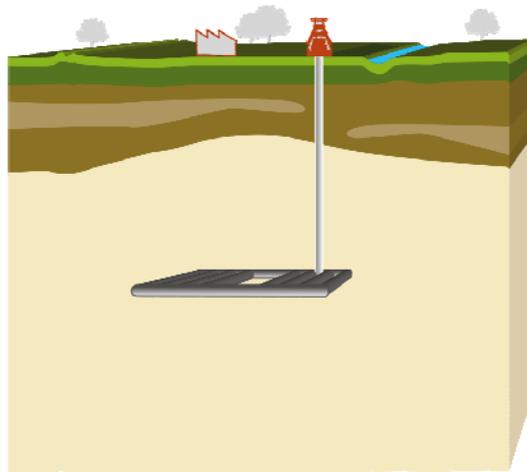


## Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle in Deutschland

### Anhang Parameter

#### Endlagerspezifische Parameter - Messmethoden und Bedeutung



**30.09.2008**

**Bearbeiter:**

Brasser, T.

Fein, E.

Herbert, H.J.

Miehe, R.

Müller-Lyda, I.

Noseck, U.

Schmidt, U.

Rübel, A.

**Braunschweig / Darmstadt  
September 2008**

**Anhang zu GRS-247  
ISBN 978-3-939355-22-9**

Das diesem Bericht zugrunde liegende FE-Vorhaben wurde im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie unter den Kennzeichen 02E9783 und 02E9793 durchgeführt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Laboruntersuchungen zu sicherheitsrelevanten Gesteins-</b>	
	<b>eigenschaften .....</b>	<b>3</b>
1.1	Petrophysikalische Parameter .....	4
1.2	Gesteinsmechanische Parameter .....	12
1.3	Geochemische und radiochemische Untersuchungen.....	17
1.3.1	Chemische Parameter und ihre Messmethoden.....	18
1.3.2	Radiochemische Methoden.....	20
<b>2</b>	<b>Zusammenfassende Ergebnisse mit Bezug zur Endlagersicherheit .</b>	<b>27</b>
2.1	Endlagerspezifische Parameter und Einflüsse von Wechselwirkungen....	27
2.2	Chemisches Milieu (pH/Eh).....	31
2.2.1	pH-Wert.....	31
2.2.2	Redoxpotenzial wässriger Lösungen und seine Messung .....	33
2.2.3	Auswirkungen des chemischen Milieus auf die Speziation .....	37
2.3	Löslichkeitsgrenzen der Radionuklide.....	38
2.3.1	Berechnung der Löslichkeit.....	39
2.3.2	Beispiele für Löslichkeiten unter endlagerrelevanten Randbedingungen .	44
2.4	Sorptions-/Desorptionseigenschaften .....	46
2.4.1	Sorption .....	47
2.4.2	Desorption.....	48
2.4.3	Einfluss der Speziation von Radionukliden .....	49
2.4.4	Einfluss auf die Wechselwirkungen zwischen Wirtsgestein und Abfällen .....	50
2.5	Gasbildung im Endlager.....	51
2.6	Strahlenschäden im Steinsalz.....	55
2.6.1	Bildung von Strahlenschäden .....	56
2.6.2	Bedingungen bei der Einlagerung von HAW.....	57
2.6.3	Effizienz der Strahlenschädigung.....	58
2.6.4	Explosionsartige Rückreaktionen.....	59
2.6.5	Potenzielle Auswirkungen der Strahlenschadenbildung .....	60

2.6.6	Berücksichtigung der Strahlenschäden im Sicherheitsnachweis .....	61
2.7	Radionuklidtransport mit dem Grundwasser .....	61
2.7.1	Grundwasserströmungen .....	62
2.7.2	Transportmechanismen .....	65
2.7.3	Wechselwirkungs- und Rückhalte-mechanismen.....	67
2.7.4	Kolloidaler Transport .....	71
2.7.5	Zweiphasiger Transport .....	73
<b>3</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>74</b>
<b>4</b>	<b>Weiterführende Literatur .....</b>	<b>85</b>

## **1 Laboruntersuchungen zu sicherheitsrelevanten Gesteinseigenschaften**

Zur Charakterisierung potenzieller Wirtsgesteine unter sicherheitsrelevanten Gesichtspunkten sind speziell auf diese Fragestellung abgestimmte Laboruntersuchungen notwendig. Derartige Untersuchungen umfassen petrophysikalische, gesteinsmechanische sowie geochemische und radiochemische Eigenschaften sowie Wechselwirkungen gekoppelter Effekte. Durch das Auftreten erhöhter Temperaturen bei der Einlagerung wärmeentwickelnder Abfälle ist insbesondere bei Laboruntersuchungen der Temperatureinfluss auf die einzelnen Parameter zu berücksichtigen.

Die petrophysikalischen Eigenschaften der Gesteine sind insbesondere in Bezug auf ihre Dichtheit, d. h. unter hydraulischen Gesichtspunkten, von entscheidender Bedeutung. Zur Beschreibung einer Ausbreitung radionuklidbelasteter Fluide (Gas, Wasser, saline Lösungen) unter sicherheitsanalytischen Aspekten sind die den Einphasen- und Zweiphasenfluss beschreibenden Parameter (einphasige Gas- bzw. Wasserpermeabilitäten, relative Permeabilitätsbeziehungen für Gas und Wasser, kapillarer Sperrdruck, Kapillardruck-Sättigungsverlauf) signifikante Größen. Die Speichereigenschaften eines Gesteins können einen Beitrag zur Verzögerung einer Radionuklid Ausbreitung leisten. In diesem Zusammenhang ist die Porosität potenzieller Wirtsgesteine ein wichtiger Parameter.

Gesteinsmechanische Eigenschaften wirken sich besonders auf die Standsicherheit eines Endlagerbergwerks aus. Hier sind insbesondere die Bruchparameter (Bruchspannungen) und rheologischen Parameter (Kriechen, Relaxation) zu nennen. Speziell das Kriechen plastischer Gesteine wie Steinsalz und in etwas geringerem Umfang auch Tonstein führt zu einer Konvergenz der bergmännisch aufgefahrenen Hohlräume in einem Endlager. Bei der Ermittlung der gesteinsmechanischen Eigenschaften werden hauptsächlich Standardmethoden herangezogen, die u. a. in verschiedenen Empfehlungen der Deutschen Gesellschaft für Geotechnik e.V. (DGGT) sowie in DIN-Normen, die sich beispielsweise mit Prüfverfahren für Baugrunduntersuchungen oder für Zement bzw. Beton befassen, dargestellt sind.

Die chemisch-mineralogische Zusammensetzung eines Gesteins sowie der Chemismus der in dessen Kluft- und/oder Porenhohlräumen befindlichen Fluide (z. B. Kluft-, Porenwasser) tragen entscheidend zu den Barriereigenschaften eines Wirtsgesteins (und der umgebenden Gesteine) bei. Diese Barriereigenschaften werden beispiels-

weise durch das Rückhaltevermögen eines Gesteins gegenüber Schadstoffen, chemisch-mineralogische Umwandlungen, von den Abfällen ausgehende radiologische Auswirkungen, geochemische Wechselwirkungen sowie ganz allgemein durch das sich einstellende geochemische Milieu positiv oder negativ geprägt bzw. beeinflusst. Dieses geochemische Milieu kann sich letztendlich entscheidend auf die Mobilität von Radionukliden auswirken.

In den folgenden Abschnitten werden die sicherheitsrelevanten Parameter aus petrophysikalischer, gesteinsmechanischer und geochemischer bzw. radiochemischer Sicht aufgeführt und die jeweiligen Messverfahren beschrieben. Nicht standardmäßige Verfahren werden anhand ausgesuchter Beispiele näher erläutert.

### **1.1 Petrophysikalische Parameter**

Zur Charakterisierung der hydraulischen Eigenschaften sind Untersuchungsverfahren aus den Bereichen Bodenphysik, Hydrogeologie sowie Erdöl-/Erdgastechnik (Reservoir Engineering) bekannt. Diese Verfahren sind hauptsächlich auf höher permeable Böden sowie auf die Besonderheiten der Erdöl-/Erdgaslagerstättengesteine abgestimmt /AMY 88/, /HAR 91/, /RIC 75/, /SCH 83/, /TIA 99/.

Zur Beurteilung der speziellen Eigenschaften von Versatz-, Abdicht- und Verschlussmaterialien sowie der potenziellen Wirtsgesteine ist es notwendig, diese Untersuchungsverfahren an die besonderen Anforderungen der Endlagerung radioaktiver Abfälle anzupassen. Insbesondere sind hier die äußerst geringen Durchlässigkeiten der potenziellen Wirtsgesteine sowie die durch den Gebirgsdruck beeinflussten Eigenschaften der Versatz-, Abdicht- und Verschlussmaterialien zu nennen. In diesem Zusammenhang müssen auch die Temperaturentwicklung und deren Einfluss auf die thermischen, hydraulischen und mechanischen Eigenschaften des Gebirges und der Versatz-, Abdicht- und Verschlussmaterialien (gekoppeltes THM-Verhalten) berücksichtigt werden. Tab. 1 gibt einen Überblick über die sicherheitsrelevanten petrophysikalischen Kenngrößen mit den grundsätzlich im Labor zum Einsatz kommenden Messverfahren. Zusätzlich sind in dieser Aufstellung auch die Messgrößen aufgeführt, die in Untertagelabors (UTL) bestimmt werden können.

Tab. 1 Relevante petrophysikalische Parameter und Messmethoden

Parameter		Labor									UTL
		Durchströmungs- Methode	Diffusion nach Fick	Pykno- / Geometrie Vermessung / Wägung	Ultraschallmessungen	Temperaturmessung	Widerstandsverfahren	Ofentrocknung	Quelldruck-Messzellen	Dünnschliff / Mikroskopie, CT, NMR	
Hydraulische Eigenschaften	Hydraulische Leitfähigkeit / Permeabilität										
	Zweiphasenfluss										
	Diffusion										
Porenraum- Eigenschaften	Gesamtdichte										
	Korndichte										
	Porosität										
Porenraum- Struktur	Porenverteilung										
	Porengröße										
Rheologische Eigenschaften	Dynamischer Elastizitätsmodul										
	Dynamische Quer- dehnungszahl										
Sonstige Eigenschaften	Seismische Geschwindigkeit										
	Temperatur-/ Wärmeleitfähigkeit										
	Elektrische Leitfähigkeit										
	Wassergehalt										
	Quelldruck										

Da die hydraulischen Eigenschaften, speziell unter Berücksichtigung der zum Teil sehr geringen Durchlässigkeiten der potenziellen Wirtsgesteine und auch der besonderen Eigenschaften von Tonen und tonhaltigen Materialien (z. B. Tonquellung), das Transportverhalten sowohl im Wirtsgestein als auch in den Dicht- und Versatzmaterialien bestimmen, wird der Parameter „Permeabilität“ im Folgenden ausführlicher behandelt.

### **Hydraulische Eigenschaften**

Eine der wichtigsten Eigenschaften eines Wirtsgesteins sowie der Versatz- und Dicht- bzw. Verschlussmaterialien ist deren hydraulisches Verhalten, das insbesondere durch die Durchlässigkeit (hydraulische Leitfähigkeit, Permeabilität) beschrieben wird. In diesem Zusammenhang sind die Einphasenfluss-Permeabilitäten für Flüssigkeiten (z. B. Wasser, saline Lösungen) und Gase (z. B. Luft, Korrosionswasserstoff) sowie die Zweiphasenfluss-Parameter (relative Permeabilitäten, effektive Permeabilitäten, Kapillardruck, kapillarer Sperrdruck, Gaseintritts- und Gasdurchbruchdrücke) zu nennen. In einem Endlager für radioaktive Abfälle ist in der Regel von einem Zweiphasenflusssystem von Gasen und Flüssigkeiten auszugehen. Eine weitere wichtige Eigenschaft, die - wie auch die hydraulische Durchlässigkeit - einen Einfluss auf das Transportverhalten hat, ist die vom Konzentrationsunterschied abhängige Diffusion.

Die folgenden Betrachtungen zum hydraulischen Verhalten beziehen sich auf die Permeabilität, die in der Einheit [ $m^2$ ] angegeben wird. Von der Permeabilität unterscheidet sich die hydraulische Leitfähigkeit durch Berücksichtigung der Dichte des Fließmediums und dessen Viskosität sowie der Erdbeschleunigung. Die Einheit der hydraulischen Leitfähigkeit ist somit [ $m/s$ ]. Da bei der Endlagerung in der Regel ein Gas-Flüssigkeitssystem vorliegen wird, sind die folgenden Betrachtungen auf ein solches System abgestimmt.

Die Einphasenfluss-Permeabilitäten werden unter Zugrundelegung des Darcy'schen Gesetzes für kompressible (Gase) und inkompressible (Flüssigkeiten) Medien ermittelt. Die Messungen erfolgen üblicherweise an zylindrischen Proben in einer Druckzelle, in der die Proben axial mit dem Fließmedium durchströmt werden. Neben den geometrischen Probenabmessungen gehen in die Auswertung die Druckdifferenzen und die Fließraten sowie die Viskosität des jeweiligen Fließmediums ein. Bei Gas als Fließmedium ist der Kompressibilität durch das erweiterte Darcy'sche Gesetz für kompressible Medien Rechnung zu tragen. Weiterhin ist bei Gasen gegebenenfalls wegen des so genannten Gleitströmungseffektes eine Korrektur nach Klinkenberg vorzunehmen

/TIA 99/, /AMY 88/. Eine solche Korrektur ist dann notwendig, wenn die Fließwege (Porendurchmesser) kleiner sind als die mittleren freien Weglängen der Gasmoleküle. Die dadurch auftretende Gleitströmung bei der Injektion des Messgases würde das hydraulische Druckgefälle überlagern und so eine höhere Permeabilität vorspiegeln. Da die mittlere freie Weglänge vom Druck abhängt und mit steigendem Druck abnimmt, verringert sich auch der Einfluss der Gleitströmung bei steigendem Druck im Porenraum. Um eine Korrektur nach Klinkenberg vornehmen zu können, werden mehrere Versuche bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt und die zu jedem Druck gehörende Gaspermeabilität bestimmt und gegen den Kehrwert des mittleren Porenraumdruckes aufgetragen. Die „wahre“, nach Klinkenberg korrigierte Gaspermeabilität ergibt sich aus der Interpolation auf einen „unendlich“ großen mittleren Porenraumdruck.

Zur Ermittlung der relativen Permeabilitäten im Zweiphasenflusssystem Gas/Flüssigkeit können grundsätzlich zwei Verfahren eingesetzt werden. Bei der einen Methode wird die benetzende Phase (Flüssigkeit) durch die Injektion der nicht benetzenden Phase (Gas) verdrängt. Bei einem weiteren Verfahren werden beide Phasen gleichzeitig in einen in der Regel vollständig mit der benetzenden Phase gesättigten Probekörper injiziert /AMY 88/, /TIA 99/, /NYI 96/. Hier wird zwischen dem Drainage- und dem Imbibitionsfall unterschieden.

Beim Drainagefall wird von einem vollständig mit der benetzenden Phase gesättigten Probekörper ausgegangen. Um verschiedene Sättigungszustände zu erhalten, werden für das Gas und die Flüssigkeit unterschiedliche Fließraten eingestellt, wobei die Fließrate für das Gas stufenweise erhöht und die für die Flüssigkeit konstant gehalten werden. Bei jedem Fließratenverhältnis werden der stationäre Fließzustand abgewartet und der sich einstellende Druck registriert. Durch Trennung beider Phasen am Kernende können die zu der jeweiligen Sättigung gehörigen effektiven Permeabilitäten und die entsprechenden, auf die absolute Permeabilität bezogenen relativen Permeabilitäten ermittelt werden.

Nach Erreichen des Endzustands, bei dem nur noch durch die nichtbenetzende Phase Gas fließt, kann die Messung für den Imbibitionsfall erfolgen. Hierbei wird zur Einstellung der unterschiedlichen Porenraumsättigungen, umgekehrt wie beim Drainagefall, das Fließratenverhältnis zwischen dem Gas und der Flüssigkeit zu immer größer werdenden Fließraten für die benetzende Phase Flüssigkeit verändert. Auch hier werden nach Erreichen des stationären Fließzustands und nach Trennung der beiden Phasen die effektiven Permeabilitäten und, mit der absoluten Permeabilität, die zu dem jeweili-

gen Sättigungszustand gehörigen relativen Permeabilitäten der flüssigen und der gasförmigen Phasen ermittelt.

Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Methode beruht ein anderes Verfahren darauf, dass lediglich die nichtbenetzende Phase (Gas) in den mit der benetzenden Phase (Flüssigkeit) gesättigten Porenraum injiziert wird.

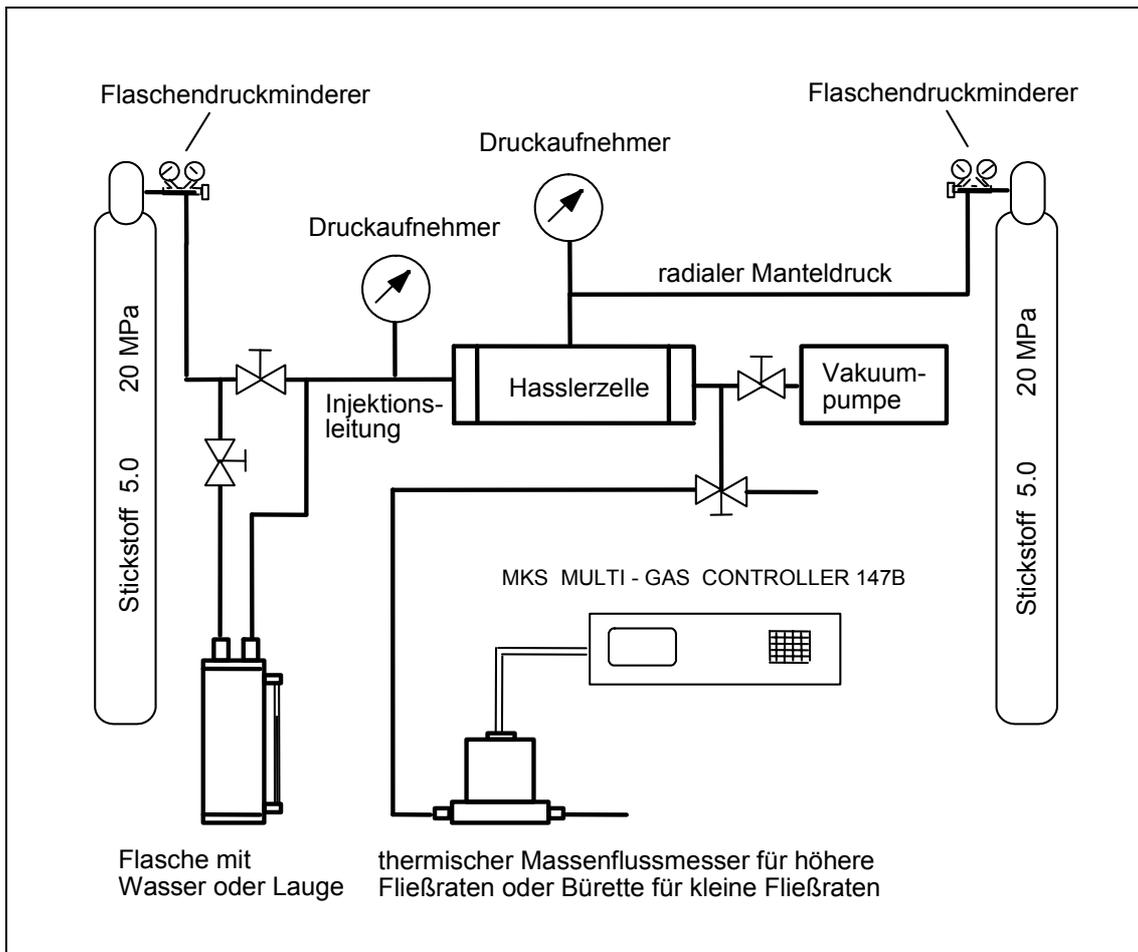
Bei der Drainage ist der Porenraum vollständig mit der benetzenden Phase (Flüssigkeit) gefüllt. Ausgehend von einem niedrigen Injektionsdruck wird die nichtbenetzende Phase (Gas) in den Porenraum gepresst und verdrängt die benetzende Phase zu einem dem Injektionsdruck entsprechenden Teil. Nachdem nur noch die verdrängende, nichtbenetzende Phase fließt und sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, wird mit Kenntnis des Injektionsdrucks und der Fließrate für die verdrängende Phase die effektive Permeabilität nach Darcy berechnet. Unter Berücksichtigung der absoluten Permeabilität ergibt sich dann die zu dem jeweiligen Sättigungszustand gehörige relative Permeabilität der verdrängenden Phase. Der Sättigungsgrad lässt sich aus der Menge der verdrängten benetzenden Phase (Flüssigkeit) bestimmen. Zur Einstellung der nächsten Sättigungsgrade wird der Injektionsdruck der nichtbenetzenden Phase in möglichst kleinen Schritten erhöht. Mit dieser Vorgehensweise ist es möglich, gleichzeitig den Kapillardruck-Sättigungsverlauf zu ermitteln.

Das letztgenannte Verfahren wurde angewandt, um z. B. die Zweiphasenflussparameter für ein Gas-Wasser-System für Dichtmaterialien, bestehend aus Ton und Sand unterschiedlicher Mischungsverhältnisse, zu ermitteln. Ein Beispiel einer Versuchsanlage, wie sie im geotechnischen Labor der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH am Standort Braunschweig verwendet wird, ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. In der Regel werden Stickstoff als Messgas zur Bestimmung der Gaspermeabilitäten und eine für das Material relevante Flüssigkeit (Lauge bei Salzgestein, Formationswasser bei Tongestein, tonhaltigen Materialien und Granit) eingesetzt.

### **Porenraumeigenschaften**

Eine weitere, den Porenraum beschreibende Größe ist die Porosität. Ein Gestein setzt sich aus seinem Matrixmaterial und seinem Porenraum zusammen. Die Porosität eines porösen Körpers ist definiert als das Verhältnis von Porenvolumen zum Gesamtvolumen der Probe /TIA 99/. Bei der Porosität wird zwischen der effektiven Porosität, bei welcher der Porenraum für ein Fluid zugänglich ist und darüber hinaus auch für den

Fluss zur Verfügung steht, und der Porosität, die durch abgeschlossene Porenräume (Totporen) charakterisiert ist, sowie dem am Fluss im Allgemeinen nicht zugänglichen Porenräumen (Sackporen, dead end pore volume) unterschieden. Die Gesamtporosität ist somit die Summe aus effektiver Porosität, der Porosität der Totporen und der Porosität der Sackporen. Das Porenvolumen berechnet sich aus der Differenz des Gesamtvolumens und dem Volumen des Korngerüsts (Matrixvolumen) des Körpers.



**Abb. 1** Prinzip-Darstellung eines Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Einphasenfluss-Permeabilitäten von Gasen und Flüssigkeiten sowie der Zweiphasenflussparameter /MIE 03/

Da das Volumen eines Körpers mit der Masse des Körpers über die Dichte verknüpft ist, lässt sich die Gesamtporosität aus der Gesamtdichte der Probe sowie der Korndichte (Reindichte) des Matrixmaterials der Probe ausdrücken. Die Korndichte kann z. B. mittels eines Luftvergleichspyknometers über ein Druckausgleichsverfahren /BEC 62/ und das Gesamtvolumen bei regelmäßigen Körpern geometrisch ermittelt werden. Für die Ermittlung des für Fluide zugänglichen Porenraums bietet sich die Sät-

tigungsmethode an, bei der ermittelt wird, welche Menge des Fluids vom Porenraum der Probe aufgenommen wird. Bei Tonen und tonhaltigen Proben ist den besonderen Toneigenschaften, wie Quellung sowie Einlagerung von Wasser und Ionen in die Tonzwischen-schichten und damit verbundenen Veränderungen des Porenraums, Rechnung zu tragen.

Die Bestimmung der Gesamtdichte kann sowohl aus der Ermittlung des Volumens durch geometrische Vermessung und Wägung der Probe als auch mittels Ultraschallmessungen bei Kenntnis der Longitudinal- und Transversalwellengeschwindigkeiten errechnet werden (siehe unten). Die Porosität des potenziellen Wirtsgesteins sowie der Versatz- und Dichtmaterialien ist bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle u. a. als zusätzlicher Gasspeicherraum von Bedeutung.

### **Porenraumstruktur**

Aussagen über die Struktur des Porenraums lassen sich klassisch mittels Dünnschliffen und Mikroskopie treffen. Zudem können auch Kapillardruckmessungen (z. B. Hg-Porosimetrie) zur Interpretation von Porengrößenverteilungen herangezogen werden. Als ein neueres Verfahren ist der Einsatz der Computertomographie (CT) zu nennen /GOE 07/, /ÖGI 08/. Dieses Verfahren bietet zudem die Möglichkeit, Untersuchungen an vollständigen Kernproben vorzunehmen. In diesem Zusammenhang ist auch die NMR-Spektroskopie als ein weiteres modernes Verfahren zur zerstörungsfreien Untersuchung zu erwähnen /TUC 08/, /KAP 07/.

### **Rheologische Eigenschaften**

Die Ermittlung der dynamischen Elastizitätskennwerte mittels Ultraschall gehört zu den Standardverfahren bei der Werkstoffprüfung /KRA 86/, das in der Gesteinsphysik angewendet wird /SCH 83/.

Zur Bestimmung der dynamischen Elastizitätsparameter werden zylindrische Probekörper mittels Longitudinal- und Transversalwellen durchschallt und aus deren Laufzeiten unter Berücksichtigung der Probenabmessungen die entsprechenden Longitudinalwellen- ( $v_p$ ) und Transversalwellengeschwindigkeiten ( $v_s$ ) ermittelt. Aus diesen Geschwindigkeiten können die dynamische Querdehnungszahl und unter weiterer Berücksichtigung der Gesamtdichte des Probekörpers der dynamische Elastizitätsmodul

berechnet werden /MIL 78/, /SCH 83/. Die Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Elastizitätsparametern sind in /MIL 78/ und /SCH 83/ zusammengefasst.

