

Auftragnehmer: **Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE)
Forschungszentrum Karlsruhe**

Auftrag: **Unterauftrag zum BfS-Vorhaben "Fachliche
Unterstützung des BMU-Arbeitskreises zur Auswahl
von Endlagerstandorten"**

Titel: **Günstige hydrochemische Verhältnisse**

Verfasser: **Bernhard Kienzler, Wolfram Schüßler und Volker Metz**

FZK-Angebot **Nr. 20000242**

BfS-Bestell **Nr. 8380-9-3**

Unterauftrag der GRS

Abschlussbericht

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

Anmerkung:

Dieser Bericht ist von FZK-INE gemäß Angebot vom 28. November 2000 im Auftrag des BfS an GRS erstellt worden. Der Auftraggeber behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit seiner Zustimmung zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt oder Dritten zugänglich gemacht werden.

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

1	Einleitung	2
2	Ungleichgewicht / Gleichgewicht zwischen tiefen Grundwässern und den Geomatrices	2
2.1	Ableitung und Definition des Kriteriums „Ungleichgewicht / Gleichgewicht zwischen tiefen Grundwässern und den Geomatrices“	3
2.2	Anwendung des Kriteriums anhand von Fallbeispielen	4
3	Abhängigkeit der Radionuklidkonzentrationen vom geochemischen Milieu	9
3.1	Ableitung und Definition von Kriterien für günstige geochemische Milieubedingungen hinsichtlich einer Rückhaltung von Radionukliden	9
3.1.1	Wesentliche Prozesse für die Radionuklidrückhaltung / -mobilität	9
3.1.2	Einflußgrößen auf das geochemische Milieu	15
3.2	Wertung der verschiedenen Einflussgrößen auf das geochemische Milieu	16
3.2.1	pH-Wert	16
3.2.2	Redoxbedingungen	17
3.2.3	Ionenstärke	18
3.2.4	Komplexbildner und andere (Spuren-)Komponenten im Grundwasser	20
3.3	Notwendige Datenbasis und Instrumentarien zur Durchführung von geochemischen Modellrechnungen	22
4	Verträglichkeit des natürlichen Systems mit radioaktiven Abfällen und technischen Barrieren	23
4.1	Langzeitstabilität der eingebrachten Stoffe	24
4.2	Effekte von eingebrachten Materialien	24
4.3	Geochemische Beeinflussung der Lösungsschemie	25
4.4	Bildung sekundärer Lagerstätten	26
5	Bewertung der durchgeführten Analysen	26
6	Literatur	27

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

1 Einleitung

Jede geologische Formation bzw. jeder Standort in einer geologischen Formation weist neben seinen geologischen und hydrogeologischen Gegebenheiten auch geochemische Eigenschaften auf, die seine Eignung für die Endlagerung radioaktiver Stoffe wesentlich bestimmen. Eine wissenschaftlich nachvollziehbare geochemische Bewertung von potentiellen Endlagerformationen und Standorten umfasst hauptsächlich den Einfluss der dort auftretenden Tiefenwässer und der festen Bestandteile der Endlagerformation auf die Radionuklidrückhaltung. Kriterien für die Auswahl einer aus geochemischen Gesichtspunkten geeigneten Endlagerformation - die erst später detailliert untersucht werden kann - können in einem ersten Schritt nur anhand der allgemeinen Kenntnisse über die Formation (Mineralbestand, Wasserzusammensetzung) und der allgemeinen Kenntnisse zum Verhalten von Abfällen und Radionukliden abgeleitet werden. In diesem Zusammenhang wurden vom Institut für Nukleare Entsorgung (INE), Forschungszentrum Karlsruhe verschiedene Modellrechnungen durchgeführt, um auf der Basis dieser relativ unspezifischen Kenntnisse widerspruchsfreie Kriterien bzw. Ausschlusskriterien abzuleiten.

2 Ungleichgewicht / Gleichgewicht zwischen tiefen Grundwässern und den Geomatrices

Im Rahmen von Untersuchungen zu (Un-) Gleichgewichtszuständen zwischen tiefen Grundwässern und Geomatrices sollen Kriterien für die Pufferkapazität einer Formation hinsichtlich pH, Redoxpotential und Carbonatkonzentration ermittelt werden. Dieses beinhaltet die Überprüfung der Anwendbarkeit und als Demonstration die Durchführung von geochemischen Rechnungen für die jeweiligen Wasser-Gesteins-Systeme. Als Ergebnis kann festgestellt werden, ob die verfügbaren Daten ausreichen, und inwieweit die zu bewertenden Wasser-Gesteins-Systeme sich im Gleichgewicht oder im

geochemischen Ungleichgewicht befinden. Diese Berechnungen basieren auf Analysen von Gesteinsproben einer Formation und den dort auftretenden Tiefenwässern. Neben Analysen von erbohrten Gesteins- und Tiefenwasserproben können in Modellrechnungen auch typische Gestein- und Wasserzusammensetzungen eingesetzt werden, und hinsichtlich verschiedener Größen variiert werden. Dadurch können Aussagen über die mögliche natürliche Variabilität erhalten werden, insbesondere Aussagen über Konzentrationen an Spezies und Phasen, die in Standardanalysen üblicherweise nicht bestimmt werden (z.B. redoxsensitive Spezies). Voraussagen dieser Art müssen bei einer späteren Erbohrung der Formation überprüft werden. Eine wesentliche Bedeutung haben bei den durchzuführenden Untersuchungen

☞ pH-bestimmende Komponenten

☞ CO₂-Partialdruck - Carbonat Gleichgewichte

☞ Redoxpaare

2.1 Ableitung und Definition des Kriteriums „Ungleichgewicht / Gleichgewicht zwischen tiefen Grundwässern und den Geomatrices“

Die Abweichung einer Lösungszusammensetzung von der Zusammensetzung im Gleichgewicht eines Gesteins-Wasser-System definiert ein Maß für das Auftreten von Umlösungsprozessen, welche über lange Zeiten andauern können. Berechnete Ungleichgewichte zwischen Tiefenwässern und anstehenden Mineralphasen können folgende Ursachen haben:

☞ Lösungsaustausch mit Wässern aus anderen Formationen.

☞ Auflösung der anstehenden Minerale durch zirkulierende Tiefenwässer.

☞ Bildung von metastabilen Gleichgewichten.

☞ Scheinbare Ungleichgewichte auf Grund von heterogener Verteilung der Mineralphasen im Gesteinskörper.

☞ Scheinbare Ungleichgewichte auf Grund unzureichendem Kenntnisstand über die anstehenden Mineralphasen (mit welchen Mineralen ist die Lösung in

Kontakt? sind die thermodynamischen Daten zu den Mineralphasen ausreichend genau?)

Deshalb ist ein berechnetes Ungleichgewicht zwischen Formationswasser und Gestein als Indikator eines signifikanten Tiefenwassertransport in der Formation zu werten, jedoch nicht als eindeutiges Ausschlusskriterium. Ein berechnetes Gleichgewicht deutet auf stagnierendes bzw. auf sehr langsam zirkulierendes Formationswasser hin und ist somit ein Indikator für günstige geochemische Verhältnisse. Bei ausreichender Mächtigkeit einer einschlusswirksamen Formation führt eine geringe Permeabilität ($< 10^{-12} \text{ m s}^{-1}$) zu Transportzeiten des Tiefenwassers von mehr als 10^6 Jahren. Im Fall der mächtigen Vorkommen von leichtlöslichen Salzminerale werden Gleichgewichte zwischen Salzlösungen und den festen Phasen schnell erreicht werden, während in nicht-salinaren Festgesteinsformationen die Einstellungen von Gleichgewichten zwischen Gestein und Wasser erst nach relativ langer Zeit erfolgt. Entsprechend ist der Transport von Tiefenwasser je nach Formation unterschiedlich zu bewerten.

Das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen Formationswasser und anstehenden Gestein ist ein positives Kriterium für die geologische Gesamtsituation.

2.2 Anwendung des Kriteriums anhand von Fallbeispielen

Als Analoga für zwei geologische Systeme wurden eine Grundwasserprobe aus einem Granitpluton und eine aus Bentonit extrahierte Porenwasserprobe ausgewählt, um zu untersuchen, inwieweit sich die wässrige Lösung im (Un-)Gleichgewicht mit der Geomatrix befindet. Für diese Fallbeispiele sind sowohl geeignete chemische Analysen als auch eine ausreichende thermodynamische Datenbasis vorhanden. An Hand der Fallbeispiele werden die obengenannten Modellrechnungen demonstriert.

Fallstudie Formationswasser aus Granit

In Böttstein (Schweiz) wurde eine Sondierbohrung in paläozoisches Kristallin abgeteuft und von dort Wasserproben gewonnen /WIT 86/. Für das Grundwasser aus 608 - 628 m Teufe wurde der Sättigungszustand bezüglich der Mineralphasen berechnet. Da der pH des Tiefenwassers in der Analyse fehlte, wurde in den Modellrechnungen der pH variiert. Da die mineralogische Zusammensetzung der Gesteinsprobe (Abb. 1) nur unzureichend bekannt war, wurden die Ergebnisse der Modellrechnungen hinsichtlich

des für Granit typischen Mineralbestandes analysiert. Die geochemischen Berechnungen zeigen, dass sich das Grundwasser nur bezüglich Quarz (Abb. 2) und einiger Sekundärphasen (wahrscheinlich Kluffüllungen) im Gleichgewicht befindet (Abb. 3). Dagegen sind die Hauptminerale des Granits, insbesondere die Feldspäte, im Ungleichgewicht mit dem Grundwasser (Abb. 2).



