



Gesellschaft für Anlagen-
und Reaktorsicherheit
(GRS) mbH

Indikatoren für die
Erfüllung der
allgemeinen
Anforderung "günstige
hydrochemische
Bedingungen"

(PSP Nr. 9X004)

Indikatoren für die Erfüllung
der allgemeinen Anforderung
"günstige hydrochemische
Bedingungen"

Larue, J. (GRS)
Brasser, Th. (GRS)
Fischer-Appelt, K. (GRS)
Moenig, J. (GRS)
Kienzler, B. (FZK-INE)
Schüßler, W. (FZK-INE)
Metz, V. (FZK-INE)

August 2001

Auftrags-Nr.: 551180

Anmerkung:

Dieser Bericht ist von der GRS und dem FZK-INE im Rahmen des Vorhabens "Fachliche Unterstützung des BMU-Arbeitskreises zur Auswahl von Endlagerstandorten" (PSP Nr. 9X004) erstellt worden. Der Auftraggeber behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit seiner Zustimmung zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt werden bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.

Der Bericht gibt die Auffassung und Meinung der Auftragnehmer wieder und muss nicht mit der Meinung des Auftraggebers übereinstimmen.

Inhaltsverzeichnis - Anlagenband -

Anlage 1: GRS mbH

**Hydrochemischer Charakter von Tiefenwässern in ausgewählten
Regionen Deutschlands**

Anlage 2: FZK-INE

**Ermittlung von Eignungskriterien von geologischen Formationen für
die Endlagerung radioaktiver Abfälle mittels geochemischer Analyse**

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Definition und Abgrenzung des Begriffs „Tiefenwasser“	2
3	Zusammenfassung der hydrochemischen Beschaffenheit von Tiefenwässern in Deutschland	3
4	Ableitung von Kriterien	9
4.1	Ableitung von hydrochemischen Kriterien	9
4.2	Mögliche Vorgehensweise	15
5	Zusammenfassung und Ausblick	17
6	Literatur	19

Die diesem zusammenfassenden Hauptbericht zugrunde liegenden Ergebnisberichte der Arbeitsgruppe wurden in dem separaten Anlagenband **GRS-A-2939a** dokumentiert:

Anlage 1: GRS mbH

Hydrochemischer Charakter von Tiefenwässern in ausgewählten Regionen Deutschlands

Anlage 2: FZK-INE

Ermittlung von Eignungskriterien von geologischen Formationen für die Endlagerung radioaktiver Abfälle mittels geochemischer Analyse

1 Einleitung

Der Arbeitskreis Auswahlverfahren Endlagerstandorte (AkEnd) hat eine Liste mit allgemeinen Anforderungen an Endlagerstandorte sowie die auf diese Anforderungen bezogenen Eigenschaften und Indikatoren zur wirtsgesteinsunabhängigen Identifizierung und Beurteilung "Günstiger geologischer Gesamtsituationen" erstellt.

Zur Vertiefung dieser allgemeinen Anforderungen hat eine Arbeitsgruppe, bestehend aus dem Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des FZ Karlsruhe, der GRS Braunschweig sowie der GRS Köln, den Kenntnisstand zur hydrochemischen Zusammensetzung tiefer geologischer Wässer dokumentiert, wobei im wesentlichen auf Standardwerke zurückgegriffen wurde. Darüber hinaus hat die Arbeitsgruppe geprüft, inwieweit sich zum jetzigen Zeitpunkt der Verfahrensentwicklung hydro- und geochemische Indikatoren in quantitative bzw. qualitative Kriterien umsetzen lassen.

Dabei war das schrittweise Vorgehen einer möglichen Standortauswahl und die beim jeweiligen Verfahrensschritt vorliegenden Kenntnisse und Daten zu berücksichtigen. Naturgemäß können in dem hier betrachteten ersten Verfahrensschritt (Ausweisung von Gebieten) Kriterien weniger spezifisch angegeben werden als es in den nachfolgenden Schritten mit einer erweiterten Datenbasis möglich sein wird.

Zunächst sollten typische Tiefenwasserprovinzen eruiert und die vorhandene Datenbasis zusammengestellt werden. Darüber hinaus sollten hydro- und geochemische Kriterien abgeleitet werden, mit deren Hilfe Provinzen, Regionen und ggf. Standorte identifizierbar werden, in denen sich das chemische Milieu der Tiefenwässer u.a. durch Robustheit und langfristige Stabilität auszeichnet. Anhand von Referenzwässern, die für bestimmte Formationen charakteristisch sind, sollte die Vorgehensweise für die Kriterienanwendung exemplarisch aufgezeigt werden.

Im Ergebnis dieser Studie sollten bevorzugt, und durch geochemische Modellrechnungen nachvollziehbar, solche Gesteinskomplexe ermittelt werden, deren Wässer sich im Gleichgewicht mit dem Mineralbestand des Gesteinskörpers befinden bzw. die ein stabil gepuffertes pH- und E_H -Milieu aufweisen, so dass die Integrität eines geplanten Endlagers durch natürlich zirkulierende Wässer nicht beeinträchtigt wird.

2 Definition und Abgrenzung des Begriffs „Tiefenwasser“

Im Gegensatz zum Begriff „Grundwasser“, der durch die DIN 4049 festgelegt ist, existiert eine einheitliche, allgemein anerkannte Definition für den Ausdruck „Tiefenwasser“ nicht.

Die Abgrenzung des Tiefenwassers, für das auch die Synonyme „tiefes Grundwasser“ /HÖL 89/, „Tiefengrundwasser“ /MÜL 97/ oder „totes Wasser“ /MAT 94/ verwendet werden, geschieht in der Regel nach einem der folgenden Gesichtspunkte:

- aus tiefem Grundwasserstockwerk stammend
- langsame Zirkulation, lange Verweilzeit im Untergrund
- hohes Alter (Tritium-frei, C14-arm oder -frei)
- hoher Gehalt an gelösten Mineralstoffen
- frei von anthropogenen Verunreinigungen
- frei von atomarem Sauerstoff und Nitrat (reduzierende Eigenschaften)
- erhöhte Temperaturen
- Zirkulationstiefe weit unterhalb Vorflutniveau

Einige Autoren lassen Tiefenwasser ab einer Tiefe beginnen, wo das Grundwasser chemisch einen bestimmten, weltweit anzutreffenden Habitus /SEI 83/ annimmt. Andere sehen Tiefenwasser dort anstehen, wo nur eine sehr eingeschränkte Grundwasserbewegung vorhanden ist oder wenn die Zirkulationstiefe des Grundwassers mehrere 100 m unterhalb des Vorflutniveaus liegt. Als Obergrenze gibt /HÖL 89/ beispielsweise für den norddeutschen Raum 250 bis 300 m unter Vorflutniveau an. In neueren Arbeiten wird die Abgrenzung zwischen oberflächennahem Wasser bzw. Tiefenwasser auch anhand des Alters der Wässer vorgenommen. Die Altersbestimmung erfolgt dabei durch Messung der Konzentration bestimmter Isotope bzw. Isotopenkombinationen.

