrate  $r_{\infty}$ , die nicht Null ist, ab.

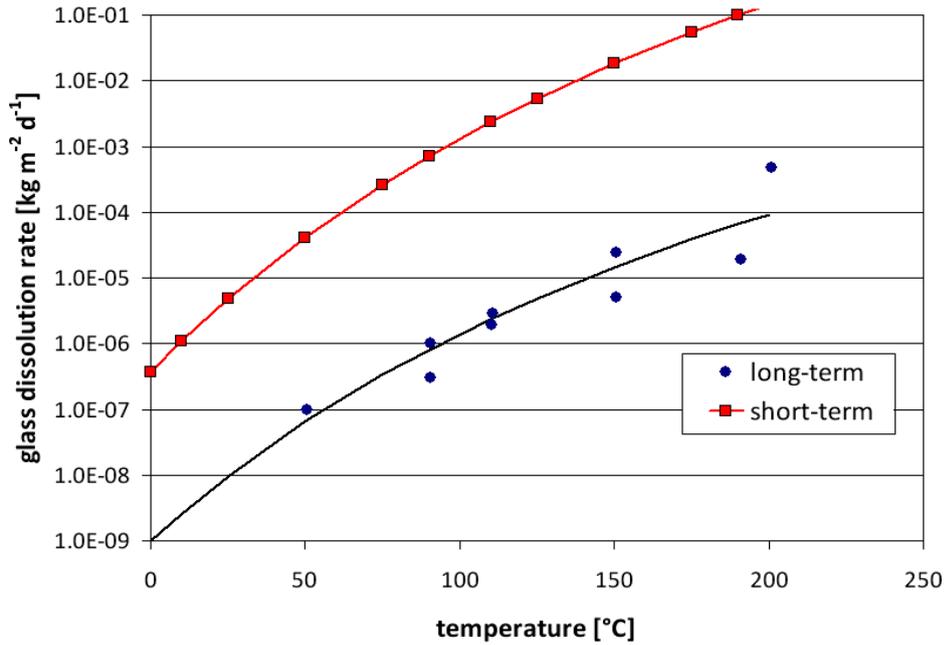
Die Korrosionsraten in Abhängigkeiten von der Temperatur bei hohen Ionenstärken sind als Kurzzeitrates  $r_{kurzzeit}(T)$  (4.1) und als Langzeitrates  $r_{\infty}(T)$  (4.2) mit der Einheit  $[\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}]$  bestimmt worden /KIE 12/. Die Veränderung der Korrosionsrate mit der Zeit ist in Abb. 4.2 schematisch gezeigt. Die bestimmten Korrosionsraten lassen sich sehr gut mit Versuchsergebnissen aus HLW-Glaskorrosionsexperimenten korrelieren (Abb. 4.3) /KIE 12/.

$$r_{kurzzeit}(T) = 6.4 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-8323}{T}\right) \quad (4.1)$$

$$r_{\infty}(T) = 5.6 \cdot 10^2 \exp\left(\frac{-7397}{T}\right) \quad (4.2)$$



**Abb. 4.2** Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Zeit (verändert nach /GRA 98/, aus /KIE 12/)



**Abb. 4.3** Berechnete Kurzzeit- und gemessene Langzeitauflösungsrate von HLW-Glas /KIE 12/

Die Kurzzeit- geht in die Langzeitrage über, wenn die Si-Sättigungskonzentration der Kontaktlösung (Tab. 4.1) zum Zeitpunkt  $\tau$  (4.3) erreicht wird.

Die Freisetzung eines Radionuklids aus der Glasmatrix beschreibt (4.4). Die Funktion  $f_{RN}^{glass}$  gibt die Ausgangskonzentration des betreffenden Radionuklids in der Glasmatrix an unter der Annahme, dass die Radionuklide in der Glasmatrix homogen verteilt sind /GRA 98/, /GRA 01/.

$$c_{Si}^{dissolved}(\tau) = c_{Si}^{saturated} \quad (4.3)$$

$$c_{RN}^{dissolved}(t) = f_{RN}^{glass} \cdot \frac{1}{Voidvolume} \cdot \left( \int_0^{\tau} r_{short}(\tau) \cdot dt + \int_{\tau}^t r_{long}(t) \cdot dt \right) \quad (4.4)$$

**Tab. 4.1** Gemessene Gleichgewichts-Siliziumkonzentration bei der Auflösung von HLW-Glas /KIE 12/

Temperatur	NaCl system [Si]	MgCl <sub>2</sub> system [Si]
110 °C	16,3 ± 2,8 ppm	12,8 ± 1,5 ppm
150 °C	41,3 ± 7,3 ppm	24,6 ± 1,6 ppm
190 °C	85,3 ± 20,1 ppm	49,1 ± 4,1 ppm

#### 4.1.2 Bewertung

Die Auflösung der Glasmatrix der verglasten radioaktiven Abfälle, die hauptsächlich im Zusammenhang mit der Wiederaufbereitung abgebrannter Brennelemente hergestellt wurden, ist für alle Wirtsgesteine von Bedeutung. Die Glaskorrosion tritt ein, wenn Lösung im Kontakt mit der Glasmatrix ist.

Das Modell von Grambow /GRA 98/, /GRA 01/ kann an Korrosionsexperimente mit unterschiedlichen geochemischen Bedingungen angepasst werden. Beispielhaft wurden die Korrosionsraten (Gleichungen (4.1) und (4.2)) für hochsalinare Bedingungen angegeben. Eine andere Zusammensetzung der Lösung z. B. in einem Endlager im Tonstein, erfordert eine Anpassung der Korrosionsraten des Modells anhand von experimentellen Untersuchungen.

Da davon ausgegangen werden kann, dass eine Freisetzung der Aktinide kongruent mit der Auflösung der Glasmatrix erfolgt, ist eine modellhafte, an die vorliegenden geochemischen Bedingungen angepasste Beschreibung der Glaskorrosion für Langzeitsicherheitsanalysen wichtig.

#### 4.2 Zementkorrosion

Zement wird in einem zukünftigen Endlager für radioaktive Abfälle in vielerlei Hinsicht verwendet werden. Er dient als Bindemittel für radioaktive Abfälle, zur Herstellung von Behälter und von Verfüll- und Verschlussmaterialien. Die Langzeitstabilität zementgebundener Materialien im Kontakt mit verschiedenen Lösungen, die mehr oder weniger korrosiv auf sie wirken, ist untersucht und modelliert. Beispielsweise die Korrosion von Salzbeton (Kap. 3.2) im Kontakt mit NaCl bzw. Mg-reicher IP21-Lösung wurde untersucht (/HAG 03/, /MEY 03/, /MEY 04/).

Die Zementkorrosion kann phänomenologisch nach zwei unterschiedlichen Erscheinungen beschrieben werden:

Beim **lösenden** Angriff (vor allem durch Säuren wie z. B. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.) werden einzelne Mineralphasen aus dem Baustoff herausgelöst. Die Porosität vergrößert sich und führt zu einer Permeabilitätssteigerung. Werden die festigkeitsbildenden C-S-H-Phasen (CaO·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O-Phasen, Tab. 3.1) aus dem zementartigen Material

herausgelöst, kann es zusätzlich zu einer Verringerung der Tragfähigkeit des Baustoffes kommen.

Der **treibende** Angriff zeichnet sich dadurch aus, dass sich neue Phasen im Baustoff bilden, die gegenüber den Ausgangsphasen ein größeres Volumen aufweisen. Zu Beginn des treibenden Angriffs können die neugebildeten Phasen noch den vorhandenen Porenraum ausfüllen. Mit weiter fortschreitender Korrosion kommt es zu Dehnungerscheinungen, die zur Rissbildung und letztendlich zur Zerstörung des Baustoffes führen. Der treibende Angriff kann z. B. bei der Bildung von voluminöseren Sulfaten wie z. B. Ettringit oder der Bildung spezieller Chloride wie z. B. das Friedel'sche Salz (Tab. 3.1) hervorgerufen werden.

Eine Kombination aus lösendem und treibendem Angriff ist ebenfalls möglich /HAG 03/, /MEY 04/.

#### **4.2.1 Lösender Angriff**

Im Endlager im Salinar werden NaCl und MgCl<sub>2</sub>-reiche Lösungen erwartet. Beide Lösungen haben einen neutralen bis leicht sauren pH-Wert. Zementstein ist in diesem pH-Bereich thermodynamisch instabil und wird daher aufgelöst (lösender Angriff). Jede einzelne Zementphase ist unterschiedlich stabil gegenüber Säuren. GleichgewichtspH-Werte können aus /BAB 85/ und /GAB 91/ (zitiert in /MEY 04/) entnommen werden.

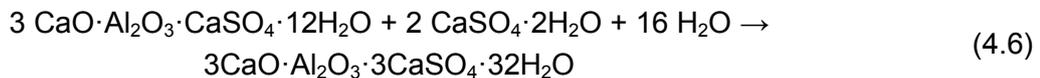
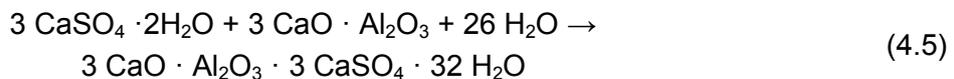
Als erste Phase wird im Zementstein das Calciumhydroxid (Ca(OH)<sub>2</sub>) gelöst. Ist die alkalische Pufferwirkung des Ca(OH)<sub>2</sub> nicht mehr gegeben, werden auch andere Phasen instabil. Dadurch, dass dann festigkeitsbildende Phasen (z. B. C-S-H und AFt, Tab. 3.1) aufgelöst werden, verliert der Zement seine Festigkeit.

Das Endprodukt eines Säureangriffs auf einen Zementstein ist ein SiO<sub>2</sub>-Gel. Das entstehende Gel kann eine schützende Schicht auf der Oberfläche des Zementsteins bilden und verzögert so den lösenden Angriff /GRU 87/ (zitiert in /MEY 04/).

#### 4.2.2 Treibender Angriff (Ettringitbildung)

Ettringit ist eine Neubildung einer Mineralphase im Zementstein (treibender Angriff) bei Anwesenheit von Lösungen. Die Volumenzunahme führt zur Rissbildung im Zementgefüge.

In den Zementstein eindringende Sulfate können im Kontakt mit dem Calcium zu Gips reagieren. Anschließend können die entstandenen Calciumsulfate mit dem Calciumaluminat  $C_3A$  ( $3 CaO \cdot Al_2O_3$ ) Ettringit über die Reaktion (4.5) bilden. Auch Monosulfat ( $3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12 H_2O$ ) reagiert nach Reaktion (4.6) ebenfalls zu Ettringit weiter.



Die bevorzugte Reaktion zur Ettringitbildung hängt von den Konzentrationen von  $MgSO_4$ ,  $C_3A$ , Carbonat, Chlorid sowie vom pH-Wert ab /MEY 04/.

Ettringit ist in alten Zementkörpern vor allem in Rissen und großen Poren zu finden. Die vorhandenen bzw. entstandenen Risse boten den entsprechenden Raum für das Wachstum größerer Kristalle. Die Ettringitkristalle finden sich vor allem hier, weil sie nach dem Prinzip der Ostwaldschen Reifung auf Kosten kleinerer Kristalle gewachsen sind /MEY 04/.

#### 4.2.3 $MgSO_4$ -Korrosion in zementhaltigen Materialien

Das Eindringen von Lösungen in zementhaltige Materialien (Barriere) kann unter Endlagerbedingungen als diffusionsgesteuert angesehen werden. Daher können die auftretenden Prozesse nach dem Modell von /BON 92/ (zitiert in /MEY 03/, /MEY 04/) betrachtet werden.

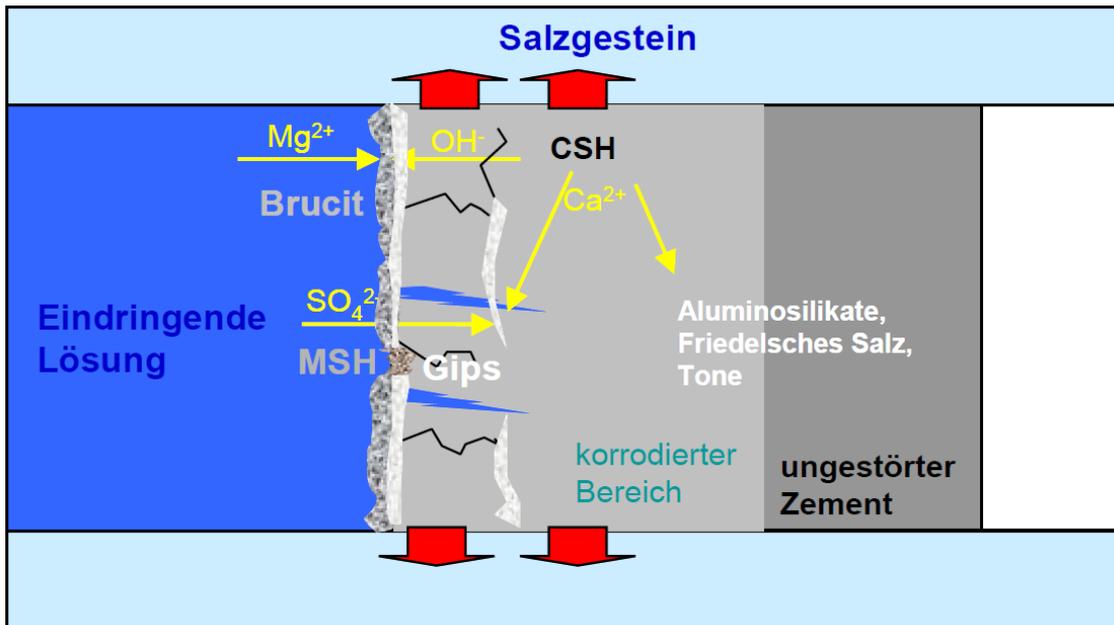
Steht ein Zementkörper im Kontakt mit einer Magnesiumsulfatlösung, bildet sich bei einer Mg-Konzentration  $> 1 - 2 \%$  eine dichte Schicht Brucit ( $Mg(OH)_2$ ) an der Oberfläche aus. Dies verlangsamt den Korrosionsprozess. Die Fällung des Brucit begünstigt einen Transport von Hydroxidionen aus dem Zementkörper und einen Transport von Sulfat in den Zementkörper (Abb. 4.4). Bei niedrigen Mg-Konzentrationen bildet sich

eine lockere und durchlässige Brucitschicht /BIC 68/ (zitiert in /MEY 03/, /MEY 04/). Der vorhandene Portlandit löst sich unter Abgabe von Hydroxid auf und reagiert mit dem eindringenden Sulfat zu Gips. Der Kristallisationsdruck der neu gebildeten Phasen (s.o.) führt zu einer Rissbildung im Zementkörper.