### **Sonstige Eigenschaften**

Die bei den Ultraschallmessungen ermittelten seismischen Geschwindigkeiten  $v_p$  und  $v_s$  werden bei der übertägigen Erkundung zur Auswertung der seismischen Geländemessungen z. B. zur Bestimmung von Schichtgrenzen aus Laufzeitkurven benötigt.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit bzw. der Resistivität des potenziellen Wirtsgesteins sowie der Versatz- und Abdichtmaterialien ist zu Kalibrierzwecken bei der Auswertung von in situ-Geoelektrik-Messungen notwendig. Damit ist es möglich, die Resistivitäten der Materialien bei unterschiedlichen Temperatur- und Sättigungszuständen zu ermitteln. Diese Ergebnisse gehen dann in die Modellierung und Auswertung geoelektrischer Gleichstrommessungen zur zerstörungsfreien Ermittlung von Feuchtegehalten im Gebirge sowie in den Versatz- und Abdichtmaterialien ein.

Die Temperatur- und Wärmeleitfähigkeit haben ihre Bedeutung bei der Beurteilung der Wärmeableitung, insbesondere bei wärmeentwickelnden radioaktiven Abfällen.

Als übliches Standardverfahren zur Ermittlung des Wassergehalts eines Probekörpers ist die Ofentrocknung nach DIN 18121-1 /DIN 98a/ zu nennen. Die Bestimmung der Wassergehalte ist für nahezu alle gesteinsphysikalischen und auch gesteinsmechanischen Eigenschaften von Bedeutung. Im Hinblick auf Tone und tonhaltige Materialien ist die Kenntnis des Wassergehalts, insbesondere in Bezug auf das Quellverhalten, relevant.

Die Quellung von Tonen kann zu einer Beeinflussung der hydraulischen und mechanischen Eigenschaften der Gesteine sowie der zum Einsatz kommenden Materialien zum Versatz und Verschluss der Einlagerungsstrecken führen. Die Quellung wird in eigens dafür entwickelten und den Randbedingungen angepassten Druckmesszellen (z. B. Ödometer) ermittelt /PAU 86/.

## 1.2 Gesteinsmechanische Parameter

Zur Charakterisierung von mechanischen Materialeigenschaften liegen DIN-Normen für technische Anwendungen, insbesondere im Rahmen des Maschinenbaus sowie für Boden- und Baugrunduntersuchungen sowie von Betonwerkstoffen vor. Ebenso existieren Empfehlungen des Arbeitskreises „Versuchstechnik Fels“ der Deutschen Gesellschaft für Geotechnik e. V. hinsichtlich festigkeitsmechanischer Untersuchungsmethoden an Gesteinen.

Die einzelnen relevanten Parameter mit Angabe der grundsätzlich im Labor zum Einsatz kommenden Messverfahren sind in Tab. 2 zusammengestellt. In dieser Aufstellung sind auch die Messgrößen aufgeführt, die in Untertagelabors (UTL) bestimmt werden können.

### Festigkeitseigenschaften

Die Festigkeitseigenschaften eines Gesteins sind zur Beurteilung der Standfestigkeit des Gebirges, in dem ein Endlager für radioaktive Abfälle errichtet werden soll, von Bedeutung; dies gilt auch für die verwendeten Baumaterialien. Hierbei sind als Parameter die ein- und dreiaxiale Bruchfestigkeit, die Zugfestigkeit sowie die Dilatanzgrenze zu nennen.

Die Bestimmung der einaxialen Bruchfestigkeit ist in der DIN 1048 Teil 5 /DIN 91/ speziell für Beton und in der Empfehlung Nr. 1 des Arbeitskreises „Versuchstechnik Fels“ /GAR 79/ für Gesteinsproben festgelegt. Im Vergleich mit den in /DIN 91/ aufgeführten kubischen Probengeometrien werden nach /GAR 79/ die Untersuchungen bevorzugt an zylindrischen Proben vorgenommen. Allerdings werden in dieser Empfehlung auch andere Probengeometrien nicht ausgeschlossen. Bei der Verwendung zylindrischer Proben beträgt die Probenlänge mindestens das Zweifache des Probendurchmessers, der wiederum etwa das Zehnfache des größten Korndurchmessers haben sollte.

Bei der Ermittlung der einaxialen Druckfestigkeit werden die Probekörper in einer Prüfmaschine axial bis zum Bruch belastet. Die zu erreichende Höchstlast entspricht der Druckfestigkeit /GAR 79/, /DIN 91/. Im Rahmen der Bestimmung der einaxialen Bruchfestigkeit bietet es sich an, auch die elastischen Eigenschaften zu ermitteln. Hier-

zu ist der Prüfkörper in mehreren Lastzyklen zu be- und entlasten /GAR 79/. Die Ergebnisse werden in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm dargestellt.

**Tab. 2** Relevante gesteinsmechanische Parameter und Messmethoden

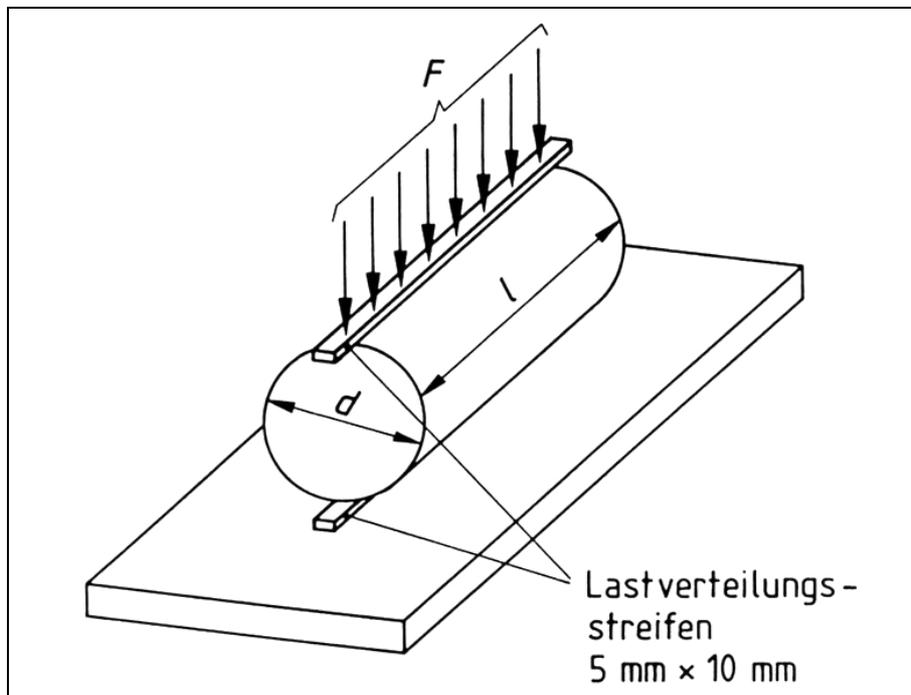
Parameter		Labor					UTL
		Einaxialer Druckversuch	Dreiaxialer Druckversuch	Spaltzugversuch	Einaxialer Dauerstandsversuch	Dreiaxialer Dauerstandsversuch	
<b>Festigkeits-eigenschaften</b>	Einaxiale Bruchfestigkeit						
	Dreiaxiale Bruchfestigkeit						
	Zugfestigkeit						
	Dilatanz						
<b>Elastische Eigenschaften</b>	Statischer Elastizitätsmodul						
	Statische Querdehnungszahl						
	Kompressionsmodul						
<b>Rheologische Eigenschaften</b>	Einaxiales Kriechen						
	Dreiaxiales Kriechen						
	Relaxation						

Zur Beurteilung der Festigkeit unter relevanten Gebirgsspannungsbedingungen (die den In-situ-Bedingungen nahe kommen) ist es notwendig, dreiaxiale Druckversuche vorzunehmen. Die Untersuchungen erfolgen in der Regel an zylindrischen Probekörpern, die gleichzeitig sowohl axial als auch radial belastet werden, wobei das Verhältnis zwischen radialer und axialer Belastung variiert wird /RIß 79/. Bezüglich der Probenabmessungen gelten die gleichen Vorgaben wie bei den einaxialen Druckversuchen an zylindrischen Proben. Für die Versuchsdurchführung werden die Proben in einen Gummimantel eingesetzt, der die Mantelfläche abdichtet. In einer Druckzelle wird

der Radialdruck mittels eines Fluids (Öl, Wasser oder Gas) auf die Mantelfläche aufgebracht. Die Einleitung des Axialdrucks erfolgt über einen Stempel.

Bei Konstanthaltung der radialen Spannung wird der Probekörper axial bis zum Bruch belastet. Das Ergebnis wird in einem Normalspannungs-Schubspannungsdiagramm als Mohr'scher Spannungskreis dargestellt. Um eine sogenannte Mohr-Coulomb'sche Bruchbedingung formulieren zu können, ist es notwendig, mindestens zwei Versuche bei unterschiedlichen Axialspannungen durchzuführen /RIß 79/. Für weiterführende Betrachtungen wird auf die einschlägige Literatur hingewiesen /GAR 79/, /JAE 69/, /KÉZ 69/, /SCH 67/, /SMO 01/.

Die Bestimmung der Zugfestigkeit eines Materials kann mittels indirekter Zugversuche vorgenommen werden /GAR 85/. Bei diesen Spaltzugversuchen wird die Last, wie in Abb. 2 skizziert, über zwei gegenüberliegende Lastverteilungstreifen auf einen zylindrischen Probekörper aufgebracht und die Probe bis zum Bruch belastet. Nach /GAR 85/ wird bei der Anwendung des Spaltzugversuchs zur Ermittlung der Zugfestigkeit von der experimentellen Erfahrung ausgegangen, „dass eine Gesteinsprobe dann zu Bruch geht, wenn die Zugspannung den Wert der Gesteinszugfestigkeit erreicht“. Die Zugfestigkeit wird aus der Last beim Bruch des Probekörpers unter Berücksichtigung der Probenabmessungen errechnet /GAR 85/, /DIN 91/, /SMO 01/.



**Abb. 2** Skizze zur Spaltzugfestigkeitsprüfung /DIN 91/

Bei der Dilatanz handelt es sich um eine auflockerungsbedingte inelastische Volumenzunahme eines Gesteinskörpers. Die Untersuchungen zur Ermittlung der Dilatanzgrenze werden im Allgemeinen mittels dreiaxialer Druckversuche bei gleichzeitiger Bestimmung der Volumenänderung vorgenommen /HUN 94a/, /SMO 01/.

### **Elastische Eigenschaften**

Die Größen, welche die Elastizitätseigenschaften eines Gesteins beschreiben, sind der statische Elastizitätsmodul, die statische Querdehnungszahl, der Schubmodul und der Kompressionsmodul. Das Verhalten ideal elastischer isotroper Körper wird durch zwei dieser Kenngrößen eindeutig beschrieben, die übrigen Parameter sind dann abgeleitete Größen. Während der statische Elastizitätsmodul und die statische Querdehnungszahl üblicherweise in einaxialen Druckversuchen bestimmt werden, erfolgt die Ermittlung des Kompressionsmoduls mittels dreiaxialer Druckversuche.

Der Elastizitätsmodul beschreibt die Längenänderung (Dehnung) eines Probekörpers bei axialer Lastaufgabe nach dem Hooke'schen Gesetz. Die Querdehnungszahl (Poisson'sche Zahl) ist durch die Formänderung senkrecht zur Krafrichtung bestimmt. Der Kompressionsmodul wird durch die bei hydrostatischer Belastung auftretende Volumenänderung ermittelt /GER 74/, /TIA 99/. Der Schubmodul ist definiert als Verhältnis von der Schubspannung und der von ihr erzeugten Schiebung.

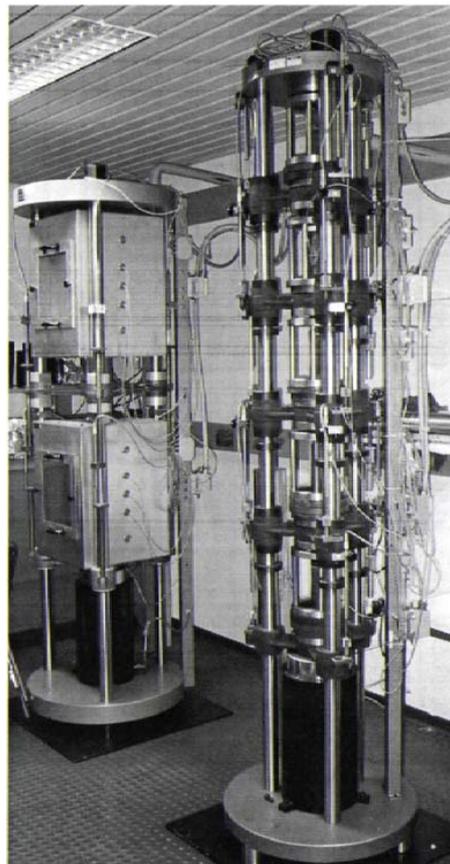
### **Rheologische Eigenschaften**

Bei den rheologischen Eigenschaften Kriechen und Relaxation handelt es sich um zeitabhängige Materialeigenschaften /HUN 94a/, /HUN 94b/, /HAU 94/. Kriechverformungen sind plastische Verformungen, die ohne Volumenänderung des Kriechkörpers ablaufen. Kriechen und Relaxation treten insbesondere bei Steinsalz und in geringerem Maße auch bei Tonstein unter Spannungseinwirkung auf /ZHA 04/. Beim Kriechen werden unterschiedliche Stadien unterschieden /HUN 94b/. Als Übergangskriechen (transientes Kriechen) wird ein Kriechen mit veränderlicher Kriechrate bei Versuchsbeginn (primäres Kriechen) bzw. nach Änderung der Versuchsbedingungen bezeichnet. Unter stationärem oder auch sekundärem Kriechen ist ein Kriechen mit einer konstanten Kriechrate über einen großen Verformungsbereich bei unveränderten Versuchsrandbedingungen zu verstehen. Weiterhin ist noch das beschleunigte oder tertiäre Kriechen zu nennen. In der Hauptsache sind jedoch das transiente und insbesondere das stationäre Kriechen von Interesse. Das Kriechverhalten ist für die Hohlraumkon-

vergenz sowie für die Verheilung von Schädigungen, wie sie z. B. bei der Auffahrung eines Grubenraumes auftreten können, von großer Bedeutung.

Beim einaxialen Kriechen wird die Längenänderung bei konstanter Last beobachtet. Soll das dreiaxiale Kriechen zylindrischer Prüfkörper untersucht werden, wird zusätzlich zur Axiallast ein konstanter Manteldruck an den Probekörper angelegt. Die Ergebnisse werden in sogenannten Kriechkurven (Darstellung der zeitlichen Längenänderung) und Kriechratenkurven (Darstellung der Kriechrate in Abhängigkeit von der Zeit) wiedergegeben /HUN 94a/, /HUN 94b/. Die Untersuchungen werden in speziellen Kriechständen (sogenannte Dauerstände) vorgenommen, die es erlauben, über längere Zeit konstante Lasten auf die Probekörper aufzubringen.

Abb. 3 zeigt zwei Arten von einaxialen Prüfständen, die im geotechnischen Labor der Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH am Standort Braunschweig zur Verfügung stehen.



**Abb. 3** Einaxiale Kriechprüfstände der GRS. Rechts: Apparatur für fünf Proben bei Raumtemperatur. Links: Apparatur für zwei Proben bei erhöhter Temperatur mit Heizkammern /ZHA 04/

Im Gegensatz zu den Kriechversuchen, bei denen die Last konstant gehalten und die Längenänderung beobachtet wird, werden die Relaxationsversuche bei konstanter Dehnung vorgenommen und die sich daraus ergebenden Spannungsverläufe registriert. Die Messwerte werden ähnlich wie bei den Kriechversuchen graphisch dargestellt. In einer Relaxationskurve wird der auf eine Ausgangsspannung normierte Spannungsverlauf über die Zeit aufgetragen. Eine andere Darstellung besteht in der Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Spannungsrate /HAU 94/.

### **1.3 Geochemische und radiochemische Untersuchungen**

Geochemische und radiochemische Untersuchungen liefern Daten zu wichtigen sicherheitsrelevanten Parametern für die Sicherheitsanalyse eines Endlagers und spielen daher bei der Eignungsuntersuchung und bei der Bewertung der Langzeitsicherheit eine wichtige Rolle.

Die mit geochemischen und radiochemischen Methoden bestimmbaren Parameter gehen vor allem in das Verständnis und die Beurteilung der Mobilitätseigenschaften der Radionuklide ein. Einige mit diesen Methoden bestimmbare Parameter spielen zusätzlich eine Rolle bei der Bestimmung der Ausbreitungscharakteristika von Wärme oder, in Kombination mit Bohrkernbeprobungen, auch bei der Ausbreitung von seismischen Wellen.

Manche der mit geochemischen und radiochemischen Methoden bestimmbaren Parameter gehen in mehrere unterschiedliche Sicherheitsaussagen ein. So spielt beispielsweise der pH-Wert bei der Mobilität vieler Radionuklide eine Rolle. Der pH-Wert ist aber auch z. B. bei der Beurteilung der Korrosion von Behältermaterialien, für Mechanismen und Geschwindigkeiten von gaserzeugenden Prozessen oder für die Wachstumsbedingungen von Mikroorganismen von großem Einfluss. Die geochemische Analyse von Bohrproben und von Grundwasserzusammensetzungen (Salzgehalte, Spurenelemente etc.) spielt bei der Aufklärung der meist komplexen hydrogeologischen Standortverhältnisse eine wichtige Rolle. Untersuchungen der Salinität von Grundwässern dienen neben der Beurteilung der Mobilität von Radionukliden auch zur Beurteilung der Subrosionsraten eines Salzstocks und der Fließverhältnisse im Deckgebirge und Nebengestein.

Aufgrund der Bedeutung der Parameter für oft mehrere Prozesse gehören viele geochemisch und radiochemisch bestimmbare Eigenschaften zu den Grundcharakteristika eines Standortes oder Endlagersystems. Sie bilden einen Satz von Grunddaten, der für bestimmte Fragestellungen und einzelne Nachweise durch gezielte Untersuchungen ergänzt wird.

Für untertägige Standorterkundungen ist bei einigen geochemischen Parametern eine einmalige oder wiederholte Probennahme mit anschließendem Transport der Proben in ein Labor und deren Analyse im Labor nicht sinnvoll. Für solche Messungen kommt die Bestimmung der Werte direkt vor Ort in Betracht (In-situ-Messung). Hierfür stehen geeignete Messtechniken zur Verfügung.

### **1.3.1 Chemische Parameter und ihre Messmethoden**

Tab. 3 listet eine Auswahl sicherheitsrelevanter chemischer Parameter auf sowie die Methoden bzw. Verfahren, mit denen diese bestimmbar sind. In der linken Tabellenspalte stellen pH- und Eh-Werte chemische Messgrößen dar, die mit herkömmlichen physikalisch-chemischen Methoden zugänglich sind. pH- und Eh-Werte sind deshalb grundlegende Größen, weil sie den chemischen Zustand und die Mobilität eines chemischen Elementes entscheidend beeinflussen. Neben weiteren in der Tabelle genannten Parametern (wie Salinität, Phasenbestand) ergeben sich aus der Kombination dieser Parameter die Löslichkeits- und Ausbreitungseigenschaften. In der rechten Tabellenspalte sind gängige Messmethoden für die Parameter angegeben. Für Beschreibungen der Funktionsweise und der Anwendungsmerkmale dieser Methoden steht Spezialliteratur einschließlich der herstellereinspezifischen Beschreibungen und Anleitungen für handelsübliche Geräte zur Verfügung /KUN 02/, /SKO 01/.

Da es sich bei den genannten chemischen Parametern und der Wechselwirkung mit radiologischen Schadstoffen um ein zusammenhängendes System handelt, werden Messungen dieser chemischen Größen bei der späteren Anwendung im Rahmen der Langzeitsicherheitsanalyse häufig mit Modellierungen kombiniert. Modellierungen lassen sich aber auch bereits im Rahmen der chemischen Bestimmungen sinnvoll anwenden. Die Kombination aus Messung und Modellierung (z. B. mit dem geochemischen Programm PHREEQC) erlaubt es, mögliche Störungen bei Probennahme und Messung zu identifizieren oder Aussagen über die Sensitivität der gemessenen Parameter herzuleiten und diese z. B. bei der Beurteilung der zu erreichenden Messqualität

heranzuziehen. Diese Kombination aus Messungen und geochemischer Modellierung ist in vielen Fällen sinnvoll und steigert die Aussagesicherheit.

**Tab. 3** Sicherheitsrelevante chemische Parameter und Messmethoden

Parameter	Methoden/Verfahren
Abfallzusammensetzung, Speziation der Radionuklide	- spektroskopische Methoden - radiochemische Analytik
Lösungszusammensetzung von Formationslösungen: Hauptelemente und Milieu bestimmende Spurenelemente, z. B. B, F, Fe, O und Gase z. B. H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	- chemische Analytik - Gaschromatographie (GC)
Redoxpotenzial, elementspezifisches Redoxniveau (Eh-Wert)	- potenziometrisch (z. B. Pt-Redox-Elektrode) - Speziesanalytik - geochemische Modellierung
Wasserstoffionen-Konzentration (pH-Wert)	- pH-Potenziometrie - geochemische Modellierung
Mineralogischer Phasenbestand des Endlagermediums (Wirtsgestein)	- mineralogische Analytik, z. B. XRD, DTG, RF, TEM, ESEM
Thermodynamische Konstanten zur Beschreibung chemischer Gleichgewichte: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Gleichgewichtskonstanten für alle relevanten chemischen Prozesse: Komplexbildung, Dissoziation, Festphasenbildung, feste Lösungen</li> <li>• Freie Gibbs'sche Enthalpien</li> <li>• Enthalpien und Entropien aller Systemkonstituenten</li> </ul>	- Löslichkeitsmessungen - Dampfdruckmessungen - potenziometrische Messungen - spektroskopische Verfahren (z. B. IR, UVVIS, Raman, Laserphotoakustik, Fluoreszenz- + Spektrenanalyse-Codes)
Wechselwirkungsparameter für hochsalinare Lösungen: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pitzer-Parameter</li> <li>• SIT-Parameter</li> </ul>	- Löslichkeitsmessungen - isopiestic Messungen - Dampfdruckmessungen - potenziometrische Titration
Temperaturabhängigkeit thermodynamischer Konstanten und Parameter	- Messungen mit obigen Messmethoden bei verschiedenen Temperaturen - kalorimetrische Messungen
Volumetrische Parameter	- pyknometrische Messungen (Festkörper) - Volumenbestimmungen von Salzen in Lösungen
Lösungsenthalpien	- kalorimetrische Messungen
Spezifische Wärmekapazitäten	- kalorimetrische Messungen
Sorptions-Parameter: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sorptionskoeffizienten (<math>k_D</math>-Konzept)</li> <li>• Oberflächenkomplexierungskonstanten</li> <li>• Ionenaustausch-Parameter</li> </ul>	- chemische Analytik - Titrationsverfahren - pH-Messung

Solange für die Bestimmung der chemischen Parameter ausreichend Probenmaterial verfügbar ist, sind die Parameter relativ leicht messbar. Für sehr geringe Probenmengen oder eine besondere Probenform (z. B. um einen Feststoff mit geringen Flüssigkeitseinschlüssen, Porenwasser in Tongestein) sind besondere Methoden zur Bestimmung der geochemischen Parameter entwickelt worden. Referenzen zu solchen besonderen Bestimmungsmethoden finden sich in den Materialbänden verschiedener internationaler Untersuchungen zur Langzeitsicherheit oder in Berichten zu speziellen Symposien oder Konferenzen (bei Tongestein z. B. Symposia on Water-Rock Interaction der Clay Minerals Society).

### **1.3.2 Radiochemische Methoden**

Radiochemische Methoden im engeren Sinn sind chemische Methoden zur Probenaufbereitung für die spätere Messung der Strahlung radioaktiver Proben. Als radiochemische Methoden im weiteren Sinne bezeichnet man auch Methoden zur Messung der Strahlung radioaktiver Stoffe mit dem Zweck, Aussagen über chemische Eigenschaften zu gewinnen.

Die radiochemischen Methoden und die Messung von Radioaktivität wurden in den letzten Jahrzehnten um die Möglichkeit erweitert, die Isotopenverhältnisse stabiler natürlicher Elemente zur Aufklärung geologischer und hydrologischer Fragestellungen heranzuziehen. Hierbei handelt es sich streng genommen nicht um eine radiochemische Methode, da kein radioaktiver Zerfall erfolgt. Dennoch wird diese Methode hier beschrieben, weil sie die radiochemischen Methoden ergänzt und teilweise sogar das gleiche Ziel verfolgt.

Im Hinblick auf die Endlagerung sind in Tab. 4 die wichtigsten und am häufigsten angewendeten Methoden aufgeführt, die mit einer Messung ionisierender Strahlung oder von Isotopen einhergehen und sicherheitsrelevante Aussagen zur Endlagerung liefern /LIE 01/. Die genannten Methoden und ihre Anwendung im Rahmen von Standortuntersuchungen und bei der Langzeitsicherheitsanalyse werden im Folgenden näher beschrieben.

**Tab. 4** Radiochemische Methoden, Funktionsweise und Anwendungsbeispiele

Bestimmungszweck	Funktionsweise	Beispiele
Altersbestimmung	Ausnutzung von Nuklidzerfall oder Nuklid Aufbau für die Zeitmessung	C-14-Altersbestimmung in Grundwässern, U-238/U-234/Pb-210-Verhältnis in Porenwässern
Materialanalyse	Bestimmung natürlicher und künstlicher Radionuklide, Aktivierungsanalyse	U- und Th-Bestimmungen, Neutronenaktivierung von Materialproben
Mobilitätsuntersuchungen	Wechselwirkung künstlicher Radionuklide mit Feststoffen und Flüssigkeiten	Säulenexperimente, Sorption an Oberflächen, Bildung und Verhalten von Komplexen
Einwirkung von Strahlung auf Gesteine, Puffer und Behältermaterialien	Wechselwirkung von Strahlung mit Feststoffen, Aufklärung von Mechanismen	Gammabestahlung von Steinsalz, Korrosion von Stahl unter Gamma- und Alphabestahlung
Isotopenanalyse	Bestimmung des Verhältnisses stabiler Isotope eines Elements	Bestimmung von Diffusionsgeschwindigkeiten, Untersuchungen an Störungen, Entstehung von Wirtsgesteinen

### Altersbestimmung mittels radiochemischer Untersuchung

Altersbestimmungen (Geochronologie) spielen bei der Endlagerung eine wichtige Rolle bei der Datierung von Gesteinen und Grundwässern sowie von vergangenen Einwirkungen auf das Wirts- und Nebengestein.