Aufgrund der in größerer Tiefe allgemein sehr kleinen hydraulischen Gradienten weisen Tiefenwässer oft eine äußerst geringe Transportgeschwindigkeit auf. Die Verweildauer im Untergrund liegt nach /HÖL 89/ in der Größenordnung menschlich-historischer Zeiten, beträgt also mehrere 1000 Jahre. In vielen Fällen besteht bei

langer Kontaktdauer des Tiefenwassers zu seinem Umgebungsgestein die Tendenz zur Einstellung eines thermodynamischen Lösungsgleichgewichtes, das aufgrund von häufigen Störungen aber i. d. R. nicht immer erreicht wird. In Abhängigkeit von der Löslichkeit der in der Zirkulationstiefe anstehenden Gesteine weisen Tiefenwässer eine mehr oder weniger hohe Mineralisation auf, wenngleich dies aus den oben genannten Gründen nicht als alleiniges Kriterium für das Vorliegen von Tiefenwasser gelten kann.

Grundwässer allein aufgrund eines hohen Gesamtioneninhalts als Tiefenwässer zu bezeichnen wäre unpräzise, da der Mineralisationsgrad nicht nur von der Verweildauer im Untergrund abhängt, sondern in viel stärkerem Maße von Angebot und Art leichtlöslicher Minerale bestimmt wird. So können oberflächennahe Grundwässer in küstennahen Gebieten oder in der Nähe oberflächennaher Salzvorkommen einen vielfach höheren Lösungsinhalt aufweisen, als mehrere 100 m tiefe Grundwasservorkommen in Kristallingebieten. Ebenso wenig ist die Wassertemperatur ein eindeutiger Hinweis auf eine bestimmte Zirkulationstiefe, da die Temperatur u. a. auch von der regional unterschiedlichen geothermischen Tiefenstufe abhängt.

Genetisch kann es sich bei Tiefenwasser sowohl um synsedimentär konserviertes (konnotes) Wasser als auch um ursprünglich aus Niederschlagsinfiltrationen gespeiste Grundwasservorkommen handeln, die weder meteorische noch Vorratswässer darstellen. Zu den Tiefenwässern gehören auch magmatische Wässer, die aus Differentiationsprozessen während des Erstarrens von Tiefengesteinen (Plutoniten) abgespaltet wurden.

Als **Formationswässer** werden Grundwässer bezeichnet, die - an eine bestimmte geologische Formation gebunden - weitgehend stagnierend sind und in einem nur sehr geringen Austausch mit Wässern anderer Formationen stehen. Derartige Wässer befinden sich weitgehend im chemischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Gestein.

3 Zusammenfassung der hydrochemischen Beschaffenheit von Tiefenwässern in Deutschland

Anlage 1 enthält eine ausführliche Dokumentation der hydrochemischen Tiefenwasserverhältnisse zu folgenden Regionen:

- Norddeutsches Tiefland
- Mesozoische Deckgebirgsstrukturen: Westfälisch-Lippisches und Niedersächsisches Bergland, Hessische Senke, Pfälzer Wald, Schwäbisch-Fränkisches Schichtstufenland, Thüringer Becken
- Subvariszische Saumsenke (Steinkohleengebirge Ruhrgebiet) und Münsteraner Kreidebucht
- Molasse-Becken (alpine Vortiefe)

Diese Auswahl orientiert sich an folgenden geologischen Verhältnissen, die für die spätere Standortauswahl eines Endlagers für radioaktive Abfälle von besonderer Relevanz sind:

- Sedimentäre Beckenstrukturen mit gering permeablen Tonsteinen großer Mächtigkeit und Verbreitung
- Regionen ohne jungen Vulkanismus, Wärmeanomalien oder aktive Störungstektonik, wie sie z.B. im Bereich des Oberrheingrabens, der Niederrheinischen Bucht oder in Teilen des Rheinischen Schiefergebirges auftreten.
- Gebiete mit weitgehend ebenem Relief, bei denen mit Tiefenwasservorkommen bereits in wenigen 100 m Tiefe gerechnet werden kann.

Gebirgsregionen, bei denen hohe hydraulische Gradienten vermutlich auch noch in großen Tiefen auftreten wie Schwarzwald, Spessart, Harz etc. werden in dieser Studie nicht betrachtet.

In weiten Teilen der ausgewählten Gebiete lässt sich häufig eine dreigeteilte vertikale Grundwasser-Stockwerksgliederung beobachten. Die oberflächennahen meteorischen Grundwässer weisen (bei Anwesenheit carbonathaltiger Gesteine) deutliche **Hydrogencarbonat**-Gehalte auf. Sie sind sauerstoffhaltig und gering mineralisiert. Die Fließgeschwindigkeit ist hoch, die Zirkulationstiefe liegt oberhalb des Vorflutniveaus.

Im darunter liegenden Stockwerk (oft in 50 bis 100 m Tiefe) folgen sauerstoffärmere bis -freie **Sulfat-Wässer**. Ihre Herkunft ist in der Regel an die Salinare des Zechsteins und des Mesozoikums geknüpft und rührt von der Auflösung der dortigen Gips- und

Anhydrit-Vorkommen. CaSO_4 -Wässer können allerdings nur dort auftreten, wo sie nicht in einem intensiven Kontakt mit reduzierenden bituminösen Gesteinen (Lias-Tone, Serpilit, Wealdentone etc.) stehen.