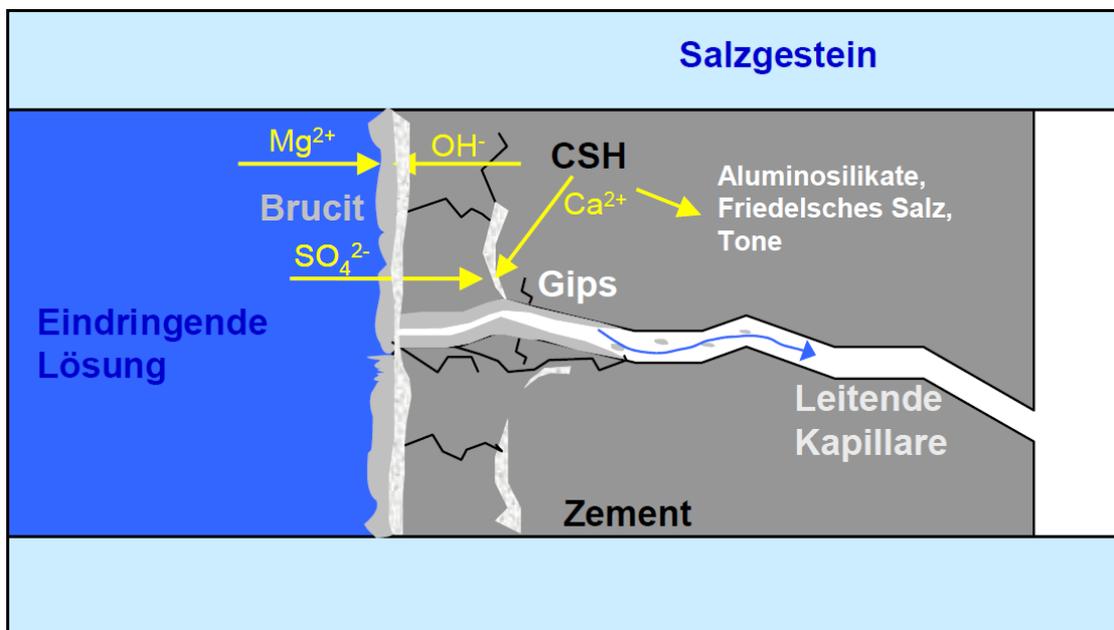
Nach Verbrauch der Pufferwirkung des Portlandits sinkt der pH-Wert ab. Dadurch werden weitere C-S-H-Phasen gelöst (vergleiche Kapitel 4.2.1). Wird die Diffusionsgeschwindigkeit des Hydroxids aus dem Zementkörper kleiner als die Fällungsgeschwindigkeit von Brucit, können Mg-Ionen in den Körper eindringen und dort M-S-H-Phasen ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Phasen, Tab. 3.1) bilden.

Treten im Zementkörper größere Kapillare auf, die einen advektiven Transport der angreifenden Mg-haltigen Lösung ermöglichen, kann es ebenfalls entlang des Fließpfades zu diesen Reaktionen kommen (Abb. 4.5).

Ettringit wird bei einem Angriff von Magnesiumsulfat nur wenig bis gar nicht gefunden /CLA 00/, /SKA 02/ (zitiert in /MEY 03/ und /MEY 04/).



**Abb. 4.4** Schematische Darstellung des diffusiven Magnesiumsulfat-Angriffs und der mikrostrukturellen Veränderung eines Portlandzementes /BON 92/ (zitiert in /MEY 03/, /MEY 04/)



**Abb. 4.5** Schematische Darstellung des advektiven Magnesiumsulfat-Angriffs und der mikrostrukturellen Veränderung eines Portlandzementes (erweitert nach /BON 92/, zitiert in /MEY 03/, /MEY 04/)

#### 4.2.4 Bewertung

Zementhaltige Materialien werden in der Endlagerung vielseitig verwendet (z. B. Verschlussysteme oder zur Streckensicherung im Tonstein, Salzbeton für den Schachtverschluss, Normalbeton für die Einlagerungsbehälter). Eine Wechselwirkung des Baustoffs mit eindringenden oder vorhandenen Lösungen und dessen Einwirkung auf das geochemische Milieu ist somit zu betrachten.

In einem Endlager im Salzgestein wird auch Sorelbeton (Bindemittel: Sorelphasen) für die Streckenverschlusssysteme, verwendet.

Die Art des Betons (Normal-, Sorel- oder Salzbeton) und der angreifenden Lösungen (z. B. Grundwasser, NaCl- oder MgCl<sub>2</sub>-reich) entscheidet über den Ablauf der Korrosion. Prinzipiell handelt es sich dabei jedoch immer um die Auflösung bzw. Umlösung von Mineralphasen des Bindemittels (Zement-, Sorelphasen) in der Zementstruktur, einer damit verbundenen Schwächung der Tragfähigkeit (des Betons) und eine Veränderung der Porosität bzw. Permeabilität des Betonkörpers.

Der Ablauf der Zementkorrosion wird von den thermodynamischen und auch den kinetischen Prozessen bestimmt, da viele der entstehenden Phasen zunächst als gelartige, amorphe Strukturen ausfallen und erst mit der Zeit kristallin werden. Es liegen für die sich bildenden Mineralphasen oft nicht genügend thermodynamische oder noch weniger kinetische Daten vor. Dennoch sind Entwicklungen dazu vorhanden. Die Kinetik der Zementkorrosion ist in den bisherigen Untersuchungen zur Langzeitsicherheit nur sehr vereinfacht betrachtet worden /GLA 87/, /BER 90/. Eine gekoppelte Einbindung in eine Modellrechnung ist nach gegenwärtigem Kenntnisstand bisher nicht erfolgt.

Die Modellrechnungen simulieren Veränderungen der hydraulischen Leitfähigkeit an den Verschlusssystemen über geänderte Permeabilitäten oder Porositäten. Die kontinuierliche Veränderung der hydraulischen Parameter Porosität und Permeabilität durch Mineralneubildungen und -auflösungen können bei der Zementkorrosion von den Programmcodes in einer gekoppelten geochemischen Modellierung nur unter der Berücksichtigung von Vereinfachungen berechnet werden.

Ein Prozessverständnis zum Ablauf der Zementkorrosion ist vorhanden. Zur Einbindung dieser Prozesse mittels einer reaktiven Stofftransportmodellierung in aktuellen Codes besteht noch weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf.

Die Sorption von Radionukliden an primären oder sekundären Zementphasen sowie eine Mischkristallbildung werden in den Modellen nicht betrachtet. Die Möglichkeit, dies in den heutigen Programmen zu berücksichtigen, ist durch eine zeitabhängige Veränderung anderer Parameter, wie z. B. der Permeabilität, Porosität und des  $K_d$ -Werts, in den Modellrechnungen nur schlecht gegeben. Dennoch wird die Parametervariation als abdeckend bzw. konservativ im Hinblick auf Freisetzungsrechnungen angesehen.

### **4.3 Wechselwirkungen im Wirtsgestein Ton**

In einem Endlager im Tonstein werden zementhaltige Materialien sowohl für Verschlussysteme und Behälter- bzw. Verfüllmaterialien verwendet, als auch zur Streckensicherung eingesetzt. Die Formationswässer aus dem Tonstein werden nach dem Verschluss des Endlagers den eingebrachten Zement aufsättigen. Der Kontakt mit Formationswässern führt zu einer Korrosion der Zementphasen. Diese alterierte Lösung kann wiederum mit dem Tonstein wechselwirken.

Die geochemischen Bedingungen der Formationswässer der Tonsteine werden neben der Zusammensetzung durch die Parameter pH, Eh,  $O_2$ ,  $pCO_2$  und Ionenstärke beschrieben /BRA 02/. Je nach geochemischen Bedingungen kann es zu mineralogischen Umwandlungen der Tonminerale kommen /JAS 93/.

#### **4.3.1 Alkalische Lösungen im Tonstein**

Zement wird sich nach dem Verschluss des Endlagers langsam mit dem Formationswasser des umliegenden Tonsteins aufsättigen und zur Bildung von alkalischen Lösungen im Porenwasser führen.

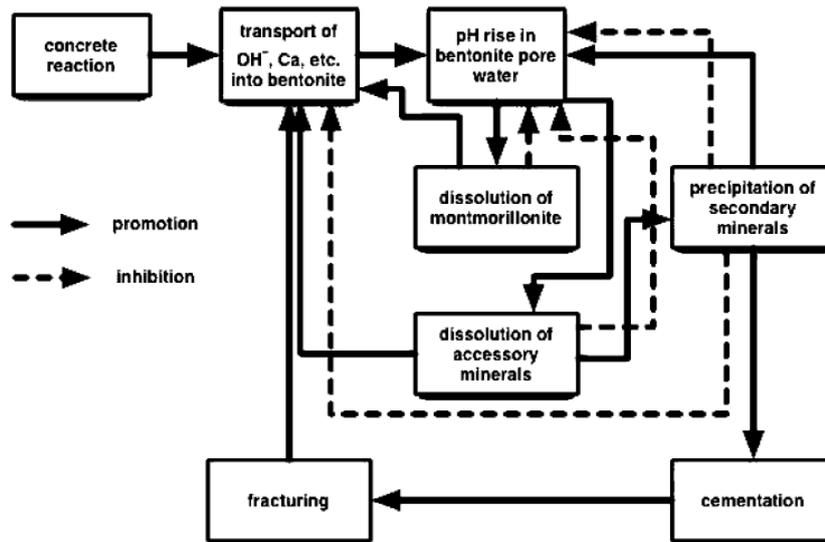
Die Zementdegradation findet in drei Schritten statt /GAU 06a/, /SAV 07/ (siehe auch Kap. 4.1.2).

- Das Porenwasser hat einen hohen pH-Wert ( $> 13$ ) und ist reich an K-, Na- und Ca-Ionen.
- Nach Ausbildung des Gleichgewichts mit Portlandit,  $Ca(OH)_2$ , liegt der pH-Wert des Porenwassers bei 12,4.

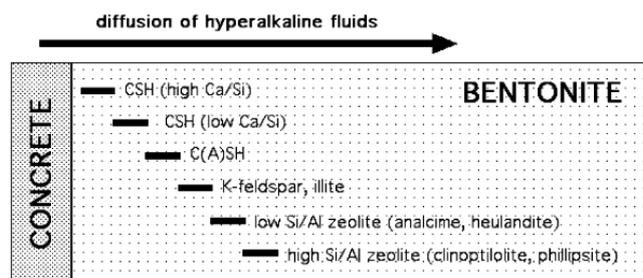
- Nach Ausbildung des Gleichgewichts mit den CSH-Phasen ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) liegt der pH-Wert des Porenwasser  $\geq 10$ .

Die Wechselwirkung des Zementporenwassers mit den Tonmineralen im Tonstein führt zur Degradation und ist ein gekoppeltes, nicht lineares System (Abb. 4.6 und Abb. 4.7). Es kommt im Tonstein zu einer Veränderung durch die Wechselwirkung mit der K-, Na- und Ca-reichen Zementporenlösung. Eine Illit- und Beidellitisierung findet statt. Die Kationenaustausch-Kapazität (KAK) nimmt bei der Illitisierung ab, durch die Bildung von Zeolithen oder CSH-Phasen nimmt die KAK dagegen zu. Es bilden sich weitere Zeolithe und unterschiedlich kristalline CSH- bzw. CASH-Phasen ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) mit variablem Ca/Si-Verhältnis aus. Das Ca wird also hauptsächlich in den CSH- und CASH-Phasen gebunden. In den experimentellen Untersuchungen fällt auf, dass sich Brucit so gut wie nicht bildet, da Mg-Chloride in den alkalischen Lösungen stabiler sind. Auch das organische Material im Tonstein wird gelöst /GAU 06a/, /SAV 07/. Die Veränderung des Tonsteins wird beeinflusst von

- der Rate und dem Mechanismus der Auflösungsprozesse,
- der Veränderung der Porosität und Permeabilität im Tonstein,
- der zeitlichen Entwicklung der Zusammensetzung des Zementporenwassers, der Kristallinität und der Art der sekundären Minerale,
- dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Tonstein.



**Abb. 4.6** Zement – Bentonit Wechselwirkung als gekoppeltes, nicht lineares System /SAV 07/



**Abb. 4.7** Schema der potentiellen Sequenz der Bildung von sekundären Mineralen bei der Migration von hochalkalischen Lösungen durch einen Bentonit /SAV 07/

Durch die Bildung der Sekundärphasen ändert sich die Porosität und damit auch die Permeabilität des Tonsteins. Durch den hohen pH-Wert und das langsame Kristallwachstum von Quarz ist das Zement-Tonstein-System meist gegenüber Quarz gesättigt bzw. übersättigt. Dadurch können einzelne Minerale aus der Gruppe der Zeolithe, die nur in Quarz untersättigten Lösungen vorkommen, nicht beobachtet werden /SAV 07/. Das Fortschreiten der Reaktionsfront geht mit einer starken Variabilität in den geochemischen Bedingungen einher. Dies bestätigen natürliche Analoga wie z. B. Marquarin im Norden von Jordanien /SME 98/.

Die Untersuchungen zeigen, dass im Zement-Tonstein-System die kinetischen Reaktionen eine bedeutendere Rolle spielen, als die thermodynamischen, da viele C(A)SH-

Phasen zuerst in gelartigen Strukturen gebildet werden, die nur langsam eine höhere Kristallinität annehmen /GAU 06a/, /SAV 07/.

#### **4.3.2 Tonminerale und hochsalinare Lösungen**

In einem Endlager im Salz ist Bentonit, z. B. MX80, im Schachtverschluss vorgesehen /MÜL 11/. Die dort möglicherweise anzutreffenden, hochsalinaren Lösungen können durch Wechselwirkungen Veränderungen in der Tonmineralzusammensetzung des Bentonits hervorrufen.

Nach der Übersicht von /MEY 04/ liegen für die Wechselwirkung von Tonmineralen im Kontakt mit hochsalinaren Lösungen nur wenige Untersuchungen vor (siehe z. B. /BAR 91/, /BRO 83/, /REG 80/ (zitiert in /MEY 04/) oder auch /HER 02/). Ein wichtiger Vorgang ist die Umwandlung des quellfähigen Bestandteils Montmorillonit zum nicht quellfähigen Illit (Tab. 3.3).

Die Untersuchungen an MX 80 im Kontakt mit Salzbeton und NaCl bzw. IP 21-Lösung von /MEY 04/ zeigen, dass die Tonfraktion im Kontakt mit dem Salzbeton und den salinaren Lösungen angelöst wird. Vor allem im Kontakt mit der IP 21-Lösung (Mg-reiche Lösung) finden Reaktionen im Salzbeton statt (Kapitel 4.2.3).

#### **4.3.3 Bewertung**

Die Bildung primärer und sekundärer Minerale aber auch verschiedener C(A)SH-Phasen wird je nach Ca/Si-Verhältnis modelliert (z. B. /FER 06/ oder in /GAU 06a/, /SAV 07/). Die modelltechnische Beschreibung der Zement-Tonstein-Wechselwirkung berücksichtigt eine Vielzahl von beteiligten Mineralphasen und unterschiedlichen Gleichgewichtslagen. Die entstehenden amorphen, gelartigen Phasen erreichen erst mit der Zeit eine höhere Kristallinität und bestimmen erfahrungsgemäß über lange Zeiträume das Reaktionsgeschehen. Kristalline Phasen mit dem gleichen Ca/Si-Verhältnis wie eine amorphe Phase sind thermodynamisch bevorzugt.

Die Umwandlung der amorphen Phasen in kristalline kann z. B. in Modellrechnungen zum reaktiven Stofftransport derzeit nicht betrachtet werden, da keine kinetischen Raten für die Umwandlung bekannt sind. Dieser Umstand wurde z. B. durch eine Sensitivitätsanalyse in den Modellrechnungen von /MAR 09/ berücksichtigt. Bei einer schnell-

len Rate wurde an der Grenze Zement/Tonstein die Porosität sehr schnell von den ausfallenden Mineralphasen zugesetzt und das System zeigte eine Illitisierung von Na-Montmorillonit. Bei einer langsamen Rate bleibt der Na-Montmorillonit erhalten und der Tonstein behält seine physikalischen Eigenschaften bei. Das Verschließen der Porenräume ist ebenfalls verlangsamt /MAR 09/.

Die Modellierung eines reaktiven Stofftransports kann somit dazu führen, dass durch ausgefallene Sekundärminerale der Porenraum im Tonstein numerisch so stark verringert wird, dass kein weiterer Stofftransport mehr stattfinden kann. Numerische Probleme sind hier häufig. In Sicherheitsanalysen müssen die thermodynamischen Daten der Umwandlung von amorphen zu kristallinen Phasen daher immer einer Sensitivitätsanalyse unterzogen werden.