Abbildung 1: Granit aus der Bohrung Böttstein (NAGRA)

Der Ungleichgewichtszustand zwischen Tiefenwasser und Granit lässt sich dadurch erklären, dass das Grundwasser nicht formationsgebunden stagniert, sondern den Granit durchströmt. Untersuchungen zu den tektonischen Verhältnisse des Grundgebirges von Böttstein bestätigen diese Erklärung. Der Granit ist bis in große Tiefen von durchlässigen, wasserführenden Klüften durchzogen, die generell an teilweise Quarz-reiche Mineralgänge gebunden sind. Aus geochemischer Sicht sind die Verhältnisse im untersuchten Kristallin für ein Endlager radioaktiver Abfälle ungeeignet.

Die Änderung des Sättigungsgrades durch Variation des pH-Wertes zeigt die Pufferkapazität des Granit-Lösungs-Systems an. Quarz und carbonatische Gangminerale (Calcit, Dolomit, Siderit, Witherit, Rhodochrosit und Strontianit) sind über einen weiten pH-Bereich gesättigt, wodurch Änderungen im CO_2 - und SiO_2 -Gehalt gepuffert werden können (Abb. 3). Der Redoxzustand der granitischen Lösung wird durch Eisenoxide bestimmt (Abb. 3). Das Fe(III)-Mineral Hämatit ist bis pH 8 stabil. Magnetit dagegen ist nur über eine pH-Einheit stabil ($8.3 < \text{pH} < 9.3$). Die steilen Kurvenverläufe der granitischen Primärphasen zeigen, dass bei geringen pH-Änderungen diese Minerale stark untersättigt sind und die Lösungszusammensetzung nicht puffern können.

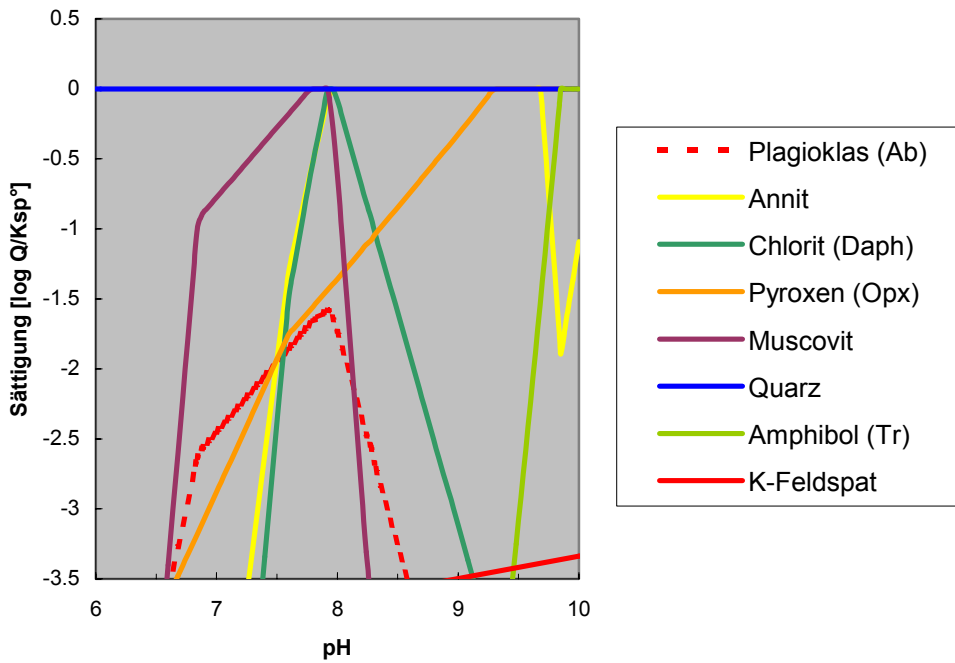


Abbildung 2: Berechneter Sättigungsgrad der dominierenden Primärphasen - Wasserprobe aus Böttstein-Granit, 608 – 628 m Teufe.

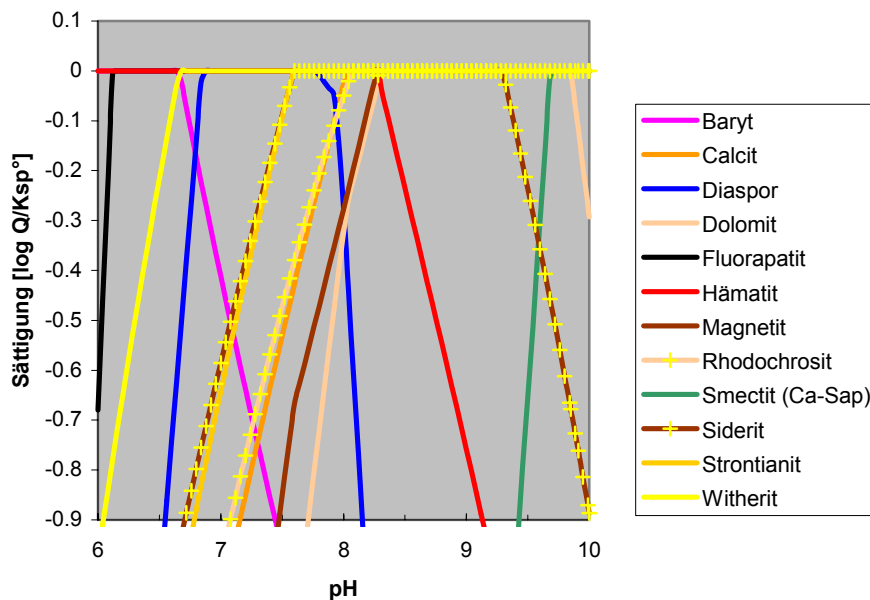


Abbildung 3: Berechneter Sättigungsgrad der Sekundärphasen und akzessorischen Primärphasen - Wasserprobe aus Böttstein-Granit, 608 – 628 m Teufe.

Ergebnis:

Das Kriterium **geochemisches Gleichgewicht zwischen der Lösung und den Mineralphasen** ist für die Böttstein-Granitformation nicht erfüllt. Das ermittelte Ungleichgewicht deutet auf einen Lösungsaustausch mit Wässern aus anderen Formationen hin.

Fallstudie Porenwasser aus Bentonit

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Porenwasser aus einer Tonstein-Formation ist sehr schwierig, da die Fließgeschwindigkeiten zu gering sind um zuverlässliche Proben zu gewinnen. Um Porenwässer zu gewinnen sättigten /BRA 1998/ in einer Reihe von Laborexperimenten Opalinuston-Proben mit Reinstwasser bzw. einem organischen Extraktionsmittel (Nickelethylendiamin) und extrahierten anschließend die Lösungen. In dieser Untersuchung wurden die Sättigungsgrade der extrahierten Lösungen bezüglich Quarz und leichtlöslicher Mineralbestandteile des Opalinuston bestimmt. Zur Berechnung des Sättigungsgrades der Opalinuston-Porenlösungen bezüglich der Tonminerale Illit, Smectit, Chlorit, und Kaolinit (die den überwiegenden Mineralbestand ausmachen) sind die veröffentlichten chemischen Analysen der Porenlösungen (/BRA 1998/; /BRA 2000/) ungeeignet, da unabdingbar erforderliche Lösungsspezies, z.B. Al^{3+} , die nur in geringen Konzentrationen vorliegen, nicht angegeben wurden.

Als Analogon für ein Tonstein-Porenwasser-System wurde eine Bentonit-Probe von Cabo de Gata, Spanien (Abb. 4) mit Reinstwasser gesättigt /ENR 2000/. Nach mehr als drei Monaten wurde Porenwasser aus dem Bentonit extrahiert .

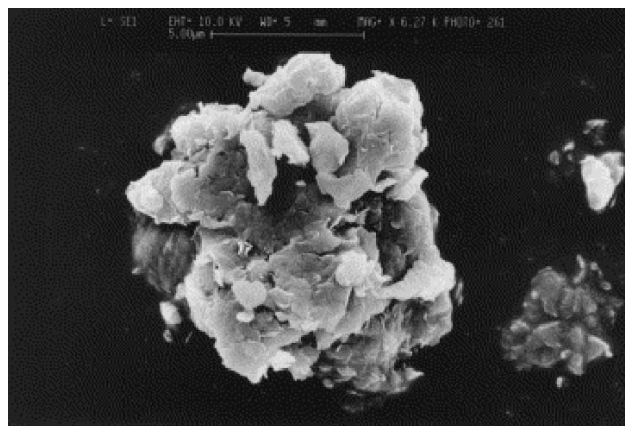


Abbildung 4: REM-Aufnahme des Bentonits von Cabo de Gata /CAM 2000/.

Die veröffentlichten Analysen der extrahierten Porenlösungen und des Bentonit-Mineralbestands sind geeignet, um damit (Un-)Gleichgewichtsberechnungen bezüglich der vorherrschenden Mineralphasen durchzuführen. Für die Porenwasser-Zusammensetzung eines Experiments mit einem Bentonit-/Lösungsverhältnis von 3:1 (aus /ENR 2000/) wurde der Sättigungsgrad im Verhältnis zum Bentonit berechnet (Abb. 5). Die Hauptmineralphase des Bentonits, Smectit, ist beim gemessenen pH des Porenwassers (pH 7.5; /ENR 2000/) gesättigt. Darüber hinaus sind zwei akzessorische Mineralphasen des Bentonits, Quarz und Chalcedon, über einen weiten pH-Bereich gesättigt bzw. sehr nahe der Sättigung. Die Bildung von zeolithischen Sekundärmineralen ist nur in einem engen pH-Bereich begünstigt. Die Pufferkapazität des Systems gegen eine pH-Änderung wird deutlich am Kurvenverlauf der Smectit-Mineralen: Wird das System saurer als pH 7 oder alkalischer als pH 8 wird die Lösung stetig untersättigt bezüglich des Hauptminerals Smectit.