Die Sulfatwässer gehen in der Tiefe (häufig ab ca. 200 m) in **Natriumchlorid-Wässer** mit NaCl-Gehalt über 14 g/kg (Solon) über. Oft weisen sie eine erhöhte Temperatur von $>20^\circ\text{C}$ auf (Thermalsolen). Als potentielle Salzlieferanten kommen im Besonderen die mächtigen Steinsalzvorkommen des Zechsteins (in Norddeutschland auch Rotliegendes), aber auch sämtliche Vollsalinare (Gesteinsserien, die aus einer vollständigen Eindampfung abflussloser Becken bis zur Salzabscheidung stammen) des Mesozoikums in Frage. Bei letzteren handelt es sich um die Evaporite des Oberen Buntsandsteins (Röt), des Mittleren Muschelkalks, des Gipskeupers sowie des obersten Juras (Salinare Horizonte des Münder Mergels). Weitere Herkunftsmöglichkeiten von NaCl-Wässern bestehen in der Lösung autochthoner Porensalze in nicht-salinaren Schichten der Trias und des Juras (z. B. Buntsandstein) oder originär konnatem Wasser dieser Schichten.

Der Grund für diese weit verbreitete Veränderung des hydrochemischen Charakters mit der Tiefe liegt u.a. in gravitativen Differentiationsprozessen des Wassers, wobei leichtere Ionen wie Hydrogencarbonat oder Sulfat (Ionendichten: 0,77 bzw. 0,91) Wässer mit schwereren Chlorid-Ionen (Ionendichte: 1,45) überschichten. Hinzu kommt, dass wegen der Zunahme von Lösungsinhalt und Temperatur die Hydrogencarbonatlöslichkeit zurückgeht und Sulfate im tieferen anaeroben Milieu mikrobiell zersetzt werden.

Die oben beschriebene Gliederung der hydrochemischen Stockwerksabfolge ist allerdings, ebenso wie die Abb. 3.1, sehr allgemein und keinesfalls flächendeckend anwendbar. Eine wichtige Voraussetzung für die Ausbildung des beschriebenen teufenspezifischen hydrochemischen Charakters ist das Vorhandensein entsprechender löslicher Minerale im Untergrund. So liegen z.B. in südlichen Teilen des süddeutschen Mesozoikums auch in großen Tiefen von vielen hundert Metern statt NaCl-Solen geringer mineralisierte Sulfat-Wässer vor, da dort permo-mesozoische Salinare fehlen. Typisch sind hier eher Formationswässer, die den Chemismus ihres Wirtsgesteines widerspiegeln. Umgekehrt deutet das Vorliegen eines hohen NaCl-Gehaltes nicht zwingend auf große Entstehungsteufen hin, da salinare Gesteine des Mesozoikums auch oberflächennah anstehen können, wie zum Beispiel in der Umgebung von oberflächennahen Salzlagerstätten in Norddeutschland.

Lokale Besonderheiten stellen **Schwefelwässer** und **Säuerlinge** dar. Die Genese von Schwefelwässern und schwefelhaltigen Mineralwässern kann in fast allen Fällen auf den störungsgebundenen Aufstieg sulfathaltiger Mineralwässer oder Solen mit anschließender Sulfatreduktion in bituminösen Schichten zurückgeführt werden. Säuerlinge verdanken ihren hohen CO₂-Gehalt Ausgasungen vulkanischer Tiefenherde.

In der Zusammenfassung ist generell festzustellen, dass es zwar regional unterschiedliche, charakteristische Merkmale hinsichtlich des Auftretens von Tiefenwasser und seiner hydrochemischen Komposition gibt, die im Anlage 1 dokumentiert werden. Abweichungen hiervon sind jedoch selbst auf engem Raum so häufig, dass sich keine Systematik zum Tiefenwasserchemismus aufstellen lässt, die eine Vorhersage der lokalen Zusammensetzung eines Tiefenwassers einigermaßen zuverlässig erlauben würde. Die Zusammensetzung eines Tiefenwassers in einem bestimmten Gebiet resultiert in der Regel eher aus den lokalen engräumigen geologischen Gegebenheiten als aus der großräumigen regionalen geologischen Struktur. Insofern kann eine pauschale Kartendarstellung der Tiefenwasserzusammensetzung in Deutschland, die detaillierter ist als das Beispiel in Abb. 3.1, nicht zielführend sein.

Eine konkrete Ausweisung von Regionen mit charakteristischen hydrochemischen Tiefenwasserverhältnissen ist mit dem heutigen Wissensstand nicht möglich.