Das Prozessverständnis zur Zement-Tonstein-Wechselwirkung wird durch Analogie wie z. B. ein Tunnel in Frankreich, in dem seit 125 Jahren Tonschiefer mit Zement in Kontakt steht /TIN 06/, verbessert. Allerdings fehlen kinetische und thermodynamische Daten einiger Mineralphasen, so dass Modellrechnungen nach wie vor noch großen Unsicherheiten unterliegen.

#### **4.4 Sorption und Diffusion von Radionukliden**

##### **4.4.1 Sorption**

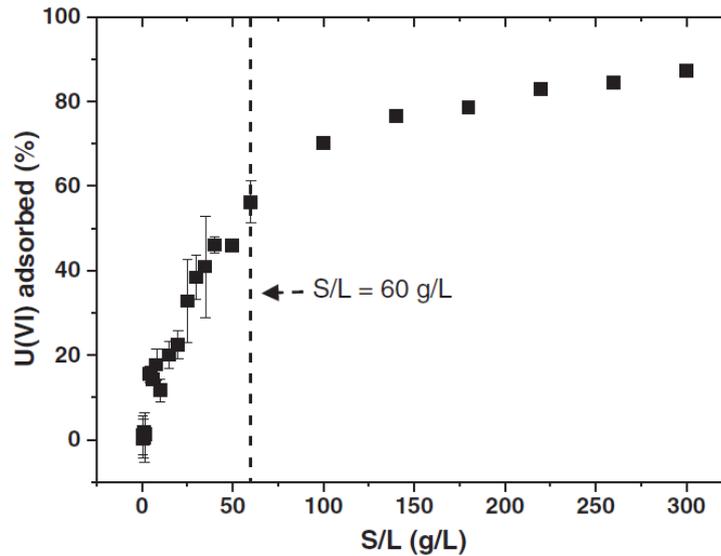
Kondensierte Phasen (Flüssigkeiten und Festkörper) können aus ihrer Umgebung Fremdmoleküle aufnehmen. Dieser Vorgang wird als Sorption bezeichnet. Der aufzunehmende Stoff (Sorbent) kann dabei in das Innere der kondensierten Phase (Sorbens) eindringen oder sich an seiner Grenzfläche anreichern. Der Umkehrprozess zur Sorption, bei dem sich angelagerte Moleküle von einer Grenzfläche ablösen, wird Desorption genannt.

Die Sorption im Tonstein kann einen Großteil der Radionuklide retardieren. Die Sorption findet an den Tonmineralen statt. Sie ist hauptsächlich von der Oberfläche, der Ladung der Tonminerale und der Kompaktierung des Tonsteins abhängig (siehe Kap. 2.6.1). Weitere wichtige Faktoren für die Sorption sind die Konzentration der Kationen (Alkali- und Erdalkalimetalle), der pH-Wert (Übergangs-, Schwermetalle und Lanthaniden) bzw. der pH- und Eh-Wert (Aktiniden) /BRA 02/.

Allgemein haben Tonminerale eine permanente negative Oberflächenladung. Die Sorption der Alkali- und Erdalkalimetalle findet an quellfähigen 3-Schicht-Tonmineralen (z. B. Montmorillonit oder Vermiculit) über einfache Ionenaustauschprozesse mit Kationen aus der Zwischenschicht der Tonminerale statt. Dieser Ionenaustausch reicht für die Beschreibung der Sorption der Übergangs-, Schwermetalle sowie Lanthaniden und Aktiniden (Metallionen) nicht aus. Die Metallionen können über elektrostatische Kräfte (van-der-Waals, Dipol-Dipol, Ion-Dipol oder Ionenpaarbildung) einen außersphärischen Komplex an der Tonmineraloberfläche bilden (Abb. 2.7). Die Metallionen behalten dabei ihre vollständige Hydrathülle. Ein innersphärischer Komplex wird gebildet, wenn das Metallion einen Teil seiner Hydrathülle verliert und dadurch zusätzliche kovalente Bindungen mit der Tonmineraloberfläche eingeht. Die Metallionen verlieren ihre gesamte Hydrathülle, wenn sie durch Mitfällungs- oder Umfällungsreaktionen vollständig in die Gitterstruktur der Tonminerale eingebaut werden.

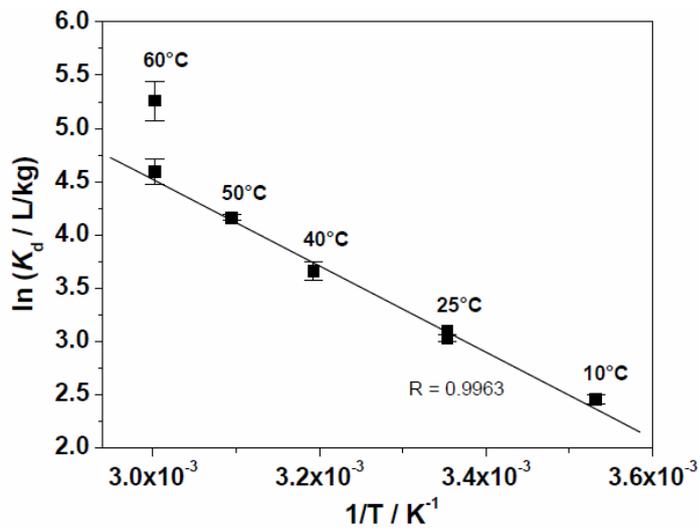
Ein Ionenaustausch kann bei den nichtquellfähigen 3-Schicht-Tonmineralen (z. B. Illite oder Glimmer) sowie an den neutralen Tonmineralen (z. B. Kaolinit) nicht mit Kationen aus der Zwischenschicht stattfinden. Hier finden die pH-Wert abhängigen Ionenaustauschprozesse an den endständigen OH-Gruppen der Tonmineralkante statt /STU 96/.

Die Sorption von Radionukliden an Tonstein wird in Batch-Experimenten im Labor untersucht. Mit steigendem Feststoff/Flüssigkeit-Verhältnis steigen z. B. der sorbierte Anteil von U(VI) auf Opalinuston an (Abb. 4.8). Für Laboruntersuchungen wird ein optimales Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis (S/L) gewählt werden (z. B.  $S/L = 60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  in Abb. 4.8) um aus den Sorptionsexperimenten  $K_d$ -Werte (Gleichung (2.45)) bzw.  $R_d$ -Werte (Gleichung (2.46)) zu berechnen. Diese Werte sind systemimmanent nur exakt bei den Versuchsbedingungen gültig (Kap. 2.6.1).

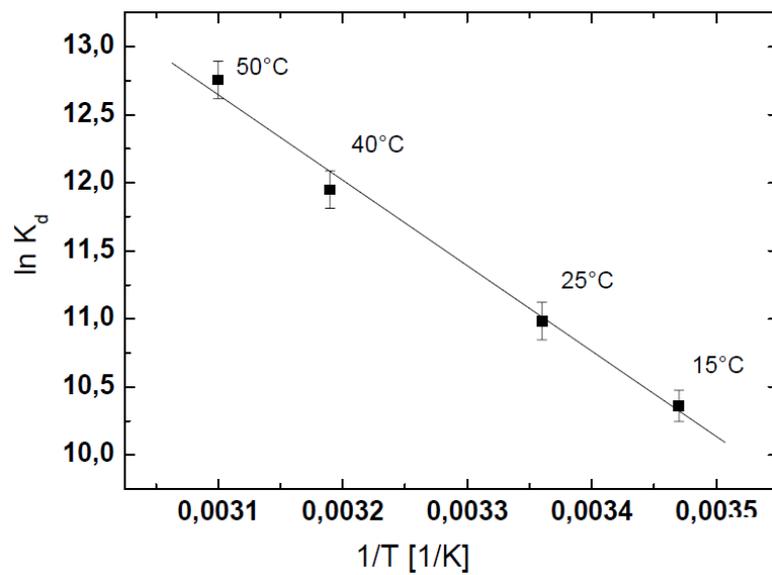


**Abb. 4.8** U(VI)-Sorption an Opalinuston mit unterschiedlichem Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis (S/L) /JOS 11/

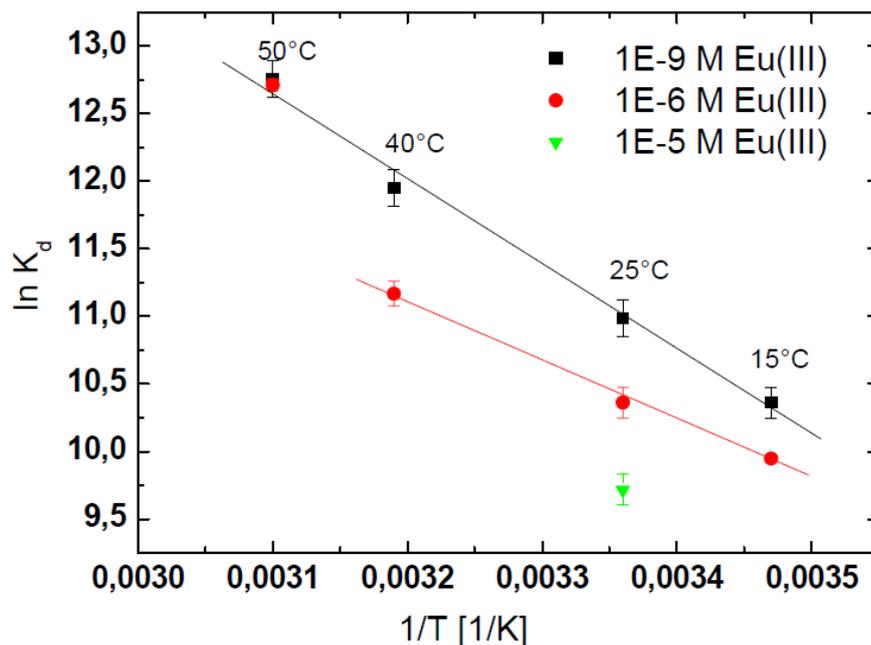
Die experimentell bestimmten  $K_d$ -Werte für die Sorption von U(VI) und Eu(III) nehmen mit der Temperatur zu (Abb. 4.9 und Abb. 4.10). Das bedeutet, dass bei höheren Temperaturen eine höhere Konzentration sorbiert werden kann. Nimmt die Konzentration von Eu(III) zu, werden geringere  $K_d$ -Werte bestimmt. Der Trend mit zunehmendem  $K_d$ -Wert bei höheren Temperaturen bleibt erhalten (Abb. 4.11). Für Eu(III) kann die Abnahme des  $K_d$ -Wertes bei höheren Eu-Konzentrationen durch die Bildung einer neutralen Spezies ( $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ ) erklärt werden /ACK 11/.



**Abb. 4.9** Van't Hoff-Diagramm zur Sorption von U(VI) an Opalinuston bei verschiedenen Temperaturen /SCH 11/



**Abb. 4.10** Van't Hoff-Diagramm zur Sorption von Eu(III) an Opalinuston bei verschiedenen Temperaturen /ACK 11/



**Abb. 4.11** Van't Hoff-Diagramm zur Sorption von Eu(III) an Opalinuston bei verschiedenen Temperaturen unter Variation der Eu(III)-Konzentration /ACK 11/

Anionen (z. B. I-129, Se-79, Cl-38) zeigen keine oder nur eine geringe Sorption.

Eine Rückhaltung geringer, anionischer Iod-Konzentrationen ist durch Oxidation, Bindung an organische Bestandteile oder Sorption an Tonbestandteile möglich. Dies kann als  $K_d$ -Wert (bzw.  $R_d$  relativ zu Cl) in der Langzeitsicherheitsanalyse berücksichtigt werden /BAZ 06/, /DES 08/. Der Review von /ROU 05/ gibt einen  $K_d$ -Wertebereich mit  $0,04 - 120 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$  an. Streng genommen ist das  $K_d$ -Konzept wegen der Flüchtigkeit von elementarem Iod aber nicht anwendbar /ROU 05/.

Se-79 wird als Selenit bzw. Selenat mit hohen Löslichkeiten aufgrund der anfänglich oxidierenden Bedingungen in einem Endlager erwartet. Da die Sorption von Selen mit steigendem pH-Wert abnimmt, findet unter alkalischen Bedingungen bei Vorhandensein von Zementanteilen keine nennenswerte Rückhaltung statt. Eine Bildung von Mischkristallen ist nicht wahrscheinlich /CHE 99/. Echte Sorptionsprozesse werden als unbedeutend für Selenat und Selenit angenommen, wobei die Unterscheidung von „Sorption“ zu „Reduktion mit anschließender Ausfällung“ als elementares Selen bzw. Selenid nur schwer zu treffen ist. Da Fe (0 oder II) unter reduzierenden Bedingungen in den entsprechenden geologischen Schichten vorkommen kann, erscheint dort eine Reduktion von Selen mit anschließender Fällung plausibel.

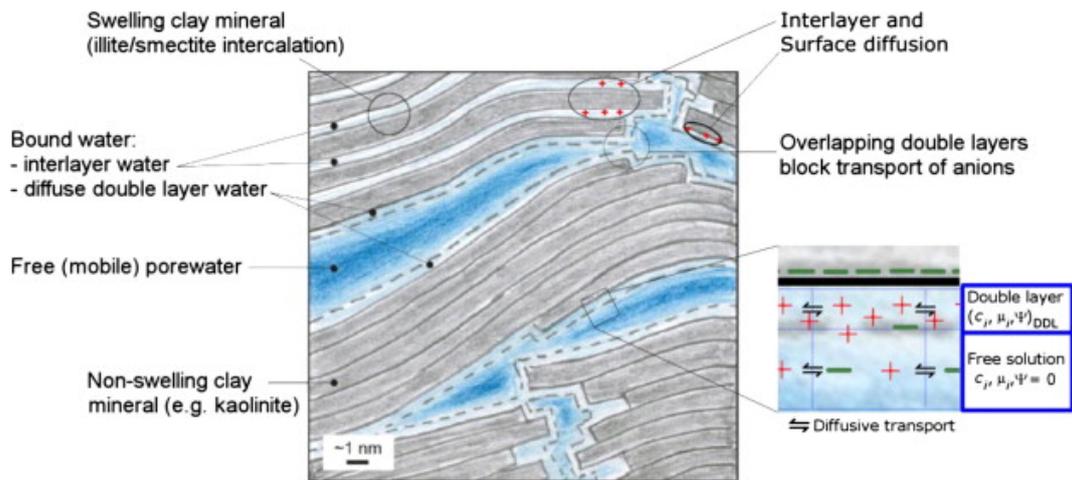
#### **4.4.2 Kolloide**

Sorbierte Radionuklide auf Kolloiden können mit diesen transportiert werden /RYAN 96/. Dies gilt für Kolloide, die unter den gegebenen geochemischen Bedingungen (geochemisches und hydrogeologisches Umfeld) vorhanden, mobil und stabil sind. Eine Sorption oder ein Einbau von Radionukliden auf oder in die Kolloide muss stattfinden und darf im beobachteten Zeitraum nicht reversibel sein /MIL 00/.

Kolloide bilden sich aus Tonmineralen, akzessorischen Mineralphasen wie z. B. Quarz, Silica oder Eisenoxide sowie organischen Bestandteilen. Die Kolloidstabilität ist stark von der Geochemie der Porenwässer abhängig. Eine hohe Ionenstärke und neutrale bis basische pH-Werte führen zur Aggregation der Kolloide. Bei diesen pH-Werten sind z. B. die Kanten der Tonminerale positiv geladen. Durch die Anlagerung von organischen Molekülen an die Kante kann jedoch die Kolloidstabilität durch eine Ladungskompensation erhöht werden. Eine wirksame Kolloidfiltration unterstützt jedoch den Rückhalt der kolloidassoziierten Radionuklide. Tonstein besitzt eine geringe Porengröße (z. B. Opalinuston < 50 nm /VOE 02/), die nur den Transport kleinster Kolloide erlaubt. Größere Kolloide werden ausgefiltert.