Ergebnis:

Ein **geochemisches Gleichgewicht zwischen dem Porenwasser und den Mineralphasen** ist im Experiment mit Cabo de Gata Bentonit (als Analogon für Porenwasser aus einer Tonstein-Formation) erreicht worden.

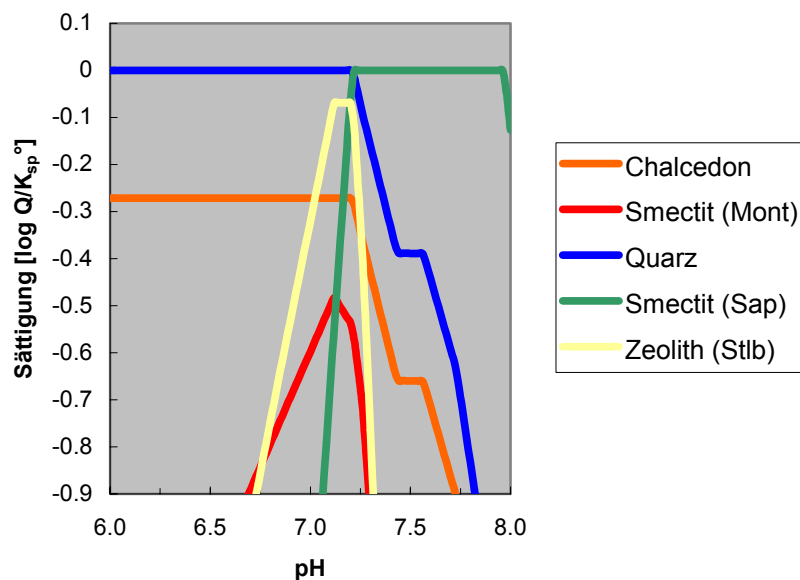


Abbildung 5: Sättigungsgrad bentonitischer Mineralphasen - Porenwasserprobe aus Cabo de Gata Bentonit.

3 Abhängigkeit der Radionuklidkonzentrationen vom geochemischen Milieu

Das nachfolgende Kapitel behandelt die Identifikation von Einflussgrößen, die auf günstige geochemische Bedingungen hindeuten und die bei einer späteren Standortauswahl berücksichtigt werden müssen. Hierzu wurden die zu erwartenden stabilen festen Radionuklidphasen, deren Löslichkeit sowie die Speziation von Radionukliden unter den spezifischen geochemischen Bedingungen ermittelt, die durch die Endlagertiefen und Endlagerformationen vorgegeben sind. Weiterhin werden Aussagen zu Stabilität und Menge von kolloidalen Actinidenphasen sowie zu der zu erwartenden Sorption von Radionukliden an der Geomatrix gemacht.

3.1 Ableitung und Definition von Kriterien für günstige geochemische Milieubedingungen hinsichtlich einer Rückhaltung von Radionukliden

Die Mobilität von Radionukliden hängt von ihren chemischen Eigenschaften, der Stabilität der gelösten Spezies in den relevanten Lösungen sowie von den Oberflächencharakteristika der verschiedenen Versatzstoffe, den festen Abfallbestandteilen und der Geomatrix ab. Typische mobile Spezies sind komplexierte Ionen und Kolloide. Die Radionuklidmobilität wird in einer vereinfachten Betrachtung durch die Ladungen der Lösungsspezies und die Oberflächenladungen der obengenannten Festphasen beeinflusst.

3.1.1 Wesentliche Prozesse für die Radionuklidrückhaltung / -mobilität

Neben Ausfällung- und Mitfällungsprozessen, die durch die thermodynamischen Löslichkeiten der Festphasen bestimmt werden, können gelöste Spezies einerseits durch **Sorptionsprozesse** aus der Lösung entfernt werden, andererseits durch **Komplexierung** und **Kolloidbildung bzw. Anlagerung an natürlich im Grundwasser vorhandenen Kolloide** in Lösung gehalten werden. Für die Radionuklidrückhaltung / -mobilität in der Geosphäre sind die Konzentrationen von Komplexbildnern und Kolloiden (z.B. Carbonatkomplexe oder Huminstoffkolloide) im Tiefenwasser und das Vorhandensein von Sorptionsplätzen an Mineralphasen im Gestein entscheidend. In geklüfteten Kristallingesteinen kann eine ausgeprägte Matrixdiffusion in Verbindung mit Sorption an Gesteinsmatrix und Kluffüllungen eine weitere Verzögerung des Radionuklidtransportes darstellen.

Sorption

Im Kontakt mit Lösungen bilden die meisten Stoffe negativ geladene Oberflächen. Die Radionuklidmobilität ist am höchsten, wenn die Lösungsspezies die gleiche Ladung wie die Oberflächen (in der Regel negativ) aufweisen, während hingegen positiv geladene Lösungsspezies zur Sorption neigen. Im Allgemeinen weisen Gesteine mit Mineralphasen mit hoher reaktiver Oberfläche (z.B. Tonminerale, Fe- und Mn-Hydroxide und -Oxihydrate) ein gutes Sorptionsverhalten auf. Die Ladung der sorbierenden Feststoffoberflächen hängen in komplexer Weise vom geochemischen Milieu ab (insbesondere dem pH-Wert), welches in der Regel nur standortspezifisch erfassbar ist.

Für die Beschreibung von Sorptionsprozessen werden in der Regel K_d -Werte verwendet. Diese sind prinzipiell für einen Vergleich von Formationen und Radionukliden bezüglich Rückhaltevermögen und Rückhaltung geeignet. Allerdings gibt es einerseits nur 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, allgemeine Lösungszusammensetzung), für die sie ermittelt wurden¹. Eine Extrapolation von K_d -Werten auf andere Bedingungen (auch wenn sie nur geringfügig von denen der Experimente abweichen) ist nicht möglich. Wie für die Berechnung der Lösungsspeziation existieren auch für die Quantifizierung von Sorptionsvorgängen theoretische Modelle, die es im Prinzip ermöglichen, die Rückhaltung von gelösten Stoffen an Feststoffoberflächen vorauszusagen. Die verschiedenen Modelle /KOO 1996, VEN 1997/ unterscheiden sich in der Behandlung von Protonierungsmechanismen der funktionellen Gruppen, der Berücksichtigung der Heterogenität der Oberflächenreaktivität und der Handhabung der elektrostatischen Effekte auf die Reaktionen an der Oberfläche. Bestehende Protonierungsmechanismen sind ein- und zweistufige Protonierung von Oberflächenhydroxylen. Der Heterogenität kann über diskrete oder kontinuierliche Verteilungen von Affinitäten Rechnung getragen werden; one-site Modelle (ohne Affinitätsverteilung) sind jedoch am weitesten

¹ Eine Tabellierung von K_d -Werten für alle denkbaren Bedingungen und Systeme würde einen Aufwand bedeuten, der kaum vorstellbar ist. Daher ist es sinnvoll und notwendig Sorptionsparameter zu systematisieren und sie auf eine möglichst fundierte thermodynamische Basis zu bringen.

verbreitet. Es existieren verschiedene Modelle für die elektrische Doppelschicht, die sich hauptsächlich durch die Anzahl der Adsorptionsschichten unterscheiden. Für ein Model mit einer bestimmten Anzahl solcher Schichten können noch weitere Unterscheidungen existieren, die beispielsweise die Handhabung von Aktivitätskoeffizienten von gelösten Spezies betreffen, die an oberflächenchemischen Reaktionen teilnehmen

Prinzipiell können evtl. bereits existierende Oberflächenkomplexierungsparameter verwendet werden, um verschiedene Standortformationen oder Standorte bezüglich ihrer Sorptionseigenschaften für Radionuklide zu vergleichen. Dies kann beispielsweise geschehen durch

- Vergleich von Stabilitätskonstanten für Oberflächenkomplexe gleicher Stöchiometrie bei identischen Modellen und vergleichbarem Angebot von Oberflächenplätzen und konkurrierenden gelösten oder bereits sorbierten Substanzen oder
- vergleichende Berechnungen anhand von in sich konsistenten Modellen (konsistent bezüglich Lösungsspeziation, Aktivitätsmodell etc.), wobei durchaus auch verschiedene Modelle zum Vergleich herangezogen werden können, solange dies nicht zu Inkonsistenzen führt.

Theoretisch ist eine Anwendbarkeit dieser Oberflächenkomplexierungsmodelle in Hinblick auf die Bewertung von Endlagerstandorten generell gegeben. Allerdings sind dazu die entsprechenden Parameter für die Adsorptionsvorgänge (Stöchiometrie der Oberflächenkomplexe, Affinitätskonstanten u.ä.) notwendig und es müssen die relevanten Eigenschaften der sorbierenden Feststoffe (spezifische Oberfläche, site-densities u.a.m.) bekannt sein. Für einige Feststoffe gibt es bereits Datenbanken, die eben solche Parameter in konsistenter Weise bereitstellen (z.B. /DZO 1990/, /PRE 2001/), bzw. sogar eine Voraussage von Parametern erlauben (z.B. /DZO 1990/). Die Ermittlung der tatsächlichen Feststoffeigenschaften für konkrete Fälle stellt dagegen eine Aufgabe dar, deren Bewältigung für Aquifere extrem aufwendig ist. Einerseits muss der Anteil eines bestimmten Feststoffs an der Gesamtfeststoffmenge bekannt sein. Während dies mit relativ geringem Aufwand messbar ist, muss die ebenfalls notwendige Bestimmung der Oberfläche, welche die jeweilige Feststoffphase als Adsorptionsfläche liefert, als ein derzeit kaum zu lösendes Problem angesehen werden. Insbesondere muss in diesem Zusammenhang berücksichtigt werden, dass

die jeweiligen Feststoffeigenschaften lokal unterschiedlich sein können, bspw. über den Fließweg variieren können. Da zudem Potentialeffekte auftreten können (z.B. /MEN 1993/), wobei die Anwesenheit von negativen Ladungen (bspw. durch eine Quarzmatrix) die Sorption von Kationen an stark sorbierenden positiv geladenen Phasen (bspw. Fe oder Al Oxide) stark erhöhen kann, müssen auch solche Effekte berücksichtigt werden können, was derzeit ebenfalls aufwendige experimentelle Messprogramme nach sich ziehen würde. Zusätzlich sind die vorhandenen Datenbanken derzeit auf wenige Feststoffe bzw. sorbierende Substanzen beschränkt und es besteht keine Übereinstimmung, was die Anwendung der jeweiligen Modellkomponenten (Protonierung, Heterogenität, elektrische Doppelschicht) betrifft.