Der Zeitraum, über den Aussagen erforderlich sind, ist bei der Endlagerung im Allgemeinen sehr lang. Die bei der Altersbestimmung verwendeten Radionuklide müssen daher entsprechend lange Halbwertszeiten aufweisen. Kürzerlebige Radionuklide, wie sie z. B. bei der Altersbestimmung oberflächennaher Grundwässer verwendet werden (z. B. über kosmische Strahlung natürlich gebildetes Tritium,  $t_{1/2}=12,280$  a, aus Wiederaufarbeitung und bei Kernwaffentests freigesetztes Krypton-85,  $t_{1/2}=10,72$  a) sind für Aussagen über die Hydrologie der oberen Grundwasserstockwerke an einem Endlagerstandort geeignet und erlauben eine Charakterisierung der hydrogeologischen Verhältnisse im Deckgebirge oder in hydraulisch sehr durchlässigen Wirtsgesteinen (Granit, Tuff). Die Hydrologie der oberen Grundwasserstockwerke geht in die Sicherheitsbetrachtungen ein, da in diesem Bereich der Übergang freigesetzter Radionuklide aus dem Endlager in die Biosphäre stattfindet und die Belastungen durch Verdünnung der Schadstoffe beeinflusst werden.

Aussagen über längere Zeiträume und damit über tiefere Grundwässer mit langsamer Zirkulation bietet die Kohlenstoff-14-Methode (natürlich gebildetes  $^{14}\text{C}$ ,  $t_{1/2}=5.730$  a). Der Zeithorizont dieser Methode umfasst einige zehntausend Jahre und reicht damit bis in den Bereich vergangener Eiszeiten. Die  $^{14}\text{C}$ -Methode ist die bekannteste Datierungsmethode und wird häufig angewendet.

Für Zeiträume im Bereich von einer Million Jahre und mehr kommen, vor allem für Veränderungen unter dem Einfluss von sehr tiefen und nahezu stagnierenden Grundwässern, die Uran- und Thorium-Zerfallsreihen (bzw. deren Zerfallsprodukte) in Betracht, für noch langfristige Datierungen in geologischen Zeiträumen Rubidium-Strontium, Rhodium-Osmium und Samarium-Neodym.

Die genannten Methoden basieren auf dem radioaktiven Zerfall und der Bestimmung von Tochternukliden. Die Tochternuklide können dabei selbst radioaktiv oder stabil sein. Indirekt kann auch die Isotopenanalyse stabiler Isotope zur Altersbestimmung verwendet werden.

Die Altersbestimmung mittels radioaktiven Zerfalls ist sehr zuverlässig, da die Zerfallsgeschwindigkeit nicht von wechselnden äußeren Bedingungen (Druck, Temperatur etc.) abhängig ist und Radionuklide mit Mitteln der modernen Analytik in sehr geringen Konzentrationen bestimmt werden können. Entsprechend zuverlässig sind die daraus gewinnbaren Informationen über die hydrologischen und hydrogeologischen Standortverhältnisse eines Endlagers und deren langzeitige Entwicklung in der Vergangenheit.

### **Materialanalyse**

Materialanalysen im Zusammenhang mit der Endlagerung sind sowohl bei Probenanalysen im Kontext geologischer Fragestellungen als auch zur Beurteilung der in Frage kommenden geotechnischen und technischen Materialien erforderlich.

Radiologische Untersuchungsmethoden, bei denen in der Probe selbst vorhandene radioaktive Bestandteile analysiert werden, sind im Allgemeinen auf Elemente der natürlichen radioaktiven Uran- und Thorium-Zerfallsreihen in diesen Medien beschränkt. Wegen der oft sehr geringen Konzentrationen kommen dabei zur Erhöhung von Empfindlichkeit und Genauigkeit, aber auch zur Vermeidung störender Wechselwirkungen, Verfahren der chemischen Anreicherung zur Anwendung. Dazu wird die Probe zunächst aufgelöst (Aufschluss) und dann entweder mit einem selektiven Lösungsmittel

extrahiert oder der zu bestimmende Stoff wird mit einem spezifischen Fällungsmittel ausgefällt oder mittels eines chromatographischen Verfahrens abgetrennt. Der abgetrennte Anteil wird dann in eine Form gebracht, welche die nachfolgende Messung zulässt (z. B. durch elektrolytische Abscheidung auf einer Titan-Metall-Elektrode). Da alle genannten Reinigungsverfahren mit Verlusten behaftet sind, wird der Ausgangsprobe ein chemisch identischer Tracer zugesetzt (z. B. bei der Bestimmung von Uran eine bekannte Menge an Uran-236), der dann bei der eigentlichen Aktivitätsmessung gleichfalls bestimmt wird und die Berechnung der Ausbeute ermöglicht.

Eine noch größere Methodenvielfalt bei der Materialanalyse eröffnet die Aktivierungsanalyse. Diese basiert darauf, dass nichtradioaktive Stoffe (oder radioaktive Stoffe mit sehr langer Halbwertszeit wie z.B. I-129) durch eine definierte Bestrahlung mit Neutronen (z. B. in einem Kernreaktor) in radioaktive Nuklide umgewandelt werden, deren Strahlung dann gemessen werden kann. Diese Methode hat den Vorteil, dass die Probe dabei zerstörungsfrei gemessen wird und für Messungen mit hoher Auflösung nur sehr geringe Probenmengen erforderlich sind. Die Methode hat ferner den Vorteil, dass insbesondere auch in Spuren enthaltene Elemente bestimmbar sind, sofern diese einen genügend großen Einfangquerschnitt für Neutronen besitzen und die Aktivierungsprodukte kuzlebige Radionuklide sind.

Anwendungsgebiete für die Aktivierungsanalyse im Bereich der Endlagerung sind Analysen der Materialzusammensetzung aller Art, auch im Hinblick auf niedrige Gehalte an Spurenelementen. Ein Nachteil der Methode ist, dass sie keinen Aufschluss über den Phasenaufbau und die chemischen Bindungsverhältnisse ermöglicht, weshalb die Aktivierungsanalyse je nach Aufgabenstellung (z. B. bei geochemischen Fragestellungen) mit anderen Methoden kombiniert wird.

### **Mobilitätsuntersuchungen**

Radiologische Methoden werden sehr oft bei Mobilitätsuntersuchungen im Labormaßstab angewendet. Sie bieten den Vorteil, dass bereits mit sehr geringen Mengen an radioaktivem Material sehr genaue Bestimmungen der Verteilung vorgenommen werden können. Dadurch wird z. B. bei Materialien mit sehr geringer Sorptionsfähigkeit vermieden, dass Übersättigungseffekte stören. Die bei der Endlagerung relevanten, sehr langlebigen Radionuklide (z. B.  $^{129}\text{I}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  oder  $^{126}\text{Sn}$ ) können bei der Untersuchung durch leichter messbare kurzlebige Nuklide des gleichen chemischen Ele-

ments ersetzt werden (z. B.  $^{129}\text{I}$  durch  $^{131}\text{I}$ ), ohne dass dies zu einem unterschiedlichen Mobilitätsverhalten führt.

Bei den Mobilitätsuntersuchungen an solchen Radionukliden können in Säulenversuchen, durch Wechselwirkung mit definierten Oberflächen oder bei der Bildung und dem Transport von Komplexen unter den verschiedensten chemischen Bedingungen die Mobilitätseigenschaften im Detail aufgeklärt werden. Besonders für Fälle starker Sorption und geringer Mobilität werden auch bei sehr lang andauernden Säulenversuchen nur sehr geringe Wegstrecken zurückgelegt, so dass eine Detailuntersuchung der sich ergebenden Profile notwendig ist. Probenmengen und Messgenauigkeit sowie die bei kurzlebigen Nukliden möglichen kurzen Messzeiten erlauben es, das vorhandene Probenmaterial mit niedrigen Nachweisgrenzen zu analysieren und die beteiligten Mobilitätseffekte zu identifizieren. Ohne Ersatz langlebiger Nuklide durch kürzerlebige Analoge wären Untersuchungen dieser Art nur bei sehr viel niedrigeren Auflösungen möglich. Sie wären zudem mit einem sehr viel höheren Messaufwand verbunden.

### **Einwirkung von Strahlung auf Gesteine, Puffer- und Behältermaterialien**

Eine besondere Rolle spielen radiologische Untersuchungen bei der Aufklärung von Mechanismen der Schädigung durch die Einwirkung von ionisierender Strahlung, insbesondere von hochradioaktiven Stoffen, auf Behältermaterialien und ihre unmittelbare Umgebung (einige 10 cm). Die Einwirkung beruht ausschließlich auf der Gammastrahlung, die beispielsweise vom Radionuklid  $^{137}\text{Cs}$  und seinen Zerfallsprodukten ausgeht, und bewirkt vielfältige chemische Veränderungen.

Die Mechanismen dieser Veränderungen wurden in einer Reihe von Laboruntersuchungen unter praxisnahen Verhältnissen untersucht und sind qualitativ wie quantitativ verstanden. Im Einzelnen geht es bei der Einwirkung um Zersetzungs Vorgänge (Radiolyse) und die damit verbundenen chemischen Folgereaktionen: Bildung von chemischen Radikalen und deren Weiterreaktion (in Anwesenheit geringer Wassermengen oft zu Radiolysegasen wie Wasserstoff), Veränderungen im chemischen Milieu (führt bei Metallen (Behältermaterial) zu Veränderungen im Korrosionsprozess), Einwirkungen auf den Phasenbestand (führt z. B. bei Puffermaterialien zu veränderten mechanischen und chemischen Eigenschaften).

Die Einwirkungen sind bei der Beurteilung der chemischen Verhältnisse im Nahfeld der Behälter (nur für HAW-Kokillen relevant) zu berücksichtigen. Die besonderen Aspekte

der Entstehung von Strahlenschäden im Steinsalz und der Bildung von kolloidalem Natrium werden in Kap. 2.6 ausführlicher dargestellt.

### Isotopenanalyse

Verschiedene chemische Elemente kommen in Gestalt von zwei oder mehr stabilen Isotopen vor (z. B. bei Wasserstoff  $^1\text{H}$  und Deuterium  $^2\text{H}$ , bei Sauerstoff  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$ ), deren Anteile in einem charakteristischen Verhältnis zueinander stehen. Dieses Verhältnis kann sich durch verschiedene Vorgänge geringfügig verschieben. So verdunsteten Wassermoleküle mit dem Isotop  $^{16}\text{O}$  geringfügig rascher als Wassermoleküle mit dem schwereren  $^{18}\text{O}$ . Im Regenwasser unterscheidet sich daher das Isotopenverhältnis im Vergleich zu demjenigen in Meerwasser messbar. Ein weiterer Mechanismus, der das Isotopenverhältnis verändert, sind Diffusionsvorgänge: Leichtere Isotope sind mobiler. Die Unterschiede im Isotopenverhältnis  $R$  werden beim Sauerstoff als  $\delta^{18}\text{O}$  bezeichnet und werden für eine gegebene Probe nach der Formel

$$\delta (\text{‰}) = 1.000 * (R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}) / R_{\text{Standard}}$$

bezogen auf einen festgelegten Standard ( $R_{\text{Standard}}$ ) angegeben. Die Abweichungen liegen im Promillebereich, sind aber mit Hilfe massenspektroskopischer Methoden auch bei sehr geringen Probemengen noch gut bestimmbar.

Tab. 5 gibt einen Überblick über die bei Bestimmungen des Isotopenverhältnisses gebräuchlichen Standards für leichtere Elemente und deren Definition.

Bei leichten Elementen wirken sich die Unterschiede in der Isotopenmasse noch messbar aus, bei schwereren Elementen sind diese Unterschiede mit zunehmender Masse immer geringer und die Messung wird zunehmend ungenauer. Bei Standortuntersuchungen für Endlager, z. B. für hydrologische Fragestellungen, werden daher bevorzugt die oben genannten leichteren Elemente untersucht.

Für Untersuchungen im Zusammenhang mit der Standorterkundung für Endlager werden Bestimmungen der Isotopenverhältnisse in vielfacher Hinsicht genutzt. Sie ergänzen einerseits die Geochronologie (z. B. bei der Bestimmung des Grundwasseralters oder des Zeitraums der Entstehung einer geologischen Formation), andererseits helfen sie bei der Aufklärung von sehr langsam ablaufenden Diffusionsvorgängen. So ist beispielsweise die Diffusion von Chloridionen in eine Tonformation - bzw. aus dieser he-

raus in eine benachbarte, hydraulisch durchlässigere geologische Formation - anhand der Isotopenverhältnis-Profile bestimmbar. Solche Aufgabenstellungen liegen z. B. bei der Endlagerung in Tongesteinsformationen vor (geologische Barriere), bei Diffusionsvorgängen von Salzlösungen im Hutgestein von Salzstöcken (geologische Barriere) oder bei der Untersuchung von Puffermaterialien im Hinblick auf die Diffusion von radioaktiven Schadstoffen, die aus Behältern ausgetreten sind und sich in der Pufferschicht verteilen (geotechnische Barriere). Der Diffusionsvorgang erfolgt bei allen genannten Beispielen so langsam, dass er mittels Laborexperimenten in handhabbaren Zeiträumen nur ungenügend nachvollzogen werden kann. Die Isotopenuntersuchungsmethode bietet die Möglichkeit, anhand von Bohrproben die Vorgänge bei der Diffusion unter Original-Bedingungen (Druck, Temperatur etc.) zu untersuchen.

**Tab. 5** Standards für Isotopenverhältnisse leichterer Elemente (nach /HOE 04/)

Element	Isotope	Standard	Kurzname
Wasserstoff	$^2\text{H} / ^1\text{H}$	Standard Mean Ocean Water	V-SMOW
Bor	$^{11}\text{B} / ^{10}\text{B}$	Boric acid (NBS)	SRM 951
Kohlenstoff	$^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$	<i>Belemnite</i> <i>americana</i> der Cretaceous Peedee formation, South Carolina (USA)	PDB
Stickstoff	$^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$	Luftstickstoff	N <sub>2</sub> (atm.)
Sauerstoff	$^{17}\text{O} / ^{16}\text{O}$ $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$	Standard Mean Ocean Water	V-SMOW
Silizium	$^{29}\text{Si} / ^{28}\text{Si}$ $^{30}\text{Si} / ^{28}\text{Si}$	Quarzsand	NBS-28
Schwefel	$^{33}\text{S} / ^{32}\text{S}$ $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ $^{36}\text{S} / ^{32}\text{S}$	Troilite (FeS) eines Diablo Canyon Meteoriten	DCT
Chlor	$^{37}\text{Cl} / ^{35}\text{Cl}$	Standard Mean Ocean Chloride	SMOC

## **2 Zusammenfassende Ergebnisse mit Bezug zur Endlager-sicherheit**

### **2.1 Endlagerspezifische Parameter und Einflüsse von Wechselwirkungen**

Die Endlagersicherheit wird mittels Modellrechnungen untersucht, in denen das gesamte Endlagersystem durch ein Modell beschrieben wird. Die in den Modellrechnungen zu berücksichtigenden Effekte betreffen die Bewegung von Flüssigkeiten sowie die Mobilität und den Transport der Schadstoffe. Diese Effekte lassen sich den Bereichen Nahfeld, Fernfeld und Biosphäre zuordnen. Für jeden dieser Bereiche werden Teilmodelle erstellt, in die spezifische Parameter und Wechselwirkungen eingehen.

Bei Konzepten in den Wirtsgesteinen Steinsalz und Tonstein werden das Grubengebäude einschließlich der Wirtsgesteinsformation oft als Nahfeld, die geologischen Schichten außerhalb des Wirtsgesteins bis in den Bereich des oberflächennahen Grundwassers als Fernfeld bezeichnet. Die geologische Barriere des Endlagersystems wird nach heutiger Definition vom einschlusswirksamen Gebirgsbereich gebildet, der Teil eines geeigneten Wirtsgesteins ist. Endlager in kristallinen Gesteinen (z. B. Granit) werden, da sie für Deutschland nicht relevant sind, hier nur am Rande mit einzelnen spezifischen Hinweisen erwähnt.

#### **Bewegung von Flüssigkeiten**

Für die Mobilisierung und Ausbreitung von Schadstoffen ist zunächst die Flüssigkeitsbewegung von Bedeutung. Diese wird durch die treibenden Kräfte und die Strömungswiderstände im Endlagerbergwerk bestimmt. Als Strömungswiderstände sind die Abdichtungen zwischen den Einlagerungsbereichen und dem restlichen Grubengebäude von Bedeutung. Zudem können eventuell existierende Kluft- oder Auflockerungszonen zumindest zeitweise eine Rolle spielen. Im Salzgestein wird in den Modellrechnungen zur Langzeitsicherheit eine zunehmende Permeabilität von Abdichtungen als Folge der Durchströmung berücksichtigt. Dagegen wird von einer zeitlich konstanten Permeabilität von Kluftzonen im eventuell aufgeschlossenen Hauptanhydrit ausgegangen.

Als treibende Kräfte in der Zutrittsphase sind die Druckdifferenzen an den Strömungswiderständen zu betrachten. Diese ergeben sich aus dem hydrostatischen Druck in der Restgrube und den Fluidrücken in den Einlagerungsbereichen. Der Fluidruck in ei-

dem Einlagerungsbereich stellt sich als Folge der Gasproduktion, des Zutritts von Lösungen in den Einlagerungsbereich und der Volumenabnahme durch die Konvergenz ein. Hinsichtlich der Gasproduktion ist nicht nur die Produktion, sondern auch der Abstrom über die Abdichtungen zu berücksichtigen. Dabei spielt der sogenannte Gaseindringdruck eine wesentliche Rolle. Das ist derjenige Gasdruck, bei dem die Entsättigung eines mit Flüssigkeit gesättigten porösen Mediums beginnt. Bezüglich der Gasproduktion sind folgende Größen von Bedeutung:

- Zeitpunkt des Beginns der Gasproduktion (durch Behälterkorrosion),
- Menge der Gasproduktion durch Korrosion von Metallen,
- Zersetzung von organischen Stoffen,
- materialspezifische Umsetzungsgeschwindigkeiten,
- Gasfreisetzung bei Überschreiten des Gaseindringdrucks der Abdichtungen.

Während der Zutrittsphase wird die Gasproduktion den Zutritt von Lösungen in die abgedichteten Einlagerungsbereiche behindern. Bei einem ausreichend großen Hohlraumvolumen in einem abgedichteten Einlagerungsbereich kann die Auspressphase so spät beginnen, dass die Gasproduktion bereits weitgehend abgeschlossen ist. Andererseits werden durch die Gasspeicherung die mit Lösung aufzufüllenden Volumina verringert und dadurch die Zutrittsphase früher beendet.

In der Auspressphase werden die Flüssigkeiten infolge der Konvergenz und der Gasproduktion ausgepresst. Im restlichen Grubengebäude kann auch die Verdrängung von Lösungen durch die Speicherung der aus den Einlagerungsbereichen freigesetzten Gase eine Rolle spielen. Konvergenzprozesse beeinflussen den Transport im Salz- und Tongestein (in Granit spielt dagegen Konvergenz keine Rolle). Bezüglich des Konvergenzprozesses sind folgende Parameter zu beachten:

- zeitliche Entwicklung der Konvergenzrate,
- tiefenabhängige Entwicklung der Konvergenzrate,
- Temperatureinfluss auf die Konvergenz,
- eventuelle spezifische Konvergenzraten für unterschiedliche Grubenbereiche,
- Stützwirkung durch den Fluiddruck,

- Stützwirkung durch den Versatz entsprechend dem Kompaktionsgrad,
- Stützwirkung der Abfälle und der Abdichtungsbauwerke.

### **Mobilisierung der Schadstoffe**

Die Mobilisierung der Schadstoffe beginnt mit dem (gegebenenfalls in einem Szenario unterstellten) Flüssigkeitszutritt in die Einlagerungsbereiche und verläuft wegen der geringen Barrierewirkung der Behälter und Abfälle schnell (eine Ausnahme bilden im schwedischen Granitkonzept die sehr langsam korrodierenden Kupferbehälter). Die Einstellung der Schadstoffkonzentrationen in den Einlagerungsbereichen wird durch folgende Parameter kontrolliert:

- Abfallinventar,
- Zusammensetzung der Lösungen,
- Verhältnis von Abfallvolumen zu Lösungsvolumen,
- chemisches Milieu (pH- und Eh-Wert),
- Rückhaltung aufgrund von Ausfällungen,
- Sorption an Behälterkorrosionsprodukten und Versatzstoffen.

### **Transport der Schadstoffe**

Der Transport der Schadstoffe erfolgt durch die Abdichtungen und die Grubenbaue des Endlagers und wird durch verschiedene Effekte in den verfüllten und unverfüllten Bereichen angetrieben. Dabei müssen folgende Prozesse berücksichtigt werden:

- advektiver, diffusiver und eventuell auch konvektiver Transport durch die Abdichtungen,
- Konzentrationsausgleich im Mischungsbereich mit dem restlichen Grubengebäude,
- advektive Freisetzung durch Ausstrom aus dem restlichen Grubengebäude,
- Verdünnung durch Ausstrom aus dem restlichen Grubengebäude.

Konvektionsströmungen können durch Dichteunterschiede in den Lösungen verursacht werden und führen zu einem Konzentrationsausgleich in Teilbereichen der Grube. Im Salzgestein können Dichteunterschiede durch Umlösung mit eventuell aufgeschlossenen Kalilagern entstehen. Durch die Annahme eines Konzentrationsausgleichs in den Mischungsbereichen des restlichen Grubengebäudes wird den möglichen Konvektionsbedingungen Rechnung getragen. Eine mögliche Konvektionsströmung durch Abdichtungen wird als vernachlässigbar im Vergleich zu den advektiven Strömungen infolge der Konvergenz und der Gasproduktion angesehen. Ähnlich wird der Transport von Schadstoffen auch in einem Endlager im Tongestein ablaufen. Der weitere Transport durch die Tonformation selbst bis zum nächstgelegenen Aquifer wird dagegen hauptsächlich diffusionskontrolliert ablaufen und auch entsprechend modelliert werden.

### **Transport der Schadstoffe im Deckgebirge**

Nach einer Freisetzung der Schadstoffe aus dem Grubengebäude gelangen diese in einen Aquifer des Deckgebirges, wo sie sich mit dem Grundwasserstrom im Aquifer vermischen und verdünnt werden. Hinsichtlich der Ausbreitung im Deckgebirge ist in den Modellrechnungen zur Langzeitsicherheit auf folgende Punkte einzugehen:

- zeitabhängiger Flüssigkeitsstrom aus dem Grubengebäude,
- Transport der Schadstoffe durch Diffusion und Dispersion,
- Rückhaltung der Schadstoffe durch Sorption,
- Grundwasserstrom im Aquifer,
- veränderte Sorptionsgleichgewichte für Schadstoffe im Aquifer.

### **Transport der Schadstoffe in der Biosphäre**

Für die Verbreitung der Schadstoffe in der Biosphäre wird von einer Entnahme des Grundwassers aus einem Brunnen im Aquifer ausgegangen. Hinsichtlich der Expositionspfade in der Biosphäre werden folgende Annahmen getroffen:

- Betrachtung eines erwachsenen Selbstversorgers,
- Berücksichtigung heutiger Verzehrsgewohnheiten,
- Aufnahme kontaminierten Trinkwassers,

- Beregnung von Wiesen und Feldern mit kontaminiertem Wasser,
- Verzehr kontaminierter Pflanzen,
- Tränke der Tiere mit kontaminiertem Wasser,
- Fütterung von Vieh mit kontaminiertem Futter,
- Verzehr von kontaminiertem Fleisch und kontaminierter Milch,
- Verzehr von Fischen aus kontaminierten Gewässern.

Als Ergebnis wird die potenzielle effektive jährliche Strahlendosis für Erwachsene durch Ingestion berechnet. Diese wird auch als Strahlenexposition bezeichnet.

## **2.2 Chemisches Milieu (pH/Eh)**

Die Kenntnis und sichere Prognose der Redoxeigenschaften der wässrigen Phase im Nahfeld eines Endlagers sind eine wesentliche Voraussetzung zur Vorausberechnung der im Falle eines hydrologischen Störfalles zu erwartenden Schwermetall- und Radionuklidkonzentrationen im Nah- und Fernfeld eines Endlagers. Die Mobilität von Radionukliden und Schwermetallen in wässrigen Systemen hängt in entscheidendem Maße von ihrer Oxidationsstufe ab. Sie ergibt sich bei Annahme eines physikalisch-chemischen Gleichgewichts zwischen allen Systemkomponenten aus der chemischen Zusammensetzung der wässrigen Lösung und ihrer physikalischen Parameter, besonders des pH-Wertes und des Redoxpotenzials. Diese Parameter charakterisieren das „Chemische Milieu“ des Endlagernahfelds, in dem bei Wasserzutritt die Mobilisierung von Schadstoffen erfolgt /MOO 04/.

### **2.2.1 pH-Wert**

Der pH-Wert ist als der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität definiert ( $-\log a_{\text{H}^+}$ ). Streng genommen haben Einzelionenaktivitäten keinen physikalischen Sinn, da sie stets aus dem Zusammenspiel mit mindestens einem Gegenion entstehen. Ionenaktivitätskoeffizienten sind ein anderer Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie zwischen einer Anionenart und einer Kationenart. Diese Energie teilt sich in unbekanntem Verhältnis auf diese beiden Ionen auf. Sie lässt sich nicht für die einzelnen Ionen bestimmen, da hierzu die andere Ionenart abwesend sein müsste. Dann

gäbe es aber keine Wechselwirkung und damit auch keine Messung. Einzelionenaktivitäten sind daher analytisch nicht zugänglich /MAL 00/. Messbar sind immer nur gemischte Aktivitäten.

Für definierte Randbedingungen lassen sich jedoch Konventionen vereinbaren, welche die Aktivitätskoeffizienten einer Ionenart willkürlich festlegen. Solche Vereinbarungen sind den sogenannten „pH-Skalen“ zugrundegelegt, in denen der pH-Wert von Pufferlösungen festgesetzt wird /GAL 90/. Weitere Konventionen betreffen die in typischen Messketten auftretenden Übergangspotenziale, z. B. einer Referenzelektrode  $\text{Ag}|\text{AgCl(s)}|\text{KCl (aq), AgCl(aq,sat)}$  gegenüber der Messlösung. Kalibriert man eine Elektrode mit diesen Pufferlösungen und bleibt in den für die Pufferlösungen typischen (niedrigen) Ionenstärken, lassen sich mit üblichen pH-Messketten konventionelle pH-Werte ermitteln, die eine ausreichende Aussagekraft besitzen.