#### **4.4.3 Diffusion**

Die Diffusion der Radionuklide wird nach Anionen und Kationen unterschieden. Durch die geringen Abstände der Tonmineralplättchen im Tonstein überlappen sich deren elektrische Doppelschichten. Anionen können wegen der elektrostatischen Wechselwirkungen mit der negativ geladenen Oberfläche nicht durch die sich überlappenden Doppelschichten hindurch diffundieren. Der verfügbare Porenraum für die Anionen zur Diffusion ist somit kleiner als der für Kationen. Dies wird als Anionenausschlusseffekt bezeichnet. Steigt die Ionenstärke des Porenwassers an, wird die elektrische Doppelschicht kleiner und der Anionenausschlusseffekt wird kleiner. Ein Ausschlusseffekt wird für Kationen nicht beobachtet.



**Abb. 4.12** Der Porenraum von Tonstein am Beispiel von Opalinuston /APP 10/

Die nicht oder gering sorbierenden, anionischen Nuklide I-129, Se-79, Cl-36 werden durch Diffusion transportiert. Die Unsicherheit der Diffusionskonstanten von I-129, Se-79 und Cl-38 führt bei einer abdeckenden Betrachtung über einen Zeitraum von  $10^6$  Jahren zu einem nennenswerten Transport. Eine Verringerung solcher Unsicherheit ist daher anzustreben.

Die Diffusionskoeffizienten werden im Labor an Gesteinsproben bestimmt oder werden aus natürlichen Konzentrationsprofilen im Tonstein abgeleitet. Effektive Diffusionskoeffizienten ( $D_e$ ) und diffusionszugängliche Porositäten werden in der Regel experimentell ermittelt. Entsprechende Untersuchungen mit radioaktiven Nukliden am schweizer Paul Scherrer Institut (PSI) /VLO 04/ zeigen, dass der Überlagerungsdruck (Mont Terri Proben 1 – 5 MPa bzw. Benken 4 – 15 MPa) nur einen kleinen Effekt auf die Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten (ca. 30 %) hat. Die in der PSI-Studie ermittelten Diffusionskoeffizienten stimmen gut mit jenen überein, die im Rahmen von Vergleichsstudien von anderen Laboratorien ermittelt wurden. Die Werte der diffusionszugänglichen Porositäten wiesen jedoch größere Abweichungen auf, was in /JAC 04/ zur Aussage führt, dass Diffusionsmessungen nicht die Methode der Wahl sind, um Porositäts-Parameter zu bestimmen. In den Versuchen zeigte sich, dass der effektive Koeffizient für die Diffusion parallel zur Gesteinsschichtung um einen Faktor 4 – 6 höher ist, als senkrecht zur Schichtung. Diffusionsmessungen mit tritiierten Wässern (HTO) an Opalinustonproben unterschiedlicher Teufen zeigten, dass die effektive Diffusion nur senkrecht zur Schichtung mit zunehmender Teufe abnimmt, parallel der Schichtung jedoch unabhängig von der Teufe ist, was nach /VLO 04/ für die Homogenität des Opalinustons hinsichtlich der Diffusionseigenschaften spricht. Weiterhin stellte man

fest, dass die effektiven Diffusionskoeffizienten für HTO im Opalinuston gut mit Werten anderer Sedimentgesteine übereinstimmen.

#### **4.4.4 Bewertung**

Die für die Modellierung einer Sorption benötigten  $K_d$ -Werte lassen sich zuverlässig ermitteln. Auch die Temperaturabhängigkeit der Sorption ist für einige Radionuklide oder chemische Homologe untersucht worden und kann modelltechnisch beschrieben werden. Für höhere Radionuklidkonzentrationen müssen andere Sorptionsisotherme verwendet werden. Die entsprechenden Sorptionsdaten müssen noch ermittelt werden.

Durch den Anionenausschlusseffekt werden bestimmte Porenbereiche für die Anionen nicht mehr zugänglich, weshalb diese schneller als Kationen diffundieren. Steigt jedoch die Ionenstärke der Formationswässer an, nimmt der Anionenausschlusseffekt ab. Eine Beschreibung der chemischen Entwicklung des Porenwassers ist daher wichtig. Modellansätze hierfür sind in der Literatur zu finden (z. B. /GAU 06b/).

Die kleine Porengröße und die damit verbundene geringe Permeabilität des Tonsteins ermöglicht im Allgemeinen nur einen diffusionskontrollierten Transport. Die Transportgeschwindigkeit der Radionuklide ist dadurch gegenüber advektiven Prozessen vergleichsweise gering. Alle Radionuklide, die als Kationen vorliegen, werden an den Tonmineralen des Tonsteins sorbiert werden. Verändern sich die Eigenschaften des Tonsteins durch z. B. eine Wechselwirkung mit alkalischen Lösungen (Kap. 4.3) hat dies auch einen Einfluss auf die Radionuklidsorption.

#### **4.5 Sonstige Wechselwirkungen**

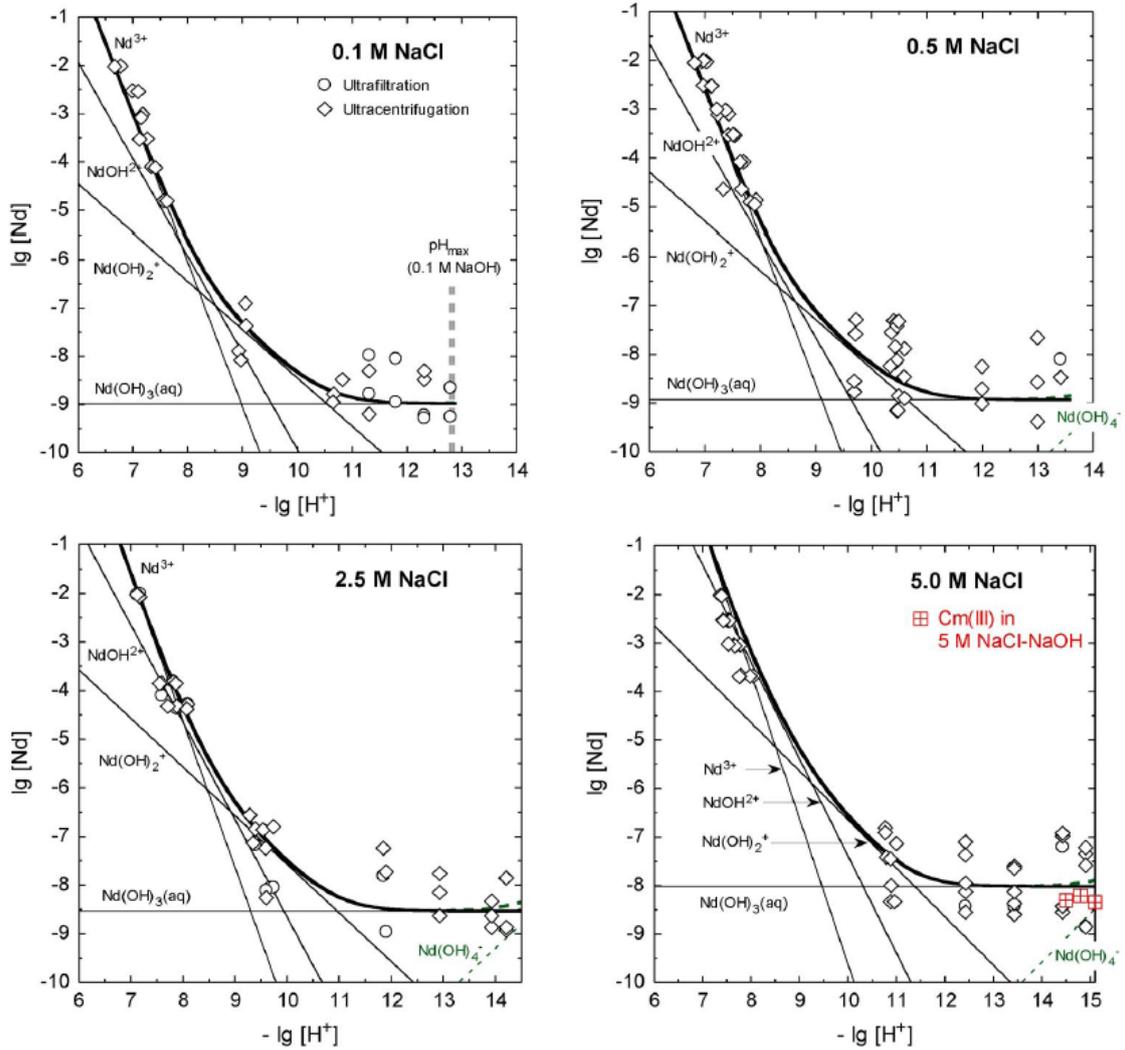
##### **4.5.1 Thermodynamische Ableitung von Löslichkeitsgrenzen**

Als Beispiel für das Verhalten von Aktiniden und Lanthaniden in salinaren Lösungen bei 25 °C ist in Abb. 4.13 die Löslichkeit von Nd(III) (Festphase:  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ ) in NaCl in Abhängigkeit vom pH und der NaCl-Konzentration dargestellt. Mit steigendem  $\text{pH}_m$  ( $-\lg [\text{H}^+]$  in  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , siehe Kap. 2.1.2) nimmt die Löslichkeit ab, bis sie ab  $\text{pH}_m \geq 12$  konstant bleibt. Mit steigender NaCl-Konzentration steigt der erreichte Plateauwert von

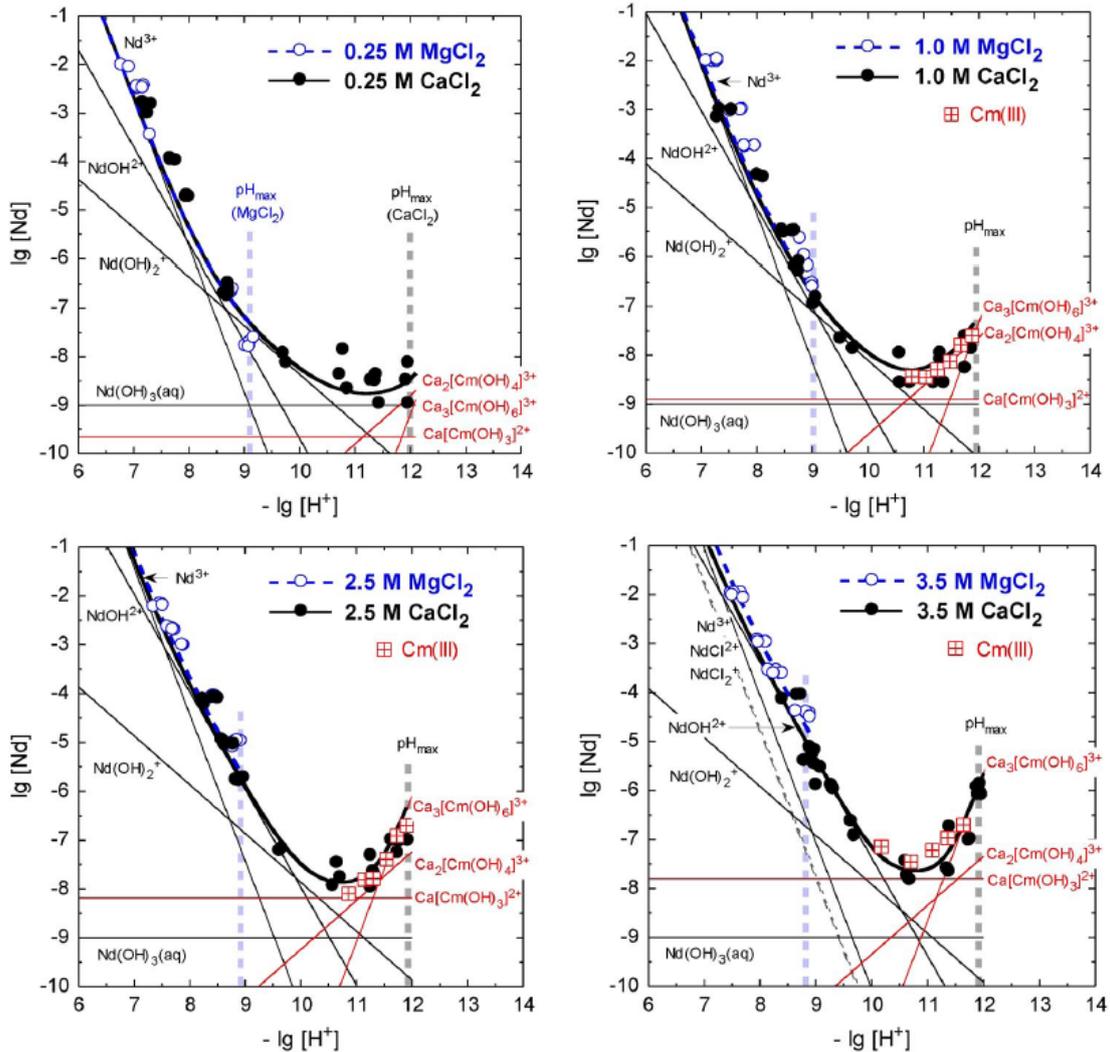
$10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  Nd(III) bei  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  NaCl auf  $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  bei  $5,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  NaCl an /NEC 09/.

Die Löslichkeit von Nd(III) in  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{MgCl}_2$ -Lösung verhält sich bis zu einem  $\text{pH}_m$  von 10,5 – 11 ähnlich wie in NaCl-Lösung. Die Löslichkeit nimmt bei  $\text{pH}_m > 11$  deutlich zu. Je höher die  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration ist, desto ausgeprägter ist dieser Effekt. Die Löslichkeit steigt bei  $\text{pH}_m = 12$  von ca.  $\lg[\text{Nd}] 8,5$  bei  $0,25 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  NaCl auf ca.  $\lg[\text{Nd}] 5,5$  bei  $3,5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  NaCl. Die beobachtete Erhöhung der Löslichkeit bei  $\text{pH}_m > 11$  wurde mit Cm(III) als Homolog für Nd(III) in zeitaufgelösten Laser-Fluoreszenz-Spektroskopie-(TRLFS)-Untersuchungen untersucht (rote Kästen in Abb. 4.13 und Abb. 4.14). Sie kann auf die Bildung von Komplexen mit drei, vier oder sechs OH-Liganden zurück geführt werden /NEC 09/.

Das Verhalten der Aktiniden und Lanthaniden ist also stark von der chemischen Zusammensetzung der Lösungen abhängig.



**Abb. 4.13** Löslichkeit von Nd(OH)<sub>3</sub> in Abhängigkeit vom pH<sub>m</sub>-Wert (-lg[H<sup>+</sup>] in mol·kg<sup>-1</sup>) bei verschiedenen Konzentrationen (M = mol·kg<sup>-1</sup>) von NaCl /NEC 09/



**Abb. 4.14** Löslichkeit von  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  in Abhängigkeit vom  $\text{pH}_m$ -Wert ( $-\lg[\text{H}^+]$  in  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) in  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen ( $M = \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) /NEC 09/

#### 4.5.2 Temperatur

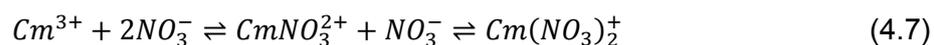
Die Temperatur in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle wird durch die Wärme-  
produktion des radioaktiven Zerfalls für einige tausend Jahre über der Gebirgstempera-  
tur liegen. Die vorhandenen thermodynamischen Daten sind fast nur für die Standard-  
bedingungen ( $25\text{ }^\circ\text{C}$  und  $0,1\text{ MPa}$ ) angegeben und können nicht für erhöhte  
Temperaturen extrapoliert werden. Da es derzeit nicht möglich ist alle Experimente bei  
höheren Temperaturen durchzuführen, ist ein grundlegendes Prozessverständnis für  
die Thermodynamik bei höheren Temperaturen erforderlich. Dann können Methoden

entwickelt werden, um die thermodynamischen Daten bei höheren Temperaturen abschätzen zu können. Es ist notwendig diese Methoden zu validieren /KIE 11/.