Oberflächenkomplexierungsmodelle haben das Potential Sorptionsvorgänge in einem thermodynamischen Rahmen zu beschreiben, jedoch kann eine detaillierte mechanistische Beschreibung kaum in realen Problemen zur Anwendung kommen und die Praktikierbarkeit hängt in hohem Masse von der Charakterisierung der sorbierenden Feststoffe ab. Dies ist gegenwärtig mit hohem Aufwand verbunden, insbesondere, wenn man berücksichtigt, dass sich Feststoffzusammensetzungen auch über Fließwege verändern und dass nicht-linear additive Wechselwirkungen auftreten können. Vorteile in der Anwendung der Modelle liegen darin, dass einerseits die Variationen von Lösungseigenschaften (pH und Ionenstärke) 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.

Komplexierung

Gelöste Radionuklide liegen in der Regel als positive Kationen vor. Die geochemische Stabilität von positiv geladenen Spezies, d.h. ihre Tendenz keine Komplexe mit Bestandteilen der Lösung einzugehen, nimmt mit der Ladung ab. Die Ladung der (nichtkomplexierten) Ionen hängt von ihrem Oxidationszustand ab. Durch Komplexierung kann die Ladung von positiv geladenen Ionen verringert werden und damit kann ihre Mobilität zunehmen.

Auf den Einfluss von Komplexbildnern auf das geochemische Milieu wird im Abschnitt 3.1.2 eingegangen.

Kolloidale Prozesse

Bei Kolloiden handelt es sich um fein dispergierte Feststoffe. Kolloidteilchen passieren 450 nm Filter ungehindert, sie können aber durch Ultrafiltration abgetrennt werden. Kolloidale Systeme stellen einen Zwischenzustand der beiden Grenzfälle einer homogenen (einphasigen) Mischung und einer heterogenen (mehrphasigen) Mischung dar /RÖM 95/. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Grenze der Transportierbarkeit bei etwa 450 nm liegt. Die genaue Partikelgröße der transportierten bzw. zurückgehaltenen Teilchen hängt neben den hydrodynamischen Eigenschaften des Aquifers aber auch von den Filtereigenschaften der porösen Transportwege in der Geomatrix ab. Durch Bildung actinidenhaltiger Kolloide kann die Lösungskonzentration dieser Elemente in der Gegenwart von korrodierendem Glas um Größenordnungen höher sein als die thermodynamische Löslichkeit /CUN 91/. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, wo man die Größengrenze zwischen Kolloiden und suspendiertem partikularem Material zieht. Partikuläres Material sedimentiert im Aquifer und ist nicht transportierbar. Der Einbau von Radionukliden in suspendiertem partikularem Material verstärkt also die Rückhaltung von Radionukliden. Bei der Auflösung von HAW-Gläsern wurde ein Maximum der Kolloidstabilität bei pH 6 beobachtet /FEN 93/. Bei höherem pH bestand eine große Tendenz zur Agglomeration und daraus resultierend eine Instabilität der kolloidalen Suspension. Generell nimmt die Stabilität der Kolloide mit Zunahme der Ionenstärke ab. Im Zusammenhang mit der Endlagerung von radioaktiven Abfällen in tiefen geologischen Formationen können verschiedene Typen von Kolloiden eine Rolle spielen:

- ☞ Natürliche Grundwasser-Kolloide, an welche Radionuklide sorbiert werden können (z.B. Huminstoffe).
- ☞ Eigenkolloide, die durch Agglomeration von hydrolysierten Radionuklidspecies gebildet werden können (/AHN 93/).
- ☞ Kolloide, die als Korrosions- bzw. Umwandlungsprodukt von Abfallprodukten oder Versatz- und Barrierenmaterialien entstehen und ebenfalls Radionuklide sorbieren können (z.B. Sorption von Am an Quarz oder Montmorillonit-Kolloide /OLO 85/, oder die Adsorption von Am(III), Th(IV) und Np(V) an AlOOH /KIM 91/).

Wie oben erwähnt, stellen die Kolloide einen Zwischenzustand zwischen einer homogenen Phase und einer heterogenen Mischung dar. Demnach werden auch die Eigenschaften der Kolloide durch die Eigenschaften der Lösungsphase und der "kolloidalen Phase" bestimmt. Eine Reihe von Arbeiten wurde in den vergangenen Jahren zu diesem Themenbereich publiziert, deren Bewertung den Rahmen dieser Ausführungen sprengen würde. Insgesamt stellt man fest, dass das Verhalten von an Kolloiden sorbierten Radionukliden nicht durch die Eigenschaften des jeweiligen Radionuklids bestimmt ist, sondern hauptsächlich durch die kolloidalen Teilchen und deren Eigenschaften im jeweiligen Grundwasser-Feststoff System. Zur Beschreibung des Verhaltens von Kolloiden existieren Modelle, welche erfolgreich für "Radiokolloide" angewandt werden können. Besonders wichtig für die Sorption bzw. die Stabilität von Kolloiden sind ihre Oberflächen und die Wechselwirkungen dieser Oberflächen mit den Bestandteilen der umgebenden Lösungen. Wesentliche Grundlagen sind in Review Artikeln von /STU 93/ und /RYA 96/ dargestellt.

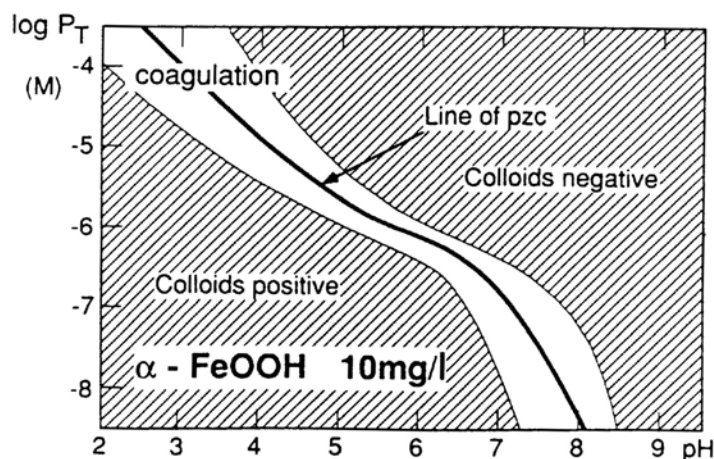


Abbildung 6: Abhängigkeit der Kolloidstabilität einer Goethit-Suspension (schraffierter Bereich) vom pH und Phosphat-Konzentration; nach /STU 93/.

Zwischen Kolloiden und der umgebenden Lösung wirken verschiedene Kräfte, welche anziehend oder abstoßend wirken können, und die sowohl auf die Kolloide als auch auf gelöste Komponenten wirken. Auf dieser Basis können verschiedene Grundwässer hinsichtlich der Stabilität von Kolloiden verglichen werden. Der Einfluss bestimmter Einzelionen auf die Stabilität von Kolloiden kann nur für spezifische Kolloide angegeben werden. Als wesentlichste generelle Einflussfaktoren werden der pH-Wert, Lösungsinhaltsstoffe (Abb. 6) und die Ionenstärke des Wassers identifiziert. Die Kolloideigenschaften für verschiedene Grundwässer sind in /DEG 2000/ dargestellt. Insgesamt gilt, dass hohe Ionenstärken zur Erhöhung der Oberflächenladung von Kolloiden führen und so zum Ausfallen bzw. zur Sorption der Kolloide. Die Dicke der

elektrischen Doppelschicht (Debye Länge), in der die Anlagerung von Ionen (Kolloiden) stattfindet, hängt ebenfalls von der Ionenstärke ab. Mit zunehmender Ionenstärke nimmt die Dicke der elektrischen Doppelschicht ab und die Abstoßung vermindert sich.

Die Bedeutung der behandelten Prozesse auf die Radionuklidrückhaltung / -mobilität lässt sich wie folgt zusammenfassen:

☞ Radionuklide können mit einer ganzen Reihe von Lösungsinhaltsstoffen stabile Komplexe bilden, die schlechtere Sorptionseigenschaften haben als die reinen Ionen und dadurch leichter migrieren können. Inwieweit sich Liganden günstig oder ungünstig auswirken, hängt unmittelbar vom geochemischen Milieu ab und kann nicht allgemein beurteilt werden. In ähnlicher Weise hängt die Ladung der sorbierenden Feststoffoberflächen in komplexer Weise vom geochemischen Milieu ab und kann nicht allgemein beurteilt werden.

☞ Hohe Gehalte an Kolloiden führen generell zu einer Verstärkung der Radionuklidmobilität. Es ist also wünschenswert, dass die Bildung von Eigenkolloiden und die Zufuhr von anderen Kolloiden möglichst unterbleibt.