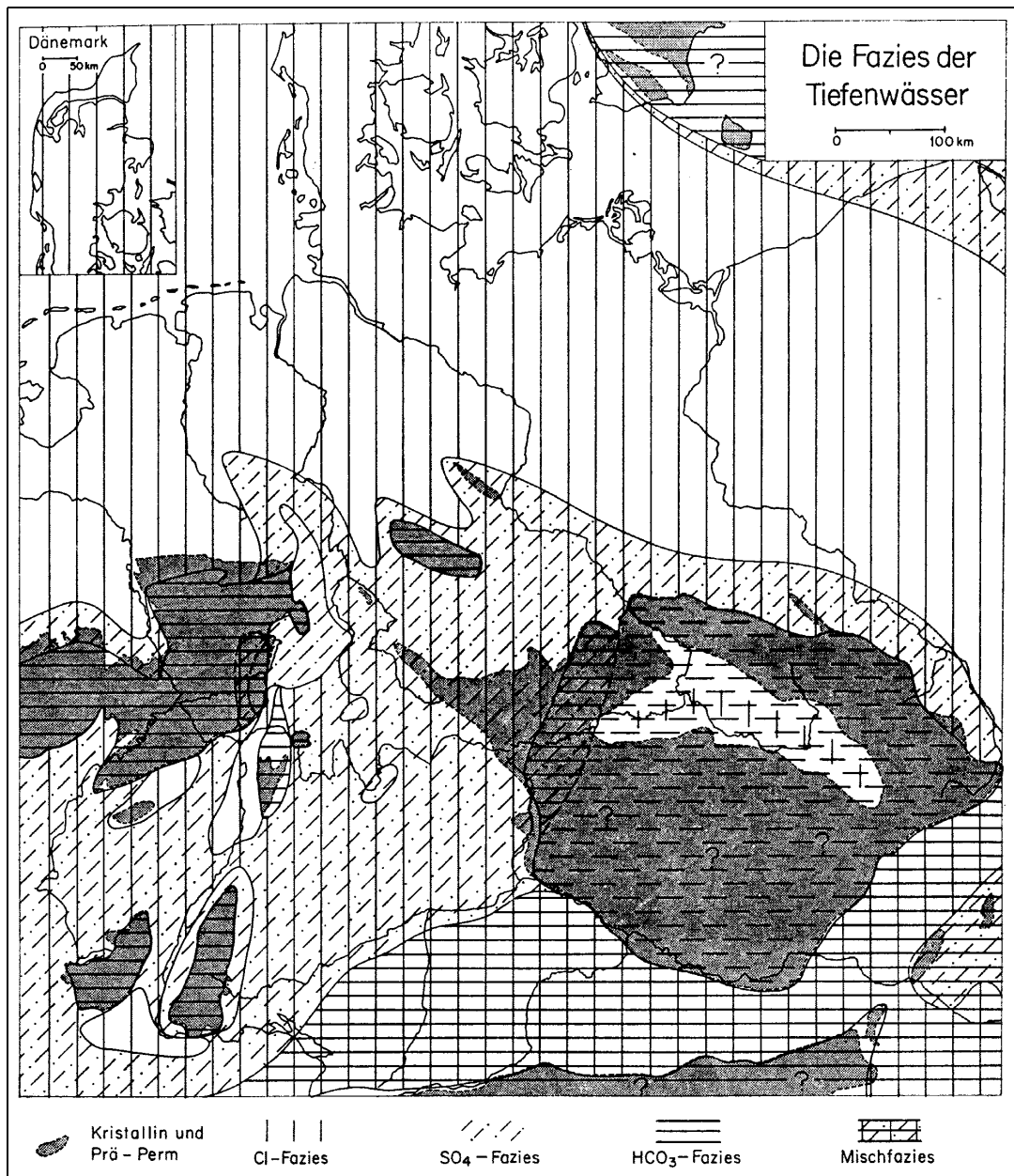


Abb. 3.1: Übersichtskarte der Tiefenwässer-Fazies in Mitteleuropa (aus /HÖL 70/).

Umfangreiche und verfügbare Datensätze zur hydrochemischen Zusammensetzung von Tiefenwässern liegen im Wesentlichen nur aus dem Bereich der Heil- und Mineralwassergewinnung vor. Hierzu existieren umfassende Werke wie /CAR 75/ oder /DIN 61/. Die dortigen Angaben zur Hydrochemie tiefer Mineralwässer zielen allerdings nur auf die balneologische Charakterisierung dieser Wässer ab und sind daher meist auf Temperaturangaben und Konzentrationen der Massenkationen beschränkt. Es fehlen fast durchgängig Daten zum Redox-Milieu, d.h. E_H -Werte oder die Konzentrationen von

gelösten redoxsensitiven Komponenten (z.B. Eisen-, Mangan- und Schwefelspezies). Angaben zu pH-Werten sind ebenfalls selten.

Gerade letztere Parameter sind aber unabdingbar, um Aussagen zur potentiellen Radionuklidlöslichkeit machen zu können. Ebenso wenig kann ohne zuverlässige Angaben zum Redox- und pH-Milieu eine Aussage dahingehend getroffen werden, ob die Forderung nach der Existenz eines geochemischen Gleichgewichts zwischen Tiefenwasser und Umgebungsgestein erfüllt ist.

Weiterhin handelt es sich oft um Wässer, die an die Oberfläche austreten bzw. aus Tiefen gefördert werden, die nicht der eigentlichen Herkunftstiefe der Wässer entsprechen. So treten beispielsweise viele Heil- und Mineralwässer an Störungszonen aus. Hierbei ist anzunehmen, dass eine Vermischung mit anderen Wässern erfolgt ist bzw. ein Kontakt mit anderen Formationen zu einer Veränderung der Konzentrationen der Spezies geführt hat. Insgesamt lässt sich feststellen, dass bei tiefen Grundwässern das Wissen über deren Genese und Zusammensetzung zu lückenhaft ist, um eine Charakterisierung im Sinne der Aufgabenstellung vorzunehmen.

Zusammenfassend ist es nach Einschätzung der Arbeitsgruppe mit dem vorliegenden Datenmaterial zum Chemismus von Tiefenwässern und angesichts der heterogenen Verbreitung verschiedener Wassertypen zum derzeitigen Zeitpunkt nicht möglich, auf der Basis von hydrochemisch begründeten Kriterien zuverlässige Aussagen zu möglichen Regionen bzw. Standorten flächendeckend zu treffen. Zuverlässige Aussagen sind erst nach genauerer standortspezifischer Betrachtung machbar.

Diese Aussage wird auch durch die Arbeiten zur „Hydrochemischen Synthese der Nordschweiz“ /SCH 90/, /SCH 92/ unterstützt: von den ca. 85 ausgewerteten und dem Bericht zu Grunde liegenden Tiefbohrungen sind etwa 75 (knapp 90% !) gezielt für die Belange dieser Studie abgeteuft worden. Aufgrund der zweifelhaften Belastbarkeit von Analysen aus Bohrungen, die eine grundsätzlich andere Zielsetzung verfolgt haben, konnten nur die Ergebnisse aus rund 10 „konventionellen“ Tiefbohrungen ergänzend herangezogen werden.

4 Ableitung von Kriterien

Anhand von hydro- bzw. geochemischen Kriterien sollen Provinzen, Regionen und ggf. Standorte identifizierbar werden, in denen sich das chemische Milieu der Tiefenwässer durch Robustheit und langfristige Stabilität auszeichnet, d.h. die ein stabil gepuffertes pH- und E_H -Milieu aufweisen. Dabei wurde anhand von Fallbeispielen geprüft, inwieweit sich zum jetzigen Zeitpunkt des Auswahlverfahrens hydro- und geochemische Indikatoren in quantitative Kriterien umsetzen lassen. Eine ausführliche Darstellung der geochemischen Modellrechnungen und der Ableitung hydrochemischer Kriterien ist im Anlage 2 enthalten.

4.1 Ableitung von hydrochemischen Kriterien

Nach Meinung der Arbeitsgruppe ist ein **wichtiges positives Kriterium** für eine günstige geologische Gesamtsituation das Vorliegen des chemischen **Gleichgewichtes zwischen der Lösung und dem anstehenden Gestein**. Eine geringe Permeabilität ($< 10^{-12}$ m/s) führt bei entsprechender Mächtigkeit der einschlusswirksamen Formation zu Transportzeiten von mehr als 10^6 Jahren. Damit kann von der Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Gestein und Lösung ausgegangen werden. Bei diesen langen Zeiträumen sind kinetische Faktoren von untergeordneter Bedeutung. Gesteinskomplexe, deren Wässer sich im Gleichgewicht mit dem Mineralbestand des Gesteinskörpers befinden, sollten auch deshalb bevorzugt werden um zu vermeiden, dass die Integrität des Wirtsgesteins durch natürlich zirkulierende Wässer beeinträchtigt wird.