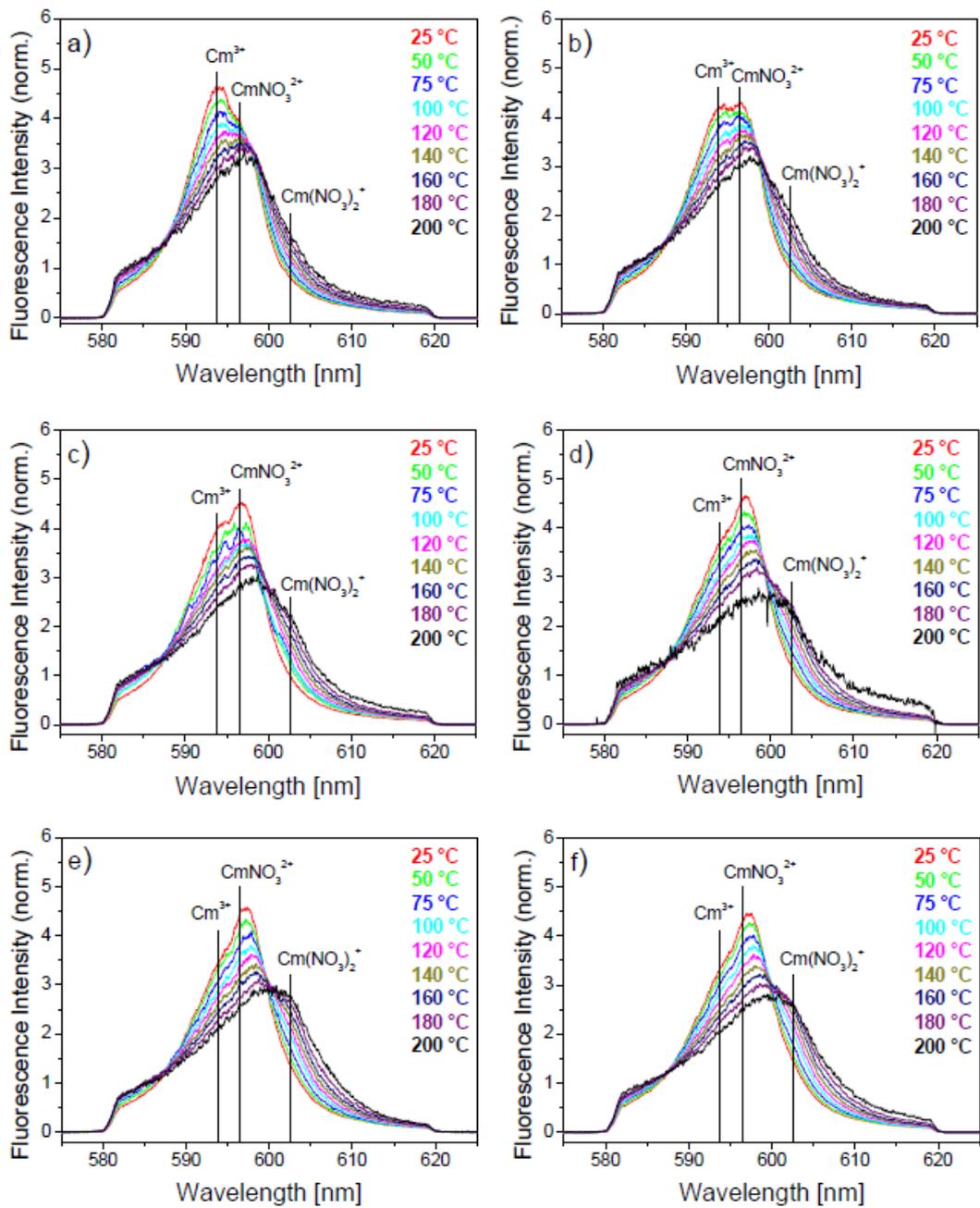
Zum Verständnis der Thermodynamik von dreiwertigen Aktiniden bei Temperaturen von 25 – 200 °C wurden z. B. von /SKE 10/ mittels TRLFS- Cm(III)-Spektroskopie unterschiedliche anionische Liganden ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) untersucht. Daraus werden thermodynamische Daten abgeleitet.

Als Beispiel sind in Abb. 4.15 die normierten TRLFS-Cm(III)-Spektren für verschiedene Nitratkonzentrationen und unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Bei 25 °C können zwei unterschiedliche Banden des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aquoions (593,8 nm) und eines  $\text{CmNO}_3^{2+}$ -Komplexes (597,3 nm) zugeordnet werden. Durch die Erhöhung der Nitratkonzentration kommt es zu einer bathochromen Verschiebung des Spektrums, die die Abnahme des Anteils des  $\text{Cm}^{3+}$ -Aquoions und eine gleichzeitige Zunahme der komplexeren Spezies anzeigt. Die Erhöhung der Temperatur führt zu einer zusätzlichen Schulter bei ca. 602 nm, die auf einen weiteren  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$ -Komplex hindeutet. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität kann auf Quenchprozesse oder die Sorption der Cm(III)-Ionen an der Wandung der Messzelle hinweisen.

Die Beobachtung von höher koordinierten Komplexen bei steigender Ionenstärke und Temperatur zeigt, dass sich die Lage des chemischen Gleichgewichts in (4.7) zu dem höher koordinierten  $\text{Cm}(\text{NO}_3)_2^+$  Komplex verschiebt /SKE 10/.



Der Bestimmung von thermodynamischen Daten bei höheren Temperaturen erfolgt auch kalorimetrisch. Der Energieverbrauch oder die Energiefreisetzung wird bei einer chemischen Reaktion direkt gemessen, wie z. B. die Hydratation von Neptunium /RAO 04/ oder Uran /ZAN 04/.



**Abb. 4.15** Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) im Temperaturbereich 25 – 200 °C bei a)  $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 0.10 \text{ m}$ , b)  $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 0.51 \text{ m}$ , c)  $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 1.03 \text{ m}$ , d)  $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 2.14 \text{ m}$ , e)  $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 3.33 \text{ m}$ , f)  $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 4.61 \text{ m}$ , mit  $\text{m} = \text{mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1} / \text{SKE } 10/$

### 4.5.3 Bewertung

Die Bewertung thermodynamischer Daten muss sowohl qualitative und quantitative Aspekte, als auch eine Konsistenz in der Anwendung berücksichtigen. Aktuelle Fragestellungen und offene Punkte wurden auf den Internationalen Workshops „Aktinide Brine Chemistry in a Salt-Based Repository“ und „High Temperature Aquatic Chemistry“ im November 2011 in Karlsruhe erörtert.

- **Metastabile Phasen:**  
In vielen Systemen sind metastabile Phasen vorhanden. Deren Verhalten (höhere Kristallinitäten) bei Temperaturerhöhungen ist meistens nicht bekannt.
- **Kinetik:**  
Kinetische Vorgänge bestimmen den Ablauf und Umsatz chemischer Reaktionen. Genauso wie thermodynamische Daten kann auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen bzw. bei Temperaturerhöhung nur mit großen Unsicherheiten abgeschätzt werden.
- **Hochsalinare Bedingungen, höhere Temperatur-Bedingungen bei nicht endlagerrelevanten Themen:**  
Die CO<sub>2</sub>-Sequestrierung oder die Geothermie führt aufgrund hochsalinärer Bedingungen und den Temperaturen zu gleichen bzw. ähnlichen geochemischen Fragestellungen wie bei der Endlagerung. Das Auftreten einer Mischkristallbildung von CO<sub>2</sub> ist für den sicheren Einschluss bei der Verpressung von Interesse.
- **Implementierung der Ionen- und Temperaturabhängigkeit in den verwendeten geochemischen Codes:**  
Die gängigen geochemischen Codes zur Modellierung von thermodynamischen Prozessen, wie z. B. EQ 3/6, beinhalten bereits die Möglichkeit Pitzer- oder SIT-Parameter anzuwenden. Unklar ist, wie höhere Temperaturen und die damit verbundene Abhängigkeiten berücksichtigt werden können.
- **Implementierung neuer Daten in den existierenden Datenbanken:**  
Das TDB-Projekt der OECD Nuclear Energy Agency (OECD-NEA) (Kapitel 5.1) gab nach einigen Jahren ein Update für die thermodynamischen Daten von U, Np, Pu, Am und Tc heraus /NEA 03/. Unklar ist, wie die Implementierung neuer Daten unter Wahrung der Konsistenz erreicht bzw. sichergestellt werden kann.

- Sorption:

Sorption wird bisher über  $K_d$ -Werte in den Transportrechnungen für die Langzeitsicherheitsuntersuchungen von Endlagern berücksichtigt. Das Sorptionsprojekt der OECD-NEA diente dazu die Grundlagen für ein thermodynamisches Sorptionsmodell bereit zu stellen /NEA 11/. Die Herausforderung bleibt ein Modell für komplexe, heterogene Systeme zu entwickeln. Die gefundenen Gleichgewichtskonstanten sind spezifisch für die zugrunde gelegten Sorptionsmodelle. Sie sind daher keine thermodynamischen Daten, die einfach auf andere Sorptionsmodelle übertragen werden können /NEA 11/.

Die sonstigen chemisch-physikalischen Wechselwirkungen sind, wie in vorliegenden Abschnitten dargestellt, zahlreich. In sehr spezifischen Bereichen sind durch eine Vielzahl von Experimenten thermodynamische Ableitungen z. B. von Löslichkeitsgrenzen oder Temperaturabhängigkeiten möglich. Dennoch gelten diese Daten dann nur für wenige, spezielle Systeme. Eine Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit, Sorption, Kinetik oder metastabiler Phasen für belastbare, komplexe Modellrechnungen zur Langzeitsicherheitsanalyse erscheint aufgrund der dazu erforderlichen Datenlage deshalb nicht erreichbar. Die Verbesserung der Datenlage mittels Experimente ist zudem extrem aufwendig, wenn überhaupt möglich. Dagegen erscheint eine zielorientierte Vereinfachung der Experimente zur Beschreibung von generellen Abläufen möglich. Diese bilden dann die Datenbasis von Modellrechnungen, die die Aussage einer Langzeitsicherheitsanalyse verbessern können.



## 5 Datenbankprojekte

Aus unterschiedlichen Anforderungen heraus werden Datensammlungen (auch Datenbanken genannt) erstellt, z. B. um eine Übersicht zu bekommen. Die Datenbanken sind in ihrer Anwendbarkeit auf den gewählten Zweck zugeschnitten. Je nach gewählten Haupt- und Spurenelementen, Konsistenzen bei den berücksichtigten Spezies, Limitierungen bezüglich der angegebenen Ionenstärke und Betrachtung in den Variationsbreiten der Größen Temperatur, Druck und Dichte sind diese für unterschiedliche Anwendungen entwickelt worden.

Eine für eine geochemische Modellierung im Rahmen einer Langzeitsicherheitsanalyse geeignete Datenbank sollte in gleicher Weise

- die thermodynamischen Daten der relevanten Elementen und Nuklide eines Endlagers bereitstellen,
- die Dokumentation zur Datenauswahl beinhalten,
- die Quellen der experimentellen Daten mit Originalliteraturstellen angeben,
- die thermodynamischen Daten der relevanten Festphasen und aquatischen Spezies der relevanten Elemente enthalten und
- sollte konsistent sein, um ein widersprüchliches Ergebnis zu vermeiden.

Das Datenbankprojekt der OECD-NEA (NEA-TDB, Kap. 5.1) wurde ins Leben gerufen um eine derartige thermodynamische Datenbank zu erstellen, die diese Kriterien erfüllt. Die NEA Datenbank kann für hochsalinare Bedingungen nur beschränkt verwendet werden, da unter anderem Pitzer-Parameter nicht angegeben sind. Daher wird im Projekt THEREDA (Kap. 5.2) eine erweiterte Datenbank für diesen Zweck erstellt.

### 5.1 NEA-TDB

Das NEA-TDB Projekt der OECD-NEA stellt eine thermodynamische Datenbank zur Verfügung, die für die Modellierung von geochemischen Prozessen in der Endlagerung von hochradioaktivem Abfall geeignet ist. Dazu wird ein Review der Literatur aus experimentellen Untersuchungen von Expertenteams durchgeführt und der Auswahlprozess dokumentiert. Bisher wurden Reviews über die anorganischen Spezies der Aktiniden

Uran (/NEA 92/, /NEA 03/), Neptunium (/NEA 01/, /NEA 03/), Plutonium (/NEA 01/, /NEA 03/), Americium (/NEA 95/, /NEA 03/) und Thorium /NEA 09/ veröffentlicht. Einige wichtige Spalt- und Aktivierungsprodukte wie Technetium (/NEA 99/, /NEA 03/), Selenium /NEA 05a/, Nickel /NEA 05b/ und Zirkonium /NEA 05c/ wurden ebenfalls bearbeitet. Außerdem wurde für U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni und Zr die Wechselwirkung mit organischen Liganden /NEA 05d/ untersucht. Neben den Reviews der thermodynamischen Daten wurden auch allgemeine Themen zur Modellierung der aquatischen Chemie /NEA 97/ und zu Mischkristallen /NEA 07/ herausgegeben. Die Daten sind ausführlich beschrieben, diskutiert und die Datenauswahl dokumentiert. Die Bände sind als Standardwerk anerkannt.

Alle thermodynamischen Daten in den NEA-TDB-Veröffentlichungen sind für 298,15 K und 0,1 MPa angegeben und gelten für unendliche Verdünnung. Die Datenbank beinhaltet chemische Reaktionen sowie die entsprechenden Reaktionsdaten mit den Unsicherheiten in SI-Einheiten. Angegeben sind die molare Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie ( $\Delta_r G_m^0$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), die molare Standardreaktionsenthalpie ( $\Delta_r H_m^0$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), die molare Standardreaktionsentropie ( $\Delta_r S_m^0$  in  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), die molare Standardreaktions-Wärmekapazität ( $\Delta_r C_{p,m}^0$  in  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und die Gleichgewichtskonstante der Reaktion  $\log_{10}K^0$ .

## 5.2 THEREDA

Das Projekt der „Thermodynamic Reference Database“, kurz THEREDA, entstand 2006 aus dem „Arbeitskreis Thermodynamische Standarddatenbasis“. Projektkoordinator ist die GRS. Beteiligt sind das Karlsruher Institut für Technologie mit dem Institut für Nukleare Entsorgung (KIT-INE), Forschungszentrum Dresden Rossendorf mit dem Institut für Radiochemie (IFR), die Bergakademie Freiberg mit dem Institut für Anorganische Chemie (TU-BAF) und die AF- Consult Switzerland.

Internationale und auch verschiedene nationale thermodynamische Datenbanken (wie z. B. die NEA-TDB, Kap. 5.1) beinhalten Parameter der SIT-Theorie um höhere Ionenstärken zu beschreiben. Die SIT-Theorie reicht aber nicht aus, um verlässliche thermodynamische Rechnungen für alle in Deutschland vorgesehenen Endlagerformationen durchzuführen. So müssen für die (fast) gesättigten Lösungen eines Endlagers im Salz Pitzer-Parameter verwendet werden.