Diese Konventionen gelten für salinare Lösungen nicht mehr, insbesondere auch, weil die Übergangspotenziale nicht mehr als Konstanten anzusehen sind. In der Literatur werden daher die Bestimmung und Anwendung gemischter Aktivitäten wie des pHCl-Wertes oder der Wasserstoffkonzentration empfohlen. Die Messung von pHCl-Werten basiert auf dem Einsatz Chlorid-sensitiver Elektroden, die allerdings unter salinaren Bedingungen eindeutige Leistungsdefizite aufweisen.

Die Bestimmung von Wasserstoffkonzentrationen in Lösungen konstanter Ionenstärke ist hingegen ein gängiges Verfahren, das mit handelsüblichen pH-Einstabmessketten auskommt (siehe z. B. /BIE 53/, /OLI 60/). Voraussetzung ist allerdings, dass die Messkette mit Lösungen kalibriert wird, die bezüglich der Hauptionen die gleiche Zusammensetzung wie die zu untersuchende Lösung aufweisen. Ein Einsatz dieses Verfahrens ist nicht mehr möglich, wenn die Ionenstärke und insbesondere die Zusammensetzung der Lösung a priori nicht bekannt sind. Eine nachträgliche Kalibrierung ist zwar denkbar, müßte aber aufwendig für jede einzelne Messlösung durchgeführt werden. Für solche Fälle fehlt bislang ein geeignetes Verfahren. Dieses könnte in der Entwicklung und Validierung eines analytisch-rechnerischen Verfahrens zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentrationen in polymineralischen salinaren Lösungen bestehen. Zu messen wäre die Abhängigkeit des Standardpotenzials einer pH-Einstabmesskette von der vorliegenden Salzkonzentration. Daraus lassen sich die Wasserstoffkonzentration und der pHCl-Wert rechnerisch ermitteln /KNA 90/.

### 2.2.2 Redoxpotenzial wässriger Lösungen und seine Messung

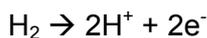
Oxidationsmittel nehmen Elektronen auf, Reduktionsmittel geben Elektronen ab. Durch Elektronenabgabe wird eine Verbindung oxidiert, durch Elektronenaufnahme reduziert. Das Ausmaß der Reduktionskraft einer Substanz wird durch ihr Redoxpotenzial beschrieben; dies ist die Bereitschaft, Elektronen abzugeben und damit in die oxidierte Form überzugehen. Zutreffender spricht man hier von einem "Redox-Paar". Je niedriger ein Redoxpotenzial, desto stärker die Reduktionskraft; Elektronen fließen vom Redoxpaar negativeren Potenzials zum Redoxpaar weniger negativen (positiveren) Potenzials.

In der physikalischen Chemie bezieht sich das Redoxpotenzial auf Standardbedingungen, d. h. eine Konzentration von 1 mol/l aller Reaktionspartner inklusive Protonen (diese entspricht einem pH = 0 in Fällen, bei denen Protonen entstehen oder verschwinden). Die Triebkraft eines Elektronenflusses zwischen zwei Redoxpaaren, die auch als „Elektromotorische Kraft“ bezeichnet wird, wird als  $\Delta E^\circ$  angegeben /DIN 98b/.

Das Redoxpotenzial einer Lösung beschreibt die Lage des Gleichgewichtes zwischen den Gliedern der in Lösung vorhandenen Redoxpaare. Ein einfaches Redoxpaar bilden die beiden Ionen  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Im Gleichgewicht ist der Quotient aus den Aktivitäten der Ionen  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  und der Elektronenaktivität konstant:

$$K = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}} a_{e^-}}$$

Die Elektronenaktivität ist hier nur eine gedachte Größe. Sie entspricht einem elektrochemischen Potenzial und spiegelt die Fähigkeit des wässrigen Systems wider, Elektronen abzugeben oder aufzunehmen. Dies kann durch eine zweite Redoxreaktion geschehen, z. B.:



oder durch Zufuhr elektrischen Stroms. Gerade die zweite Möglichkeit eröffnet die Möglichkeit der Messung der Elektronenaktivität. Taucht man in die Lösung eine Messkette aus Platin- und Referenzelektrode, so baut sich bei weitgehender Vermeidung eines Stromflusses zwischen den beiden Elektroden eine konstante Spannung auf, die dem eben erwähnten elektrochemischen Potenzial entspricht. Die Messung beruht auf

dem Konzept, dass an der Platinelektrode durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen Oxidations- und Reduktionsreaktionen ablaufen können, z. B. gemäß:



Im Falle eines vollständigen Gleichgewichtes zwischen allen Redoxpaaren gibt es in Lösung nur ein messbares elektrochemisches Potenzial, das dann das „Redoxpotenzial“ der Lösung ist. Tatsächlich haben aber Speziationsuntersuchungen an natürlichen wässrigen Systemen gezeigt, dass ein solches globales Redoxgleichgewicht im Allgemeinen nicht existiert /LIN 84/, d. h. die Konzentrationsverhältnisse zwischen zwei Redoxpartnern liegen nicht dort, wo man sie aufgrund des gemessenen Redoxpotenzials erwarten müsste<sup>1</sup>.

Es werden stattdessen elementspezifische „Redoxniveaus“ gefunden. Unter diesen Umständen ist die Frage zu stellen, was eine Platin-Redoxelektrode misst, wenn schon kein globales „Redoxpotenzial“ existiert. /STU 96/ bezeichnen die bei Anwesenheit verschiedener Redoxpaare gemessene Spannung als „gemischte Potenziale“ ohne größeren analytischen Wert. Im Folgenden wird der Begriff „Pt-Redoxpotenzial“ verwendet, der ausdrückt, dass es sich um einen Messwert einer Platin-Redoxmesskette handelt, dessen physikalische Aussagekraft noch mit anderen Methoden zu klären ist.

Die tatsächlich ablaufenden Reaktionen an der Oberfläche einer Redoxelektrode sind wesentlich komplizierter und noch immer nicht vollständig verstanden. Nach Untersuchungen von /DOY 68/, /LIN 84/, /RUN 90/, /KEM 90/ spricht die Elektrode besonders gut bzw. weitgehend nur auf das Redoxpaar  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  an, bei dem der Elektronenaustausch besonders schnell ist<sup>2</sup>. Das Potenzial kommt dadurch zustande, dass auf der Oberfläche der Platinelektrode adsorbierter Sauerstoff anwesendes  $\text{Fe}^{2+}$  oxidiert und als Fe(III)hydroxid niederschlägt. Die Platinelektrode wird so zur eisensensitiven Oxid-elektrode. Falls sich aufgrund der Eigenschaften der Messlösung kein Eisenhydroxid auf der Elektrode abscheiden und dort längere Zeit verbleiben kann (z. B. bei zu hohen

---

<sup>1</sup> Aus der Literatur ist bekannt, dass zahlreiche Redoxreaktionen erheblichen kinetischen Hemmungen unterliegen und häufig nur bei Anwesenheit geeigneter Redoxpartner besonders an Oberflächen ablaufen. Dies gilt z. B. für Uran /GRE 92/.

oder zu niedrigen pH-Werten, bei Anwesenheit von Komplexbildnern oder mikrobieller Aktivität), wird ein nicht reproduzierbarer Messwert erhalten. Das Auftreten dieses Phänomens ist auch bei hochsalinaren Lösungen anzunehmen, denn in konzentrierten Chloridlösungen liegt Eisen(III) zunehmend als Chlorokomplex vor.

Ein weiteres Problem ist die mitunter lange Ansprechzeit. /GRE 92/ zeigte, dass gerade bei sehr sorgfältigen Messvorbereitungen In situ-Messzeiten von bis zu zwei Wochen bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes nötig sind.

Welchen Einfluss hohe Salzkonzentrationen auf das Ansprechverhalten von gewöhnlichen Redoxmessketten haben, ist offenbar noch nicht systematisch untersucht worden. Auch unter Laborbedingungen treten selbst bei sorgfältigster Elektrodenvorbereitung regelmäßig nicht reproduzierbare Messwertstreuungen in der Größenordnung von 50 mV auf /KOF 00/. Anzeigedriften bei den Elektroden über Stunden und Tage sind üblich /STU 67/.

In salinaren Systemen tritt ähnlich wie bei der pH-Messung als zusätzliches Problem das variable Diffusionspotenzial an der Referenzelektrode auf. Es wird durch einen Ionenstrom aus der Elektrolytbrücke der Referenzelektrode in die Messlösung verursacht und kann eine Spannungsabweichung gegenüber einer verdünnten Lösung von über 100 mV ausmachen.

Üblicherweise werden Redoxmessketten nicht kalibriert, sondern nur anhand von Redox-Standards geprüft. Wegen der veränderten Diffusionsspannungen in salinaren Lösungen ist die Entwicklung einer geeigneten Kalibrationsmethode dringend erforderlich.

### **Quantifizierung der Komplexbildung von Eisen(II) und Eisen(III) in salinaren Lösungen**

Eisen liegt in wässriger Lösung in den Oxidationsstufen +II sowie +III vor. Die in Feststoffen angetroffenen höheren Oxidationsstufen (+IV, +V, +VI, +VII) sind in wässriger Lösung nicht stabil und reagieren mit Wasser unter Sauerstoffbildung zu Fe(III). Die Speziation gelösten Eisens in schwachmineralisierten Wässern kann als weitgehend

---

<sup>2</sup> Noch schneller scheint der Elektronenaustausch bei  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  zu sein /KEM 90/

geklärt angesehen werden /MIL 95/, /BYR 00a/, /WAT 97/. Danach neigt Eisen(III) im gesamten relevanten pH-Bereich (pH = 0 - 14) zur Bildung vor allem von Hydroxokomplexen. Daneben bindet es auch Sulfat, Carbonat oder Chlorid. Für natürliche Systeme sind zudem Komplexe mit Huminstoffen /DAV 01/ und Kieselsäure /POK 03/ von Bedeutung.

Die Datenlage zur Speziation in natürlichen salinaren Systemen ist hingegen unzureichend. Zum einen treten hier andere Komplexe auf (höhere Chloro-, Sulfato- und gemischte Hydroxochloro- und Hydroxosulfatokomplexe), zum anderen machen sich hier zusätzlich die Wechselwirkungen mit den Hauptionen des Systems bemerkbar. Solange sich die Aktivitäten der Eisenkomplexionen in Lösung nicht ausreichend gut berechnen lassen, ist eine Ableitung des eisenspezifischen Redoxniveaus in salinaren Systemen nicht möglich. Eine genauere thermodynamische Charakterisierung ist also dringend erforderlich.

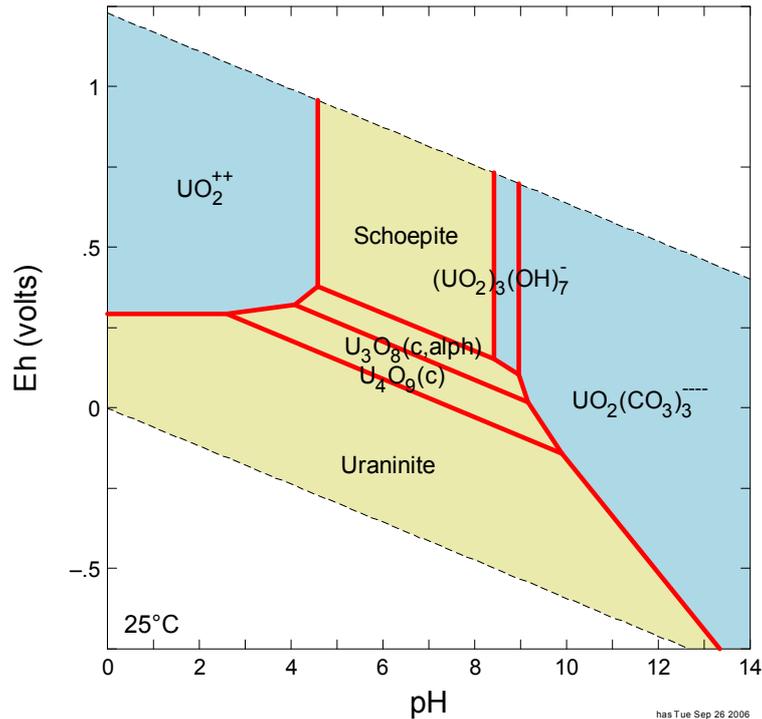
### **Ermittlung der thermodynamischen Stabilität eisenhaltiger Festphasen**

In tiefen natürlichen geologischen Systemen wird das messbare Redoxpotenzial vor allem durch die praktisch überall anwesenden Eisenminerale bestimmt. In Standorten von Endlagern und Untertagedeponien liegen sie entweder geogen vor oder entstehen durch Korrosion eisenhaltiger Behälter- und Baumaterialien. Eine Prognose des aus der Wechselwirkung der Eisenverbindungen mit wässrigen Lösungen resultierenden Redoxpotenzials ist rechnerisch möglich, wenn die thermodynamischen Eigenschaften der Minerale ausreichend gut bekannt sind. Dies ist für zahlreiche weitverbreitete eisenhaltige Minerale jedoch nicht der Fall. Selbst für vergleichsweise einfach zusammengesetzte Verbindungen wie Goethit ( $\alpha$ -FeOOH) differieren die in den letzten zwanzig Jahren veröffentlichten Werte um mehr als eine Größenordnung. Noch größere Unsicherheiten liegen z. B. bei Hämatit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) vor, für dessen Löslichkeit es bislang keinen Messwert gibt, sondern nur Rückberechnungen aus thermochemischen Daten /COR 96/. Zu beachten ist zudem, dass bei der Korrosion von Eisen nicht diese stabilen Endprodukte, sondern zunächst vor allem komplex zusammengesetzte Verbindungen wie „green rust“ (eine Gruppe von FeII/FeIII-Hydroxiden), Lepidocrocit ( $\gamma$ -FeOOH) oder „nichtstöchiometrische“ Eisen(III)hydroxide entstehen. In salinaren Lösungen kommen hierzu noch weitere Verbindungsklassen, die außer Hydroxid noch weitere Ionen wie K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> enthalten.

Die thermodynamische Aktivität des Eisens in Lösung und damit das Redoxpotenzial werden von diesen Zwischenprodukten geprägt. Thermodynamische Daten zu diesen Verbindungen liegen bislang nur vereinzelt vor (z. B. /LEN 61/, /BAR 95/, /BYR 00a/, /BYR 00b/). Sie lassen eine verlässliche Modellierung von Eisen-Redoxpotenzialen noch nicht zu. Eine detaillierte Untersuchung der thermodynamischen Eigenschaften relevanter eisenhaltiger Minerale sowie eisenhaltiger Lösungen ist daher im Hinblick auf eine sichere Prognose der Oxidationsstufe von Radionukliden erforderlich.

### **2.2.3 Auswirkungen des chemischen Milieus auf die Speziation**

Die Auswirkungen des chemischen Milieus auf die Speziation und damit auf die Konzentration von Radionukliden und Schwermetallen in Lösungen lassen sich anhand von pH/Eh-Diagrammen beschreiben. In derartigen Diagrammen sind die Stabilitätsbereiche von festen und mobilen Schadstoffphasen dargestellt, die bei bekannter Konzentration die Speziation des Schadstoffes in der Lösung bestimmen (Abb. 4). Speziation ist nach /FZR 05/ die Verteilung eines oder mehrerer chemischer Elemente auf alle seine möglichen Verbindungen (Spezies) [einfache Ionen oder neutrale Moleküle, Ionenpaare, Assoziate, Komplexe, Hydrolyseprodukte, reine Minerale, feste Lösungen (Mischkristalle), Gase, Oberflächenkomplexe (Sorption)] in einem gegebenen System [wässrige Lösung in Wechselwirkung mit allen festen Phasen und der Gasphase und gegebenenfalls weitere Flüssigphasen (Organika), Kolloide und Aerosole]. Die Speziation ist maßgeblich, ob ein Schadstoff als gelöste Komponente leicht transportiert und aufgenommen werden kann oder ob er als feste mineralische Phase ausfällt oder an Oberflächen adsorbiert wird. Die experimentelle Bestimmung dieser Verteilung wird manchmal ebenfalls als Speziation bezeichnet.



**Abb. 4** Stabilitätsbereiche Uran-haltiger Mineralphasen und gelöster Phasen im Eh-pH-Diagramm

### 2.3 Löslichkeitsgrenzen der Radionuklide

Die „Löslichkeitsgrenze“ (Synonym „Löslichkeit“) bezeichnet die maximale Stoffmenge einer festen Substanz, die ein Lösungsmittel lösen kann. Generell entspricht sie daher der Konzentration der gelösten Substanz in einer an ihr gesättigten Lösung. In Endlagerversicherheitsanalysen werden Löslichkeitsgrenzen für chemische Elemente (als Summe aller Isotope, von denen jeweils mindestens eines radioaktiv ist) berücksichtigt. Löslichkeitsgrenzen werden üblicherweise als Molarität in der Einheit mol/l oder mol/m<sup>3</sup> angegeben, wobei sich die Stoffmenge auf die gelöste Substanz und das Volumen auf die Lösung beziehen.

Die geringe Löslichkeit mancher Radionuklide ist für die Betrachtung der Schadstoffausbreitung aus einem Endlager über den Wasserpfad von Bedeutung, weil nur der gelöste Anteil in die Biosphäre transportiert wird. Damit ist unter Umständen nur ein Bruchteil des Radionuklidinventars sicherheitstechnisch relevant, weil die Auflösung der Schadstoffe begrenzt bzw. verzögert werden kann. Daneben können auch, falls sich das chemische Milieu im Laufe der Zeit ändert, Löslichkeitsgrenzen überschritten

und gelöste Schadstoffe wieder ausgefällt werden. Der Wert der Löslichkeitsgrenze hängt vorrangig von der chemischen Form des betreffenden Elements, der Temperatur und dem chemischen Milieu im betrachteten System ab.

Die wichtigsten Parameter, die das chemische Milieu charakterisieren, sind der pH-Wert, der Eh-Wert und die Konzentration an Komplexbildnern. Letztere sind Lösungsbestandteile, die mit den Ionen der gelösten Schadstoffe Bindungen eingehen, die dann in dieser Form als zusätzliche mobile Spezies vorliegen und am Transport teilnehmen. Dieser Vorgang wird als Komplexbildung bezeichnet und kann eine signifikante Erhöhung der Löslichkeit eines Schadstoffes zur Folge haben. Komplexbildner haben insbesondere Einfluss auf die Löslichkeitsgrenzen von Elementen, die als mehrwertige Kationen vorliegen, da sie die löslichen Formen dieser Elemente stabilisieren. Wichtigste Komplexbildner sind z. B. EDTA,  $\text{CO}_3^{2-}$  und Zitate.

Die ebenfalls wichtige Kolloidbildung und ihre Auswirkungen werden in Kap 2.7.4 behandelt.

### 2.3.1 Berechnung der Löslichkeit

Löslichkeiten für die Bedingungen in einem Endlager können mittels chemisch-thermodynamischer Modelle aus thermodynamischen Basisdaten berechnet werden. Während für den Transport der gelösten Spezies  $i$  deren Konzentrationen  $c_i$  maßgeblich sind, werden die chemischen Reaktionen durch deren Aktivität  $a_i$  bestimmt. Infolge von Wechselwirkungen zwischen den gelösten Ionen ergibt sich insbesondere in hochkonzentrierten Lösungen ein Nicht-ideales-Verhalten, weil nur ein Bruchteil der Ionen an der Lösungsreaktion teilnimmt. Die Aktivität  $a_i$  ist der effektiv an einer chemischen Reaktion teilnehmende Anteil der Volumenkonzentration einer Spezies und ergibt sich als Produkt aus der Konzentration und dem Aktivitätskoeffizienten  $a_i = f_i \cdot c_i$ .

#### 2.3.1.1 Aktivitätskoeffizienten

Im Aktivitätskoeffizienten werden die Wechselwirkungen zwischen den Ionen in einer Lösung erfasst, mit dem sämtliche durch das Nicht-ideale-Verhalten einer Mischung bedingten Abweichungen korrigiert werden. Für einen reinen, ungelösten Stoff wird per Definition der Wert  $f_i = 1$  gesetzt. Der Aktivitätskoeffizient ist wiederum eine Funktion

der Ionenstärke  $I$ , die ein Maß für die Gesamtkonzentration einer wässrigen Lösung darstellt. Die Ionenstärke ist definiert als Summe der quadratisch mit den Ladungszahlen (Wertigkeiten)  $z_i$  gewichteten Molalitäten  $m_i$  der beteiligten Spezies:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot z_i^2 .$$

Die zur Berechnung der Ionenstärke benötigten Daten zu den Spezies in einer Lösung und deren Molalitäten können entweder vorgegeben sein oder lassen sich mit einer chemischen Analyse ermitteln. Der Aktivitätskoeffizient kann über verschiedene Näherungsformeln als Funktion der Ionenstärke berechnet werden. Die im Kontext mit Sicherheitsanalysen herangezogenen Näherungsformeln beruhen auf der Ionen-Dissoziationstheorie nach Debye-Hückel /DEB 23/ für Ionenstärken bis ca. 700 mol/m<sup>3</sup> (d. h. für Süßwasser bis Meerwasser) oder der Ionen-Wechselwirkungstheorie nach Pitzer /PIT 73/ für Salzlösungen.

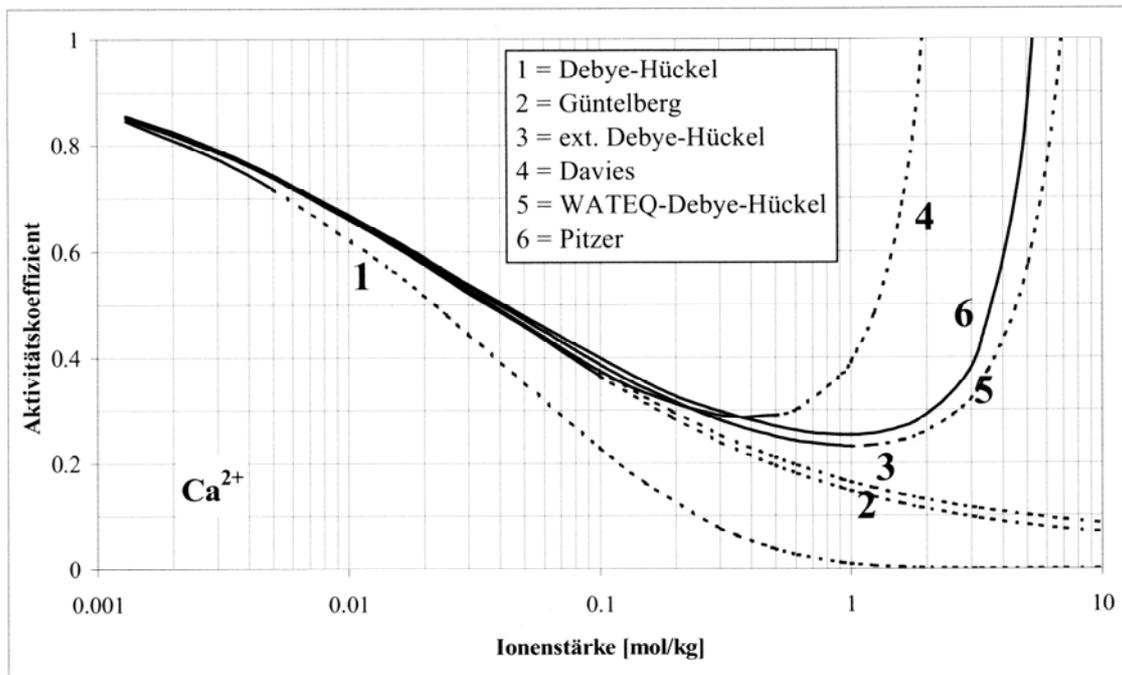
**Tab. 6** Zusammenstellung von Näherungsformeln für Aktivitätskoeffizienten

Nr.	Name	Relation	Obergrenze des Gültigkeitsbereichs
1	DEBYE-HÜCKEL	$\log[f_i] = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}$	5 mmol/l
2	Erweiterte DEBYE-HÜCKEL	$\log[f_i] = \frac{-A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}}$	100 mmol/l
3	WATEC-DEBYE-HÜCKEL	$\log[f_i] = \frac{-A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{I}} + b_i \cdot I$	1 mol/l
4	DAVIES	$\log[f_i] = -A \cdot z_i^2 \cdot \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right)$	500 mmol/l
5	GÜNTELBERG	$\log[f_i] = -0,5 \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + 1,4 \cdot \sqrt{I}}$	100 mmol/l
6	PITZER	$\log[f_i] = f(z_i, I, m_i)$	6 mol/l

In den Gleichungen der Tab. 6 sind die Parameter  $A$  und  $B$  temperaturabhängige Funktionen, für die empirische Approximationsformeln existieren, die in der referenzierten Literatur wiedergegeben werden. Beispielsweise haben für  $T = 20$  °C und eine Lösungsdichte von 1.000 kg/m<sup>3</sup>  $A$  den Wert 0,51 und  $B = 0,33$ . Die Parameter  $a_i$  und  $b_i$  haben ionenspezifische Werte, die in der Literatur als Tabellen aufgeführt bzw. in den Datenbanken zu Programmen für geochemische Modellierungen implementiert sind.

Die Pitzer-Gleichungen sind zu lang und kompliziert, um hier vollständig wiedergegeben werden zu können. Insbesondere enthalten diese eine vergleichsweise große Zahl von spezies- und ionenspezifischen Parametern, die für die interessierenden chemischen Lösungen bekannt sein müssen.

In der Abb. 5 sind die nach den unterschiedlichen Gleichungen der Tab. 6 berechneten Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Ionenstärke für das Beispiel  $\text{Ca}^{2+}$  dargestellt. Wenn unterstellt wird, dass die Approximation mit der Pitzer-Gleichung am genauesten ist, erkennt man die beschränkte Gültigkeit der Gleichungen 1 bis 5 nach der Ionendissoziationstheorie vom Debye-Hückel-Typ. Die gute Approximation für das Beispiel des  $\text{Ca}^{2+}$  durch die Gleichung Nr. 5 gilt nicht für alle Ionen gleichermaßen /MER 02/.