Zur Ableitung weiterer, quantifizierbarer Kriterien ist eine Analyse der Einflussgrößen erforderlich, die das Radionuklidverhalten in solchen Systemen bestimmen. Übergeordnetes Ziel ist dabei die Identifizierung von geochemischen Randbedingungen, bei denen der Transport von Radionukliden mit dem Tiefenwasser möglichst langsam erfolgt.

Die Mobilität von Radionukliden wird von ihren chemischen Eigenschaften, der Stabilität der gelösten Spezies in den relevanten Lösungen sowie von Sorptions- und Ausfällungsprozessen bestimmt, die von den Charakteristika der verschiedenen Oberflächen der Versatzstoffe, festen Bestandteilen des Abfalls und der Gesteinsmatrix abhängen. **Wichtige Einflussgrößen** für das geochemische Milieu

sind **pH-Wert, Redoxzustand, Ionenstärke, Kolloidbildung und –stabilität**, sowie **Komplexbildung** mit Lösungsinhaltsstoffen. Der hinsichtlich niedriger Radionuklidlöslichkeiten wünschenswerte Bereich dieser Parameter ergibt sich wie folgt:

1. pH-Wert

Die pH-Werte in Grundwässern liegen im Normalfall zwischen 5 und 9. Im Allgemeinen nimmt die Radionuklidlöslichkeit mit steigendem pH-Wert ab; aus den pH-Abhängigkeiten kann ein Lösungs-pH-Wert größer 7 als positives Kriterium abgeleitet werden. Für eine direkte Anwendung dieses Kriteriums sind allerdings zwei Einschränkungen zu berücksichtigen. Zum einen besitzen natürliche Tiefenwässer eine geringe Pufferkapazität, so dass durch geochemische Umsetzungen mit den Abfallprodukten der pH-Wert der Lösungen stark verändert werden kann. Zum anderen muss berücksichtigt werden, dass mit steigendem pH-Wert und hohem CO_2 -Partialdruck die Carbonatkonzentration zunehmen kann, was über Komplexierung zu einem Anstieg der Radionuklidkonzentrationen in der Lösung führen kann. Als günstig sind daher neutrale bis leicht alkalische pH-Bedingungen bei niedrigem CO_2 -Partialdruck anzusehen.

2. Redoxbedingungen

Die Redoxbedingungen sind nur für redoxsensitive Elemente wie U, Np, Pu und Tc relevant. In der Regel weisen die reduzierten Oxidationsstufen geringere Löslichkeiten auf. In den meisten tiefen Formationen werden anoxische bzw. reduzierende Bedingungen beobachtet. Reduktionsindikatoren sind die Anwesenheit von reduzierenden Fe(II)-Mineralen, niedriger E_H -Wert, Vorliegen reduzierter Festphasen, Gehalt an organischem Material und fehlender freier Sauerstoff im Grundwasser. Durch die Reaktion der Tiefenwässer mit den Abfällen bzw. technischen Barrieren wird das geochemische Milieu im Nahfeld durch anoxische Korrosion von Eisen und anderen Metallen (Aluminium) auf reduzierende Bedingungen konditioniert. Vom geochemischen Gesichtspunkt aus sind große Mengen Eisen und das daraus entstehende Wasserstoffgas im Nahfeld der Einlagerungsbereiche vorteilhaft.

3. Ionenstärke

Der Einfluss der Ionenstärke auf die Radionuklidlöslichkeit ist elementspezifisch und daher nicht allgemein quantifizierbar. Darüber hinaus wirkt die Ionenstärke im Sinne eines langsamen Transportes von Radionukliden gegenläufig auf die Sorptionseigenschaften und die Kolloidstabilität. Daher kann aus der Ionenstärke allein kein eindeutiges Kriterium hinsichtlich günstiger oder ungünstiger Bedingungen abgeleitet werden. Die Tiefenwässer in Deutschland weisen in den für die Endlagerung vorgesehenen Teufen generell hohe Ionenstärken auf.

4. Kolloidbildung und –stabilität

Die Bildung von Kolloiden führt generell zu einer Erhöhung der Löslichkeit von Radionukliden, die um Größenordnungen höher sein kann als deren thermodynamische Löslichkeit. Daher sollte die Kolloidbildung bzw. der Anteil an natürlichen Kolloiden im Tiefenwasser möglichst gering sein. Im Besonderen sollte das hydrochemische Milieu möglichst nicht zur Stabilisierung der Kolloide beitragen. Die wichtigsten Einflussfaktoren für die Stabilität der Kolloide sind der pH-Wert und die Ionenstärke der Wässer. Das Maximum der Kolloidstabilität wurde bei pH 6 beobachtet. Bei höheren pH-Werten besteht eine Tendenz zur Agglomeration und damit Instabilität der kolloidalen Suspension. Die Stabilität der Kolloide nimmt weiterhin mit zunehmender Ionenstärke ab, da die erhöhte Oberflächenladung zum Ausfallen bzw. zur Sorption der Kolloide führt. Kriterien hinsichtlich einer geringen Tendenz zur Kolloidbildung wären also pH-Werte deutlich über 6 sowie hohe Ionenstärken. Bezüglich des pH-Wertes sei jedoch auf die unter 1. genannten Einschränkungen verwiesen.