THEREDA erstellt eine konsistente thermodynamische Datenbank mit Pitzer- und SIT-Parametern. Durch ein dokumentiertes kritisches Review der in der Literatur vorhandenen Daten werden abhängige und unabhängige Datensätze erzeugt. Die abhängigen Datensätze werden automatisch neu berechnet, wenn einer der dazugehörigen Parameter sich ändert. Die THEREDA-Datenbank ist frei im Internet (<http://www.thereda.de>) zugänglich und die Datensätze können in verschiedenen Formaten von geochemischen Rechencodes (z. Zt. PHREEQC, Geochemist's Workbench und CHEMAPP sowie im generischen Format JSON) heruntergeladen werden /ALT 11/.

Bisher gab es drei vorgefertigte Datenbasen, die als sogenannte Releases R1, R2 und R3 freigegeben wurden:

Das erste Release (R1) von THEREDA umfasst das ozeanische System mit den Primärspezies von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{4-}$ ,  $\text{H}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (l) bei einer Temperatur von 273,15 K bis 523,15 K je nach System. Ausgegeben wird das R1 für die Codes CHEMAPP, PHREEQC und im generischen Format JSON.

Das zweite Release (R2) enthält Parameterdateien für das System Na, Mg, Ca, Cl - Am(III), Nd(III), Cm(III) -  $\text{H}_2\text{O}$ . Der Gültigkeitsbereich ist für eine Temperatur von 298,15 K. Unterstützte Codes sind CHEMAPP, PHREEQC, Geochemist's Workbench und das generische Format JSON.

Die Freigabe von Daten im dritten Release (R3) erfolgte in Form von Parameterdateien für das System Na, Mg, Ca, K - Cl,  $\text{SO}_4$  -  $\text{HCO}_3/\text{CO}_2(\text{g})$  -  $\text{H}_2\text{O}$ , die für eine Temperatur von 298,15 K gültig sind und die für die Codes CHEMAPP, PHREEQC, Geochemist's Workbench, EQ3/6 (Version 8.0a) sowie das generische Format JSON angegeben werden.

Neben den vorgegebenen Releases können auch einzelne Daten auf der Projektwebseite heruntergeladen werden.

### **5.3 Bewertung**

Die NEA-Datenbank ist qualitativ hochwertig und für die Bewertung von geochemischen Prozessen im Endlager geeignet. Die angegebenen Standardbedingungen schränken jedoch eine Verwendbarkeit für hoch salinare Bedingungen, wie sie z. B. in einem Endlager im Steinsalz auftreten, ein. Die geochemischen Gleichgewichtsmodel-

lierungen in hochsalinaren Lösungen beruhen aktuell auf dem Pitzer-Modell, dessen Parameter experimentell ermittelt werden müssen. Das Projekt THEREDA ist ein Ansatz, der versucht die aktuelle Datenbasis konsistent und qualitätsgesichert abrufbar für verschiedene Programmsysteme zusammenzufassen, um die Modellierung auch für hochsalinare Lösungen zu ermöglichen.

Die aktuell verfügbare Datenbasis ist zwar noch eingeschränkt, stellt jedoch auch für andere Anwendungszwecke in der Salzchemie eine solide Grundlage dar und wird langfristig Unsicherheiten in der geochemischen Modellierung eines Endlagers weiter verringern.

## 6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Der Bericht stellt Grundlagen der Geochemie in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle dar. Das Verhalten der Radionuklide ist stark von den im Endlager befindlichen Materialien, deren Mengen und den sich einstellenden geochemischen Bedingungen abhängig. Relevant sind z. B. die Stahlbehälter mit abgebrannten Brennelementen und verglaste Abfälle. In einem Endlager wird Zement z. B. als Bestandteil von Verschlusssystemen oder zur Streckensicherung im Tonstein Verwendung finden. Je nach gewünschter Funktionalität kann es sich um Salz-, Sorel- oder Normalbeton handeln. Der Bericht geht auf die Bestandteile Zement und Glas und deren Wechselwirkungen näher ein.

Die thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten gelten grundsätzlich, allerdings ist deren modelltechnische Beschreibung aufgrund der zahlreichen und komplexen Zusammenhänge sehr aufwendig und durch unvollständige oder fehlende Daten für Modellparameter erschwert.

Die Glaskorrosion tritt auf, wenn Lösung zur Verfügung steht und durch einen undichten Behälter das Glas erreichen kann. Die Glaskorrosion ist für alle Wirtsgesteine von Bedeutung, denn die Freisetzung der darin fixierten Aktiniden findet näherungsweise kongruent mit der Auflösung der Glasmatrix statt. Das Glaskorrosionsmodell nach /GRA 98/, /GRA 01/ wird vorgestellt und Korrosionsraten (Gleichungen (4.1) und (4.2)) für hochsalinare Bedingungen werden angegeben. Die Korrosionsraten des Modells können an eine andere Zusammensetzung der Lösung, z. B. in einem Endlager im Tonstein, mittels experimenteller Untersuchungen angepasst werden.

Die Verwendung von Zementphasen erfolgt z. B. in Salzbeton für den Schachtverschluss, im Beton für die Einlagerungsbehälter und in Sorelbeton als Streckenverschluss im Salzgestein. Je nach der Art der Zutrittswässer (z. B. Grundwasser, NaCl- oder  $MgCl_2$ -reich) und der Art des Betons (Normal-, Salz- oder Sorelbeton) kommen die Korrosionsmechanismen zum Tragen. Prinzipiell handelt es sich immer zunächst um die Auflösung bzw. Umlösung von Mineralphasen des Bindemittels (Zement-, Sorelphasen), einer damit verbundenen Schwächung der Tragfähigkeit (des Betons) und einer Veränderung der Porosität bzw. Permeabilität des Betonkörpers, die sich sowohl auf die geochemischen Bedingungen und andere Eigenschaften auswirken.

Die Zementkorrosion beinhaltet viele Prozesse gleichzeitig. Die modelltechnische Umsetzung ist aufwendig. Neben der Betrachtung von thermodynamischen Gleichgewichten sind kinetische Prozesse wichtig für die Zementkorrosion. Viele der gebildeten amorphen, gelartigen Phasen werden erst mit der Zeit kristallin. Jedoch liegen für zahlreiche der sich bildenden Mineralphasen zwar thermodynamische Daten, aber nur wenige kinetische Daten vor. Daher ist eine Kinetik der Zementkorrosion in den bisherigen Untersuchungen zur Langzeitsicherheit noch nicht explizit betrachtet worden. Hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf.

Die korrosionsbedingte Veränderung der Eigenschaften von z. B. der Verschlussysteme wird durch eine Variation der Permeabilitäten oder Porositäten modelliert. Der direkte Zusammenhang zwischen der Veränderung der Porosität und Permeabilität durch Mineralneubildungen und -auflösungen wird bisher nicht von den Programmcodes berücksichtigt. Hier besteht Forschungs- und Entwicklungsbedarf.

Die Sorption von Radionukliden an primären oder sekundären Zementphasen sowie eine Mischkristallbildung können eine Möglichkeit zur Rückhaltung von Radionukliden darstellen. Ein Prozessverständnis ist vorhanden, aber es liegen nur wenige Daten für eine reaktive Stofftransportmodellierung vor, die dies berücksichtigen könnte. Hier besteht noch weiterer Forschungsbedarf.

Die Bildung von primärer und sekundärer Minerale und auch verschiedener C(A)SH-Phasen wird in Modellierungen zur Wechselwirkung von Zement und Tonmineralen in Anwesenheit von Lösungen bereits beschrieben (z. B. /FER 06/ oder in /GAU 06a/, /SAV 07/). Die Umwandlung der amorphen in kristalline Phasen wird in reaktiven Stofftransportmodellrechnungen nicht betrachtet, da keine hinreichenden kinetischen Daten für die Umwandlungsraten vorliegen. Ausgefallene Sekundärminerale können numerisch in einer reaktiven Stofftransportrechnung den Porenraum im Tonstein soweit verringern, dass numerisch kein weiterer Stofftransport mehr stattfinden kann.

Thermodynamische Daten müssen sowohl qualitative (d. h. Unsicherheit der experimentellen Bestimmung) und quantitative (ausreichende Anzahl thermodynamischer Daten) Aspekte sowie eine Konsistenz (numerische Konvergenz) aufweisen, um eine thermodynamische Gleichgewichtsrechnung zu ermöglichen.

Reaktive Stofftransportmodelle können weiterentwickelt werden, wenn Daten zur Reaktionskinetik (z. B. Umwandlung amorpher in kristalline Phasen, Auflösungsraten) vorliegen. Auch daraus ergibt sich der weitere Forschungs- und Entwicklungsbedarf:

- **Metastabile Phasen:**  
Das Umwandlungsverhalten metastabiler Phasen (höhere Kristallinitäten) bei Temperaturerhöhungen ist meistens nicht bekannt.
- **Kinetik:**  
Kinetische Vorgänge bestimmen den Ablauf und Umsatz chemischer Reaktionen. Genauso wie thermodynamische Daten kann auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen bzw. bei Temperaturerhöhung nur mit großen Unsicherheiten abgeschätzt werden.
- **Implementierung der Temperaturabhängigkeit der verwendeten Parameter in den geochemischen Codes:**  
Die gängigen geochemischen Codes zur Modellierung von thermodynamischen Daten, wie z. B. EQ 3/6 beinhalten bereits die Möglichkeit Pitzer- oder SIT-Parameter anzuwenden. Der Einfluss der höheren oder veränderlichen Temperaturen wird noch nicht berücksichtigt.
- **Implementierung neuer Daten in den existierenden Datenbanken:**  
Im NEA-TDB-Projekt (Kapitel 5.1) wurde z. B. erst nach einigen Jahren ein Update für die thermodynamischen Daten von U, Np, Pu, Am und Tc herausgegeben /NEA 03/. Die Aktualisierung mit Aufnahme neuer Daten unter Wahrung der Konsistenz bleibt auch weiter erforderlich.
- **Sorption:**  
Sorption wird oft über  $K_d$ -Werte in den Transportrechnungen für die Langzeitsicherheitsuntersuchungen von Endlagern berücksichtigt. Das Sorptionsprojekt der OECD-NEA diente dazu, die Grundlagen für ein thermodynamisches Sorptionsmodell bereit zu stellen /NEA 11/. Die Herausforderung bleibt ein Modell für komplexe, heterogene Systeme zu entwickeln. Die gefundenen Gleichgewichtskonstanten sind spezifisch für die zugrunde gelegten Sorptionsmodelle. Sie sind daher keine thermodynamischen Daten, die einfach auf andere Sorptionsmodelle übertragen werden können /NEA 11/.

Die Datenbankprojekte NEA-TDB und THEREDA dienen als Referenzdatenbanken speziell für Langzeitsicherheitsuntersuchungen und beinhalten konsistente thermody-

namische Daten. Eine Datenbank zur Kinetik von Reaktionen ist nicht bekannt. Daher unterliegen alle geochemischen Modellrechnungen der Einschränkung, dass sie nur für Gleichgewichtsbedingungen gelten. Diese Einschränkung stellt aktuell das größte Hindernis dar, um eine belastbare Berücksichtigung in der Langzeitsicherheitsanalyse zu finden. Aktuelle Entwicklungen, wie die Thermodynamik irreversibler Prozesse oder von Prozessen im Ungleichgewicht, haben noch keinen relevanten Eingang in Untersuchungen zur Endlagersicherheit gefunden.

## Literaturverzeichnis

- /ACK 11/ Acker, M., Müller, M., Barkleit, A., Schott, J., Taut, S., Bernhard, G.: Investigations of Temperature Dependencies for the Complex Formation and Sorption of Eu(III) and Am(III) in the System Actinide/NOM/Natural Clay Stone aquifer, 10. Workshop des BMWi-Verbundsvorhabens "Wechselwirkung und Transport von Actiniden im natürlichen Tongestein unter Berücksichtigung von Huminstoffen und Tonorganika": Karlsruhe, 17.-18. Mai 2011.
- /ALT 03/ Altmaier, M., Metz, V., Neck, V., Müller, R., Fanghänel, T.: Solid-liquid equilibria of  $Mg(OH)_2(cr)$  and  $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O(cr)$  in the system Mg-Na-H-OH-Cl-H<sub>2</sub>O at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 67, No. 19, S. 3595-3601, DOI 10.1016/s0016-7037(03)00165-0, 2003.
- /ALT 11/ Altmaier, M., Brendler, V., Bube, C., Neck, V., Marquardt, C., Moog, H.C., Richter, A., Scharge, T., Voigt, W., Wilhelm, S., Willms, T., Wollmann, G.: THEREDA - Thermodynamische Referenz-Datenbasis. GRS- 265, 863 Seiten, Abschlussbericht, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, AF-Colenco AG, Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf - Institut für Radiochemie (HZDR-IRC), Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Nukleare Entsorgung (KIT-INE), TU Bergakademie Freiberg - Institut für Anorganische Chemie (TU-BAF): Braunschweig, März 2011.
- /AND 10/ Anderson, R.L., Ratcliffe, I., Greenwell, H.C., Williams, P.A., Cliffe, S., Coveney, P.V.: Clay swelling - A challenge in the oilfield. *Earth-Science Reviews*, Vol. 98, No. 3-4, S. 201-216, DOI 10.1016/j.earscirev.2009.11.003, February 2010.
- /APP 05/ Appelo, C.A.J., Postma, D.: *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2. Edition, 649 Seiten, ISBN 04-1536-428-0, A.A. Balkema Publishers: Rotterdam, 2005.

- /APP 10/ Appelo, C.A.J., Van Loon, L.R., Wersin, P.: Multicomponent diffusion of a suite of tracers (HTO, Cl, Br, I, Na, Sr, Cs) in a single sample of Opalinus Clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 74, No. 4, S. 1201-1219, DOI 10.1016/j.gca.2009.11.013, 15. Februar 2010.
- /ATK 06/ Atkins, P.W., Paula, J.d.: *Physical Chemistry*. 8. Edition, ISBN 9780198700722, Oxford University Press: Oxford, 2006.
- /AWW 05/ Awwad, N.S., Daifullah, A.A.M.: Preconcentration of U(VI) from aqueous solutions after sorption using Sorel's cement in dynamic mode. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 264, No. 3, S. 623-628, DOI 10.1007/s10967-005-0762-1, 2005.
- /BAB 85/ Babushkin, V.I., Matveyev, G.M., McHedlov-Petrosyan, O.P.: *Thermodynamics of Silicates*. ISBN 038712750X, Springer-Verlag, Januar 1985.
- /BAR 91/ Barbour, S.L., Yang, N.: The influence of clay-brine interactions on the geotechnical properties of clayey soils of Western Canada, The second international potash technology conference KALI 91: Hamburg, 1991.
- /BAZ 06/ Bazer-Bachi, F., Tevissen, E., Descostes, M., Grenut, B., Meier, P., Simonnot, M.O., Sardin, M.: Characterization of iodide retention on Callovo-Oxfordian argillites and its influence on iodide migration. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, Vol. 31, No. 10-14, S. 517-522, DOI 10.1016/j.pce.2006.04.015, 2006.
- /BER 90/ Berner, U.: A thermodynamic description of the evolution of pore water chemistry and uranium speciation during degradation of Cement. 68 Seiten, PSI-Bericht Nr. 62, Paul Scherrer Institut: Villingen, Juni 1990.
- /BIC 68/ Biczók, I.: *Betonkorrosion - Betonschutz*. Bauverlag: Wiesbaden, 1968.
- /BMU 10/ Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU): *Sicherheitsanforderungen an die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle*. 21 Seiten, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU): Bonn, 30 September 2010.