3.1.2 Einflußgrößen auf das geochemische Milieu

Wesentliche Einflussgrößen auf das geochemische Milieu sind pH-Wert, Redoxzustand und Ionenstärke. Der hinsichtlich niedriger Radionuklidlöslichkeiten wünschenswerte Bereich dieser Parameter ergibt sich wie folgt:

1. pH-Wert

Im Allgemeinen nimmt die Radionuklidlöslichkeit mit steigendem pH-Wert ab (Abb. 7). Hierbei muß jedoch auch die Komplexbildung mit Lösungsinhaltsstoffen berücksichtigt werden, die wie z.B. im Falle des Carbonats zu einem Anstieg der Lösungskonzentration mit steigendem pH-Wert führen kann.

2. Redoxbedingungen

Der Oxidationszustand von redoxsensitiven Radionukliden wie U, Np, Pu und Tc hängt vom allgemeinen Redoxzustand des geochemischen Milieus ab. Hier gilt der Grundsatz, dass in der Regel die reduzierten Oxidationsstufen geringere Löslichkeiten

aufweisen. Jedoch besitzen insbesondere vierwertige Actiniden eine Tendenz zur Kolloidbildung.

3. Ionenstärke

Die Ionenstärke hat über die Aktivitätskoeffizienten wesentlichen Einfluß auf die Elementlöslichkeiten. Ob Löslichkeiten mit zunehmender Ionenstärke zu- oder abnehmen, hängt ganz vom jeweiligen Element ab und kann daher nicht generell beantwortet werden.

4. Lösungsinhaltsstoffe

Die Verfügbarkeit von Carbonat in der Lösung nimmt bei konstantem CO₂-Partialdruck mit dem pH-Wert zu. Dies führt zur vermehrten Bildung von Carbonatokomplexen mit geringerer Ladung. Die Carbonatkomplexierung ist besonders ausgeprägt bei Elementen in höheren Oxidationszuständen, z.B. den Actiniden.

3.2 Wertung der verschiedenen Einflussgrößen auf das geochemische Milieu

3.2.1 pH-Wert

Natürliche Grundwässer haben im allgemeinen eine geringe Pufferkapazität für den pH-Wert. Folglich kann der pH-Wert in Abhängigkeit von den Wechselwirkungen zwischen Abfallprodukten und Lösung stark variieren. Stabile pH-Werte können sich durch Puffergleichgewichte zwischen den festen und gelösten Phasen einstellen. Der Bereich der potentiellen pH-Werte in Grundwässern liegt zwischen 5 und 9. Durch die Reaktionen der Abfallprodukte mit den Lösungen der Endlagerformation stellen sich durch geochemische Reaktionen (Umsetzung der Abfallprodukte und Ausfällung bzw. Auflösung von neuen im jeweiligen geochemischen Milieu stabilen festen Phasen) bestimmte pH-Werte ein, die von der Art und Menge der Lösungen sowie den Abfallprodukten (inklusive Verpackungen) abhängen. Der Bereich der potentiellen pH-Werte im Nahbereich der Abfälle reicht von 3 im Falle von HAW Glas (in MgCl₂-reichen Lösungen) bis 10 und höher bei zementierten Abfällen (z.B. in NaCl-Lösung).

3.2.2 Redoxbedingungen

In den meisten tiefen Formationen werden natürliche anoxische bzw. reduzierende Bedingungen beobachtet. Daher treten nach dem Verbrauch von eingebrachtem Sauerstoff in tiefen Endlagern nach einer gewissen Zeit anoxische bzw. reduzierende Bedingungen auf. Unter reduzierenden Bedingungen können Elemente wie Neptunium (Abb. 8), Uran, Plutonium und Technetium in schwerlösliche vierwertige Zustände transformiert werden. Durch anoxische Korrosion von Eisen und anderen Metallen (Aluminium) wird Wasserstoffgas gebildet und das geochemische Milieu im Nahfeld auf reduzierende Bedingungen konditioniert. In Salzlagerstätten können darüber hinaus CH_4 und H_2S als Gase im Salz eingeschlossen sein. Oxidierende Bedingungen in der Umgebung der Abfälle können durch Lufteinschlüsse während der Betriebsphase oder durch oxidierende Abfallkomponenten entstehen.

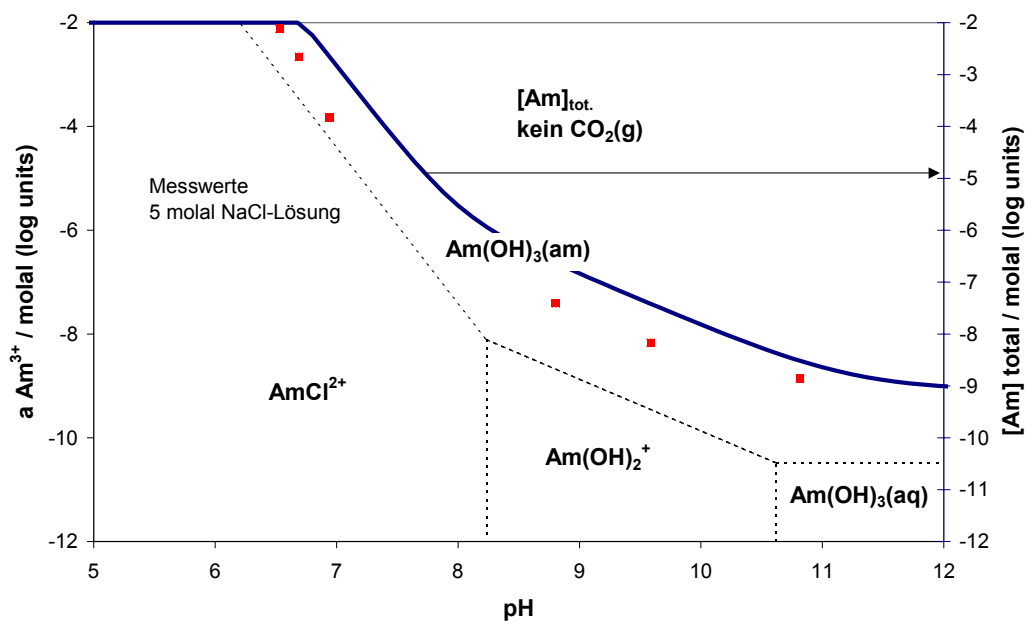


Abbildung 7: Löslichkeit von Americium als Funktion des pH.

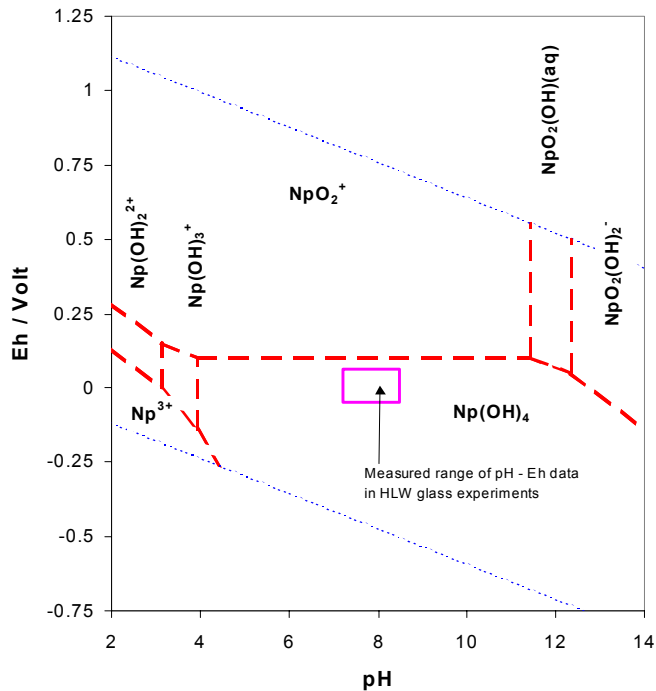


Abbildung 8: Eh-pH Diagramm für Neptunium.

Im Gebirge weisen bestimmte natürliche Minerale einen hohen Fe(II)- oder Sulfid-Gehalt auf und wirken somit reduzierend. Eine Reduktion von gelösten Spezies tritt i.A. nicht in der Lösung, sondern bevorzugt bei Kontakt der Lösungen mit den festen Gesteinsphasen auf. Für das Gebirge und das Tiefenwasser ist die Anwesenheit von reduzierenden Fe(II)-Mineralen als positiver Indikator zu werten. Für das Nahfeld der Einlagerungsbereiche sind große Mengen von Eisen und das daraus entstehende Wasserstoffgas vorteilhaft².

3.2.3 Ionenstärke

Thermodynamische Löslichkeiten sind durch die chemischen Aktivitäten der beteiligten Reaktionspartner bestimmt. Diese hängen primär von den Wechselwirkungen mit H_2O -Molekülen und den Ionen in der Lösung, ihrer Ladung und den Wechselwirkungsabständen ab. Die Aktivität ergibt sich als Produkt der Konzentration

² Die Wasserstoffgas-Produktion kann unter anderen Aspekten allerdings als nachteilig bewertet werden.