**Abb. 5** Aktivitätskoeffizient von  $\text{Ca}^{2+}$  in Abhängigkeit von der Ionenstärke, berechnet nach verschiedenen Formulierungen nach der Ionen-Assoziationstheorie (Nr. 1-5) und der Ionen-Wechselwirkungstheorie (Nr. 6). Extrapolationen über den angegebenen Geltungsbereich sind gestrichelt dargestellt /MER 02/.

### 2.3.1.2 Löslichkeitsprodukt

Das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  ist eine thermodynamische Gleichgewichtskonstante, die bestimmt, welcher Anteil der Festphase in einem System mit einer flüssigen und einer festen Phase gelöst wird. Lösung und Fällung eines löslichen Feststoffes  $AB \leftrightarrow A + B$  in einem aquatischen System können als reversible, heterogene Reaktion nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{[A] \cdot [B]}{[AB]}$$

beschrieben werden, wobei  $[AB]$  die Aktivität des Feststoffs und  $[A]$ ,  $[B]$  die der gelösten Spezies in der für das Massenwirkungsgesetz üblichen Notation bezeichnen. Mit  $[AB] = 1$  für die reine Feststoffphase ergibt sich das Löslichkeitsprodukt  $K_L = [A] \cdot [B]$ . Das Löslichkeitsprodukt hat für jeden Druck  $p$ , jede Temperatur  $T$  und jede Reaktion einen bestimmten Wert. Bei der experimentellen Ermittlung werden in der Regel „konditionelle Gleichgewichtskonstanten“ gemessen, die nur für die Randbedingungen der Messung (Druck, Temperatur, Konzentration) gültig sind. Diese werden mit Hilfe thermodynamischer Gesetze auf Referenzbedingungen ( $p_0$ ,  $T_0$ ,  $I = 1$ : unendliche Verdünnung) umgerechnet und so tabelliert. In den Rechenprogrammen zur geochemischen Modellierung werden diese Daten wiederum auf die jeweils interessierenden Bedingungen umgerechnet. Die Abhängigkeit des Löslichkeitsprodukts von der absoluten Temperatur bei konstantem Druck ist gegeben durch:

$$\log [K_L(T)] = \log [K_L(T_0)] - \frac{\Delta H^0}{2,303 \cdot R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

worin  $\Delta H^0$  die molare Standard-Reaktionsenthalpie und  $R$  die Allgemeine Gas-konstante bezeichnen. Die Abhängigkeit des Löslichkeitsprodukts vom Druck bei konstanter Temperatur ist gegeben durch:

$$\log [K_L(p)] = \log [K_L(p_0)] - \frac{\Delta V^0}{T \cdot R \cdot \kappa} \cdot \log \left[ \frac{\rho(p)}{\rho(p_0)} \right]$$

worin  $\Delta V^0$  die molare Standard-Reaktionsvolumen (d. h. die Volumenänderung bei einem Formelumsatz) und  $\kappa$  die isotherme Kompressibilität unter Standardbedingungen bezeichnen /WEI 83/. Die Druckabhängigkeit ist erst bei Drücken  $> 5$  MPa und Temperaturen  $> 200$  °C zu berücksichtigen /MER 98/.

### 2.3.1.3 Programme für die geochemische Modellierung

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für die Spezies in einer Lösung erfordert die Lösung komplexer, nichtlinearer Gleichungssysteme, die praktisch nur mit Hilfe von numerischen Verfahren möglich ist. Deren Lösungsalgorithmen basieren entweder auf der Minimierung der freien Gibbs'schen Energie des Systems oder auf dem Gleichgewichtskonstanten-Verfahren. Hierzu wurde in den letzten Jahrzehnten eine Reihe von Computerprogrammen entwickelt. Im Rahmen von Langzeitsicherheitsanalysen werden meistens die frei erhältlichen Programme EQ3/6 vom Lawrence Livermore National Laboratory /WOL 92/ und PHREEQC vom U.S. Geological Survey /PAR 95/, /PAR 98/ verwendet. Für die Modellierung von Lösungen mit hohen Ionenstärken ( $I > 1$  mol/kg) ist das Programm EQ3/6 besser geeignet, weil dieses für die Aktivitätskoeffizienten-Berechnung neben den Gleichungen aus der Ionen-Dissoziationstheorie (Debye-Hückel etc.) auch die des Ionen-Wechselwirkungsmodells von Pitzer anwenden kann /MER 02/.

Für die Lösung der Gleichungssysteme muss die erforderliche Anzahl von Gleichgewichtsbedingungen bekannt sein, d. h. mindestens so viele, wie das System Komponenten hat. Außerdem ist in Mehrphasen-Systemen die Gibbs'sche Phasenregel als weitere Bedingung zu berücksichtigen.

Die mit den Modellierungsprogrammen verknüpften thermodynamischen Datenbanken sind entweder Bestandteil der Software, separate Dateien oder werden vom Nutzer bereitgestellt. Bei den neueren Programmen werden die thermodynamischen Daten aus Datenbank-Dateien eingelesen. Die Datenbanken enthalten die Gleichgewichtskonstanten für eine Vielzahl von Reaktionen, insbesondere das Löslichkeitsprodukt als den für die Berechnung der Sättigung maßgeblichen Parameter, die Komplexbildungskonstante sowie die ionenspezifischen Daten für die Berechnung der Aktivitäten über die in Tab. 6 dargestellten Relationen.

### **2.3.2 Beispiele für Löslichkeiten unter endlagerrelevanten Randbedingungen**

Nachfolgend werden beispielhafte Werte für Löslichkeitsgrenzen wiedergegeben, die im Rahmen von konkreten Endlagerprojekten ermittelt wurden.

Tab. 7 enthält Daten aus der japanischen H-12-Studie (Granit) /JNC 00/, dem französischen URL in Bure (Tonformation im Callovo-Oxford) /AND 05/ und der schweizerischen Studie zum Opalinuston /NAG 02/. Tab. 8 enthält Löslichkeiten von Aktiniden in den wichtigsten Wertigkeitsstufen für ein Endlager im Salinar, d. h. Löslichkeiten für jeweils gesättigte Q- und NaCl-Lösungen.

**Tab. 7** Löslichkeiten sicherheitstechnisch relevanter Elemente für unterschiedliche Wirtsgesteine und Szenarien [mol/l]

Element	H-12	Callovo-Oxford	Opalinus reduzierend	Opalinus oxidierend
	Granit	Ton	Ton	Ton
Be		$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
C	--	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Cl	+	+	+	+
Ca	--	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Ni	--	--	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Se	$3 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-9}$	+
Sr	--	--	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
I	+	+	+	+
Zr	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$
Nb	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Tc	$4 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-9}$	+
Mo	--	$1 \cdot 10^{-8}$	--	--
Pd	$1 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Sn	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Cs	+	+	+	+
Sm	$2 \cdot 10^{-7}$	--	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Ho	--	--	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Pb	$2 \cdot 10^{-6}$	--	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Ra	$1 \cdot 10^{-12}$	--	$2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$
Ac	$2 \cdot 10^{-7}$	--	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Th	$5 \cdot 10^{-6}$	--	$7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$
Pa	$2 \cdot 10^{-8}$	--	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-5}$
U	$8 \cdot 10^{-9}$	--	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Np	$2 \cdot 10^{-8}$	--	$3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Pu	$3 \cdot 10^{-8}$	--	$5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Am	$2 \cdot 10^{-7}$	--	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Cm	$2 \cdot 10^{-7}$	--	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
ZITAT	/JNC 00/	/AND 05/	/NAG 02/	/NAG 02/

„--“ : keine Angabe, „+“ : unbeschränkt unter realistischen Randbedingungen

**Tab. 8** Berechnete Maximalkonzentration von Aktiniden und Technetium in verschiedenen Wertigkeitsstufen und bezüglich des pH ungepufferten Salzlösungen ohne Carbonat [mol/kg<sub>H<sub>2</sub>O</sub>]

System	pH	Am	Np	Pu	U	Tc
HAW-Glas / Q-Lösung	5	n.b.	(V): n.b. (IV): $10^{-5}$ - $10^{-6}$	(IV): $10^{-7}$ - $10^{-8}$	(VI): $10^{-3}$	(VII): n.b. (IV): $10^{-8}$
HAW-Glas / NaCl-Lösung	8,5	$2 \cdot 10^{-6}$ (Hydrox), $6 \cdot 10^{-8}$ (Sol.Sol)	(V): $< 10^{-5}$ (IV): $2 \cdot 10^{-9}$	(IV): $> 10^{-9}$	(VI): $10^{-5}$ - $10^{-6}$	(VII): n.b. (IV): $10^{-8}$
Abgebr. BE / Q-Lösung	7	$> 10^{-3}$	(V): n.b. (IV): $10^{-9}$	(IV): $> 10^{-9}$	(VI): $10^{-5}$	(VII): n.b. (IV): $10^{-8}$
Abgebr. BE / NaCl-Lösung	9,5	$> 10^{-7}$	(V): n.b. (IV): $10^{-9}$	(IV): $> 10^{-9}$	(VI): $10^{-5}$ - $10^{-7}$	(VII): n.b. (IV): $10^{-8}$
Zement / Q-Lösung	8,5	$10^{-5}$ - $10^{-6}$	(V): $10^{-6}$ (IV): $> 10^{-9}$	(IV): $> 10^{-9}$	(VI): $10^{-5}$	(VII): n.b. (IV): $10^{-8}$
Zement / NaCl-Lösung	12,5	$10^{-9}$	(V): $10^{-6}$ (IV): $> 10^{-9}$	(IV): $> 10^{-9}$	(VI): $10^{-6}$ - $10^{-7}$	(VII): n.b. (IV): $10^{-8}$

n.b.: nicht bestimmt

## 2.4 Sorptions-/Desorptionseigenschaften

Die Sorptions- und Desorptionseigenschaften des Wirtsgesteins sind für die Isolationsfunktion eines Endlagers in tiefen geologischen Formationen von großer Bedeutung, da die Nuklide auf ihrem Weg durch das Wirtsgestein eine Rückhaltung oder durch den Einfluss des Wirtsgesteins auch eine Erhöhung ihrer Konzentrationen in den Lösungen erfahren können. Die zugrunde liegenden Mechanismen beruhen auf physikalischen und chemischen Prozessen, die im Folgenden in knapper Form dargestellt werden. Anschließend wird der Einfluss der Sorptions- und Desorptionseigenschaften auf die Wechselwirkungen zwischen Wirtsgestein und Abfällen zusammengefasst. Sorptions- und Desorptionsprozesse finden auch in den bei der Stilllegung eines Endlagers eingebrachten Verfüllmaterialien statt und spielen daher auch für diese eine bedeutende Rolle.

Die Sorptions- und Desorptionseigenschaften des Wirtsgesteins sind von den betrachteten Kationen und Anionen abhängig. Im Falle eines Endlagers ist die Sorption bzw. die Desorption also auch von den Eigenschaften der Nuklide abhängig. Die Sorption der Radionuklide kann zum einen in der Abfallmatrix selbst (durch andere Abfallbestandteile) oder im Wirtsgestein erfolgen. Die Desorption ist die Umkehrreaktion der

Sorption. Eine Desorption sorbierter Radionuklide kann zum einen in der Abfallmatrix oder im Wirtsgestein durch eine Veränderung der Eigenschaften der durchfließenden Lösung hervorgerufen werden. Dies kann beispielsweise durch Veränderungen des pH- oder Eh-Wertes erfolgen bzw. durch die Anwesenheit von Komplexbildnern.

#### **2.4.1 Sorption**

Das Sorptionsverhalten von Kationen und Anionen beruht auf verschiedenen physikalischen und chemischen Prozessen auf der aktiven Oberfläche des Absorbers bzw. des durchströmten Stoffs. Abfallmatrix und Wirtsgesteine enthalten sorbierende Festphasen und können so als Absorber fungieren. Eine solche Sorption in den versetzten Strecken führt zu einer Transportverzögerung. Bei stark sorbierten Ionen kann dieser Effekt so groß werden, dass deren Freisetzung aus dem Wirtsgestein unterbunden wird. Die Sorption ist für ein komplexes System wie ein Wirtsgestein nur schwer zu quantifizieren, da sich verschiedene Einflussgrößen (Lösungszusammensetzung, pH-Wert, Eh-Wert) darauf auswirken, welche wiederum selbst von den Zutrittsszenarien abhängen und daher nur schwer prognostizierbar sind.

Sorptionsprozesse können durch Experimente untersucht und anschließend beschrieben werden. So kann der Verteilungskoeffizient  $K_d$  (Konzentration in der festen Phase/Konzentration in der flüssigen Phase) als eine Funktion von verschiedenen Parametern (pH-Wert, Eh-Wert, Konzentrationen, Ionenstärke etc.) dargestellt werden.

Bei der Sorption werden die im Folgenden aufgeführten Prozesse unterschieden /ALL 85a/.

#### **Elektrostatische Wechselwirkung (Ionenaustausch)**

Der Ionenaustausch ist eine Wechselwirkung zwischen einer festen Oberfläche und gelösten Anionen und Kationen. Ein ideales Ionenaustauschverhalten wurde für ein ein- oder bivalentes nicht-komplexiertes und nicht hydrolysiertes Kation in einem hochkapazitiven System gezeigt /ALL 85a/. Ist der Austausch der Spezies zwischen einer Lösung und einer festen Phase sehr langsam, werden diese Prozesse Substitutionsprozesse genannt. Diese umfassen auch die Mineralisation.

### **Physikalische Adsorption**

Die physikalische Adsorption ist eine Wechselwirkung zwischen Lösung und Sorptionsmittel, welche auf deren physikalischen Eigenschaften basiert und daher nicht spezifisch auf einzelne funktionelle Gruppen etc. beschränkt ist. Beispiele für physikalische Eigenschaften sind die Größe der Partikel oder Moleküle in der Lösung und die Porenradien des Sorptionsmittels.

### **Chemisorption**

Die Chemisorption beschreibt eine spezifische Bindungswechselwirkung zwischen gelösten Spezies und z. B. komplexierenden Reagenzien in der festen Phase. Dabei kann es sich um kovalente oder komplexe Bindungen an den Absorber handeln. Die komplexchemische Bindung der Ionen am Ionenaustauschmaterial wird als Oberflächenkomplexierung bezeichnet und liegt in ihrer Bindungsstärke zwischen der rein ionischen und der kovalenten chemischen Bindung. Die Oberflächenkomplexierung nimmt damit eine Zwischenstellung zwischen der elektrostatischen Wechselwirkung (Ionenaustausch) und der Chemisorption ein.

Entgegen einer Rückhaltung durch Sorption an der festen Phase können organische Stoffe z. B. Radionuklide an organischen Komplexen (z. B. EDTA) in der Lösung binden und dadurch desorbiert werden /BAT 87/.

### **Ausfällung**

Durch Ausfällung werden durch chemische Reaktionen gelöste Anteile aus der Lösung entfernt.

#### **2.4.2 Desorption**

Die Desorption verläuft nach den gleichen Mechanismen wie die Sorption. Die zugrundeliegenden Prozesse sind die elektrostatische Wechselwirkung (Ionenaustausch), die physikalische und chemische Desorption sowie Lösungsprozesse als Umkehrprozesse der oben aufgeführten Sorptionsprozesse.

Die Komplexbildung von Ionen in Lösung nimmt bei der Betrachtung der Sorption und Desorption eine Sonderrolle ein. Diese Sonderrolle ergibt sich daraus, dass der Kom-

plexbildner bestimmte Ionen oder Moleküle binden kann und je nachdem, ob er in einer Matrix gebunden oder in der Lösung frei vorliegt, durch diese Bindung zur Rückhaltung oder zur Mobilisierung von Ionen bzw. Stoffbestandteilen führen kann. Die Mobilisierung von Nukliden durch EDTA und die dadurch verursachte Unterbindung von Rückhalte-mechanismen im Wirtsgestein oder anderen Barrieren ist im Bereich der Endlage-rung schwach- und mittelradioaktiver Abfälle von wesentlicher Bedeutung, da dieser Komplexbildner schon in den Abfällen in relevanten Mengen vorliegt. Aber auch natür-lich vorkommende Komplexbildner wie beispielsweise die Humin- und Fulvinstoffe/-säuren, die ubiquitär, jedoch mit lokal sehr unterschiedlichen Konzentrationen vor-kommen, sind für die Langzeitsicherheit von Bedeutung.

### 2.4.3 Einfluss der Speziation von Radionukliden

Die Speziation von Radionukliden oder chemischen Elementen ist die Verteilung eines oder mehrerer chemischer Elemente auf seine möglichen Verbindungen (Spezies) in einem gegebenen System. Die experimentelle Bestimmung dieser Verteilung wird mi-tunter ebenfalls als Speziation bezeichnet. Ein Beispiel für ein einfaches System, eine wässrige Lösung von Uranylphosphat im Kontakt zur Luft (mit CO<sub>2</sub>) und mit möglicher-weise ausfallenden Mineralen zeigt Abb. 6.

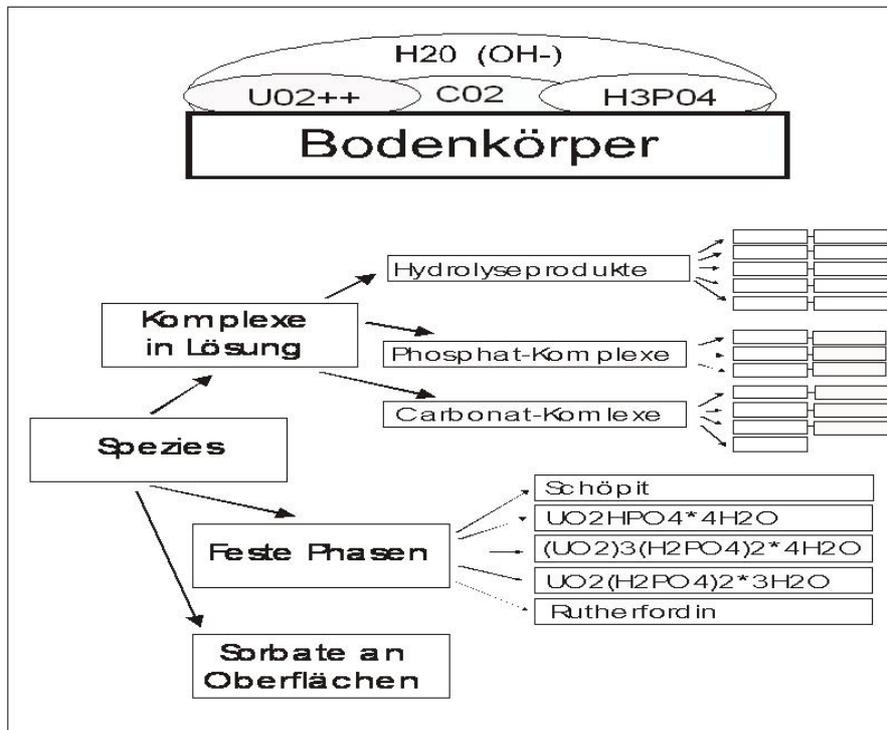


Abb. 6 Mögliche Spezies im System  $\text{UO}_2\text{-PO}_4\text{-CO}_3\text{-OH-H}_2\text{O}$  /FZR 05/

Für die Isolation radioaktiver Abfälle ist die Speziation von Bedeutung, da sie z. B. wesentlich dafür verantwortlich ist, ob ein Radionuklid als gelöste Komponente leicht transportiert und aufgenommen werden kann oder ob es als feste mineralische Phase ausfällt oder an Oberflächen adsorbiert wird. Durch solche Rückhalteprozesse kann die Ausbreitung der Radionuklide verzögert oder verhindert werden. Außerdem werden die verschiedenen Spezies eines Elements in unterschiedlichen Anteilen von lebenden Organismen aufgenommen und können sich auch drastisch in ihrer Toxizität unterscheiden.

Die Spezies-Verteilung in natürlichen Systemen ist abhängig von Temperatur und Druck, Nuklidkonzentration, Ionenstärke (Aktivitätskoeffizienten), pH-Wert, Eh-Wert, vorhandenen feste Phasen, Eigenschaften vorhandener Oberflächen (Art, Größe und Struktur), Kolloiden sowie von Mikroorganismen. Diese Einflussfaktoren sind über thermodynamische Gesetzmäßigkeiten miteinander verknüpft und beeinflussen sich daher wechselseitig. Hierdurch liegt ein sehr komplexes System vor. Die Voraussetzung eines thermodynamischen Gleichgewichts in natürlichen Systemen ist nicht immer gegeben, z. B. nicht bei Löslichkeitsprodukten fester Phasen oder bei Redoxreaktionen. Das heißt, dass oftmals die primär ausfallenden festen Phasen thermodynamisch nicht stabil sind und sich allmählich in kristallinere, geordnetere Phasen umwandeln. Des Weiteren verwittern viele Minerale unter Einfluss von Luft und/oder Wasser; es kommt zur sogenannten Sekundärphasenbildung. Solche vergleichsweise langsamen Reaktionen erfordern die Einbeziehung kinetischer Gesetzmäßigkeiten.

#### **2.4.4 Einfluss auf die Wechselwirkungen zwischen Wirtsgestein und Abfällen**

Das die Abfälle umgebende Wirtsgestein und der in die Hohlräume des Endlagerbergwerks eingebrachte Versatz stellen für die Radionuklide auf ihrem Weg aus dem Einlagerungsbereich in die Biosphäre Partner für die Adsorption dar. Das Wirtsgestein oder der Versatz können aber auch Substanzen enthalten, die selbst als Sorptionsmittel oder als Desorptionsmittel bzw. Komplexbildner fungieren. Das Wirtsgestein bzw. der Versatz mit dem darin vorliegenden chemischen Milieu treten mit den Abfällen in Wechselwirkung und werden dabei verändert. Durch die ablaufenden Reaktionen können sich die Kristallstrukturen bzw. räumlichen Gitter des Wirtsgesteins bzw. des Versatzmaterials verändern. Dies kann zu einer Degradation des die Abfälle unmittelbar umgebenden Wirtsgesteins führen. Hierdurch können die für die Endlagerung günstigen Eigenschaften der Barriere negativ beeinflusst werden. Die Degradationszone wird

je nach Durchlässigkeit des Gesteins und vorliegender Menge an Reaktionspartnern unterschiedlich tief in das Wirtsgestein hineinreichen.

Durch Sorptions-, Desorptions-, Komplexbildungs- sowie Degradationsprozesse können Radionuklide entweder im Wirtsgestein und Versatzmaterial zurückgehalten oder verzögert bis ungestört transportiert werden. Durch eine Erhöhung der Löslichkeit von Nukliden durch Desorption oder Komplexbildung in der Abfallmatrix kann der Nuklidgehalt in den Nuklidströmen erhöht sein.

Wird die Rückhaltung von Radionukliden durch diese Prozesse in der Langzeitsicherheitsanalyse eines Endlagers für radioaktive Abfälle berücksichtigt, so ist sicherzustellen, dass die Desorption und das Vorhandensein von geeigneten Komplexbildnern ausgeschlossen oder sicher begrenzt werden können. In bisherigen Langzeitsicherheitsanalysen wurde der Prozess der Komplexbildung und Desorption von Radionukliden nicht berücksichtigt, da konservativ davon ausgegangen wird, dass alle Radionuklide im Einlagerungsbereich in gelöster Form vorliegen.

### **2.5 Gasbildung im Endlager**

In einem Endlager für radioaktive Abfälle können durch verschiedene Prozesse Gase erzeugt werden, darunter vor allem Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid. Diese Gase können sich im Endlager ansammeln und in mehrerer Hinsicht Auswirkungen auf die Sicherheit eines Endlagers haben. Zum einen kann sich durch die Bildung von Wasserstoff zusammen mit dem in der Luft vorhandenen Sauerstoff ein zündfähiges Gasgemisch bilden. Zum anderen können Gase zu einem langsamen Druckaufbau im Endlager führen. In beiden Fällen wird eine mechanische Belastung auf das Wirtsgestein und die Verschlussbauwerke ausgeübt /MÜL 91/, /NEA 00/, /NIR 94/, /ROD 03/.

Für eine Gasexplosion sind die Bildung eines zündfähigen Gasgemisches und eine Zündquelle notwendig. Ein zündfähiges Gasgemisch entsteht bei einer Wasserstoffkonzentration zwischen 4 - 75 Vol.% wenn ausreichend Sauerstoff zur Verfügung steht. Der Sauerstoff in einem Endlager wird durch chemische Reaktionen mit der Zeit verbraucht. Für lange Zeiträume ist eher mit anaeroben Verhältnissen zu rechnen. Aus diesem Grund ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines zündfähigen Gasgemisches nur in den ersten Jahrhunderten nach der Einlagerung von Abfällen gegeben. Die notwendige Zündenergie für eine Wasserstoffexplosion ist sehr gering und kann bereits

durch elektrostatische Entladungen oder Schläge von Metall auf Metall freigesetzt werden.

Die Reaktion des Wasserstoffs mit Sauerstoff kann deflagrativ oder auch detonativ ablaufen. Im ungünstigen Fall können der Druck auf das Wirtsgestein um einen Faktor 60 über den Ausgangsdruck erhöht und Temperaturen von 2.770 K erreicht werden. Die Druckbelastung tritt jedoch nur für wenige Millisekunden auf und führt daher nur zu einer dynamischen Druckbelastung /HIR 00/. Aufgrund der kurzzeitigen Einwirkungsdauer ist eine Schädigung des Wirtsgesteins auszuschließen.

Die in einem Endlager gebildeten Gasmengen sind im Allgemeinen erheblich und können zu einem Gasdruckaufbau innerhalb eines Endlagers führen. Bei der Bewertung der Endlagersicherheit müssen daher der Gasdruck und dessen Auswirkungen auf die geologische Barriere untersucht werden. Die Gasbildungsprozesse und die dabei gebildeten Gasmengen sind von der Abfallart und -zusammensetzung abhängig. Die Gasbildung erfolgt durch anaerobe Korrosion von in Abfall und Behälter enthaltenen Metallen sowie durch Zersetzung organischer Abfallbestandteile. Bei hochradioaktiven Abfällen findet zusätzlich eine Gasbildung durch Radiolyse von Wasser statt, welche aber im Vergleich zur Korrosion nur zu vernachlässigbaren Gasmengen führt.