- /BON 92/ Bonen, D.: Composition and Appearance of Magnesium Silicate Hydrate and Its Relation to Deterioration of Cement-Based Materials. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 75, No. 10, S. 2904-2906, DOI 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05530.x, 1992.
- /BRA 02/ Bradbury, M.H., Baeyens, B.: A Comparison of Apparent Diffusion Coefficients Measured in Compacted Kunigel V1 Bentonite with those Calculated from Batch Sorption Measurements and De (HTO) Data: A Case Study for Cs(I), Ni(II), Sm(III), Am(III), Zr(IV) and Np(V). Technical Report 02-17, Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (NAGRA): Wettingen, Schweiz, December 2002.
- /BRO 83/ Brodda, B.-G., Merz, E.: Zur Wirksamkeit von Tonmineralien als Rückhaltebarriere bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle in Salzgesteinen. Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, Vol. 134, S. 453-466, 1983.
- /CHE 99/ Chen, F., Burns, P.C., Ewing, R.C.: <sup>79</sup>Se: geochemical and crystallo-chemical retardation mechanisms. Journal of Nuclear Materials, Vol. 275, No. 1, S. 81-94, DOI 10.1016/s0022-3115(99)00105-1, October 1999.
- /CLA 00/ Clark, B.A., Brown, P.W.: The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds: Part II. Cement and Concrete Research, Vol. 30, No. 2, S. 233-240, DOI 10.1016/s0008-8846(99)00234-3, February 2000.
- /COR 96/ Cornell, R.M., Schwertmann, U.: The Iron Oxides - Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. ISBN 3527285768, VCH: Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996.
- /DAN 33/ D'Ans, J.: Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze Ozeanischer Salzablagerungen. 254 Seiten, Kali-Forschungsanstalt, 1933.
- /DBE 09/ Deutsche Gesellschaft zum Bau und Betrieb von Endlagern für Abfallstoffe (DBE): Anforderungen an Salzbeton als Baustoff für Abdichtungsbauwerke im Steinsalz. In: Planfeststellungsverfahren zur Stilllegung des Endlagers für radioaktive Abfälle Morsleben - Verfahrensunterlagen, 24 Seiten, G 296, Bundesamt für Strahlenschutz (BFS), 2009.

- /DES 08/ Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M.L., Buschaert, S., Coelho, D., Tevissen, E.: Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Applied Geochemistry*, Vol. 23, No. 4, S. 655-677, DOI 10.1016/j.apgeochem.2007.11.003, April 2008.
- /DOR 94/ Doremus, R.H.: *Glass Science*. 2. Edition, ISBN 0471891746, John Wiley & Sons, 6. Mai 1994.
- /FAN 98/ Fanghänel, T., Kim, J.I.: Spectroscopic evaluation of thermodynamics of trivalent actinides in brines. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 271-273, S. 728-737, DOI 10.1016/s0925-8388(98)00196-0, 1998.
- /FER 06/ Fernández, R., Cuevas, J., Sánchez, L., de la Villa, R.V., Leguey, S.: Reactivity of the cement-bentonite interface with alkaline solutions using transport cells. *Applied Geochemistry*, Vol. 21, No. 6, S. 977-992, DOI 10.1016/j.apgeochem.2006.02.016, June 2006.
- /GAB 91/ Gabrisová, A., Havlica, J., Sahu, S.: Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values. *Cement and Concrete Research*, Vol. 21, No. 6, S. 1023-1027, DOI 10.1016/0008-8846(91)90062-m, November 1991.
- /GAU 02/ Gautschi, A., Lambert, A., Zuidema, P.: Projekt Opalinuston - Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse. Technischer Bericht 02-03, Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (NAGRA): Wettingen, Dezember 2002.
- /GAU 06a/ Gaucher, É.C., Blanc, P.: Cement/clay interactions – A review: Experiments, natural analogues, and modeling. *Waste Management*, Vol. 26, No. 7, S. 776-788, DOI 10.1016/j.wasman.2006.01.027, 2006.

- /GAU 06b/ Gaucher, É.C., Blanc, P., Bardot, F., Braibant, G., Buschaert, S., Crouzet, C., Gautier, A., Girard, J.-P., Jacquot, E., Lassin, A., Negrel, G., Tournassat, C., Vinsot, A., Altmann, S.: Modelling the porewater chemistry of the Callovian-Oxfordian formation at a regional scale. *Comptes Rendus Geosciences*, Vol. 338, No. 12-13, S. 917-930, doi: DOI: 10.1016/j.crte.2006.06.002, 2006.
- /GEH 02/ Géhin, A., Ruby, C., Abdelmoula, M., Benali, O., Ghanbaja, J., Refait, P., Génin, J.-M.R.: Synthesis of Fe(II-III) hydroxysulphate green rust by coprecipitation. *Solid State Sciences*, Vol. 4, No. 1, S. 61-66, 1.2002.
- /GLA 87/ Glasser, F.P., Macphee, D.E., Lachowski, E.E.: Modelling approach to the prediction of Equilibrium Phase Distribution in Slag-Cement Blends and their Solubility Properties. *MRS Proceedings*, Vol. 112, S. 3-12, DOI 10.1557/PROC-112-3, 1987.
- /GRA 98/ Grambow, B.: Beschreibung der kinetischen Barrierenwirkung von HAW-Glas im integrierten Nahfeldmodell. In: Erstellung eines integrierten Nahfeldmodells von Gebinden hochaktiver Abfälle im Salzstock Gorleben: geochemisch fundierter Quellterm für HAW-Glas, abgebrannte Brennelemente und Zement, FZK-INE 015/97, Institut für Nukleare Entsorgung (INE), Forschungszentrum Karlsruhe: Karlsruhe, 11. November 1998.
- /GRA 01/ Grambow, B., Müller, R.: First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 298, No. 1-2, S. 112-124, DOI 10.1016/s0022-3115(01)00619-5, September 2001.
- /GRU 87/ Grube, H., Rechenberg, W.: Betonabtrag durch chemisch angreifende saure Wässer. *Beton*, Heft 11, S. 446-451 und Heft 12, S. 495-498, 1987.
- /HAG 03/ Hagemann, S., Meyer, T.: Projekt Morsleben PSP-Element 9M 232 200 - 11. Endlager Morsleben: Unsicherheits- und Sensitivitätsanalyse zur Korrosion von Salzbeton durch saline Lösungen. 115 Seiten, GRS-A-3184, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Braunschweig, Dezember 2003.

- /HAN 01/ Hansen, H.C.B.: Environmental Chemistry of Iron(II)-Iron(III) LDHs (Green Rusts). In: Layered Double Hydroxides: Present and Future, Rives, V. (Editor), S. 439, ISBN 1-59033-060-9, Nova Science Publisher, Inc.: New York, 2001.
- /HAR 82/ Harvie, C.E., Eugster, H.P., Weare, J.H.: Mineral equilibria in the six-component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO<sub>4</sub>-Cl-H<sub>2</sub>O at 25°C. II: Compositions of the saturated solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 46, No. 9, S. 1603-1618, DOI 10.1016/0016-7037(82)90317-9, 1982.
- /HAR 84/ Harvie, C.E., Møller, N., Weare, J.H.: The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 48, No. 4, S. 723-751, DOI 10.1016/0016-7037(84)90098-x, 1984.
- /HER 02/ Herbert, H.-J., Kasbohn, J., Venz, C., Kull, H., Moog, H.C., Sprenger, H.: Langzeitstabilität von Tondichtungen in Salzformationen. GRS- 185, ISBN 3-931995-53-4, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Braunschweig, Juni 2002.
- /HOL 95/ Holleman, A., Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Vol. 101, ISBN 3-11-012641-9, deGruyter: Berlin, 1995.
- /JAC 04/ Jacob, A.: Matrix Diffusion for Performance Assessment – Experimental Evidence, Modelling Assumptions and Open Issues. Technical Report 04-07, Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (NAGRA), July 2004.
- /JAS 93/ Jasmund, K., Lagaly, G. (Editoren): Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt, 490 Seiten, ISBN 3798509239, Steinkopf: Darmstadt, 1993.

- /JOS 11/ Joseph, C., Schmeide, K., Sachs, S., Brendler, V., Geipel, G., Bernhard, G.: Sorption of uranium(VI) onto Opalinus Clay in the absence and presence of humic acid in Opalinus Clay pore water. *Chemical Geology*, Vol. 284, No. 3-4, S. 240-250, DOI 10.1016/j.chemgeo.2011.03.001, 24 Mai 2011.
- /KIE 37/ Kielland, J.: Individual activity coefficients of ions in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 59, S. 1675-1678, 1937.
- /KIE 11/ Kienzler, B.: Workshop Summary, International Workshop on high Temperature aqueous Chemistry (HiTac): Karlsruhe, 9. November 2011.
- /KIE 12/ Kienzler, B., Altmaier, M., Bube, C., Metz, V.: Radionuclide Source Term for HLW Glas, Spent Nuclear Fuel, and Compacted Hulls and End Pieces (CSD-C Waste). Als Bericht KIT-INE 003/11 zum Arbeitspaket 10, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, KIT-SR 7624, ISBN 978-3-86644-907-7, Karlsruher Institut für Technologie - Institut für Nukleare Entsorgung (KIT-INE): Karlsruhe, 2012.
- /LAG 97/ Lagaly, G., Schulz, O., Zimehl, R.: *Dispersionen und Emulsionen*. ISBN 3-7985-1087-3, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag: Darmstadt, 1997.
- /LAS 98/ Lasaga, A.C.: *Kinetic theory in the earth sciences*. Princeton Series in Geochemistry, ISBN 0691037485, Princeton University Press: Princeton, Oktober 1998.
- /LEA 03/ Odler, I.: Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. In: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4. Edition, Hewlett, P.C. (Editor), S. 241-297, ISBN 978-0-7506-6256-7, Butterworth-Heinemann: Oxford, 2003.
- /LIH 01/ Lieser, K.H.: *Nuclear and Radiochemistry*. 2. Edition, ISBN 3-527-30317-0, Wiley-VCH: Berlin, 2001.
- /LUC 96/ Luckscheiter, B., Nesovic, M.: *Langzeitsicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle: entwicklung und Charakterisierung eines Glasprodukts für den HAWC der WAK*. FZKA 5825, Forschungszentrum Karlsruhe - Institut für Nukleare Entsorgung (FZK-INE): Karlsruhe, September 1996.

- /MAR 09/ Marty, N.C.M., Tournassat, C., Burnol, A., Giffaut, E., Gaucher, É.C.: Influence of reaction kinetics and mesh refinement on the numerical modelling of concrete/clay interactions. *Journal of Hydrology*, Vol. 364, No. 1–2, S. 58-72, DOI 10.1016/j.jhydrol.2008.10.013, 15 January 2009.
- /MET 04/ Metz, V., Bauer, A., Vejmelka, P., Schlieker, M., Soballa, E., Rabung, S., Kerner, N., Kisely, T., Hilpp, S., Seither, A., Hentschel, D., Lützenkirchen, J., Kienzler, B.: Fachliche Begleitung des Projekt Langzeitsicherheitsnachweis: Nachweis der geochemischen Wirksamkeit von Versatzstoffen aus Mg-Hydroxid / Mg-Oxychlorid in Q-lösung. Abschlussbericht, FZK-INE 006/04, Forschungszentrum Karlsruhe - Institut für Nukleare Entsorgung (FZK-INE): Karlsruhe, 2004.
- /MEU 05/ Meunier, A.: *Clays*. 472 Seiten, ISBN 3-54021667-7, Springer: Berlin, Heidelberg, 2005.
- /MEY 03/ Meyer, T., Herbert, H.-J., Schmidt-Döhl, F.: Projekt Morsleben PSP-Element 9M 232 200 - 11/12. Endlager Morsleben: Korrosion von Salzbeton durch saline Lösungen. 197 Seiten, GRS-A-3170, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Braunschweig, Oktober 2003.
- /MEY 04/ Meyer, T., Herbert, H.-J.: Untersuchung der chemischen und hydromechanischen Wechselwirkungen von Ton/Zement-Systemen. ECOCLAY Phase II. 241 Seiten, GRS-A-3281, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Braunschweig, November 2004.
- /MIL 00/ Miller, W.M., Alexander, W.R., Chapman, N.A., McKinley, I.G., Smellie, J.A.T.: *Geological Disposal of Radioactive Wastes and Natural Analogues*. Waste Management Series, Vol. 2, ISBN 978-0080438528, Pergamon Press: Amsterdam, 2000.
- /MÜL 11/ Müller-Hoeppe, N.: Materialspezifikationen für Filter/Aufsättigungs- und Widerlager/Speicherelemente sowie eines Langzeitdichteelementes für die Planung von Schacht- und Streckenverschlüssen. Arbeitspaket AP 9.1.2, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, Entwurf, DBE TECHNOLOGY GmbH: Peine, 11.02.2011.

- /NEA 92/ Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R.J.M., Lemire, R.J., Muller, A.B., Nguyen-Trung, C., Wanner, H.: Chemical Thermodynamics of Uranium. Chemical Thermodynamics, Vol. 1, Organization for Economic Co-operation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA), 1992.
- /NEA 95/ Silva, R.J., Bidoglio, G., Rand, M.H., Robouch, P.B., Wanner, H., Puigdomenech, I.: Chemical Thermodynamics of Americium. Chemical Thermodynamics, Vol. 2, Organization for Economic Co-operation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA), 1995.
- /NEA 97/ Grenthe, I., Puigdomenech, I. (Editoren): Modelling in Aquatic Chemistry, 724 Seiten, ISBN 92-64-15569-4, Organization for Economic Co-operation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA): Paris, 1997.
- /NEA 99/ Rand, M.H., Anderegg, G., Wanner, H., Rard, J.D.: Chemical Thermodynamics of Technetium. Chemical Thermodynamics, Editoren: Sandino, A., Ostholts, E., Vol. 3, 544 Seiten, ISBN 0444503781, Organization for Economic Co-operation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA), December 1999.
- /NEA 01/ Lemire, R.J., Fuger, J., Spahiu, K.: Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium. Chemical Thermodynamics, Vol. 4, ISBN 0-444-50379-X, Organization for Economic Co-operation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA), May 2001.
- /NEA 03/ Guillaumont, R., Fanghänel, T., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Palmer, D.A., Rand, M.H.: Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium. Chemical Thermodynamics, Editoren: Mompean, F.J., Domenech-Orti, C., Ben-Said, K., Illemassène, M., Vol. 5, ISBN 0444514015, Organization for Economic Co-operation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA), 2003.
- /NEA 05a/ Olin, Å., Noläng, B., Öhman, L.-O., Osadchii, E., Rosén, E.: Chemical Thermodynamics of Selenium. Chemical Thermodynamics, Vol. 7, ISBN 0444514031, Organization for Economic Co-operation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA), 2005.