5. Komplexbildung mit Lösungsinhaltsstoffen

Radionuklide können mit einer Reihe von anionischen Lösungsinhaltsstoffen stabile Komplexe bilden, wodurch die wirksame Ladung der positiv geladenen Ionen verringert wird. Die Komplexe weisen wegen ihrer geringeren Ladung schlechtere Sorptionseigenschaften auf als die unkomplexierten Ionen und besitzen eine höhere Mobilität. Der Gehalt an Komplexbildnern im Tiefenwasser sollte daher möglichst gering sein. Ein besonders effektiver

Komplexbildner bei Elementen in höheren Oxidationszuständen wie z.B. den Actiniden ist Carbonat, dessen Verfügbarkeit in der Lösung bei konstantem CO_2 -Partialdruck mit dem pH-Wert zunimmt. Die Tendenz von positiv geladenen Spezies, Komplexe mit Bestandteilen der Lösung einzugehen, nimmt mit der Ladung zu. Die Ladung der (nichtkomplexierten) Ionen hängt von ihrem Oxidationszustand ab, der bei vielen relevanten Elementen vom Redoxzustand des geochemischen Milieus bestimmt wird. Bei niedrigen Redoxpotentialen und den für Tiefenwässer zu erwartenden mehr oder weniger neutralen pH-Bedingungen, liegt z.B. Plutonium im vierwertigen Zustand vor. Die zugehörigen festen Phasen weisen i.a. geringe Löslichkeiten auf, die Elemente zeigen jedoch eine Tendenz zur Kolloidbildung. Da die Komplexbildung in vielfältiger Weise vom geochemischen Milieu abhängt, ist die Anwendung eines einfachen, quantitativen Kriteriums für diese Einflussgröße nicht möglich. Die Carbonatkonzentration des Tiefenwassers sollte jedoch in jedem Fall gering sein.

6. Sorption und Ausfällung

Die Radionuklidmobilität wird durch Ladungsunterschiede zwischen den Lösungsspezies sowie den Oberflächen der Geomatrix, den festen Bestandteilen des Abfalls und der Versatzstoffe beeinflusst. Im Kontakt mit Lösungen weisen die meisten Stoffe negativ geladene Oberflächen auf. Die Radionuklidmobilität ist am höchsten, wenn die Lösungsspezies die gleiche Ladung wie die Oberflächen (in der Regel negativ) aufweisen, während positiv geladene Lösungsspezies zur Sorption neigen. Typische mobile Spezies sind komplexierte Ionen und Kolloide.

Das Ausmaß der Sorption hängt sowohl von der mineralogischen Zusammensetzung der durchflossenen Gesteine als auch vom hydrochemischen Milieu des Tiefenwassers ab. Während Tonminerale, Mangan-, Eisen- und Aluminium-Oxide, -Hydroxide und -Oxihydrate sowie organische Substanz (Kohle, Torf etc.) zumindest innerhalb bestimmter Milieubedingungen gute Sorbenten darstellen, zeichnen sich z.B. quarzreiche, tonarme Gesteine wie Sandstein, Granit oder Gneis durch ein generell schwaches Sorptionsvermögen aus. Die Sorptionsmechanismen der verschiedenen Mineralphasen sind unterschiedlich. So können z.B. Sorptionsreaktionen an Tonmineralen eher durch Ionenaustauschmodelle

beschrieben werden, während die Anlagerung von Lösungsinhaltsstoffen an Mangan-, Eisen- und Aluminium-Oxide, -Hydroxide und -Oxihydrate eher durch Oberflächenkomplexierungsmodelle erklärt werden kann. Diese unterschiedlichen Mechanismen reagieren hinsichtlich ihrer Sorptionsintensität jedoch unterschiedlich auf Änderungen des hydrochemischen Milieus.

Hinsichtlich des hydrochemischen Milieus sind die Einflussgrößen pH-Wert, E_H -Wert, Auftreten von Konkurrenzionen, Ionenstärke, Speziation, Konzentration und Ladung der gelösten Ionen sowie Temperatur sorptionsbestimmend. Sorptionsbegünstigend sind im Allgemeinen neutrale bis leicht alkalische pH-Werte sowie geringe Ionenstärke und geringe Konzentration an Konkurrenzionen. Komplexierungsvorgänge (z.B. die Bildung von Carbonato-Komplexen) führen dagegen zu einer Verminderung der Sorption.

Die Vielzahl der oben genannten Einflussgrößen zeigt, dass eine komplexe Verzahnung zwischen Nuklid-, Gesteins- und Milieu-spezifischen Faktoren besteht, die über die oben genannten allgemeinen Trends hinaus keine Ableitung eines pauschal anwendbaren quantitativen Kriteriums erlaubt. Vielmehr muss eine Beurteilung günstiger geochemischer Verhältnisse für Sorptionsvorgänge im Rahmen einer Gesteins-, Nuklid- und Milieu-spezifischen Fallunterscheidung vorgenommen werden. Wegen der Komplexität und des hohen Aufwandes kann dies jedoch nur im Rahmen eines Projektes erfolgen.

Für die Beschreibung von Retardationsvorgängen (Sorption) werden in der Regel gemessene standort-gesteinspezifische K_d -Werte für Elemente verwendet. Diese eignen sich prinzipiell für einen Vergleich von Formationen und Radionukliden in Bezug auf Rückhaltevermögen und Rückhaltung. Ein wichtiges Kriterium zur Anwendung eines K_d -Wert-Ansatzes ist das Vorliegen eines geochemischen Gleichgewichtes zwischen dem Tiefenwasser und dem Gestein. Diese Bedingung ist i.d.R. dann erfüllt, wenn eine so geringe Transportgeschwindigkeit vorherrscht, dass sich ein geochemisches Gleichgewicht zwischen transportierten Lösungen und dem Festgestein einstellt. Einerseits gibt es jedoch nur gemessene K_d -Werte für ausgewählte Systeme und andererseits sind die vorhandenen K_d -Werte nur für die experimentellen Bedingungen gültig (z.B. bezüglich pH, Ionenstärke, allgemeiner Lösungszusammensetzung), für die sie ermittelt wurden. Extrapolationen von K_d -Werten auf andere geochemische Bedingungen sind i.d.R. nicht möglich.

Wie für die Berechnung der Lösungsspeziation existieren auch für die Quantifizierung von Adsorptionsvorgängen mechanistische Modelle, die es im Prinzip ermöglichen, die Rückhaltung von gelösten Stoffen an Feststoffoberflächen und damit das Sorptionsvermögen von Gesteinen vorauszusagen. Diese Oberflächenkomplexierungs- und Ionenaustauschmodelle haben zwar das Potential Sorptionsvorgänge in einem thermodynamischen Rahmen realitätsnah zu beschreiben. Es besteht jedoch bisher das Problem, dass eine detaillierte mechanistische Beschreibung aufgrund der Datenlage kaum in realen Problemen zur Anwendung kommen kann und die Praktikierbarkeit in hohem Maße von der Charakterisierung der Mineralzusammensetzung der sorbierenden Feststoffe abhängen wird. Eine solche Charakterisierung ist gegenwärtig insbesondere dann mit hohem Aufwand verbunden, wenn man berücksichtigt, dass sich mineralogische Gesteinszusammensetzungen auch über Fließwege verändern und nicht-linear additive Wechselwirkungen auftreten können. Die Vorteile in der Anwendung der Modelle liegen darin, dass einerseits die Variationen von Lösungseigenschaften (E_H , pH, Ionenstärke etc.) in konsistenter Weise berücksichtigt werden können, dass andererseits prinzipiell alle denkbaren Adsorptionsreaktionen beschrieben werden können und dass schließlich der Aufbau von Datenbanken möglich ist. Die Tatsache, dass die NEA gegenwärtig eine Evaluierung der Oberflächenkomplexierungsmodelle durchführt, unterstreicht den potentiellen Nutzen des Ansatzes.