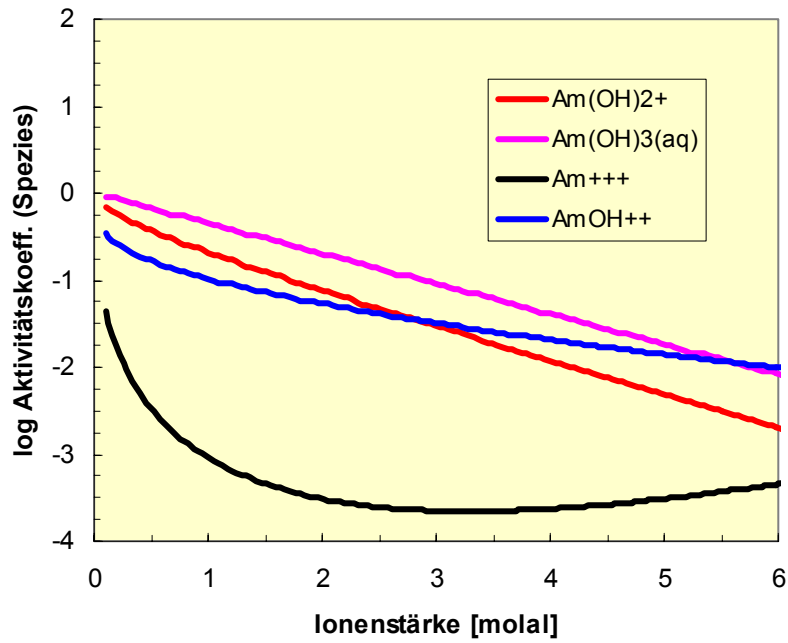


Abbildung 9: Aktivitätskoeffizienten verschiedener Americiumspezies als Funktion der Ionenstärke für NaCl-Lösung.

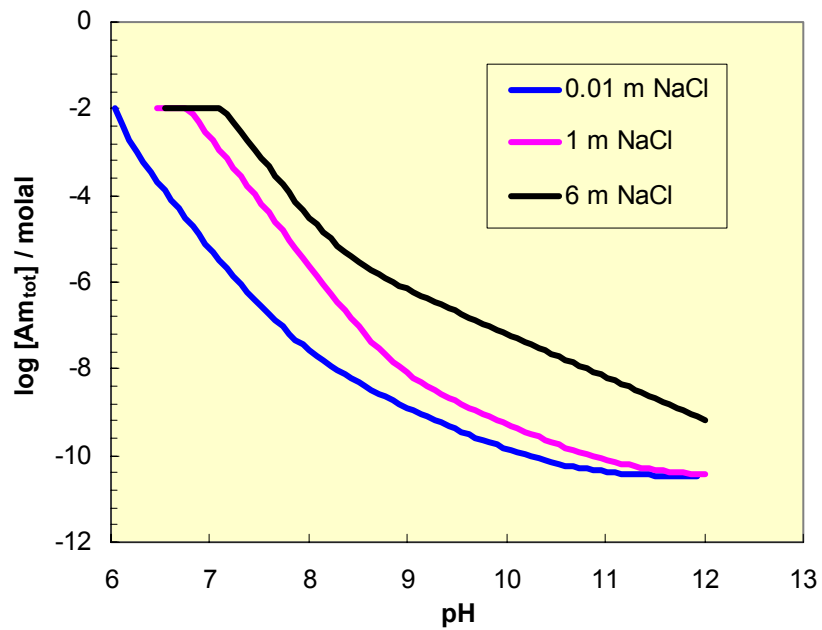


Abbildung 10: Americiumlöslichkeit als Funktion der Ionenstärke für NaCl-Lösungen. Gesamtkonzentration an Am 10^{-2} molal.

mit einem Aktivitätskoeffizienten. In den Abbildungen 9 und 11 ist die Veränderung der Aktivitätskoeffizienten für Americium und Uran dargestellt. Für Americium nehmen mit steigender Ionenstärke die Aktivitätskoeffizienten der Lösungsspezies ab (Abb. 9) und daher die Löslichkeit von Americium zu (Abb. 10). Im Gegensatz hierzu nehmen mit steigender Ionenstärke die Aktivitätskoeffizienten der Lösungsspezies von Uran zu (Abb. 11) und die Löslichkeit ab. Eine allgemeingültige Aussage über den Einfluss der Ionenstärke auf die Radionuklidlöslichkeit kann nicht gemacht werden, sondern ist elementspezifisch anzugeben.

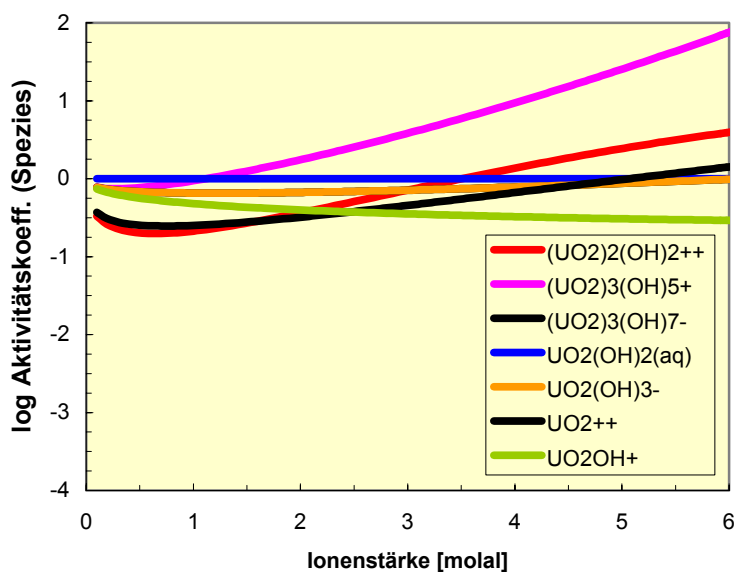


Abbildung 11: Aktivitätskoeffizienten verschiedener Uranspezies als Funktion der Ionenstärke für NaCl-Lösungen

3.2.4 Komplexbildner und andere (Spuren-)Komponenten im Grundwasser

Die Löslichkeit bestimmter Elemente, wie beispielsweise der Actiniden, nimmt mit dem Carbonatgehalt der Lösung zu und die Tendenz zur Sorption ab. Dies liegt an der zunehmenden Carbonat-Komplexierung in Lösung (Abbildungen 11 und 12). Carbonatquellen sind in Endlagerformationen vorhandene Carbonate, CO₂-reiche Gaseinschlüsse und die biologische Zersetzung von eingelagerten organischen Abfällen. Der Carbonatgehalt von Salzlösungen wird im Allgemeinen durch Calcit- bzw. Magnesitgleichgewichte kontrolliert.

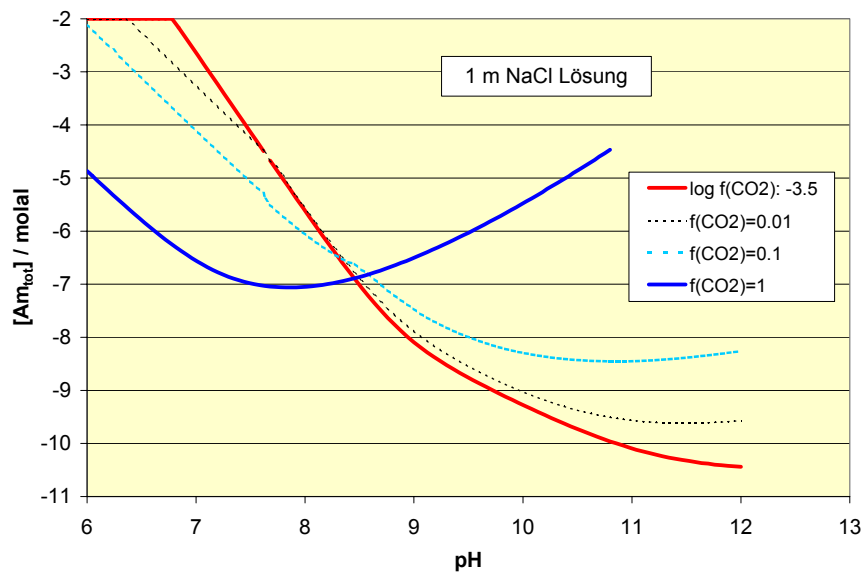


Abbildung 12: Löslichkeit von Americium in 1 m NaCl-Lösung als Funktion des pH-Wertes bei unterschiedlichen CO₂-Gas Partialdrücken.

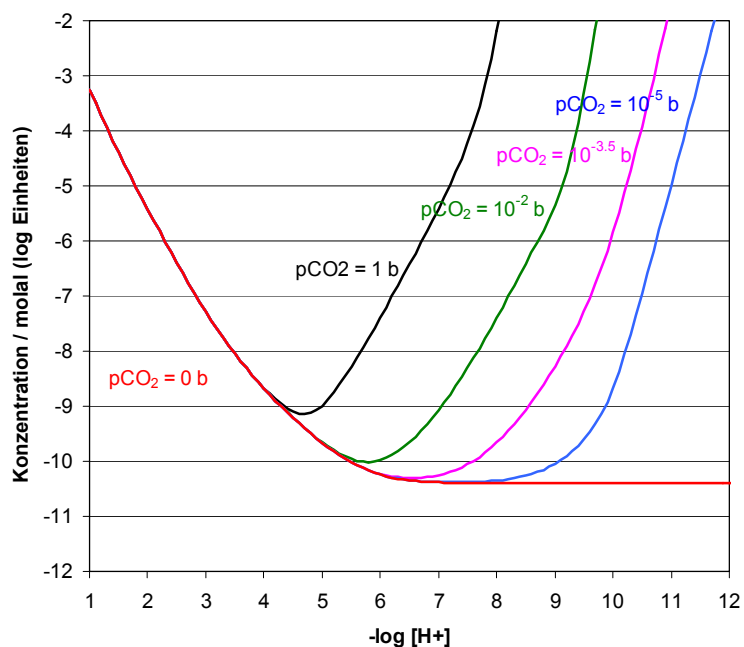


Abbildung 13: Löslichkeit von Plutonium in 0.5 mol/L NaCl-Lösung bei verschiedenen CO₂-Partialdrücken als Funktion des pH.

Kationen, die in Spuren im Grundwasser gelöst sind (z.B. U, Pb, Zn, Hg), spielen in der Regel für die Löslichkeit von Radionukliden keine Rolle. Anionische Bestandteile (z.B. F⁻) können als Liganden zur Komplexbildung von Radionukliden beitragen und auch in geringen Konzentrationen relevant sein.