- /NEA 05b/ Gamsjäger, H., Bugajski, J., Gajda, T., Lemire, R.J., Preis, W.: Chemical Thermodynamics of Nickel. Chemical Thermodynamics, Vol. 6, ISBN 0-444-51802-9, Organization for Economic Co-operation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA), 2005.
- /NEA 05c/ Ekberg, C., Brown, P.L., Curti, E., Grambow, B.: Chemical Thermodynamics of Zirconium. Chemical Thermodynamics, Vol. 8, ISBN 0444518037, Organization for Economic Co-operation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA), 19. December 2005.
- /NEA 05d/ Hummel, W., Anderegg, G., Mompean, F.J.: Chemical Thermodynamics of Compounds and Complexes of U, Np, Pu, Am, Tc, Se, Ni and Zr with Selected Organic Ligands. Chemical Thermodynamics, Vol. 9, ISBN 0444514023, Organization for Economic Co-operation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA), December 2005.
- /NEA 07/ Bruno, J., Bosbach, D., Kulik, D., Navrotsky, A.: Chemical Thermodynamics of Solid Solutions of interest in Nuclear Waste Management Chemical Thermodynamics, Vol. 10, ISBN 926402655X, Organization for Economic Co-operation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA), 2007.
- /NEA 09/ Rand, M.H., Fuger, J., Grenthe, I., Neck, V., Rai, D.: Chemical Thermodynamics of Thorium. Chemical Thermodynamics, Vol. 11, ISBN 926405667X, Organization for Economic Co-operation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA), 4. Februar 2009.
- /NEA 11/ Organization for Economic Co-operation and Development - Nuclear Energy Agency (OECD-NEA): From Thermodynamics to the safety case, TDB and Sorption Projects Symposium Proceedings. Karlsruhe, Germany 17-19 May 2010. 54 Seiten, NEA/RWM/NSC/TDB4(2011)3, October 2011.
- /NEC 09/ Neck, V., Altmaier, M., Rabung, T., Lützenkirchen, J., Fanghänel, T.: Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl<sub>2</sub>, and CaCl<sub>2</sub> solutions: Solubility, hydrolysis, and ternary Ca-M(III)-OH complexes. Pure and Applied Chemistry, Vol. 81, No. 9, S. 1555-1568, DOI 10.1351/PAC-CON-08-09-05, 04.08.2009.

- /PEI 11/ Peiffer, F.: Abfallspezifikation und Mengengerüst. Basis Ausstieg aus der Kernenergienutzung (Juli 2011). Bericht zum Arbeitspaket 3, Vorläufige Sicherheitsanalyse für den Standort Gorleben, GRS-278, ISBN 978-3-939355-54-0, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH: Köln, September 2011.
- /PIT 91/ Pitzer, K.S.: Ion interaction approach: theory and data correlation. In: Activity coefficients in electrolyte solutions, 2. Edition, Pitzer, K.S. (Editor), S. 75-153, CRC Press Inc.: Boca Raton, Florida, USA, 1991.
- /PUS 83/ Pusch, R.: Stability of bentonite gels in crystalline rock - Physical aspects. SKBF/KBS Technical Report 83-04, Svensk Kärnbränslehantering AB (SKB): Stockholm, 1983.
- /RAO 04/ Rao, L., Srinivasan, T.G., Garnov, A.Y., Zanonato, P., Di Bernardo, P., Bismondo, A.: Hydrolysis of neptunium(V) at variable temperatures (10–85°C). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 23, S. 4821-4830, DOI 10.1016/j.gca.2004.06.007, 1 December 2004.
- /REG 80/ Register, J.K., Brookins, D.G., Register, M.E., Lambert, S.J.: Clay mineral-brine interactions during evaporite formation: Lanthanide distribution in Wipp samples. In: *The scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Vol. II, Northrup, C.J.M. (Editor), S. 445-452, Plenum Press, New York, 1980.
- /ROT 01/ Roth, G., Weisenburger, S.: Verglasungstechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe für hochradioaktive flüssige Abfälle. In: *Radioaktivität und Kernenergie*, S. 103-115, ISBN 3923704267, Forschungszentrum Karlsruhe: Karlsruhe, 2001.
- /ROU 05/ Roussel-Debet, S., Colle, C.: Comportement de radionucléides (Cs, I, Sr, Se, Tc) dans le sol : proposition de valeurs de Kd par défaut. *Radioprotection* Vol. 40, No. 2, S. 203-229, DOI 10.1051/radiopro:2005008, 17 June 2005.

- /RYAN 96/ Ryan, J.N., Elimelech, M.: Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 107, S. 1-56, 1996.
- /SAV 07/ Savage, D., Walker, C., Arthur, R., Rochelle, C., Oda, C., Takase, H.: Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, Vol. 32, No. 1-7, S. 287-297, DOI 10.1016/j.pce.2005.08.048, 2007.
- /SCH 11/ Schmeide, K., Joseph, C., Steudtner, R.: Temperature dependence of complexation, sorption and diffusion in the system uranium(VI)/clay organics/clay rock, 10. Workshop des BMWi-Verbundsvorhabens "Wechselwirkung und Transport von Actiniden im natürlichen Tongestein unter Berücksichtigung von Huminstoffen und Tonorganika": Karlsruhe, 17.-18. Mai 2011.
- /SHI 56/ Shipko, F.J., Douglas, D.L.: Stability of ferrous hydroxide precipitates. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 60, S. 1519-1523, 1956.
- /SKA 02/ Skalny, J., Marchand, J., Odler, I.: *Sulfate Attack on Concrete*. Modern Concrete Technology, ISBN 419-24550-2, Spon Press: London, März 2002.
- /SKE 10/ Skerencak, A.: *Spektroskopische und thermodynamische Untersuchungen zur Komplexierung von trivalentem Curium mit anorganischen Liganden bei erhöhten Temperaturen*. Dissertation, 181 Seiten, Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg: Heidelberg, 11. Mai 2010.
- /SKI 06/ Skipper, N.T., Lock, P.A., Titiloye, J.O., Swenson, J., Mirza, Z.A., Howells, W.S., Fernandez-Alonso, F.: The structure and dynamics of 2-dimensional fluids in swelling clays. *Chemical Geology*, Vol. 230, No. 3-4, S. 182-196, DOI 10.1016/j.chemgeo.2006.02.023, 22 June 2006.
- /SME 98/ Smellie, J.A.T. (Editor): *MAQARIN natural analogue study: Phase III*, 401 Seiten, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co (SKB): Stockholm, 1998.

- /SPO 08/ Sposito, G.: The Chemistry of Soils. 2. Edition, ISBN 978-0195313697, Oxford University Press: New York, 30. April 2008.
- /STU 96/ Stumm, W., Morgan, J.J.: Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Environmental Science and Technology, Editoren: Schnoor, J.L., Zehnder, A., 3. Edition, 1022 Seiten, ISBN 0-471-51185-4, Jon Wiley & Sons: New York, September 1995.
- /TIN 06/ Tinseau, E., Bartier, D., Hassouta, L., Devol-Brown, I., Stammose, D.: Mineralogical characterization of the Tournemire argillite after in situ interaction with concretes. Waste Management, Vol. 26, No. 7, S. 789-800, DOI 10.1016/j.wasman.2006.01.024, 2006.
- /USD 98/ Usdowski, E., Dietzel, M.: Atlas and Data of Solid-Solution Equilibria of Marine Evaporites. ISBN 3-540-62848-7, Springer: Berlin, 1998.
- /VDZ 02/ Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Zement Taschenbuch 2002. 50. Edition, ISBN 376404274, Verlag Bau + Technik: Düsseldorf, 2002.
- /VLO 04/ Van Loon, L.R., Soler, J.M.: Diffusion of HTO, Cl-36, I-125 and Na-22 in Opalinus Clay: Effect of Confining Pressure, Sample Orientation, Sample Depth and Temperature. PSI Bericht Nr. 04-03, Paul Scherrer Institut (PSI): Villingen, February 2004.
- /VOE 02/ Voegelin, A., Kretzschmar, R.: Stability and Mobility of Colloids in Opalinus Clay. Technical Report 02-14, Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle (NAGRA): Wettingen, December 2002.
- /WAK 11/ Wiederaufbereitungsanlage Karlsruhe (WAK): Verglasungsbetrieb abgeschlossen – der Ofen ist entleert. [HTML], Stand vom 26.11.2010, erreichbar unter: <http://www.ewn-gmbh.de/ewngruppe/wak/wiederaufarbeitungsanlage/verglasungsanlage-vek/verglasungsbetrieb-abgeschlossen.html>, zitiert am 1.12.2011.

- /WIK 11/ Wikipedia: Periodensystem der Elemente. [PNG], Stand vom 11.07.2011, erreichbar unter:  
[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d2/Periodic\\_table\\_%28German%29.svg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d2/Periodic_table_%28German%29.svg), zitiert am 21.12.2011.
- /ZAN 04/ Zanonato, P., Di Bernardo, P., Bismondo, A., Liu, G., Chen, X., Rao, L.: Hydrolysis of Uranium(VI) at Variable Temperatures (10–85 °C). Journal of the American Chemical Society, Vol. 126, No. 17, S. 5515-5522, DOI 10.1021/ja0398666, 01. Mai 2004.
- /ZIM 03/ Zimmer, P.: Bildung von Sekundärphasen bei der Korrosion von verglasten Nuklearen-Abfällen. FZKA 6910, 194 Seiten, Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften, Universität Karlsruhe: Karlsruhe, 25. Juni 2003.

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Gemessene Eh-Werte aus natürlichen Grundwässern im Vergleich zu berechneten Eh-Werten der einzelnen Spezies /APP 05/ .....	12
Abb. 2.2	Eh-pH-Diagramm für Wasser /APP 05/ .....	13
Abb. 2.3	Periodensystem der Elemente /WIK 11/ .....	14
Abb. 2.4	Elektronenkonfiguration der Aktinide /LIH 01/ .....	15
Abb. 2.5	Oxidationsstufen der Lanthaniden a) und Aktinide b) /LIH 01/ .....	15
Abb. 2.6	Ionenradien der Aktiniden und Lanthanide mit einer Ladung von +3 und +4 /LIH 01/ .....	16
Abb. 2.7	Vergleich unterschiedlicher Komplexierungsmöglichkeiten (in der Zwischenschicht, innersphärisch und aussersphärisch) von Kationen am Beispiel von Montmorillonit /SPO 08/ .....	19
Abb. 3.1	Schematische Darstellung der Bildung der Hydratphasen und der Gefügeentwicklung bei der Hydratation von Zement /VDZ 02/ .....	26
Abb. 3.2	Vergleich zwischen einem Kristallgitter von Hoch-Cristobalit a) und einem Glasnetzwerk b) von SiO <sub>2</sub> .....	29
Abb. 3.3	Skizze des Einbaus von Gd <sup>3+</sup> in eine Silikatglas-Struktur /ZIM 03/ .....	30
Abb. 3.4	a) Stufenweises Quellen von Montmorillonit während des kristallinen Quellvorgangs; b) Eine lineare Zunahme des Zwischenschichtabstandes wird bei der osmotischen Quellung beobachtet /SKI 06/ .....	33
Abb. 3.5	Phasendiagramm für das System Na <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -MgCl <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -MgSO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O bei 25 °C und mit Sättigung von Halit /USD 98/ .....	36

Abb. 3.6	Dreiecks-Phasendiagramm des $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-K}_2\text{Cl}_2\text{-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Systems bei 25 °C mit den Endgliedern Mg, K und $\text{SO}_4$ /USD 98/ (Mineralnamen siehe Tab. 3.4).....	37
Abb. 3.7	Temperaturabhängigkeit in [°C] verschiedener Punkte mit invarianter Zusammensetzung (Großbuchstaben) bei unterschiedlicher $\text{Mg}^{2+}$ -Konzentration /USD 98/ (Mineralnamen siehe Tab. 3.4).....	38
Abb. 4.1	Schematische Darstellung der Glaskorrosion mit der Vorwärtsreaktionsrate $k_+$ und der Langzeitkorrosionsrate $r_\infty$ nach dem Modell von /GRA 98/.....	42
Abb. 4.2	Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Zeit (verändert nach /GRA 98/, aus /KIE 12/) .....	43
Abb. 4.3	Berechnete Kurzzeit- und gemessene Langzeitauflösungsrate von HLW-Glas /KIE 12/ .....	44
Abb. 4.4	Schematische Darstellung des diffusiven Magnesiumsulfat-Angriffs und der mikrostrukturellen Veränderung eines Portlandzementes /BON 92/ (zitiert in /MEY 03/, /MEY 04/) .....	49
Abb. 4.5	Schematische Darstellung des advektiven Magnesiumsulfat-Angriffs und der mikrostrukturellen Veränderung eines Portlandzementes (erweitert nach /BON 92/, zitiert in /MEY 03/, /MEY 04/) .....	49
Abb. 4.6	Zement – Bentonit Wechselwirkung als gekoppeltes, nicht lineares System /SAV 07/.....	53
Abb. 4.7	Schema der potentiellen Sequenz der Bildung von sekundären Mineralen bei der Migration von hochalkalischen Lösungen durch einen Bentonit /SAV 07/.....	53
Abb. 4.8	U(VI)-Sorption an Opalinuston mit unterschiedlichem Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis (S/L) /JOS 11/ .....	57

Abb. 4.9	Van't Hoff-Diagramm zur Sorption von U(VI) an Opalinuston bei verschiedenen Temperaturen /SCH 11/.....	58
Abb. 4.10	Van't Hoff-Diagramm zur Sorption von Eu(III) an Opalinuston bei verschiedenen Temperaturen /ACK 11/.....	58
Abb. 4.11	Van't Hoff-Diagramm zur Sorption von Eu(III) an Opalinuston bei verschiedenen Temperaturen unter Variation der Eu(III)-Konzentration /ACK 11/.....	59
Abb. 4.12	Der Porenraum von Tonstein am Beispiel von Opalinuston /APP 10/.....	61
Abb. 4.13	Löslichkeit von Nd(OH) <sub>3</sub> in Abhängigkeit vom pH <sub>m</sub> -Wert (-lg[H <sup>+</sup> ] in mol·kg <sup>-1</sup> ) bei verschiedenen Konzentrationen (M = mol·kg <sup>-1</sup> ) von NaCl /NEC 09/.....	64
Abb. 4.14	Löslichkeit von Nd(OH) <sub>3</sub> in Abhängigkeit vom pH <sub>m</sub> -Wert (-lg[H <sup>+</sup> ] in mol·kg <sup>-1</sup> ) in CaCl <sub>2</sub> und MgCl <sub>2</sub> -Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen (M = mol·kg <sup>-1</sup> ) /NEC 09/.....	65
Abb. 4.15	Normierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) im Temperaturbereich 25 – 200 °C bei a) [NO <sup>3-</sup> ] <sub>total</sub> = 0.10 m, b) [NO <sup>3-</sup> ] <sub>total</sub> = 0.51 m, c) [NO <sup>3-</sup> ] <sub>total</sub> = 1.03 m, d) [NO <sup>3-</sup> ] <sub>total</sub> = 2.14 m, e) [NO <sup>3-</sup> ] <sub>total</sub> = 3.33 m, f) [NO <sup>3-</sup> ] <sub>total</sub> = 4.61 m, mit m = mol · (kg H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> /SKE 10/.....	67



## Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1	Auszug aus den in einem Salzbeton vorkommenden Mineralphasen /MEY 04/.....	25
Tab. 3.2	Übersicht über wichtige Eisenphasen .....	28
Tab. 3.3	Einteilung von Schichtsilikaten, verändert nach /JAS 93/.....	31
Tab. 3.4	Wichtige im $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-K}_2\text{Cl}_2\text{-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -System ausfallende Festphasen /USD 98/ .....	36
Tab. 3.5	Punkte im Phasendiagramm des $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-K}_2\text{Cl}_2\text{-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Systems bei 25 °C und deren Gleichgewichtsphasen /USD 98/ (Mineralnamen siehe Tab. 3.4).....	38
Tab. 3.6	Laugenzusammensetzungen [Mol Salz gelöst in $10^3$ Mol Wasser] an verschiedenen invarianten Punkten im Phasendiagramm des $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-K}_2\text{Cl}_2\text{-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Systems bei 25 °C /USD 98/ ...	38
Tab. 3.7	Zusammensetzung verschiedener experimentell verwendeter Lösungen bei 25 °C mit den Konzentrationen [ $\text{mol}\cdot(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ ] /MET 04/, /MEY 04/ .....	39
Tab. 4.1	Gemessene Gleichgewichts-Siliziumkonzentration bei der Auflösung von HLW-Glas /KIE 12/.....	44

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

Schwertnergasse 1  
**50667 Köln**

Telefon +49 221 2068-0

Telefax +49 221 2068-888

Forschungszentrum

**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](http://www.grs.de)