Die bei den Umwandlungsprozessen gebildeten Gasmengen sind den Mengen gasbildender Stoffe proportional, wobei der Proportionalitätsfaktor durch die Stöchiometrie der zu Grunde liegenden Reaktionen gegeben ist. Metalle können sowohl aerob als auch anaerob korrodiert werden, wobei nur der anaerobe Prozess zu einer Bildung von Gas führt. In einem Endlager reichen die zur Verfügung stehenden Sauerstoffmengen im Allgemeinen nur zur Korrosion eines geringen Anteils der Metalle aus. Daher wird im Endlager typischerweise von anaeroben Verhältnissen ausgegangen. Bei den organischen Abfallbestandteilen (nicht bei einem HAW-Endlager) wird im Allgemeinen zwischen zelluloseartigen und polyethylenartigen Stoffen unterschieden. Die Zersetzung organischer Stoffe kann durch Fermentation, Methanogenese, Denitrifikation und Sulfatreduktion erfolgen. Eine Übersicht über die verschiedenen Umwandlungsprozesse und die dabei entstehenden spezifischen Gasmengen zeigt Tab. 9.

Während die spezifischen gebildeten Gasmengen durch anaerobe Korrosion von Eisen relativ unabhängig vom betrachteten Endlagerkonzept sind, hängt der Umwandlungsprozess der organischen Stoffe stark vom Vorhandensein anderer Stoffe, wie Sulfat oder Nitrat, und dem chemischen Milieu ab. Weiterhin kann die Anwesenheit von Ze-

ment eine Karbonatisierung und somit Ausfällung des gebildeten Kohlendioxids verursachen. Bei den in Tab. 10 angegebenen spezifischen Gasmengen wurde dementsprechend das Kohlendioxid nicht berücksichtigt. Die in verschiedenen Endlagerstudien verwendeten spezifischen Gasmengen, die durch die Zersetzung von organischen Stoffen entstanden sind, unterscheiden sich auf Grund der genannten Effekte beträchtlich. Tab. 10 zeigt die spezifischen Gasmengen aus der Umwandlung von Eisen, Zellulose und Polyethylen, die in den drei Studien ERAM /STO 04/, Asse /BRC 03/ und WIPP /DOE 96/ verwendet wurden.

Zur Radiolyse und auch zur Umwandlung der gasbildenden Abfallbestandteile muss Wasser vorhanden sein. Die benötigten spezifischen Wassermengen zur Umwandlung der Stoffe sind ebenfalls in Tab. 9 aufgelistet. Die Gasproduktion kann durch die Zufuhr von Wasser begrenzt werden. Unter diesem Aspekt müssen die mit dem Abfall und dem Versatz in das Endlager eingebrachten Wassermengen und die Zufuhr von Wasser aus dem Wirtsgestein betrachtet werden.

**Tab. 9** Reaktionen, spezifische Gasmengen und Wasserumsatz bei der Umwandlung verschiedener Stoffe. Zur Kennzeichnung der Reaktionsart werden die Abkürzungen F für Fermentation, M für Methanogenese, D für Denitrifikation und S für Sulfatreduktion verwendet /RÜB 04/

	Art	Ausgangsstoffe	Reaktionsprodukte	Spezifische Gasmenge [Nm <sup>3</sup> /kg]
Metalle		3 Fe + 4 H <sub>2</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + 4 H <sub>2</sub>	0,535
		2 Al + 6 H <sub>2</sub> O	2 Al(OH) <sub>3</sub> + 3 H <sub>2</sub>	1,246
		Zn + 2 H <sub>2</sub> O	Zn(OH) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	0,343
Zellulose	F	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	4 CO <sub>2</sub> + 4 H <sub>2</sub> + 2 CH <sub>4</sub>	0,750
	F+M	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	3 CO <sub>2</sub> + 3 CH <sub>4</sub>	0,370
	D	5 C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> + 24 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 24 H <sup>+</sup>	30 CO <sub>2</sub> + 12 N <sub>2</sub> + 42 H <sub>2</sub> O	0,300
	S	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> + 3 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 6 H <sup>+</sup>	6 CO <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub> S + 6 H <sub>2</sub> O	0,000
Polyethylen	F	6 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 16 H <sub>2</sub> O	8 CO <sub>2</sub> + 20 H <sub>2</sub> + 4 CH <sub>4</sub>	3,200
	F+M	6 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 6 H <sub>2</sub> O	3 CO <sub>2</sub> + 9 CH <sub>4</sub>	1,200
	D	5 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 12 NO <sub>3</sub> + 12 H <sup>+</sup>	10 CO <sub>2</sub> + 6 N <sub>2</sub> + 16 H <sub>2</sub> O	0,960
	S	2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 3 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 6 H <sup>+</sup>	4 CO <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub> S + 4 H <sub>2</sub> O	0,000

**Tab. 10** Spezifische Gasmengen in [ $\text{Nm}^3/\text{kg}$ ] aus der Umwandlung von Eisen, Zellulose und Polyethylen in den drei Studien ERAM /STO 04/, Asse /BRC 03/ und WIPP /DOE 96/

	ERAM	Asse	WIPP
Eisen	0,535	0,535	0,4 - 0,535
Zellulose	0,2	0,02	0 - 1,16
Polyethylen	3,2	0,05	

Unabhängig von der Abfallart wird mit dem Versatzmaterial eine gewisse Wassermenge in das Endlager eingebracht. Bei Verwendung von Salzgrusversatz in einem Endlager im Steinsalz beträgt die eingebrachte Wassermenge  $10 \text{ kg/m}^3$  bei lufttrockenem und etwa  $1 \text{ kg/m}^3$  bei getrocknetem Salzgrusversatz /MLL 99/. Bei den Abfällen ist zwischen HAW und LAW zu unterscheiden. Während mit HAW kein Wasser in das Endlager eingebracht wird, enthält LAW immer einen gewissen Anteil an Wasser, der von der Herkunft des Abfalls abhängig ist. Für LAW, wie er zurzeit in Deutschland anfällt, ist mit einer Wassermenge von  $10 \text{ kg/m}^3$  zu rechnen (bis  $30 \text{ kg/m}^3$  /RÜB 04/). Bei der Einlagerung von LAW ist auf Grund der im Versatz und im Abfall enthaltenen Wassermengen damit zu rechnen, dass sämtliche gasproduzierenden Stoffe umgesetzt werden.

Eine weitere Quelle für Wasser ist dessen Zufuhr aus dem Wirtsgestein. Dabei muss zwischen trockenen und feuchten Wirtsgesteinen unterschieden werden. Feuchte Wirtsgesteine sind Ton, Tonstein und geklüfteter Granit. Für diese Wirtsgesteine reicht die Zufuhr von Wasser aus, um die gesamten gasproduzierenden Stoffe vollständig umzuwandeln. Als trockenes Wirtsgestein ist Steinsalz zu nennen, das einen Wassergehalt von nur wenigen Promille aufweist. Bei der Einlagerung von wärmeentwickelnden Abfällen in Steinsalz finden auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Salz in Wasser Umlösungsprozesse statt, die eine Bewegung des Wassers auf die Wärmequelle hin zur Folge haben. Im Rahmen der HAW- und Debora-Projekte /ROT 91/, /ROT 96/ wurde der Zutritt von Feuchtigkeit aus dem Steinsalz in ein HAW-Bohrloch gemessen und in Modellrechnungen simuliert. Eine Extrapolation der Wassermengen auf den sicherheitsrelevanten Zeitraum von 1 Million Jahren /RÜB 04/ ergibt eine zu erwartende Wassermenge von etwa  $5 \text{ kg/m}$  Bohrlochlänge.

Die Gasproduktion führt zu einem langsamen Druckanstieg im Endlager. Die Geschwindigkeit des Druckanstiegs ist von der Umwandlungsrate der Stoffe abhängig. Die Umwandlungsrate wiederum hängt von der Art und Oberflächenbeschaffenheit des Abfalls ab. Generell kann gesagt werden, dass die Metalle und Zellulose im LAW relativ schnell (innerhalb einiger hundert Jahre) und Polyethylen langsam (in der Größenordnung von 100.000 Jahren) umgesetzt werden. Die Umwandlungsrate von Stahlbehältern zur Endlagerung von HAW ergibt sich aus einer Abtragsrate der Behälterwand durch Korrosion von etwa 1 µm pro Jahr /SMA 01/.

Wenn der Gasdruck den Gaseindringdruck des gesättigten bzw. teilgesättigten Wirtsgesteins überschreitet, können die Gase über Zweiphasenfluss aus dem Endlager abtransportiert werden. Die Gaseindringdrücke typischer Wirtsgesteine unterscheiden sich beträchtlich. Geklüfteter Granit weist einen niedrigen Gaseindringdruck auf. Bei Tonen bzw. Tonsteinen wird davon ausgegangen, dass der Gaseindringdruck so niedrig ist, dass das gebildete Gas aus dem Endlager entweichen kann, ohne die Wirtsgesteinsformation zu schädigen /ROD 99/, /NAG 02/, /UHL 07/. Dies ist jedoch noch Gegenstand aktueller Forschung. Im Steinsalz ist der Gaseindringdruck so hoch, dass das Gas nicht durch Zweiphasenströmung aus dem Endlager entweichen kann. In diesem Fall ist es möglich, Gasspeichervolumina im Porenraum des Versatzes zur Verfügung zu stellen, um eine Überschreitung des Gebirgsdrucks durch den Gasdruck zu vermeiden. Der Versatz muss hierbei allerdings aus nicht kompaktierbarem Material bestehen. Bei einer Bohrlochlagerung von HAW in einem Endlager im Steinsalz in einer Teufe von 800 m müsste bei einer Versatzporosität von 40 % pro Meter Bohrloch etwa ein Kubikmeter Versatz zur Speicherung der gebildeten Gase bereitgestellt werden.

Existiert kein ausreichendes Volumen, um die gebildeten Gase zu speichern, so übersteigt der Gasdruck den Gebirgsdruck. Dies würde zu einer Rissbildung und Auflockerung und somit einer Schädigung des umgebenden Wirtsgesteins führen. Diesbezügliche Detailuntersuchungen sind Gegenstand aktueller Forschung /SCU 02/. Eine Auflockerung des Wirtsgesteins sollte vermieden werden, da es hierdurch zu Wegsamkeiten und Umläufigkeiten von Verschlussbauwerken kommen kann.

### **2.6 Strahlenschäden im Steinsalz**

Eine Bildung von Strahlenschäden durch die von den Abfällen emittierte ionisierende Strahlung findet grundsätzlich in allen Wirtsgesteinen und bei allen Abfallarten statt.

Sie ist aber nur für die Endlagerung von Kokillen mit HAW-Glas in unverrohrten Bohrlöchern oder anderen hochradioaktiven Abfällen in dünnwandigen Behältern im Steinsalz sicherheitstechnisch von Bedeutung.

Bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle in Steinsalz werden die aus den Abfallgebinden emittierte Alpha- und Beta-Strahlung im Abfall und in der Verpackung und die Gammastrahlung überwiegend im umgebenden Steinsalz absorbiert. Dabei bilden sich unter bestimmten Bedingungen durch Absorption von  $\gamma$ -Quanten Strahlenschäden, wobei die Kristallstruktur des Halits gestört und das NaCl über einen komplexen Reaktionsmechanismus in seine chemischen Bestandteile zerlegt wird. Diese sind in elementarer Form als kolloidales Natrium und Chlorgas im Kristallgitter nachweisbar und liegen dispers verteilt vor. Verknüpft ist dieser Prozess mit der Speicherung von Energie, die pro Strahlenschaden in erster Näherung der Bindungsenergie von NaCl entspricht. Reagieren kolloidales Natrium und Chlorgas miteinander, wird die gespeicherte Energie wieder freigesetzt.

Zum Thema der Strahlenschäden im Steinsalz wurden in den 1980er und zu Beginn der 1990er Jahre in Deutschland verschiedene wissenschaftliche Untersuchungen durchgeführt, die sich auf Experimente im Labor und in situ abstützten. Eine Übersicht über die Literatur zum aktuellen Stand der Diskussion über die Bildung von Strahlenschäden gibt /MÖN 02/.

### **2.6.1 Bildung von Strahlenschäden**

Strahlenschäden manifestieren sich im Kristallgitter des Halits oberhalb einer Dosis von einigen Megagray ( $1 \text{ MGy} = 10^6 \text{ J/kg}$ ). Die Konzentration der Strahlenschäden hängt dann von der Dosisleistung und der Dosis ab. Bei konstanter Dosisleistung sind die Strahlenschäden weitgehend dosisproportional. Bei höheren Dosisleistungen sind die Strahlenschäden (bezogen auf die Dosis) stets geringer als bei niedrigeren Dosisleistungen. Unter diesen Bedingungen weisen die bei der Absorption der  $\gamma$ -Quanten gebildeten primären Defektzentren, die instabile Zwischenprodukte auf dem Reaktionspfad darstellen, eine höhere Gleichgewichtskonzentration auf, so dass ihre Rekombination, die zur Ausheilung führt, begünstigt wird.

Die Konzentration der Strahlenschäden hängt auch von der Temperatur und der mineralogischen Zusammensetzung des Steinsalzes ab. Hinsichtlich der Temperaturab-

hängigkeit zeigten Experimente mit hohen Dosisleistungen ein Maximum der Strahlenschäden bei etwa 100 °C. Bei niedrigeren Dosisleistungen ist eine Verschiebung des Maximums zu geringeren Temperaturen zu erwarten. Spurenelemente im Halit können die Strahlenschadenbildung sowohl erhöhen als auch verringern.

Die Energie der von Abfällen emittierten  $\gamma$ -Quanten liegt im Bereich von 100 keV bis etwas oberhalb von 1 MeV. In diesem Energiebereich werden ihre Wechselwirkungen mit der Materie vom Compton-Effekt dominiert. Da die für einen einzelnen Ionisationsschritt im Salzkristallgitter erforderliche Energie jedoch nur einige eV beträgt, hängt der Bildungsmechanismus nicht vom Energiespektrum der Strahlung ab.

Zur Beschreibung der qualitativen Abhängigkeiten der Strahlenschadenbildung von den Parametern Dosis, Dosisleistung und Temperatur existieren einfache Modelle. Danach ist die Strahlenschädigung mit der Dosisleistung über eine Wurzelfunktion verknüpft. Allerdings berücksichtigen diese Modelle einige der experimentell beobachteten Phänomene nicht. Zudem ist die experimentelle Datenbasis zur Überprüfung der Modellvorstellungen oder zur Anpassung der Modellparameter begrenzt. Daher sind diese Modelle in Bezug auf den quantitativen Einfluss der Dosisleistung nicht verifizierbar.

### **2.6.2 Bedingungen bei der Einlagerung von HAW**

Bei der HAW-Endlagerung in dickwandigen Behältern, wie z. B. Pollux-Behältern, können wegen der Abschirmung keine relevanten Strahlenschäden im umgebenden Steinsalz auftreten, da die Dosis im Steinsalz den Schwellenwert von einigen MGy auch nach sehr langen Zeiten nicht erreicht. Die folgenden Aussagen beziehen sich daher nur auf HAW-Kokillen oder andere hochradioaktive Abfälle in dünnwandigen Behältern.

Bei HAW-Kokillen ist von einer Oberflächen-Dosisleistung zum Zeitpunkt der Einlagerung in der Größenordnung von 300 Gy/h auszugehen. Die sich daraus während des Abklingens der Abfallaktivität ergebende Dosis an der Gesteinsoberfläche beträgt etwa 100 MGy, von denen der größte Teil innerhalb der ersten 200 Jahre eingestrahlt wird. Die Dosisleistung und die Dosis im Steinsalz nehmen mit wachsendem radialem Abstand zum Bohrloch durch die Abschirmwirkung des Steinsalzes rasch ab. Diese Abnahme ist durch eine Halbwerts-Schichtdicke von etwa 5 cm charakterisiert. Dadurch bleiben die Strahlenschäden auf einen ringförmigen Bereich von 30 bis 50 cm im Umfeld der Abfallkokillen begrenzt.

### 2.6.3 Effizienz der Strahlenschädigung

Die Energie der  $\gamma$ -Strahlung wird im Steinsalz überwiegend in Wärme umgewandelt. Nur ein geringer Anteil führt zu Strahlenschäden. Dieser Anteil wird auch als „Effizienz der Strahlenschädigung“ bezeichnet. Wegen des bei gleicher Dosisleistung proportionalen Zusammenhanges zwischen Strahlenschädigung und absorbierte Dosis wird die Effizienz der Strahlenschädigung als einfacher Vergleichsmaßstab zur Bewertung der Ergebnisse von Bestrahlungsversuchen mit unterschiedlichen experimentellen Randbedingungen herangezogen. Bei Bestrahlung mit hohen Dosisleistungen (0,1 bis > 1 MGy/h, d. h. um einen Faktor 1.000 oder mehr als der anfänglichen Dosisleistung im Umfeld der HAW-Kokillen), Dosen im Bereich von 100 MGy bis > 1.000 MGy und 100 °C Bestrahlungstemperatur beträgt die Effizienz der Strahlenschädigung etwa 0,07 %. Bei Gültigkeit des nach den einfachen Modellen bestehenden Zusammenhangs zwischen der Strahlenschädigung und der Dosisleistung über eine Wurzelfunktion wäre für die Bedingungen bei der Endlagerung von einer mindestens 30-mal höheren Effizienz auszugehen. Die experimentelle Bestätigung der quantitativen Abhängigkeit der Strahlenschadenbildung von der Dosisleistung steht noch aus, jedoch entsprechen die Abschätzungen dem Stand der Technik.

Bestrahlungsversuche mit geringeren Dosisleistungen wurden in der SchachanlageASSE und im ERA Morsleben durchgeführt. Beim Co-60-Versuch in der SchachanlageASSE wurde eine Dosis von 5 MGy an der Gesteinsoberfläche innerhalb von drei Jahren erreicht, was einer mittleren Dosisleistung von etwa 200 Gy/h entspricht /ROT 88/. Im Untertagemessfeld in Morsleben (ERAM-UMF) wurde innerhalb von 15 Jahren eine Dosis von 420 MGy erreicht, was einem Mittelwert von 3,2 kGy/h entspricht.

Nur für den Co-60-Versuch liegen bisher Messergebnisse zum Ausmaß der Strahlenschädigung vor. Die Nachuntersuchung der Salzproben mit der höchsten  $\gamma$ -Dosis ergab Gehalte an kolloidalem Natrium von weniger als 0,025 mol%. Daraus ergibt sich bei formaler Betrachtung eine Effizienz der Strahlenschädigung von höchstens 0,04 %. Es bestehen jedoch erhebliche Zweifel an der Belastbarkeit dieses Wertes, weil dieser über dem Wert liegt, der für erheblich höhere Dosisleistungen gemessen wurde. Dies könnte auf die höhere Versuchstemperatur von etwa 200 °C im umgebenden Steinsalz zurückzuführen sein, bei der die Effizienz der Strahlenschädigung geringer als bei niedrigeren Temperaturen ist. Allerdings sollten sich nach den einfachen Modellen bei diesen Temperaturen überhaupt keine Strahlenschäden bilden. Eine mögliche Interpre-

tation des Versuchsergebnisses besteht darin, dass sich die Strahlenschäden nicht während der Phase hoher Temperaturen, sondern erst nach dem Ausschalten der Wärmequelle vor dem Ausbau der Strahlenquellen am Versuchsende gebildet haben. Dann wären die Strahlenschäden auf eine erheblich kleinere Dosis zu beziehen und es würden sich deutlich höhere Werte der Effizienz der Strahlenschädigung ergeben, die aber wegen der instationären Temperaturen nicht quantifizierbar sind.

### 2.6.4 Explosionsartige Rückreaktionen

Die Möglichkeit einer explosionsartigen Rückreaktion des gebildeten kolloidalen Natriums und des Chlors macht die sicherheitstechnische Bedeutung der Strahlenschadenbildung aus. Explosionsartige Rückreaktionen stellten sich in Experimenten mit hohen Dosisleistungen von ca.  $10^6$  Gy/h oberhalb eines Gehalts an kolloidalem Natrium von 7,5 mol% ein. Der entsprechende Schwellenwert für mit geringen Dosisleistungen bestrahltes Salz ist nicht bekannt.

Bei der Bewertung der möglichen Auswirkungen der Strahlenschadenbildung auf die Sicherheit eines Endlagers für hochradioaktive Abfälle im Steinsalz ist zu berücksichtigen, dass es ein prinzipielles Problem gibt, das auch durch die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen nicht zu lösen ist.

Ergebnisse experimenteller Untersuchungen müssen immer auf die bei der Endlagerung herrschenden Randbedingungen extrapoliert werden, da die Dauer von Versuchen mit endlagerrelevanten Bestrahlungsdosen und Dosisleistungen untragbar wäre. Daher wurden die experimentellen Untersuchungen überwiegend im Zeitraffermaßstab mit hohen Dosisleistungen durchgeführt. Bei Versuchen mit endlagerrelevanten Dosisleistungen wurden dagegen nur  $\gamma$ -Dosen erreicht, bei denen es noch nicht zu einer nennenswerten Strahlenschadenbildung kommt. Somit kommt der Validierung der für die Extrapolation herangezogenen Modellvorstellungen hohe Bedeutung zu.

Bei einer Dosis von 100 MGy, die in einem Endlager für hochradioaktive Abfälle an der Gesteinsoberfläche zu erwarten ist, ergibt sich unter Zugrundelegung einer Effizienz der Strahlenschädigung von 0,07 % ein Wert für den Gehalt an kolloidalem Natrium von 0,8 mol%, der deutlich unter dem experimentell ermittelten Schwellenwert für eine mögliche explosionsartige Rückreaktion von 7,5 mol% liegt. Die Dosisleistungen bei den Bestrahlungsversuchen, aus denen dieser Wert für die Effizienz der Strahlenschä-

digung ermittelt wurde, lagen jedoch deutlich höher als die im Umfeld einer HAW-Kokille im Endlager. Rechnet man die gemessenen Werte für die Effizienz der Strahlenschädigung auf der Basis der einfachen Modelle mit dem genannten Faktor 30 um, ergibt sich ein Wert von 2,1 mol%. Bei einer Dosis von 100 MGy ergibt sich damit ein Gehalt an kolloidalem Natrium von 25 mol%, der deutlich über dem Schwellenwert für eine mögliche explosionsartige Rückreaktion von 7,5 mol% liegt.

Es ist heute nicht geklärt, ob es zulässig ist, den für sehr hohe Dosisleistungen ermittelten Schwellenwert auf die um mehrere Größenordnungen niedrigeren endlagerrelevanten Dosisleistungen zu übertragen. Für diese Bedingungen besteht auch die Möglichkeit, dass ein anderer Schwellenwert für explosionsartige Rückreaktionen existiert, als Extrapolationen auf der Basis einfacher Modelle ergeben.

### **2.6.5 Potenzielle Auswirkungen der Strahlenschadenbildung**

Die Strahlenschadenbildung geht mit einer Speicherung von Energie im Steinsalzgitter einher. Diese Energie kann durch die Rückreaktion der beiden reaktionsfähigen Bestrahlungsprodukte kolloidales Natrium und Chlorgas wieder freigesetzt werden. Für die Bewertung der möglichen Auswirkungen eines solchen Prozesses auf das Endlager ist die Kinetik der Rückreaktion entscheidend.

Bei einer langsamen Rückreaktion von kolloidalem Natrium und Chlorgas wird die gespeicherte Energie allmählich in Wärme umgewandelt. Diese ist im Vergleich zur Wärmeleistung durch die  $\gamma$ -Absorption im umgebenden Gebirge und insbesondere zum Wärmeeintrag in das Gebirge aus der Wärmeleistung der Abfälle verschwindend gering und kann vernachlässigt werden.

Bei einer explosionsartigen Rückreaktion der gesamten gespeicherten Energie steigen dagegen die Temperatur, der Gebirgsdruck und der Gasdruck deutlich an. Dabei ist eine lokale Beeinträchtigung der Barrierenintegrität im Bereich von wenigen 10 cm um die Bohrlöcher herum möglich. Wegen der abschirmenden Wirkung des Gebirges werden die Rückreaktionen aber auf das unmittelbare Umfeld eines Bohrlochs begrenzt bleiben. Die Integrität der Barriere Salzgestein insgesamt würde dadurch nicht beeinflusst.

### **2.6.6 Berücksichtigung der Strahlenschäden im Sicherheitsnachweis**

Zum Ausschluss explosionsartiger Rückreaktionen im Rahmen eines Sicherheitskonzeptes bestehen zwei prinzipielle Möglichkeiten.

1. Die Abhängigkeit der Effizienz der Strahlenschädigung von der Dosisleistung basiert auf theoretischen, nicht experimentell belegten Abschätzungen. Der Schwellenwert für explosionsartige Rückreaktionen wurde nur für Dosisleistungen gemessen, die um Größenordnungen unter denen bei der Endlagerung liegen. Diese Wissenslücken könnten durch entsprechende Forschungsarbeiten geschlossen werden. Falls keine deutlich erhöhte Effizienz der Strahlenschädigung festgestellt wird und sich der Schwellenwert für explosionsartige Rückreaktionen auch für kleine Dosisleistungen als repräsentativ erweist, können explosionsartige Rückreaktionen ausgeschlossen und das Problem als gelöst angesehen werden.
2. Alternativ können technische Maßnahmen ergriffen werden, die eine Abschirmung des umgebenden Salzgesteins bewirken und so die Dosis im umgebenden Gebirge reduzieren. Als Abschirmung kommen Behälter mit einer ausreichenden Wandstärke oder die Verwendung von neutralem Versatzmaterial in Frage. Um die Bildung von kolloidalem Natrium in ausreichendem Maße zu unterdrücken, würde vermutlich ein zusätzlicher Stahlbehälter mit einer Wandstärke von wenigen Zentimetern ausreichen. Für eine detaillierte Auslegung sind auch hier belastbare Kenntnisse über die Effizienz der Strahlenschädigung und den Schwellenwert für explosionsartige Rückreaktionen erforderlich.

Aus heutiger Sicht wird wegen der genannten Möglichkeiten zum Ausschluss explosionsartiger Rückreaktionen und wegen der ohnehin geringen räumlichen Ausdehnung des von den Auswirkungen etwaiger Strahlenschäden betroffenen Bereichs die grundsätzliche Eignung von Steinsalz als Endlagermedium für hochradioaktive Abfälle nicht in Frage gestellt.