3.3 Notwendige Datenbasis und Instrumentarien zur Durchführung von geochemischen Modellrechnungen

Die bei der Endlagerung in tiefen geologischen Formationen erwarteten Wässer weisen alle eine hohe Salinität und damit korreliert eine hohe Ionenstärke auf. Daher ist die Verwendung eines Formalismus, der die Berechnung von Löslichkeiten in Systemen hoher Ionenstärken zulässt, zwingend erforderlich. So sind insbesondere die Wechselwirkungsabstände und der Hydratationsgrad der Ionen von der Ionenstärke anhängig. Während in einer verdünnten Lösung alle Ionen vollständig hydratisiert vorliegen, kommen z.B. in einer gesättigten NaCl-Lösung weniger als 5 H₂O Moleküle auf jedes gelöste Na⁺ bzw. Cl⁻ Ion. Einzelionenaktivitäten (insbesondere auch die des Protons a_{H^+}) sind nicht messbar und werden durch eine willkürlich gewählte splitting convention (z.B. pH-Konvention) aus den messbaren mittleren Ionenaktivitäten ermittelt. Ist die Einzelionenaktivität einer einzigen Spezies durch eine gegebene Konvention festgelegt, so sind auch alle anderen einschließlich der von H⁺ eindeutig bestimmt. Eine einfache Konvention wäre z.B., den Aktivitätskoeffizient des H⁺ immer gleich Eins zu setzen. Dies ist die sogenannte rationale pH-Konvention und damit wären die H⁺-Konzentration (m_{H^+}) und die H⁺-Aktivität (a_{H^+}) identisch. In der Literatur sind zahlreiche andere Konventionen beschrieben. Im Allgemeinen bewirken kleine Unterschiede in den Radien von Ionen bei gleicher Ladung und Symmetrie auch nur geringe Unterschiede für die Aktivitätskoeffizienten dieser Ionen, wenn diese in Spurenkonzentrationen vorliegen.

Für Salzlösungen hat sich international das Ion-Ion-Wechselwirkungsmodell von Pitzer durchgesetzt [PIT 91]. Dieser Ansatz kann für hochkonzentrierte Lösungen von beliebiger Komplexität verwendet werden. Das auf semi-empirischen Gleichungen beruhende Modell beschreibt die thermodynamischen Zusammenhänge in einer wässrigen Lösung mit einem Debye-Hückel Term und einer Virialgleichung für die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Spezies. Dabei werden Wechselwirkungen von geladenen und neutralen Spezies berücksichtigt.

Für das System der ozeanischen Salze wurde die Pitzerdatenbasis von Harvie, Möller, Weare entwickelt /HAR 84/, für zahlreiche ein- und zweiwertige Ionenpaare sind die Daten ebenfalls verfügbar. Wesentliche Arbeiten zur Bestimmung von Pitzerkoeffizienten der Actiniden wurden im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Die Datenbasis wurde für Uran (/DIA 98;/ /SAN 94/) und andere Actiniden (/FAN 95;/ /NEC 98/) ergänzt. Anhand der verfügbaren experimentellen Daten wurde ein umfassender Satz thermodynamischer Daten (chemische Potentiale und thermodynamische Konstanten) sowie Pitzerparameter für die wichtigsten homogenen und heterogenen Gleichgewichte von Am(III)/Cm(III) und Np(V) abgeleitet (/FAN 98/). Für den Bereich hoher pH-Werte, wie er für die Auflösung von HAW-Glas in NaCl-Lösung oder im Zementsystem erwartet wird, wurden Pitzer-Koeffizienten ebenfalls in die Datenbank aufgenommen (/REA 90/).

Ergebnis:

Das Kriterium **geringe Löslichkeit von Radionukliden unter den spezifischen geochemischen Bedingungen, geringe Stabilität von kolloidalen Actinidenphasen und starke Sorption** lässt sich für den ersten Verfahrensschritt nicht quantifizieren. pH-Werte über 7 und geringe Carbonatkonzentrationen sind wünschenswert. Ein reduzierendes Milieu in der potentiellen Endlagerformation ist wünschenswert. Das Vorhandensein von Fe(II) in den Mineralphasen führt zur Reduktion der Actiniden Uran, Neptunium und Plutonium. Die vierwertigen Oxidationsstufen weisen eine geringe Löslichkeit auf und neigen zur Sorption.

4 Verträglichkeit des natürlichen Systems mit radioaktiven Abfällen und technischen Barrieren

Einen weiteren wichtigen Gesichtspunkt stellen die zu erwartenden (Un-) Verträglichkeiten des natürlichen Systems mit Abfällen und technischen Barrieren (z. B. Versatzmaterialien); Identifikation synergistischer Prozesse zwischen Abfall und Geomatrix, Bildung von sekundären Mineralphasen. Die wesentlichen geochemischen Aspekte zur Bewertung von (Un-) Verträglichkeiten des natürlichen Systems mit Abfällen und technischen Barrieren können folgendermaßen charakterisiert werden:

4.1 Langzeitstabilität der eingebrachten Stoffe

Verschiedene geochemische Prozesse können die vorteilhaften physikalischen und chemischen Eigenschaften von Versatzstoffen und Abfällen verändern: So kann das Tonmineral Smectit zu Illit oder Beton/Zement zu magnesiumhaltigen Phasen umgesetzt werden. Die geochemische Stabilität kann durch thermodynamische Gleichgewichte (Magnesit), durch Begrenzung der Transportraten (K^+ bei der Smectit-Illit-Transformation) oder durch langsame Oberflächenreaktionen bestimmt sein. Veränderungen der primären Versatzstoffe lassen sich durch Modellierung der geochemischen Reaktionspfade prognostizieren. Probleme bereiten dabei die Bildung von metastabilen festen Phasen, welche zwar vorteilhafte Eigenschaften (z.B. Sorptionskapazitäten) aufweisen können, deren Existenzbereiche und Umwandlungskinetiken aber meist unbekannt sind.

4.2 Effekte von eingebrachten Materialien

Im Zusammenhang mit Verfüllmaterialien muss auf synergistische Prozesse geachtet werden, die zwischen den verschiedenen Komponenten der Materialien im Nahfeld eines Endlagers stattfinden können. Hierbei sind durchaus nachteilige Effekte von Versatzstoffen in Betracht zu ziehen. Zur Beurteilung der Bedeutung dieser Effekte müssen sowohl thermodynamische als auch kinetische Größen bewertet werden.

Beispiel: Es wurde beobachtet, dass unter gewissen Bedingungen die Anwesenheit von Stahl zur Beschleunigung der Produktauflösung (z.B. bei HAW-Glas) führen kann. Ein derartiger Effekt beruht auf der Bildung von Eisensilikaten, welche die Sättigung von Silicium in der Lösung und damit die Auflösung des Glases beeinflusst.

Neben der Radionuklidrückhaltung können bestimmte Versatzmaterialien wie Tone kolloidales Material in die anstehenden Lösungen freisetzen. Im Falle der vorhergehenden Sorption von Radionukliden in dieser Barriere können radionuklidbeladene Kolloide zur Radionuklidmigration beitragen.

Im Konzept eines Endlagers radioaktiver Abfälle in granitischem Wirtsgestein wird generell Bentonit (Smectit-reicher Ton) als Versatzmaterial vorgesehen. Zwischen granitischen Porenwässern und Bentonit kann es zu verschiedenen chemischen

Reaktionen kommen, die die chemische Zusammensetzung (durch Ionenaustauschprozesse), die mineralogischen Eigenschaften (durch Verringerung des Quellvermögens und Smectit-Illit Transformation) und die Stabilität (durch Auflösung und Fällung) des Bentonits entscheidend beeinflussen. Neben einer Veränderung des Versatzmaterials führen diese Wechselwirkungen zu einer Veränderung der Lösungszusammensetzung im Nahfeld der Abfälle. Die Auflösung des Bentonits wurde in früheren Arbeiten meist vernachlässigt. Neuere experimentelle Untersuchungen (/CAM 2000/; /HUE 01/]) weisen jedoch darauf hin, dass Bentonit unter Bedingungen, die in einem granitischen Endlager auftreten, aufgelöst wird. /CAM 2000/ ermittelten die Verringerung der Auflösungsgeschwindigkeit bei pH 8.8 und 80°C mit abnehmender Untersättigung. Die funktionelle Abhängigkeit der Smectit-Auflösungsrate vom Sättigungsgrad wurde in sauren Lösungen bei 50°C bestätigt (/MET 99/). Folglich ist die Beziehung zwischen Sättigungsgrad und Auflösungsgeschwindigkeit für den pH-Bereich granitischer Lösungen relevant. Huertas et al. /HUE 01/ bestimmten die Auflösung von Bentonit im Porenwasser des Grimsel-Granits bei 20 – 60°C. Ihre Modellrechnungen ergaben, dass in einem System aus Granit, Bentonit und wärmeentwickelnden Abfall die Auflösungsrate bis zu 0.17 g pro Gramm Smectit pro Jahr betragen kann. Unter Berücksichtigung der abnehmenden Untersättigung durch die Auflösungsprodukte des Smectits und der resultierenden verlangsamten Kinetik /CAM 2000/, sind die Verhältnisse in einem Endlager nicht so kritisch, wie von /HUE 01/ vorhergesagt.

4.3 Geochemische Beeinflussung der Lösungsschemie

Die Radionuklidfreisetzung aus den Abfallprodukten, ihre Löslichkeit, die Bildung von festen Phasen, die Migration, die Sorption und die Kolloidbildung hängen von der Lösungszusammensetzung (geochemisches Milieu) ab. Durch unterschiedliche geochemische Wechselwirkungen zwischen dem Versatzmaterial, den Behältermaterialien und den Bestandteilen der Abfallprodukte können sich die Zusammensetzungen der Lösungen ändern. Diese Effekte können auch zu einer aktiven Konditionierung des geochemischen Milieus in einen wünschenswerten Bereich verwendet werden.