Grundsätzlich besteht zwar ein ausreichend genaues Verständnis bezüglich der qualitativen Bedeutung der einzelnen Einflussfaktoren für die Radionuklidmobilität. Die verschiedenen Größen beeinflussen sich aber in vielfältiger Weise untereinander. Daher lassen sich für die einzelnen Einflussfaktoren keine einfachen, quantitativen Kriterien ableiten, die unabhängig voneinander anwendbar sind. Zum Teil weisen die Einflussfaktoren im Hinblick auf ihre Bedeutung für die Radionuklidmobilität sogar gegenläufige Eigenschaften auf. So stellen beispielsweise hohe Ionenstärken Bedingungen dar, die einerseits ungünstig für Sorptionsvorgänge sind, andererseits aber gleichzeitig die Kolloidbildung unterdrücken.

Wegen der komplexen Zusammenhänge lässt sich auch keine allgemein gültige Rangfolge der Einflussfaktoren aufstellen. Ihre Bedeutung hängt u.a. von der untersuchten Gesteinsformation ab. Der Einfluss der Faktoren muss im Einzelnen für ein gegebenes geochemisches System durch Untersuchungen bzw. geochemische Modellrechnungen ermittelt werden.

Es kann jedoch festgestellt werden, dass folgende Faktoren generell vorteilhaft sind:

- Existenz eines geochemischen Gleichgewichtszustandes zwischen Lösung und Gestein
- pH-Werte über 7
- hohe Pufferkapazität des Gesteins bzw. des Gesamtsystems einschließlich der technischen Barrieren
- geringe Carbonatkonzentrationen

4.2 Mögliche Vorgehensweise

Da die Ableitung einfach anwendbarer und allgemein gültiger, quantitativer Kriterien zur Identifizierung einer "günstigen geologischen Gesamtsituation" auf der Basis der bisher diskutierten Ergebnisse nicht durchführbar ist, schlägt die Arbeitsgruppe eine zweistufige Vorgehensweise vor, um entsprechende Aussagen zu treffen:

1. Ein positives Kriterium für eine günstige geologische Gesamtsituation ist das Vorliegen eines geochemischen Gleichgewichtes zwischen der Lösung und dem anstehenden Gestein. Im ersten Arbeitsschritt wird der Nachweis für die Existenz eines geochemischen Gleichgewichtszustandes auf der Basis von geochemischen Modellrechnungen geführt. Voraussetzung für solche Rechnungen ist die Kenntnis des Mineralbestandes des Gesteinskörpers bzw. eine begründbare Annahme hierzu. Die Modellrechnungen liefern die Konzentrationen von gelösten Inhaltsstoffen einer Lösung, die sich im Gleichgewicht mit dem umgebenden Gestein befindet¹. Mit Hilfe von Variationsrechnungen lassen sich mögliche Bandbreiten für die Konzentrationen der Lösungsbestandteile ermitteln sowie Aussagen zur Pufferkapazität der Formation machen. Liegen Messdaten vor, so können Unterschiede zwischen gemessener und berechneter Lösungszusammensetzung auf Vorgänge wie Umlöseprozesse, Lösungsaustausch mit Wässern aus anderen Formationen, Bildung von metastabilen Gleichgewichten und ggf.

¹ Aufgrund der hohen Salinität der meisten Tiefenwässer ist ein geeignetes Ionenaktivitätsmodell erforderlich.

auf eine heterogene Verteilung von Lösungs- und Mineralphasen im Gesteinskörper hinweisen.

2. Für ein Tiefenwasser, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit den anstehenden Mineralphasen befindet, werden im zweiten Arbeitsschritt die Löslichkeiten der Radionuklide sowie die Existenz von festen Radionuklidphasen berechnet. Dabei werden die Bandbreiten der Lösungsinhaltsstoffe, die im ersten Arbeitsschritt durch Variationsrechnungen ermittelt wurden, zugrunde gelegt. Dies erlaubt Aussagen zur Robustheit des Systems bei kleinen Änderungen der Milieubedingungen. Der Einfluss von pH-Wert, Redoxbedingungen, Ionenstärke und Carbonatkonzentration des Grundwassers sowie der Stabilität und Mobilität von kolloidalen Phasen auf die möglichen Radionuklidkonzentrationen werden für das betrachtete geochemische System quantifiziert. Die Verringerung der Radionuklidkonzentrationen in Lösung durch Sorption an Mineralphasen bzw. die Erhöhung der Konzentrationen durch Kolloidbildung werden mit geeigneten Modellen unter den gegebenen Randbedingungen formationsspezifisch abgeschätzt.

Beispielhafte Anwendung

Zur Demonstration und Bewertung der zweistufigen Vorgehensweise wurden ein Granit- und ein Ton/Bentonitsystem ausgewählt. Beide charakterisieren die mineralogische Zusammensetzung von Gesteinsformationen, die in anderen europäischen Ländern für die Endlagerung in Betracht kommen. Für beide Systeme existiert eine gute thermodynamische Datenbasis. Zur Bewertung der berechneten Ergebnisse sind in beiden Fällen Messwerte verfügbar. Im Gegensatz zu dem bisher in Deutschland für die Endlagerung untersuchten Steinsalz enthalten die Gesteinsformationen Granit und Ton freies Wasser als natürliche Komponente. Eine ausführliche Beschreibung der Beispielfälle erfolgt in Anlage 2.

Anhand beider Beispielsysteme wurde gezeigt, dass qualitative Aussagen möglich sind, ob sich ein Tiefenwasser im Gleichgewicht mit dem Gesteinskörper befindet. Prozesse, die zu einem Ungleichgewicht führen, konnten im Fall des granitischen Wassers identifiziert werden. Damit konnte der Nachweis für die praktische Anwendbarkeit des Kriteriums „geochemisches Gleichgewicht“ geführt werden.