### **2.7 Radionuklidtransport mit dem Grundwasser**

Schadstoffe aus Untertagedeponien oder Endlagern können nur dann Wirkungen in der Biosphäre verursachen, wenn sie infolge von Mobilisierungs- und Transportprozessen aus dem Endlager durch das Deckgebirge nach übertage gelangen. Als wichtigstes Transportmedium dient das Grundwasser. Darunter wird nach Artikel 2, Absatz

2 der EU-Wasserrahmenrichtlinie /WRR 00/ „*alles unterirdische Wasser in der Sättigungszone, das in unmittelbarer Berührung mit dem Boden oder dem Untergrund steht*“ verstanden. Auf dem Weg durch den Porenraum bzw. durch Klüfte sind eine Reihe von chemisch-physikalischen Prozessen wirksam, wie beispielsweise Verdünnung oder elementspezifische Adsorptionsprozesse, welche die Schadstoffkonzentration beeinflussen. Im Folgenden werden die einzelnen Prozesse bzw. Einflussgrößen, die den Radionuklidtransport bestimmen können, zunächst für den Grundwassertransport und danach für den kolloidalen Transport und den Zweiphasentransport dargelegt.

### **2.7.1 Grundwasserströmungen**

Nur in zusammenhängenden, mit Wasser gefüllten Hohlräumen sind Grundwasserbewegungen und damit auch ein Transport von Radionukliden möglich /HÖL 05/. Da der hydrogeologische Aufbau des Untergrundes im Allgemeinen heterogen ist, können die Hohlräume sehr unterschiedlich gestaltet sein. Man unterscheidet zwischen Poren- und Kluftwasserleitern.

Porenwasserleiter bestehen aus klastischen Sedimenten (z. B. Ton, Sand, Kies), bei denen die einzelnen Gesteinspartikel mehr oder weniger dicht gelagert sind. Solche Lockergesteine sind in Gebieten des Jungtertiärs und Pleistozäns verbreitet. Sie werden durch ihre Porosität, d. h. dem Verhältnis zwischen Poren- und Gesamtvolumen, und durch den Durchlässigkeitsbeiwert bzw. die Permeabilität charakterisiert. Dabei ist zu beachten, dass der Durchlässigkeitsbeiwert sowohl vom hydrogeologischen Medium als auch von dem den Hohlraum durchströmenden Fluid abhängt, während die Permeabilität allein ein reiner Gesteinsparameter ist.

Die Mehrheit der wasserführenden Gesteine in Deutschland sind jedoch Festgesteine wie z. B. Tonschiefer, Grauwacken, Kalk- und Sandsteine sowie kristalline Gesteine. In solchen Festgesteinen bilden Trennfugen (Schichtflächen, Klüfte, Schieferungsflächen, Störungen) die hydraulisch wirksamen Räume. Die Neigung der Gesteine zur Kluftbildung hängt von den auftretenden Spannungen und von den Elastizitätseigenschaften der Gesteine ab. Bei Festgesteinen wird zwischen den Permeabilitäten der Gesteinsmatrix und der Klüfte unterschieden. Zur Charakterisierung des Festgesteins dienen die Häufigkeit der Klüfte (Kluffrequenz), die Kluftöffnungsweite und die Porosität der Gesteinsmatrix und der Klüfte. Infolge der Zerklüftung weisen Festgesteine in verschiedenen Raumrichtungen meist stark unterschiedliche Permeabilitäten auf, d. h. sie

sind hydraulisch anisotrop. Bei Lockergesteinen ist diese Anisotropie meist geringer und wird deshalb im Allgemeinen vernachlässigt.

Gelegentlich sind in Festgesteinen sowohl Poren- als auch Kluftwasserleiter ausgebildet. Karstwasserleiter stellen eine Sonderform der Kluftwasserleiter in wasserlöslichen Gesteinsformationen (Kalkstein, Dolomit, Gips/Anhydrit) dar; diese kommen für eine Endlagerung nicht in Frage. Der hydrogeologische Aufbau der Gesteine ist in allen Fällen heterogen.

Grundsätzlich wird zwischen verschiedenen Grundwasserleitern und Grundwassernichtleitern unterschieden, zwischen denen es zahlreiche Übergangsformen gibt:

- ungespannter (phreatischer) Aquifer; dies ist der oberste Aquifer, der nach oben durch den Grundwasserspiegel begrenzt ist,
- gespannter Aquifer; er ist sowohl oben als auch unten durch undurchlässige Schichten begrenzt und seine Standrohrspiegelhöhe liegt über der oberen Deck-schicht,
- Aquitarden oder Aquicluden; es handelt sich um wasserundurchlässige oder wenig durchlässige Schichten, die Aquifere voneinander trennen,
- Aquifugen; dies sind Grundwassernichtleiter.

Der Untergrund wird hydrologisch nach dem Grad der Sättigung des (porösen) Mediums mit Wasser unterteilt. Sind die Poren nur teilweise mit Wasser gefüllt, handelt es sich um die ungesättigte oder vadoso Zone. Dieser oberste Bereich des Deckgebirges ist in der Bodenphysik und in der Landwirtschaft von Bedeutung. Diese Zone hat damit keine Bedeutung für die Endlagerung und wird deshalb in diesem Rahmen nicht weiter betrachtet.

Die mit Wasser gesättigte Zone ist die eigentliche Grundwasserzone. In ihr ist das gesamte Wasser, das sich außerhalb des intermolekularen Anziehungsbereiches der Poren befindet, aufgrund von Druckdifferenzen (Potenzialströmung) oder durch Gravitation (Dichteströmung) beweglich. In dieser Zone bilden sich Grundwasserströmungen aus, über die ein Radionuklidtransport möglich ist.

Bei dem Wasser in oberflächennahen Aquiferen handelt es sich meist um meteorische Wasser, die über oberflächliche Infiltration von atmosphärischem Niederschlagswasser

gebildet werden. Im Gegensatz dazu stehen Wässer, die sich über geologische Zeiträume in den Poren der tieferen Aquifere angesammelt haben. Diese Wässer haben aufgrund ihrer langen Verweilzeit im Gestein viele Mineralien gelöst. Der Gehalt an gelösten Mineralien führt zu Veränderungen der Dichte und der dynamischen Viskosität und damit zu einer veränderten Strömung. Ähnliche Auswirkungen, nur mit umgekehrten Vorzeichen, hat ein Wärmeeintrag. Prinzipiell können Strömungen, die durch Druckunterschiede verursacht werden, durch die Lösung von Mineralien und/oder den Eintrag von Wärme verändert werden. Beide Prozesse können aber auch eine Strömung induzieren, ohne dass eine Druckdifferenz vorhanden sein muss, wenn sich dichteres Wasser (z. B. Salzwasser und/oder Kaltwasser) über weniger dichtem Wasser (z. B. Frischwasser und/oder warmem Wasser) befindet.

Als Folge der beschriebenen hydrogeologischen Verhältnisse, der Druckdifferenzen und der Grundwasserneubildung stellt sich eine Grundwasserströmung ein. Diese kann entweder eine Potenzialströmung oder eine dichtegetriebene Strömung sein.

Auch die aus dem Nahfeld in das Fernfeld transportierten Radionuklide bzw. ihre Verbindungen können die Dichte und auch die Viskosität des Grundwassers verändern. Die Radionuklide sind jedoch häufig schwer löslich oder löslichkeitsbegrenzt. Von den gut löslichen Radionukliden, wie z. B. Se oder I, sind aufgrund des eingelagerten Radionuklidinventars nur geringe Mengen vorhanden, so dass auch nur geringe Mengen gelöst werden. Hinzu kommt die Verdünnung der gelösten Radionuklide im Fernfeld. Damit wird der Einfluss der Radionuklide auf Dichte und Viskosität des Grundwassers so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

## 2.7.2 Transportmechanismen

Die wesentlichen Prozesse, die den Transport von gelösten Radionukliden durch das Deckgebirge bestimmen, sind

- Advektion,
- molekulare Diffusion,
- Dispersion.

Dabei sind Advektion und molekulare Diffusion die zwei grundlegenden physikalischen Transportprozesse für gelöste Schadstoffe im Grundwasser.

### Advektion

Advektiver Transport ist die von Druckunterschieden angetriebene Bewegung von gelösten Radionukliden mit der Grundwasserströmung. Er findet statt, wenn ein Grundwasserleiter und eine hydraulische Potenzialdifferenz vorliegen. Der Begriff „Konvektion“ wird häufig entweder synonym für Advektion oder aber nur bei dichtegetriebener Strömung verwendet. Der advektive Transport ist abhängig von der Richtung und dem Betrag der Grundwasserströmung. Die Konzentrationsfront bewegt sich beim idealen advektiven Transport ohne Veränderung ihrer Kontur /MAR 86/.

### Molekulare Diffusion

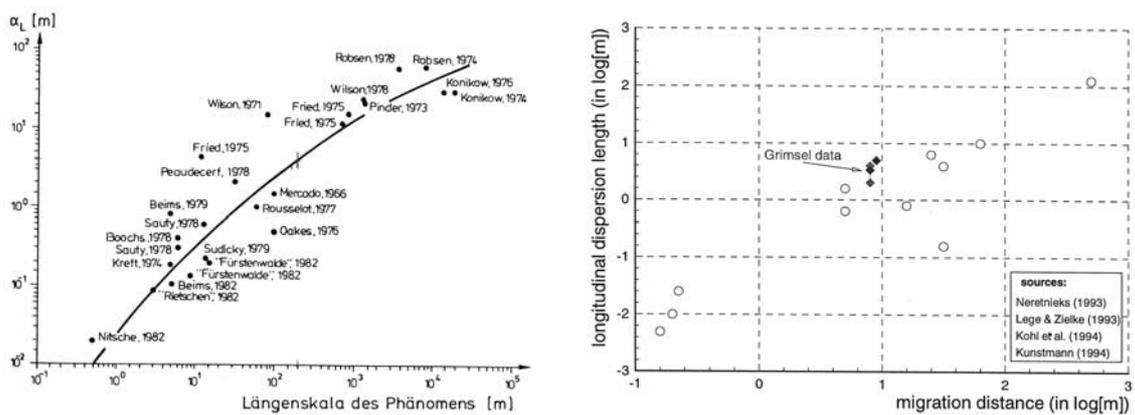
Die molekulare Diffusion bewirkt, unabhängig von Richtung und Betrag der Strömungsgeschwindigkeit des Grundwassers, einen Ausgleich von Konzentrationsunterschieden. Infolge der Brown'schen Molekularbewegung gelangen gelöste Radionuklide von Orten höherer Konzentration zu Orten mit niedrigerer Konzentration /MAR 86/. Die in alle Richtungen fortschreitende diffusive Ausbreitung führt zu einer Vermischung. Die Diffusion kann bei großen Strömungsgeschwindigkeiten im Allgemeinen vernachlässigt werden, wird aber bei stagnierender Strömung zum dominierenden Transportprozess. Insbesondere in gering durchlässigen Schichten (z. B. Tonschichten) ist der diffusive Transport über lange Zeiträume der wichtigste Prozess.

## Dispersion

Bei der Dispersion unterscheidet man zwischen der korngerüstbedingten Dispersion und der Makrodispersion. Die korngerüstbedingte Dispersion wird durch unterschiedliche Porengrößen, ungleichförmige Geschwindigkeitsprofile innerhalb der Poren und durch Strömungsumlenkung durch das feste Korngerüst hervorgerufen. Sie spielt bei kleinen Transportentfernungen ( $\sim 1$  m) die wesentliche Rolle. Bei Transporten über größere Entfernungen dominiert die Makrodispersion. Diese wird durch makroskopische Inhomogenitäten in der Durchlässigkeit (z. B. Tonlinsen und Schichtung) und die damit verbundenen Variationen der Strömungsgeschwindigkeit verursacht. Mit zunehmender Ausbreitung des Schadstoffs wächst der Einfluss der Inhomogenitäten. Deshalb ist die Makrodispersion skalenabhängig (siehe Abb. 7).

Im Unterschied zur Diffusion ist die Dispersion auch im isotropen Medium richtungsabhängig, und zwar stärker in Strömungsrichtung (longitudinale Dispersion) als senkrecht dazu (transversale Dispersion). Feldstudien ergeben Verhältnisse von transversaler zu longitudinaler Dispersionslänge zwischen 0,01 und 0,3 /KIN 95/.

Auf Porenebene, d. h. bei mikroskopischer Betrachtung, existieren nur Advektion und molekulare Diffusion als Transportprozesse. Die Dispersion ist somit ein Artefakt der Vereinfachungen bei der makroskopischen Betrachtung.



**Abb. 7** Longitudinale Dispersionslänge  $\alpha_L$  für poröses Medium /KIN 92/ (links) und für Klüfte /KOL 97/ (rechts)

### 2.7.3 Wechselwirkungs- und Rückhalte-mechanismen

Die wesentlichen Wechselwirkungs- und Rückhalte-mechanismen beim Radionuklid-transport mit dem Grundwasser im Fernfeld sind:

- Mobilisierung der Radionuklide (Quellterm),
- radioaktiver Zerfall,
- Sorption / Desorption,
- Ausfällung / Lösung,
- Komplexbildung,
- Matrixdiffusion,
- Eintrag in immobile Porenräume,
- kolloidaler Transport,
- zweiphasiger Transport.

#### **Mobilisierung der Radionuklide (Quellterm)**

Im Gegensatz zu einem Endlager in Steinsalz kommt es in anderen Wirtsgesteinen auch während der Entwicklung im Allgemeinen zu einer Freisetzung von Radionukli-den. In Abhängigkeit von dem ursprünglich in das Endlager eingebrachten Radionuklid-inventar und dem Ausfall technischer Barrieren ergibt sich ein bestimmter Zeitverlauf für den Eintrag von Radionukliden ins Deckgebirge. Dabei werden die Radionuklide im Nahfeld des Endlagers sorbiert und ihre Freisetzung durch die Löslichkeitsgrenzen beschränkt. Sowohl Sorption als auch Löslichkeitsgrenzen werden von dem im Nahfeld herrschenden geochemischen Milieu bestimmt. Häufig kann der Eintragsort der Radio-nuklide in das Deckgebirge aufgrund seiner im Verhältnis zur Endlagerausdehnung geringen Größe als punktförmig angesehen werden. Der Zeitverlauf für den Radionuk-lideintrag in das Deckgebirge wird auch vom radioaktiven Zerfall bestimmt.

#### **Radioaktiver Zerfall**

Beim radioaktiven Zerfall /MAY 84/ handelt es sich um eine irreversible Abbaureaktion 1. Ordnung, bei der die Konzentrationsänderung proportional zur Konzentration ist.

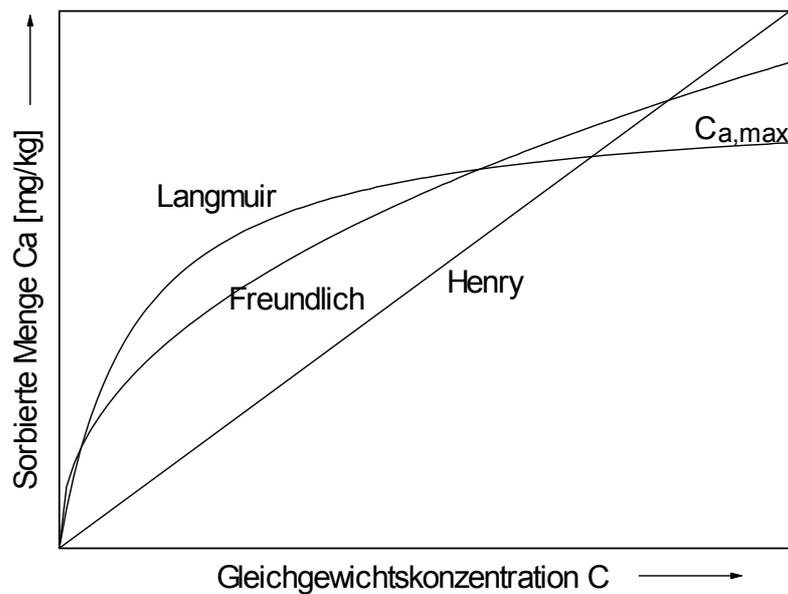
Das Produkt eines radioaktiven Zerfalls kann wiederum radioaktiv und damit instabil sein. Die natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen sind lange Sequenzen von instabilen Kernen, die auseinander hervorgehen. Dabei wird die Konzentration der einzelnen Radionuklide durch ihren Zerfall verkleinert, aber gleichzeitig durch den Zerfall der Mutternuklide vergrößert. Bei mehr als zwei aufeinander folgenden Radionukliden sind die Verhältnisse im Allgemeinen kompliziert. Falls die Halbwertszeit eines Gliedes einer Zerfallsreihe sehr viel größer ist als die Halbwertszeiten aller nachfolgenden Glieder, so stellt sich ein radioaktives Gleichgewicht zwischen den Folgegliedern ein. Jedes Glied der Zerfallsreihe hat dann die gleiche Aktivität und die Zahl der vorhandenen Kerne jedes Folgeglieds ist umgekehrt proportional zu seiner Halbwertszeit.

### **Sorption / Desorption**

Unter Sorption werden der selektive Entzug im Grundwasser gelöster Stoffe an der Phasengrenze zwischen Lösung und fester Phase und die Anlagerung der gelösten Stoffe an die Oberfläche fester Stoffe (Gesteinsmatrix) durch physikalische oder chemische Bindung verstanden (siehe Kap. 2.4.1). Die entsprechende Umkehrreaktion mit der Lösung sorbierter Stoffe wird Desorption genannt. Sorptiv wirksame Bestandteile der Gesteinsmatrix sind in erster Linie Tonminerale, Zeolithe, Fe- und Mn-Hydroxide bzw. ihre entsprechenden Oxidhydrate sowie verschiedene gesteinsbildende Minerale wie Glimmer und Feldspäte. Ihre wirksamen inneren und äußeren Oberflächen sind ein Maß für das Adsorptionsvermögen gegenüber Radionukliden oder anderen Wasserinhaltsstoffen. Dementsprechend besitzen feinkörnige Gesteine ein größeres Sorptionsvermögen als grobkörnige, d. h. Lockergesteinsgrundwasserleiter sind in der Lage, mehr zu sorbieren als Kluft- und Karstgrundwasserleiter /VOI 90/. Der Prozess der Adsorption ist in der Regel reversibel.

Da die Adsorption ein chemischer Prozess ist, läuft sie elementspezifisch ab, d. h. für die Adsorption ist nicht die Menge der einzelnen Radionuklide, sondern die Gesamtmenge aller Isotope, einschließlich der inaktiven Isotope, bestimmend. Falls die Reaktionsgeschwindigkeiten für Bindung (Adsorption) und Freisetzung (Desorption) übereinstimmen, läuft der Prozess im chemischen Gleichgewicht ab. In diesem Fall kann die Adsorption durch sogenannte Isothermen beschrieben werden. Die einfachste Isotherme, die Henry-Isotherme, beschreibt einen linearen Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der adsorbierten und der im Grundwasser gelösten Radionuklide. Dabei wird angenommen, dass die Dauer der Gleichgewichtseinstellung im Vergleich zur Zeitskala der Strömung vernachlässigbar ist und daher von einem instantanen

Gleichgewichtszustand ausgegangen werden kann. In einem geschlossenen System wird sich nach einer ausreichenden Zeitdauer ein Gleichgewichtszustand einstellen, bei dem die Adsorptions- und Desorptionsraten gleich sind. Andere, realistischere Isothermen gehen von einem nichtlinearen Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der adsorbierten und der im Grundwasser gelösten Radionuklide aus (Freundlich-Isotherme, Langmuir-Isotherme). In Abb. 8 sind die unterschiedlichen Adsorptionsisothermen dargestellt.



**Abb. 8** Vergleich zwischen Henry-, Freundlich- und Langmuir-Isothermen  
/BRA 02/

Falls die Dauer der Gleichgewichtseinstellung im Vergleich zur Zeitskala der Strömung nicht vernachlässigbar ist, müssen die zeitliche Entwicklung des Adsorptionsprozesses und damit die Entwicklung einer möglichen Gleichgewichtseinstellung berücksichtigt werden. Man spricht in diesem Fall von kinetigesteuerter Adsorption.

### Ausfällung / Lösung

Im Poren- oder Kluftwasser eines Grundwasserleiters können nur begrenzte Mengen von Radionukliden gelöst sein. Diese Mengen sind durch elementspezifische Löslichkeitsgrenzen beschränkt. Dabei setzt sich die Gesamtmenge eines Elementes aus den Mengen aller Isotope dieses Elementes zusammen. Überschreitet die Gesamtkonzentration eines Elementes lokal seine Löslichkeitsgrenze, so kommt es dort zur Ausfällung

dieses Elementes. Dieses geschieht solange, bis die Löslichkeitsgrenze wieder erreicht ist. Die ausgefällte Menge des Elementes bildet einen immobilen Bodenkörper und nimmt nicht mehr am Transportprozess teil. Wird auf Grund anderer Prozesse (wie z. B. Verdünnung oder Änderung des chemischen Milieus) die Löslichkeitsgrenze wieder unterschritten, so gehen umgekehrt vom Bodenkörper solange Radionuklide in Lösung, bis die Löslichkeitsgrenze erreicht oder der Bodenkörper gänzlich aufgelöst ist.

### **Komplexbildung**

Im Grundwasser können Lösungsbestandteile Bindungen eingehen, die als Komplexe bezeichnet werden. Sie können als zusätzliche mobile Spezies vorliegen, was im Allgemeinen eine signifikante Erhöhung der Löslichkeit bzw. eine Abnahme der Adsorptionsfähigkeit eines Radionuklids bewirkt. Beispiele für solche Komplexbildner sind Hydroxyionen, EDTA, Citrat, Carbonat und Huminstoffe /ALL 85b/.

### **Matrixdiffusion**

Neben den dominanten Fließwegen existiert in geklüfteten Systemen die Gesteinsmatrix, die porös und wassergesättigt, jedoch relativ undurchlässig ist. Schadstoffe können durch Diffusion in diese Bereiche gelangen. Die Adsorption der Schadstoffe an den inneren Gesteinsoberflächen kann zu einer erheblichen Verzögerung der Schadstoffausbreitung führen.

### **Eintrag in immobile Porenräume**

Bei der Strömung durch poröse oder geklüftete Medien wird im Allgemeinen nicht der gesamte zur Verfügung stehende Porenraum durchströmt. Der nicht durchströmte Porenraum mit immobilen Porenwässern ist aber über Diffusion für die Schadstoffe zugänglich. Dieser Austausch von Radionukliden zwischen mobilen und immobilen Porenwässern führt durch das Aufladen des immobilen Bereichs mit Radionukliden bei Ankunft der Radionuklidwolke und Wiederfreisetzung der Radionuklide nach Passage der Radionuklidwolke zu einer Vermischung und damit zu einer Reduktion der Radionuklidkonzentration („tailing“).

#### 2.7.4 Kolloidaler Transport

Kolloide sind Teilchen, die mit der Grundwasserströmung transportiert werden und Durchmesser zwischen  $10^{-7}$  und  $10^{-9}$  m haben /LÜH 99/. Sie bestehen aus Ansammlungen von etwa  $10^3$  bis  $10^9$  Atomen. Dementsprechend verhalten sich Kolloide in vielerlei Hinsicht wie Moleküle, sind aber dennoch groß genug, um die Eigenschaften diskreter Partikel mit jeweiligen Oberflächen zu zeigen. Für den Schadstofftransport bedeutet dies, dass an Kolloiden Schadstoffe sorbiert und mit der Strömung transportiert werden können.

Natürliche Kolloide kommen in allen Grundwässern vor. Im Deckgebirge eines Endlagers im Steinsalz können Kolloide mit überwiegend organischer Zusammensetzung, die so genannten Humin-Kolloide, auftreten. Sie entstehen bei der Verrottung organischer Materialien. Bei Endlagern in Tonstein oder Granit sind aufgrund des als geotechnische Barriere eingebrachten Bentonits eher Bentonit-Kolloide zu erwarten. Struktur und Größe der Kolloide hängen sehr stark von der geochemischen Natur des jeweiligen Aquiferystems ab. Daneben gibt es auch die Aggregation von hydratisierten Schadstoffkationen.

Kolloide können als zusätzliche Träger für Radionuklide fungieren. Falls die Löslichkeit der Radionuklide durch Komplexbildung an Kolloiden erhöht wird und diese ausreichend mobil sind, findet eine Beschleunigung der Migration statt. Eine Reduktion der Migration ergibt sich dagegen, wenn die Kolloide überwiegend immobil vorliegen. Je nach Art der Kolloide, der Eigenschaft des Aquifers oder der chemischen Verhältnisse im Grundwasser verhalten sich die Kolloide entweder wie gelöste Spezies oder wie am Sediment adsorbierte Partikel. Radionuklide können also gelöst im Grundwasser, adsorbiert an der Gesteinsmatrix, adsorbiert an mobilen Kolloiden und adsorbiert an immobilen Kolloiden vorliegen (Abb. 9).

Kolloide werden wie andere Wasserinhaltsstoffe transportiert. Ihre Advektionsgeschwindigkeit kann jedoch größer sein als die von Radionukliden. Ursache dieser so genannten hydrodynamischen Chromatographie ist die Abnahme der Fluidgeschwindigkeit innerhalb eines Porenkanals mit Annäherung an die Porenwände. Kolloide bewegen sich aufgrund ihrer Größe im mittleren Bereich der Porenkanäle. Sind die Kolloide zu groß, kann dies dazu führen, dass sie nicht mehr durch die Porenkanäle transportiert werden können (clogging). Unter dem Einfluss der Schwerkraft sedimentieren die Kolloide, falls sie eine größere Dichte als das Grundwasser haben.



**Abb. 9** Mögliche Transportmechanismen beim kolloidalen Transport /LÜH 99/

Durch Diffusion können einzelne Teilchen Kontakt mit der Gesteinsmatrix bekommen oder in Bereiche mit immobilem Porenwasser, den Sackporen, gelangen. Gleichzeitig wird eine geringere Dispersion von Kolloiden gegenüber herkömmlichen Tracern beobachtet, da Kolloide wegen ihrer Größe nicht so leicht in Dead-end-Poren oder abzweigende Porenkanäle diffundieren. Kolloide können aufgrund von elektrostatischen und Van-der-Waals-Kräften von der Gesteinsmatrix angezogen werden.

Die oben genannten Prozesse nennt man Filtration. Die Filtration ist ein irreversibler Prozess, d. h. einmal filtrierte Kolloide können nicht wieder in die mobile Phase zurückgeführt werden. Die Stärke der Filtration ist u. a. abhängig von der Porosität, der

Porengröße, dem Durchmesser der Kolloide, der Viskosität des Fluids sowie dem Dichteunterschied zwischen Fluid und Kolloid.