4.4 Bildung sekundärer Lagerstätten

Im Endlager freigesetzte Radionuklide können an anderen Stellen als stabile oder metastabile Phasen wieder ausgefällt werden. Diese Sekundärphasen können remobilisiert werden, wenn sich im Verlauf der Zeit die geochemischen Bedingungen ändern. Anfängliche Wechselwirkungen können zur Bildung von sekundären Produkten mit eingebauten Radionukliden führen. Sekundäre Phasen können aber im Falle einer späteren Umwandlung dieser Lösung instabil sein.

Ergebnis:

Das Kriterium **Verträglichkeiten des natürlichen Systems mit Abfällen und technischen Barrieren** ist nicht durch einfache Ja/Nein Aussagen ableitbar. Es zeigt sich, dass gerade für dieses Kriterium neue Erkenntnisse erarbeitet werden müssen, welche für die Langzeitfunktion der technischen Barrieren zu deutlich anderen Bewertungen führen können. Natürliche Gesteins-Lösungs-Systeme mit hoher Pufferkapazität scheinen günstigere Bedingungen für die Verträglichkeit gegenüber den Abfällen und technischen Barrieren zu bieten als Systeme mit geringer Pufferkapazität.

5 Bewertung der durchgeführten Analysen

Die Analyse von Modellsystemen hinsichtlich des Kriteriums **geochemisches Gleichgewicht zwischen der Lösung und den Mineralphasen** zeigte für die untersuchten Systeme unterschiedliche Ergebnisse: Im Fall des Granit-Formationswasser-Systems deutet das ermittelte Ungleichgewicht auf einen Lösungsaustausch mit Wässern aus anderen Formationen hin. Dieser Austausch wurde durch andere Untersuchungen bestätigt. Dagegen zeigt sich im experimentellen Bentonit-Porenwasser-System, dass die Lösung sich im Gleichgewicht mit der Geomatrix befindet. Im letzteren System muß jedoch berücksichtigt werden, dass in dem für das Modellsystem durchgeführten Experimenten darauf abgezielt wurde, ein Gleichgewicht zu erreichen. Aus diesem Grund ist es wünschenswert eine entsprechende Berechnung für ein Porenwasser durchzuführen, das direkt aus einem Tonstein extrahiert wird. Wie in /BRA 1998/ dargelegt, ist die in-situ Extraktion einer ausreichenden Lösungsmenge bisher extrem schwierig.

Das Kriterium **geringe Löslichkeit von Radionukliden unter den spezifischen geochemischen Bedingungen, geringe Stabilität von kolloidalen Actinidenphasen und starke Sorption** lässt sich nicht durch einfache Ja/Nein Aussagen ableiten. pH-Werte über 7 und geringe Carbonatkonzentrationen sind wünschenswert. Beispielsweise unterscheidet sich die berechnete Am-Konzentration in Modellwässern von Böttstein je nach pH um bis zu einem Faktor 100. Die Angabe absoluter Konzentrationen der Lösungsinhaltstoffe reicht nicht als Kriterium aus, es sind spezifische Analysen erforderlich, um eine Bewertung hinsichtlich möglicher Radionuklidkonzentrationen durchzuführen.

Das Vorhandensein von Fe(II) bzw. Sulfid in den Mineralphasen führt zur Reduktion der Actiniden Uran, Neptunium und Plutonium. Die vierwertigen Oxidationsstufen weisen eine geringe Löslichkeit auf und neigen zur Sorption. Daher ist das Auftreten von hohem Fe(II)- bzw. Sulfid-Gehalt im Gestein als positives Kriterium zu bewerten.

Das Kriterium **Verträglichkeiten des natürlichen Systems mit Abfällen und technischen Barrieren** ist ebenfalls nicht durch einfache Ja/Nein Aussagen ableitbar. Es zeigt sich, dass gerade für dieses Kriterium neue Erkenntnisse erarbeitet werden, welche für die Langzeitfunktion der technischen Barrieren zu deutlich anderen Bewertungen führen.

6 Literatur

/AHN 93/ Ahn, T.M., Interrante, C.G. & Weller, R.A.: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 294 599-603, 1993.

/BRA 1998/ Bradbury, M.H. & Baeyens, B.: A physicochemical characterisation and geochemical modelling approach for determining porewater chemistries in argillaceous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 783-795, 1998.

/BRA 1998/ Bradbury, M.H. & Baeyens, B.: A physicochemical characterisation and geochemical modelling approach for determining porewater chemistries in argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42, 141-163, 2000.

- /CAM 2000/ Cama, J., Ganor, J., Ayora, C. & Lasaga, A. C.: Smectite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2701-2717, 2000.
- /CUN 91/ Cunnane, J.C. & Bates, J.K.: *Ceram. Trans.* 23, 65-71, 1991.
- /DEG 2000/ Degueudre, C., Triay, I., Kim, J.I., Vilks, P., Laaksoharju, M. & Miekeley, N.: Groundwater colloid properties: A global approach, *Applied Geochemistry* 15, 1043-1051, 2000.
- /DIA 98/ Díaz Arocas, P. & Grambow, B.: Solid-Liquid Phase Equilibria of U(VI) in NaCl-Brines. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, No. 2 p. 245-236, 1998.
- /DZO 90/ Dzombak, D.A. & Morel, F.M.M.: *Surface complexation modeling, Hydrous ferric oxide*, Wiley, New York, 1990.
- /ENR 2000/ ENRESA: FEBEX project – full scale engineered barriers experiment for a deep geological repository for high level radioactive waste in crystalline host rock. Final report, 2000.
- /FAN 95/ Fanghänel Th., Neck, V. & Kim, J.I.: Thermodynamics of Neptunium(V) in Concentrated Salt Solutions: II. Ion Interaction (Pitzer) Parameters for Np(V) Hydrolysis Species and Carbonate Complexes. *Radiochimica Acta*, 69, p. 169-176, 1995.
- /FAN 98/ Fanghänel, T., Weger, H.T., Könnecke, T., Neck, V., Paviet-Hartmann, P., Steinle, E. & Kim, J.I.: Thermodynamics of Cm(III) in concentrated electrolyte solutions. Carbonate complexation at constant ionic strength (1 m NaCl), *Radiochimica-Acta* 82 p. 47-53, 1998.
- /FEN 93/ Feng, X., E.C. Buck, C. Mertz, J.K. Bates J.C. Cunnane & D.J. Chaiko: *Waste Management '93*, Tucson, AZ, 1, 1015-1021, 1993.
- /HAR 84/ Harvie, C.E., Moller, N. & Weare, J.H.: The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 48, 723-751, 1984.

- /HUE 01/ Huertas, F. J., Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Huertas, F. & Linares, J.: Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions. *Applied Geochemistry* 16, 397-407, 2001.
- /KIM 91/ Kim, J.I.: *Radiochim. Acta* 52/53, 71-81, 1991.
- /KOO 96/ Koopal, L.K.: Mineral hydroxides: from homogeneous to heterogeneous modelling, *Electrochimica Acta*, 41(1996), 2293-2306.
- /MEN 93/ Meng, X.G. & Letterman, R.D.: Effects of component oxide interaction on the adsorption properties of mixed oxides, *Environmental Science and Technology*, 27(1993), 970-975.
- /MET 99/ Metz V., Ganor, J., Cama, J., & Weingarten, B., Dependence of smectite dissolution rate on saturation state. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beiheft zu European Journal of Mineralogy* 11, 154, 1999.
- /NEC 98/ Neck, V., Fanghänel, Th. & Kim, J.I.: Aquatische Chemie und thermodynamische Modellierung von trivalenten Actiniden. Report FZKA 6110, 1998.
- /OLO 85/ Olofsson, V., M. Bengtsson und B. Allard, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 44, 729-736, 1985.
- /PIT 91/ Pitzer, K.S.: *Activity coefficients in electrolyte solutions*, CRC Press, INC. Boca Raton, FL., 1991.
- /PRE 2001/ Pretorius, P.J. & Linder, P.W.: The adsorption characteristics of d-manganese dioxide: a collection of diffuse double layer constants for the adsorption of H⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺, *Applied Geochemistry*, 16(2001)1067-1082.
- /REA 90/ Reardon, E. J.: An Ion Interaction Model for the Determination of Chemical Equilibria in Cement/Water Systems. *Cement and Concrete Research*, 20, 157-192, 1990.
- /RÖM 95/ *Römpp Chemie Lexikon*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 9. Auflage, 1995.

- /RYA 96/ Ryan J.N., Elimelech M.: Colloid Mobilization and Transport in Groundwater, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 107, 1-56, 1996.
- /SAN 94/ Sandino A. & Grambow B.: Solubility Equilibria in the U(VI)-Ca-K-Cl-H₂O System: Transformation of Schoepite into Becquerelite and Compreignacite. Radiochimica Acta 66/67, p. 37-43, 1994.
- /STU 93/ Stumm, W.: Aquatic colloids as chemical reactants: surface structure and reactivity, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 73, 1-18, 1993.
- /VEN 97/ Venema, P.: Charging and ion adsorption behaviour of different iron (hydr)oxides, Dissertation, Wageningen, Niederlande, 1997.
- /WIT 86/ Wittwer, C.: Sondierbohrungen Böttstein, Welach, Riniken, Schafisheim, Kaisten, Leuggern - Probennahmen und chemische Analysen von Grundwässern aus den Sondierbohrungen. NTB 85-49, NAGRA, 1986.