In einem zweiten Arbeitsschritt wird der Einfluss von pH-Wert, Redoxbedingungen Ionenstärke und Carbonatkonzentration des Grundwassers sowie Stabilität und Mobilität von kolloidalen Phasen auf die möglichen Radionuklidkonzentrationen ermittelt. Für beide Referenzwässer konnten Bereiche aufgezeigt werden, innerhalb derer die Radionuklidkonzentrationen geringer oder höher zu erwarten sind. Die Beeinflussung des geochemischen Milieus durch Abfallprodukte und technische Barrieren hinsichtlich seiner Pufferkapazität wurde ebenfalls untersucht.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Nach Meinung der Arbeitsgruppe ist die Ableitung einfach anwendbarer und allgemein gültiger, quantitativer Kriterien zur Identifizierung einer "günstigen geologischen Gesamtsituation" auf der Basis der erzielten und hier diskutierten Ergebnisse nicht möglich.

Bei tiefen Grundwässern ist das Wissen über deren Zusammensetzung zu lückenhaft, um eine Charakterisierung im Sinne der ursprünglichen Aufgabenstellung vorzunehmen. Es fehlen fast durchgängig wichtige Daten wie zum Redox-Milieu und die Konzentrationen von gelösten redoxsensitiven Komponenten. Angaben zu pH-Werten sind ebenfalls kaum vorhanden. Das vorliegende Datenmaterial zur hydrochemischen Zusammensetzung von Tiefenwässern und die heterogene Verbreitung verschiedener Wassertypen lässt deshalb zur Zeit keine flächendeckenden Aussagen zu möglichen Regionen mit günstiger geologischer Gesamtsituation auf der Basis der betrachteten Kriterien zu.

Ein wichtiges positives Kriterium für eine günstige geologische Gesamtsituation ist das Vorliegen eines chemischen Gleichgewichtes zwischen der Lösung und dem anstehenden Gestein. Bei geeigneter hydrogeologischer Situation (geringe Gradienten, niedrige Permeabilitäten) ist von einem (annähernden) Gleichgewicht auszugehen. Der Nachweis erfolgt mit Hilfe geochemischer Modellrechnungen.

Hydro- und geochemische Parameter, die einen Einfluss auf Löslichkeit und Transportverhalten von Radionukliden haben, sind potentielle Ansatzpunkte zur Ableitung weiterer Kriterien. Für die einzelnen Einflussfaktoren des geochemischen Milieus wie pH-Wert, Redoxzustand, Ionenstärke, Kolloidbildung und -stabilität, sowie

Komplexbildung mit Lösungsinhaltsstoffen lassen sich aber aufgrund komplexer Wechselwirkungen keine einfachen, quantitativen Kriterien ableiten. Vorteilhaft sind pH-Werte über 7 und geringe Carbonatkonzentrationen des Tiefenwassers. Wegen der komplexen Zusammenhänge lässt sich auch keine allgemeingültige Rangfolge der Einflussfaktoren aufstellen, vielmehr muss die Priorität der Kriterien in Abhängigkeit von der untersuchten Gesteinsformation in jedem Einzelfall abgewogen werden.

Daher wird von der Arbeitsgruppe eine zweistufige Vorgehensweise vorgeschlagen, um entsprechende Aussagen zu treffen. Eine generelle Voraussetzung dafür ist die Existenz von geeigneten Analysendaten zu den Tiefenwässern für den Vergleich mit den Modellergebnissen. Die Analysendaten müssen neben Konzentrationsangaben zu den wichtigsten Inhaltsstoffen Angaben zum pH-Wert sowie den Konzentrationen von Redoxpaaren enthalten.

Die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Vorgehensweise wurde nachgewiesen. Sie sollte in der Zukunft an weiteren Wirtsgesteinsformationen getestet und ihre allgemeine Eignung zur Erzielung belastbarer Aussagen nachgewiesen werden. Dabei ist zu prüfen, inwieweit es diese Vorgehensweise erlaubt, vergleichende Aussagen quantitativer Art zu unterschiedlichen Formationen und Standorten zu treffen.

6 Literatur

- /CAR 75/ Carlé, W.:
Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa - Geologie, Chemismus,
Genese.
643 S., Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1975.
- /DIN 61/ Dienemann, W.; Fricke, K.:
Mineralwässer und Heilwässer, Peloide und Heilbäder in Niedersachsen
und seinen Nachbargebieten.
Geologie u. Lagerstätten Niedersachsens **5**: 476 S., 52 Abb., 24 Tab.;
Göttingen, Hannover, 1961.
- /HÖL 70/ Hölting, B.:
Beiträge zur Hydrochemie der Tiefenwässer.
Z. deutsch. geol. Ges., Bd. 121, S. 19-44, Hannover, 1970.
- /HÖL 89/ Hölting, B.:
Hydrogeologie. Einführung in die Allgemeine und Angewandte
Hydrogeologie.
3. Auflage, 396 S. Enke Verlag, Stuttgart, 1989.
- /MAT 94/ Matthes, G.:
Die Beschaffenheit des Grundwassers.
Gebr. Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 1990.
- /MÜL 97/ Mühlenweg, U.; Brassler, Th.; Hertel, U.:
Charakterisierung von mineralisierten Tiefengrundwässern in nichtsalinaren
Festgesteinen. Untersuchungen von Wechselwirkungsreaktionen mit
Abfällen bei der immissionsneutralen Ablagerung.
GRS-144, Braunschweig, Februar 1997.

- /SCH 90/ Schassmann, H.:
Hydrochemische Synthese Nordschweiz: Tertiär- und Malm-Aquifere.
Nagra Technischer Bericht 88-07, 244 S., Baden, Schweiz, 1990.
- /SCH 92/ Schassmann, H. et al.:
Hydrochemische Synthese Nordschweiz: Buntsandstein-, Perm- und
Kristallin-Aquifere.
Nagra Technischer Bericht 91-30, 493 S., Baden, Schweiz, 1992.
- /SEI 83/ Seiler, K.-P.:
Tiefe Grundwässer und Faktoren, die das Absenkungsgeschehen in Tiefen
Grundwässern beeinflussen.
Z. dt. geol. Ges., 124 (Grundwasserneubildung, Tiefe Grundwässer),
S. 845-855, Hannover, 1983.