Bezüglich der Relevanz des kolloidalen Radionuklidtransport kann keine allgemein gültige Aussage getroffen werden /NEA 02/. An jedem Standort muss daher zunächst eine standortabhängige Analyse über die Existenz und Stabilität von Kolloiden durchgeführt werden, d. h. es müssen die Kolloidkonzentration, die Verteilung ihrer Größe und ihre relevanten Eigenschaften zur Bindung von Radionukliden charakterisiert werden. Erst danach kann über die Relevanz der Nuklide beim Radionuklidtransport entschieden werden.

### **2.7.5 Zweiphasiger Transport**

Durch anaerobe Korrosion von Metallen, durch mikrobielle Zersetzung organischen Materials und durch Radiolyse kann es zur Bildung von nennenswerten Gasmengen kommen. Dieses Gas kann aufgrund des sich aufbauenden Gasdruckes mit Radionukliden kontaminiertes Wasser aus dem Nahfeld in das Fernfeld des Endlagers pressen. Andererseits können mit dem Gas auch flüchtige Radionuklide transportiert werden. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um  $^{14}\text{C}$  in der Form von  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CH}_4$ . Wenn der entstehende Gasdruck die Summe aus hydrostatischem Druck und Eindringdruck übersteigt, kann das Gas in Klüfte oder das poröse Medium eindringen /HEL 97/. Somit kann der Radionuklidtransport durch die Entstehung von Gasen beschleunigt werden.

### 3 Literatur

(Hinweis: dieses Literaturverzeichnis enthält alle in diesem Anhang zitierte Literatur)

- /ALL 85a/ Allard, B. u. a.: Radionuclide Sorption on Concrete. - Nagra Technical Report, NTB 85-21, Wettingen, 1985.
- /ALL 85b/ Allard, B. u. a.: Organic Complexing Agents in Low- and Medium-Level Radioactive Waste. - Nagra Technical Report, NTB 85-19, Wettingen, 1985.
- /AMY 88/ Amyx, J.W.; Bass, D.M.; Whiting, R.L.: Petroleum Engineering. Physical Properties. - McGraw-Hill Classic Textbook Reissue, McGraw-Hill Book Company, New York, 1988.
- /AND 05/ Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA): Évaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse. Dossier 2005 Argile. - Paris, 2005.
- /BAR 95/ Baron, D.; Palmer, C.D.: Solubility of jarosite at 4-35°C. - Geochim. Cosmochim. Acta, 60, S. 185-195, 1995.
- /BAT 87/ Bath, A.H. u. a.: Trace Element and Microbiological Studies of Alkaline Groundwaters in Oman, Arabian Gulf: A Natural Analogue for cement Pore-Waters. - Nagra Technical Report, NTB 87-16, Wettingen, 1987.
- /BEC 62/ Anonym: Beckman Instructions. Model 930 Air Comparison Pycnometer. - Beckman Instruments Inc., 1962.
- /BIE 53/ Biedermann, G.; Sillén, L.G.: Studies on the hydrolysis of metal ions. IV. Liquid junction potentials and constancy of activity factors in  $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$  ionic medium. - Arkiv Kemi, 5, S. 425-440, 1953.
- /BRA 02/ Brassler, T. u. a.: Sorptionsdatenbank SODA. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-182, 116 S., Köln, 2002.
- /BRC 03/ Bracke, G. u. a.: Ermittlung der Gasbildung in der Schachtanlage Asse. - Institut für Sicherheitstechnologie (ISTec) GmbH, ISTEC-A-687, 2003.

- /BYR 00a/ Byrne, R.H.; Luo, Y.-R.: Direct observations of nonintegral hydrous ferric oxide solubility products  $K^*_{so} = [Fe^{3+}][H^+]^{-2.86}$ . - Geochim. Cosmochim. Acta, 64, S. 1873-1877, 2000.
- /BYR 00b/ Byrne, R.H.; Luo, Y.R.; Young, R.W.: Iron hydrolysis and solubility revisited: observations and comments on iron hydrolysis characterizations. - Mar. Chem., 70, S. 23-35, 2000.
- /COR 96/ Cornell, R.M.; Schwertmann, U.: The iron oxides. - 573 S., VCH, Weinheim, 1996.
- /DAV 01/ Davis, C.; Knocke, W.R.; Edwards, M.: Implications of aqueous silica sorption to iron hydroxide: mobilization of iron colloids and interference with sorption of arsenate and humic substances. - Environm. Sci. Technol., 35, S. 3158-3162, 2001.
- /DEB 23/ Debye, P.; Hückel, E.: Zur Theorie der Elektrolyte. - Phys. Z., 27, S. 185-206, 1923.
- /DIN 91/ DIN 1048 Teil 5: Prüfverfahren für Beton. Festbeton, gesondert hergestellte Probekörper. - DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, 1991.
- /DIN 98a/ DIN 18121-1: Baugrund, Untersuchung von Bodenproben. Wassergehalt. Teil 1: Bestimmung durch Ofentrocknung. - DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, 1998.
- /DIN 98b/ DIN 38404 - C6: Bestimmung der Redox-Spannung. In „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung“. - DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, 1998.
- /DOE 96/ DOE: Compliance Certification Application for the Waste Isolation Pilot Plant (WIPP), Carlsbad, New Mexico. - United States Department of Energy, Title 40 CFR 191, Volume 1, DOE/CAO-1996-2148, 1996.

- /DOY 68/ Doyle, R.W.: The origin of the ferrous ion-ferric oxide nernst potential in environments containing dissolved ferrous iron. - Am. J. Sci., 266, S. 840-859, 1968.
- /FZR 05/ Forschungszentrum Rossendorf: Chemische Speziation gelöster Stoffe. - <http://www.fz-rossendorf.de/pls/rois/Cms?pOid=12717&pNid=142/> (21.11.2005).
- /GAL 90/ Galster, H.: pH-Messung. Grundlagen, Methoden, Geräte. - 322 S., VCH, Weinheim, 1990.
- /GAR 79/ Gartung, E.: Einaxiale Druckversuche an Gesteinsproben. - Empfehlungen des Arbeitskreises 19 „Versuchstechnik Fels“ der deutschen Gesellschaft für Erd- und Grundbau e .V., Empfehlung Nr. 1. - Die Bautechnik, 56 (7), Berlin, 1979.
- /GAR 85/ Gartung, E.: Indirekter Zugversuch an Gesteinsproben - Spaltzugversuch. - Empfehlungen des Arbeitskreises 19 „Versuchstechnik Fels“ der Deutschen Gesellschaft für Geotechnik e. V., Empfehlung Nr. 10. – Die Bautechnik, 6, S. 197, 1985.
- /GER 74/ Gerthsen, C.; Kneser, H.O.; Vogel, H.: Physik. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1974.
- /GOE 07/ Goebbels, J. u. a.: Charakterisierung von offenporigem Asphalt mit Computertomographie. - DGZfP-Jahrestagung 2007 - Poster 23, 2007. <http://www.ndt.net/article/dgzfp07/Inhalt/p23.pdf> (01.07.2008)
- /GRE 92/ Grenthe, I.; Stumm, W.; Laaksuharju, M.; Nilsson, A.C.; Wikberg, P.: Redox potentials and redox reaction in deep groundwater systems. - Chem. Geol., 98, p. 131-150, 1992.
- /HAR 91/ Hartge, K.H.; Horn, R.: Einführung in die Bodenphysik. - Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1991.

- /HAU 94/ Haupt, M.; Mutschler, T.: Einaxiale Relaxationsversuche an Gesteinsproben. - Empfehlungen des Arbeitskreises 19 „Versuchstechnik Fels“ der deutschen Gesellschaft für Geotechnik e. V., Empfehlung Nr. 17. – Die Bautechnik, 71 (8), S. 506, 1994.
- /HEL 97/ Helmig, R.: Multiphase Flow and Transport Processes in the Subsurface. A Contribution to the Modeling of Hydrosystems. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1997.
- /HIR 00/ Hirsekorn, R.P. u. a.: Endlager Morsleben. Modelltheoretische Untersuchungen von Einzeleffekten zur Langzeitsicherheit. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS -A-2780, Köln, 2000.
- /HOE 04/ Hoefs, J.: Stable Isotope Geochemistry. - 25 S., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2004.
- /HÖL 05/ Hölting, B.; Coldewey, W.G.: Hydrogeologie. Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. - Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, München, 2005.
- /HUN 94a/ Hunsche, U.; Schulze, O.: Das Kriechverhalten von Steinsalz. - Kali und Steinsalz, 11 (8/9), 1994.
- /HUN 94b/ Hunsche, U.: Ein- und dreiaxiale Kriechversuche an Gesteinsproben. - Empfehlungen des Arbeitskreises 19 „Versuchstechnik Fels“ der Deutschen Gesellschaft für Geotechnik e. V., Empfehlung Nr. 16. – Die Bautechnik, 71 (8), S. 500, 1994.
- /JAE 69/ Jaeger, J.C.; Cook, N.G.W.: Fundamentals of Rock Mechanics. - Methuen & Co Ltd., London, 1969.
- /JNC 00/ Japan Nuclear Cycle Development Institute: H12: Project to establish the scientific and technical Basis for HLW Disposal in Japan. Supporting Report 3 Safety Assessment of the geological disposal system. - JNC TN1400 2000-004 Tokaimura, Japan, 2000.

- /KAP 07/ Kappes, R. u. a.: Carbonate porosities and pore types determined using NMR spectroscopy on the basis of examples from the Wilsingen karst borehole (Swabian Alb). - Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, 158 (4), S. 1011-1023, 2007.
- /KEM 90/ Kempton, J.H.; Lindberg, R.D.; Runnels, D.D.: Numerical modeling of platinum Eh measurements by using heterogeneous electron-transfer kinetics. - In: Melchior, D.C.; Bassett, R.L. (Hrsg.): Chemical modeling of aqueous systems II. - ACS, S. 339-349, Washington D.C., 1990.
- /KÉZ 69/ Kézdi, Á.: Handbuch der Bodenmechanik. Band 1: Bodenphysik. - VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1969.
- /KIN 92/ Kinzelbach, W.: Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser. - R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 1992.
- /KIN 95/ Kinzelbach, W.; Rausch, R.: Grundwassermodellierung. Eine Einführung mit Übungen. - Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 1995.
- /KNA 90/ Knauss, K.G.; Wolery, T.J.; Jackson, K.J.: A new approach to measuring pH in brines and other concentrated electrolytes. - Geochim. Cosmochim. Acta, 54, S. 1519-1523, 1990.
- /KOF 00/ Kofod, M.: Variance of the redox potential value in two anoxic groundwater systems. - In: Schüring u. a.: Redox. Fundamentals, processes and applications, S. 120-134, 2000.
- /KOL 97/ Kolditz, O.: Strömung, Stoff- und Wärmetransport im Kluftgestein. - Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 1997.
- /KRA 86/ Krautkrämer, J.; Krautkrämer, H.: Werkstoffprüfung mit Ultraschall. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1986.
- /KUN 02/ Kunze, U.R.; Schwedt, G: Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse. - Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

- /LEN 61/ Lengweiler, H.; Buser, W.; Feitknecht, W.: Die Ermittlung der Löslichkeit von Eisen(III)-hydroxiden mit <sup>59</sup>Fe. I. Fällungs- und Auflösungsversuche. - Helv. Chim. Acta, 44, S. 796-805, 1961.
- /LIE 01/ Lieser, K.H.: Nuclear and Radiochemistry - Fundamentals and Applications. - Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- /LIN 84/ Lindberg, R.D.; Runnels, D.D.: Ground water redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling. - Science, 225, S. 925-927, 1984.
- /LÜH 99/ Lührmann, L.: Modellierung des kolloidbeeinflussten Schadstofftransports mit dem Rechenprogramm TRAPIC. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-149, Köln, 1999.
- /MAL 00/ Malatesta, F.: The impossibility of measuring individual ion activity coefficients using ion selective electrodes. - J. Solution Chem., 29, p. 771-779, 2000.
- /MAR 86/ de Marsily, G.: Quantitative Hydrogeology. Groundwater Hydrology for Engineers. - Academic Press, San Diego u. a., 1986.
- /MAY 84/ Mayer-Kuckuk, T.: Kernphysik. - Teubner-Studienbücher Physik, Teubner, Stuttgart, 1984.
- /MER 02/ Merkel, B.J.; Planer-Friederich, B.: Grundwasserchemie. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2002.
- /MER 98/ Merkel, B.J.; Sperling, B.: Hydrochemische Stoffsysteme Teil II. - Schriftenreihe des Deutschen Verbandes für Wasserwirtschaft und Kulturbau, DWK-Schrift Nr. 117, Bonn, 1998.
- /MIE 03/ Miehe, R.; Kröhn, H.-P.; Moog, H.: Hydraulische Kennwerte tonhaltiger Mineralgemische zum Verschluss von Untertagedeponien (KENTON). - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-193, Köln, 2003.

- /MIL 78/ Militzer, H.; Schön, J.; Stötzner, U.; Stoll, R.: Angewandte Geophysik im Ingenieur- und Bergbau. - VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1978.
- /MIL 95/ Millero, F.J.; Yao, W.; Aicher, J.: The speciation of Fe(II) and Fe(III) in natural waters. - Mar. Chem., 50, p. 21-39, 1995.
- /MLL 99/ Müller-Lyda, I. (ed.): Eigenschaften von Salzgrus als Versatzmaterial im Wirtsgestein Salz. - BfS- und PTE-Workshop, Salzgitter, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-143, Köln, 1999.
- /MÖN 02/ Mönig, J.: Literaturstudie über die Fortentwicklung des Kenntnisstandes seit 1997 zur Bildung von Strahlenschäden in Alkalihalogeniden. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-A-3058, Köln, 2002.
- /MOO 04/ Moog, H.C.; Hagemann, S.: Thermodynamische Modellierung hochsalinärer Lösungen. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-195, 224 S., 2004.
- /MÜL 91/ Müller, W.; Morlock, G.; Gronemeyer, C.: Produktion und Verbleib von Gasen im Grubengebäude eines salinaren Endlagers. - GSF 3/92, Neuherberg, 1991.
- /NAG 02/ NAGRA: Projekt Opalinuston – Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse – Entsorgungsnachweis für abgebrannte Brennelemente, verglaste hochaktive sowie langlebige mittelaktive Abfälle. - Nagra Technischer Bericht, NTB 02-03, Wettingen, 2002.
- /NEA 00/ NEA-OECD: Gas Generation and Migration in Radioactive Waste Disposal. Safety-relevant Issues. - Reims, 26.-28. Juni 2000; OECD-NEA, Issy-les-Moulineaux, 2000.
- /NEA 02/ NEA-OECD: Radionuclide Retention in Geologic Media. - Oskarshamn, Schweden; 7.-9. 05.2001, OECD-NEA, Paris, 2002.

- /NIR 94/ NIREX: Post-closure Performance Assessment. Gas Generation and Migration. - Science Report No. S/94/003, UK Nirex Ltd., Harwell, 1994.
- /NYI 96/ Nyikes, K.; Pusch, G.; Reitenbach, V.: A New Concept for the Correlation of Relative Permeability Data and Capillary Pressure for Microfissured Rocks. - International Symposium of the Society of Core Analysts, Montpellier, France, 8.-10. September 1996.
- /ÖGI 08/ Österreichisches Gießerei-Institut (ÖGI): Computertomographie. - <http://www.ogi.at/de/labors/computertomographie.php> (01.07.2008).
- /OLI 60/ Olin, Å.: Studies on the hydrolysis of metal ions. 25. The hydrolysis of lead(II) in perchlorate medium. - Acta Chem. Scand., 14, S. 126-150, 1960.
- /PAR 95/ Parkhurst, D.L.: User's guide to PHREEQC – A Computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. – U.S. Geol. Survey Water Resources Investigations Report 95-4227, 1995.
- /PAR 98/ Parkhurst, D.L.; Appelo, C.A.J.: User's guide to PHREEQC (Version 2) - a Computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse modeling.- 1999.
- /PAU 86/ Paul, A.: Quellversuche an Gesteinsproben.- Empfehlungen des Arbeitskreises 19 „Versuchstechnik Fels“ der deutschen Gesellschaft für Erd- und Grundbau e. V., Empfehlung Nr. 11. – Die Bautechnik, 3, 100 S., 1986.
- /PIT 73/ Pitzer, K.S.: Thermodynamics of Electrolytes I. Theoretical Basis and General Equations. - Journ. of Physical Chemistry, 77, S. 268-277, 1973.
- /POK 03/ Pokrovski, G.S.; Schott, J.; Farges, F.; Hazemann, J.L.: Iron (III)-silica interactions in aqueous solution: Insights from X-ray absorption fine structure spectroscopy. - Geochim. Cosmochim. Acta, 67, S. 3559-3573, 2003.
- /RIC 75/ Richter, W.; Lillich, W.: Abriss der Hydrogeologie. - E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1975.

- /RIß 79/ Rißler, P.: Dreiaxiale Druckversuche an Gesteinsproben. - Empfehlungen des Arbeitskreises 19 „Versuchstechnik Fels“ der deutschen Gesellschaft für Erd- und Grundbau e. V., Empfehlung Nr. 2. - Die Bautechnik, 56 (7), S. 221, Berlin, 1979.
- /ROD 03/ Rodwell, W. u. a.: A thematic network on gas issues in safety assessment of deep repositories for nuclear waste (Gasnet). - EUR 20620 EN, Luxembourg, 2003.
- /ROD 99/ Rodwell, W.R. u. a.: Gas Migration and Two-Phase Flow through Engineered and Geological Barriers for a Deep Repository for Radioactive Waste. - EUR 19122, Luxembourg, 1999.
- /ROT 88/ Rothfuchs, T.; Wieczorek, K.; Feddersen, H.-K.; Staupendahl, G.; Coyle, A. J.; Kalia, H.; Eckert, J.: Brine Migration Test - A joint project of Office of Nuclear Waste Isolation (ONWI) and Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF). – Final Report, GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, GSF-Bericht 6/88, 318 S., Neuherberg, März 1988.
- /ROT 91/ Rothfuchs, T.; Duijves, K.A.: The HAW-Project: Demonstration facility for the disposal of high-level waste in salt. - EUR 13263, Luxembourg, 1991.
- /ROT 96/ Rothfuchs, T. u. a.: The Debora project Phase 1: Development of borehole seals for high-level radioactive waste repositories in salt formations. - EUR 16928, Luxembourg, 1996.
- /RÜB 04/ Rübél, A. u. a.: Konzeptioneller Umgang mit Gasen im Endlager. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-205, Köln, 2004.
- /RUN 90/ Runnels, D.R.; Lindberg, R.D.: Selenium in aqueous solutions: The impossibility of obtaining a meaningful Eh using a platinum electrode, with implications for modeling of natural waters. – Geology, 18, S. 212-215, 1990.
- /SCH 67/ Schultze, E.; Muhs, H.: Bodenuntersuchungen für Ingenieurbauten. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967.

- /SCH 83/ Schön, J.: Petrophysik. - Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1983.
- /SCU 02/ Schulze, O.: Auswirkung der Gasentwicklung auf die Integrität geringdurchlässiger Barrieregesteine, Fachbericht. - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Tagebuch-Nr. 10289/02, Hannover, 2002.
- /SKO 01/ Skoog, D.A.; Leary, J.J.: Instrumentelle Analytik. Grundlagen - Geräte - Anwendungen. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001.
- /SMA 01/ Smart, N.R.; Blackwood, D.J.; Werme, L.O.: The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters. - Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co (SKB), SKB-TR-01 22, Stockholm 2001.
- /SMO 01/ Smolczyk, U. (Hrsg.): Grundbau-Taschenbuch. Teil 1: Geotechnische Grundlagen. - Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH, Berlin, 2001.
- /STO 04/ Storck, R. u. a.: Endlager Morsleben. Modellrechnungen zur Langzeitsicherheit mit dem Rechenprogramm EMOS. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-A-3815, Köln, 2004.
- /STU 67/ Stumm, W.: Redox potential as an environmental parameter; Conceptual significance and operational limitation. – Proc. of the International Water Pollution Research Conference, 3, p. 283-308, 1967.
- /STU 96/ Stumm, W.; Morgan, J.J.: Aquatic chemistry. - 1022 S., Wiley, New York, 1996.
- /TIA 99/ Tiab, D.; Donaldson, E.C.: Petrophysics. Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties. - Butterworth-Heinemann, Houston, Texas, 1999.
- /TUC 08/ Technische Universität Clausthal: Abteilung Petrophysik und Bohrlochgeophysik. - <http://www.ifg.tu-clausthal.de/abteilungen/petro.html> (01.07.2008).

- /UHL 07/ Uhlig, L. u. a.: Untersuchungen zur sicherheitstechnischen Auslegung eines generischen Endlagers im Tonstein in Deutschland - GENESIS - Abschlussbericht. - DBE Technology GmbH, 84 S., Peine 2007  
<http://www.dbetec.de/fileadmin/dbetec/downloads/Generisches%20Endlager%20im%20Tonstein.pdf> (06.05.2008)
- /VOI 90/ Voigt, H.J.: Hydrogeochemie. Eine Einführung in die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers. - Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1990.
- /WAT 97/ Waterbury, R.D.; Yao, W.; Byrne, R.H.: Long Pathlength absorbance spectroscopy: trace analysis of Fe(II) using a 4.5 m liquid core waveguide. - Anal. Chim. Acta, 357, S. 99-102, 1997.
- /WEI 83/ Weißmantel, C.: Kleine Enzyklopädie der Atom- und Kernphysik. - Verlag Harri Deutsch, Thun, 1983.
- /WOL 92/ Wolery, T.J. u. a.: Current Status of the EQ3/6 Software package for geochemical modeling. - In: Melchior, D.C.; Bassett, R.L. (eds.): Chemical Modelling of Aqueous Systems. - ACS Symp. Ser., 416, Am. Chem. Soc., Washington D.C., 1992.
- /WRR 00/ Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. - Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft L 327, 22.12.2000.
- /ZHA 04/ Zhang, C.L.; Rothfuchs, T.; Moog, H.; Dittrich, J.M.: Thermo-Hydro-Mechanical and Geochemical Behaviour of the Callo-Oxfordian Argillite and the Opalinus Clay. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-202, Köln, 2004.

#### 4 Weiterführende Literatur

(Hinweis: Dieses Verzeichnis enthält als Ergänzung wichtige weiterführende Literatur zum Thema dieses Anhangs, die in diesem Anhang nicht explizit zitiert wurde. Zitierte Literatur findet sich im "Literaturverzeichnis")

Birhler, H.; Fein, E.; Schneider, A.: Validierung von Einzeleffekten in Grundwassermodellen. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-150, 99 S., Köln, 2000.

Bogorinski, P.; Pörtl, B.: Vergleich der Modellierung der Grundwasserströmung an einem kristallinen Standort. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-A-2708, 45 S., Köln, 1999.

Buckau, G., Kienzler, B., Duro, L., Montoya, V.: 2nd Annual Workshop Proceedings of the Integrated Project „Fundamental Processes of Radionuclide Migration – 6th EC FP IP FUNMIG; Technical Report TR-07-05 SKB; Stockholm; 2007.

Buhmann, D.; Becker, D.A.; Keesmann, S. u.a.: Aktualisierung sicherheitsanalytischer Rechenprogramme für Teilsysteme eines Endlagers. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-200, 139 S., Köln, 2004.

Fein, E.: Software Package r<sup>3</sup>t. Model for Transport and Retention in Porous Media. Final Report. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-192, 319 S., Köln, 2004.

Fischer-Appelt, K.: Hydrogeologische Modellentwicklung und Simulationsrechnungen zur Untersuchung des Stoffaustrages aus einem Eisenerzbergwerk mit schwermetallhaltigem Versatz. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-165, 225 S., Köln, 1999.

Javeri, V.; Pörtl, B.: Vergleichende Analysen zur Grundwasserströmung bei variabler Salinität mit den Rechenprogrammen d3f und TOUGH2. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-A-2857, 25 S., Köln, 2000.

Kienzler, B.; Vejmelka, P.; Römer, J.; Luckscheiter, B.; Kisely, T.; Soballa, E.; Walschburger, C.; Seither, A.: Actinide migration experiment in the ÄSPÖ HRL in Sweden: analysis of retained uranium and technetium with core # 7. (Part V).; Wissenschaftliche Berichte, FZKA-7196; Karlsruhe; 2006.

Kühle, T.; Zude, F.; Lührmann, L.: Das eindimensionale Transportprogramm CHET1 unter Berücksichtigung der Sorption nach dem Kd-Konzept. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-124, 69 S., Köln, 1996.

Loida, A.; Bohnert, E.; Dardenne, K.; Kienzler, B.; Metz, V.; Schild, D.: Spent fuel key processes: Final activity report for FZK-INE. (2007) EU project NF-PRO deliverable 1.5.19.

Lührmann, L.; Noseck, N.: Das eindimensionale Transportprogramm CHET2 unter Berücksichtigung nichtlinearer, elementspezifischer Gleichgewichtssorption. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-125, 95 S., Köln, 1996.

Müller-Lyda, I.: Permeabilität von aufgelockertem Steinsalz. Ableitung einer Permeabilitäts-Druck-Relation für Langzeitsicherheitsanalysen. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-151, 77 S., Köln, 1999.

Noseck, U.: Grundlegende Ausbreitungsrechnungen mit dem Transportprogramm CHETLIN. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-156, 31 S., Köln, 2000.

Pudewills, A.: BMBF-Verbundvorhaben Modellierung des mechanischen Verhaltens von Steinsalz: Vergleich aktueller Stoffgesetze und Vorgehensweisen. - Wissenschaftliche Berichte, FZKA-7314; Karlsruhe; 2007.

Röhlig, K.J.; Fischer, H.; Pöttl, B.: Zur Anwendung geostatistischer Methoden bei der hydrogeologischen Modellierung sedimentärer Standorte. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-A-3203, 178 S., Köln, 2004.

Rübel, A.; Becker, D.A.; Fein, E.: Radionuclide transport modeling. Performance assessment of repositories in clays. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-228, 219 S., Köln, 2007.

Schneider, A.; BIRTHLER, H.: Modellrechnungen zur großräumigen dichteabhängigen Grundwasserbewegung. - Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, GRS-191, 89 S., Köln, 2004.